

การจำลองกระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากก๊าซชีวภาพด้วยกระบวนการไตรรีฟอร์มมิง (Tri-reforming)

Simulation analysis of hydrogen production from biogas via tri-reforming process

สิริภัทร สมจิตต์, เสาวลักษณ์ ทัพพะกุลธร และ วรณี มังคะศิริ*

Siraphaat Somchit, Saowalak Talhakulthorn and Woranee Mungkalasiri*

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ จังหวัดปทุมธานี 12120

บทคัดย่อ

เนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรม จึงส่งผลทำให้มีโรงงานอุตสาหกรรมการเกษตรเป็นจำนวนมาก ตัวอย่างเช่น อุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมเครื่องดื่ม อุตสาหกรรมแปรรูปผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร เป็นต้น น้ำเสียจากโรงงานเหล่านี้ส่วนใหญ่เป็นน้ำเสียประเภทอินทรีย์และจำเป็นต้องบำบัดโดยระบบชีวภาพ ซึ่งแบ่งเป็นแบบใช้อากาศและไม่ใช้อากาศ ในส่วนของการบำบัดโดยไม่ใช้อากาศนั้นจะมีผลิตผลพลอยได้คือก๊าซชีวภาพ ซึ่งก๊าซชีวภาพนี้สามารถนำมาใช้เป็นแหล่งเชื้อเพลิงในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษารูปแบบการนำก๊าซชีวภาพของน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมในประเทศไทย ได้แก่ โรงงานผลิตแป้งมันสำปะหลัง โรงงานผลิตน้ำมันปาล์ม โรงงานผลิตสุรา และมูลสัตว์จากสวนสัตว์คูคตมาผลิตก๊าซไฮโดรเจน โดยใช้กระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยวิธีการไตรรีฟอร์มมิง (Tri-reforming) โดยงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาลองกระบวนการไตรรีฟอร์มมิง (Tri-reforming) ด้วยโปรแกรม Aspen plus v.9.0 โดยทำการศึกษาหาสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมที่สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้มากที่สุด โดยปัจจัยที่ทำการศึกษา ได้แก่ อิทธิพลของอุณหภูมิของกระบวนการไตรรีฟอร์มมิง สัดส่วนของอัตราการป้อนก๊าซออกซิเจนต่อก๊าซมีเทน และสัดส่วนของอัตราการป้อนไอน้ำต่อก๊าซมีเทน นอกจากนี้ยังศึกษาเปรียบเทียบปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้ของก๊าซชีวภาพทั้ง 4 แหล่ง โดยผลจากการศึกษาพบว่า สภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมที่สามารถผลิตไฮโดรเจนได้มากที่สุด คือ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส สัดส่วนของอัตราการป้อนก๊าซออกซิเจนต่อก๊าซมีเทน เท่ากับ 0.1 และสัดส่วนการป้อนไอน้ำต่อก๊าซมีเทน เท่ากับ 3 ซึ่งก๊าซชีวภาพจากแหล่งที่แตกต่างกันจะสามารถผลิตไฮโดรเจนได้ในปริมาณที่แตกต่างกัน โดยก๊าซชีวภาพจากน้ำเสียของโรงงานผลิตแป้งมันสำปะหลังสามารถผลิตไฮโดรเจนได้มากที่สุด

คำสำคัญ: การจำลองกระบวนการ ก๊าซชีวภาพ ไฮโดรเจน ไตรรีฟอร์มมิง

Abstract

Thailand is an agricultural country. Thus, there are many agricultural factories, such as food industry, beverage industry, and processed agricultural product industry. Most of agricultural factory wastewater is organic wastewater and need to be treated by the biological system which divided into aerobic and anaerobic. In anaerobic treatment, the by-product is biogas which can be used as a fuel source for hydrogen production. Therefore, this research aims to investigate the hydrogen production from biogas tri-reforming. The biogas was obtained from different Thailand industrial sources: (i) wastewater from cassava starch production (ii) wastewater from palm oil production (iii) wastewater from spirit production and (iv) animal manure from Dusit Zoo. This system was designed and simulated by using Aspen plus v.9.0. The developed model was employed to study the optimal condition for maximum hydrogen yield. The effect of important variables, such as tri-reformer temperature, O_2/CH_4 mole ratio and H_2O/CH_4 mole ratio on hydrogen production were investigated. Moreover, this research compare the amount of hydrogen from four different sources of biogas. The simulation results shown that the optimal operating conditions of tri-reformer temperature was $700^\circ C$, O_2/CH_4 mole ratio was 0.1 and H_2O/CH_4 mole ratio was 3. Biogas from different sources produced different quantities of hydrogen where maximum hydrogen yield was found from cassava starch production wastewater.

Keywords: Process simulation, Biogas, Hydrogen, Tri-reforming

* ผู้รับผิดชอบบทความ pworanee@engr.tu.ac.th

1. บทนำ

เนื่องจากในปัจจุบันแนวโน้มการใช้พลังงานของโลกมีแนวโน้มสูงขึ้น รวมไปถึงประเทศไทยเองที่ปัจจุบันมีการเติบโตของภาคอุตสาหกรรมอย่างต่อเนื่อง ผลที่ตามมาคือ ปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิลต่างๆ เช่น ปิโตรเลียม ก๊าซธรรมชาติ และถ่านหิน ที่ปล่อยออกมาจากภาคอุตสาหกรรมและระบบขนส่งก็เพิ่มขึ้นสูงด้วย อย่างไรก็ตามหากเชื้อเพลิงฟอสซิลเกิดการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ จะก่อให้เกิดก๊าซเรือนกระจกอื่นๆ ตามมา เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ สารประกอบออกไซด์ไนโตรเจน (NO_x) หรือ ซัลเฟอร์ (SO_x) [1] ดังนั้น การหาพลังงานรูปแบบอื่นๆ ที่เป็นพลังงานสะอาดมาทดแทนการใช้พลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิลถือเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ

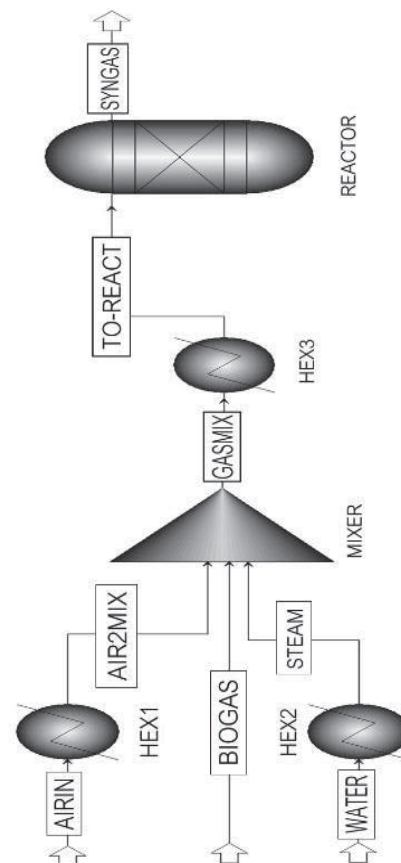
พลังงานไฮโดรเจน (H₂) ถือเป็นพลังงานเชื้อเพลิงสำหรับการเผาไหม้ที่มีประสิทธิภาพสูง สะอาด และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากเมื่อเกิดการเผาไหม้กับก๊าซออกซิเจนแล้วมีเพียงไอน้ำเท่านั้นที่เป็นผลพลอยได้ ซึ่งแตกต่างกับเชื้อเพลิงอื่นๆ ที่ให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นก๊าซเรือนกระจก ส่งผลกระทบทำให้เกิดภาวะโลกร้อน [2]

การผลิตก๊าซไฮโดรเจนสามารถทำได้หลายวิธี เช่น Steam reforming, Gasification, Partial oxidation และ Tri-reforming เป็นต้น ซึ่งทั้ง 4 วิธีดังกล่าวนี้ ต้องอาศัยวัตถุดิบ คือ ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน ชีวมวล หรือ ก๊าซชีวภาพ [3] และเนื่องจากในปัจจุบันอุตสาหกรรมในประเทศไทยมีการใช้น้ำประมาณ 2 พันล้านลูกบาศก์เมตรต่อปี และมีโรงงานที่อาจก่อให้เกิดมลพิษทางน้ำจำนวนมากขึ้นทุกปี ซึ่งทั้งนี้พบว่าโรงงานอุตสาหกรรมที่ก่อให้เกิดน้ำเสียในระดับรุนแรงนั้น ส่วนใหญ่แล้วเป็นอุตสาหกรรม การเกษตร อันได้แก่ อุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมเครื่องคั้น อุตสาหกรรมแปรรูปผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร น้ำเสียจากอุตสาหกรรมการเกษตรส่วนใหญ่เป็นน้ำเสียประเภทอินทรีย์และจำเป็นต้องบำบัดโดยระบบชีวภาพ ซึ่งแบ่งเป็นแบบใช้อากาศและไม่ใช้อากาศ ในส่วนของการบำบัดโดยไม่ใช้อากาศนั้นจะมีผลผลิตพลอยได้เป็นก๊าซชีวภาพ [4]

กระบวนการเปลี่ยนรูปก๊าซชีวภาพเป็นก๊าซไฮโดรเจนนั้นสามารถทำได้หลายวิธี ซึ่งวิธีที่น่าสนใจคือการนำก๊าซมีเทนจากก๊าซชีวภาพมาเปลี่ยนรูปเป็นไฮโดรเจน โดยวิธีนี้มีชื่อว่าการรีฟอร์มมิงมีเทน (Methane Reforming) เป็นการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากก๊าซธรรมชาติด้วยวิธีอุณหเคมี (Thermochemistry) เช่น การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam Reforming) การรีฟอร์มมิงแบบออโตเทอร์มัล (Autothermal Reforming) และกระบวนการไตรรีฟอร์มมิง (Tri-Reforming) เป็นต้น [5] โดยกระบวนการไตรรีฟอร์มมิง เกิดจากการรวมปฏิกิริยาคูคความร้อน คือกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและกระบวนการรีฟอร์มมิง

ด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับปฏิกิริยาคูคความร้อน คือกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน โดยคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) น้ำ (H₂O) และออกซิเจน (O₂) ถูกนำมาเป็นสารตั้งต้นร่วมกันในกระบวนการไตรรีฟอร์มมิง โดยกระบวนการนี้มีข้อดีหลายประการคือ พลังงานที่ใช้มีค่าน้อย เนื่องจากการรวมกันของปฏิกิริยาคูคความร้อนและคายความร้อน อีกทั้งยังสามารถลดการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ซึ่งเป็นก๊าซเรือนกระจกอีกด้วย [6] ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการนำก๊าซชีวภาพจากแหล่งที่แตกต่างกันในประเทศ ได้แก่ น้ำเสียจากโรงงานผลิตแป้งมันสำปะหลัง น้ำเสียจากโรงงานผลิตน้ำมันปาล์ม น้ำเสียจากโรงงานผลิตสุรา และมูลสัตว์จากสวนสัตว์ดุสิตมาเปลี่ยนรูปให้เป็นก๊าซไฮโดรเจนโดยผ่านกระบวนการไตรรีฟอร์มมิง เพื่อศึกษาถึงความเป็นไปได้และศักยภาพในการผลิตพลังงานไฟฟ้าจากแหล่งพลังงานทดแทนภายในประเทศ

2. วิธีการวิจัย



ภาพที่ 1 กระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยวิธีไตรรีฟอร์มมิง

สำหรับกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยวิธีไตรรีฟอร์มมิง ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาโดยการจำลองกระบวนการด้วยโปรแกรม Aspen plus v.9.0 โดยในการจำลองกระบวนการจะเลือก

ใช้สมการสถานะ (Equation of state) ของ Soave Redlich-Kwong (SRK) [6] ทำการศึกษาที่ความดัน 1 บรรยากาศ เนื่องจากในการดำเนินงานที่ความดันสูงกว่า 1 บรรยากาศจะทำให้ได้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนลดลง อีกทั้งยังเกิดการสะสมตัวของคาร์บอนอีกด้วย [7] ซึ่งในกระบวนการจะป้อนก๊าซชีวภาพจากแหล่งต่างๆ ที่อัตราการไหล 400 กิโลโมลต่อชั่วโมง ซึ่งมีองค์ประกอบดังตารางที่ 1 อย่างไรก็ตามโดยปกติแล้วก๊าซชีวภาพจะมีองค์ประกอบของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์อยู่ ซึ่งจำเป็นต้องมีการกำจัดออกก่อนที่จะป้อนเข้าสู่กระบวนการไตรรีฟอร์มมิง [8] จากนั้นก๊าซชีวภาพที่จะผสมกับอากาศและไอน้ำที่ผ่านการให้ความร้อน (HEX1 และ HEX2) ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และเข้าสู่เครื่องผสม (MIXER) ก๊าซผสมจะถูกนำไปให้ความร้อนที่เครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน (HEX3) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ก่อนจะถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์รีฟอร์มเมอร์ (Tri-reforming reactor) ที่ใช้แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์ชนิด RGibbs และเกิดปฏิกิริยาไตรรีฟอร์มมิง ซึ่งจะได้ก๊าซผลิตภัณฑ์จะออกมาในสาย SYNGAS โดยสมการแสดงปฏิกิริยาไตรรีฟอร์มมิง [9] สามารถแสดงได้ ดังนี้



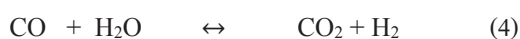
$$\Delta H^0 = 206.3 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^0 = 247.3 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^0 = -35.6 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^0 = -41.2 \text{ kJ/mol}$$

ตารางที่ 1 องค์ประกอบของก๊าซชีวภาพจากแต่ละแหล่ง [10-13]

แหล่งของก๊าซชีวภาพ	%CH ₄	%CO ₂
น้ำเสียจากโรงงานผลิตแป้งมันสำปะหลัง	67	33
น้ำเสียจากโรงงานผลิตน้ำมันปาล์ม	63	37
น้ำเสียจากโรงงานผลิตสุรา	60	40
มูลสัตว์จากสวนสัตว์ดุสิต	54	46

ในงานวิจัยนี้จะทำการจำลองกระบวนการเพื่อศึกษาหาสถานะการดำเนินงานที่เหมาะสมที่สามารถผลิตไฮโดรเจนได้มากที่สุด โดยศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิของกระบวนการเปลี่ยนรูปก๊าซชีวภาพ (600-1200 องศาเซลเซียส) [14-20] สัดส่วนของอัตราการป้อนก๊าซออกซิเจนต่อก๊าซมีเทน

(0.1- 0.7) [14, 15, 18, 19, 20] และสัดส่วนของอัตราการป้อนไอน้ำต่อก๊าซมีเทน (0.5 - 3) [14, 15, 19, 20]

3. ผลการวิจัยและอภิปราย

3.1 การทดสอบแบบจำลองกระบวนการไตรรีฟอร์มมิง

การทดสอบแบบจำลองกระบวนการทำขึ้นเพื่อตรวจสอบความน่าเชื่อถือของแบบจำลอง โดยทำการเปรียบเทียบกับงานวิจัยอ้างอิง [7] โดยในงานวิจัยอ้างอิงจำลองกระบวนการด้วยโปรแกรม Aspen plus v.7.3 ซึ่งในงานวิจัยนี้จำลองกระบวนการโดยใช้โปรแกรม Aspen plus v.9.0 ซึ่งในการเปรียบเทียบแบบจำลองกระบวนการจะทำการเปรียบเทียบที่สถานะการดำเนินงานที่ดีที่สุดของงานวิจัยอ้างอิง แสดงดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 เปรียบเทียบสัดส่วนโดยโมลของก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการจำลองกระบวนการในงานวิจัยนี้และงานวิจัยอ้างอิง [7]

ก๊าซผลิตภัณฑ์	ค่าที่ได้จากงานวิจัยนี้	ค่าที่ได้จากงานวิจัยอ้างอิง
CH ₄	0.021	0.02
CO	0	0
CO ₂	0.218	0.22
H ₂	0.436	0.44
O ₂	0	0
H ₂ O	0	0
N ₂	0.322	0.32

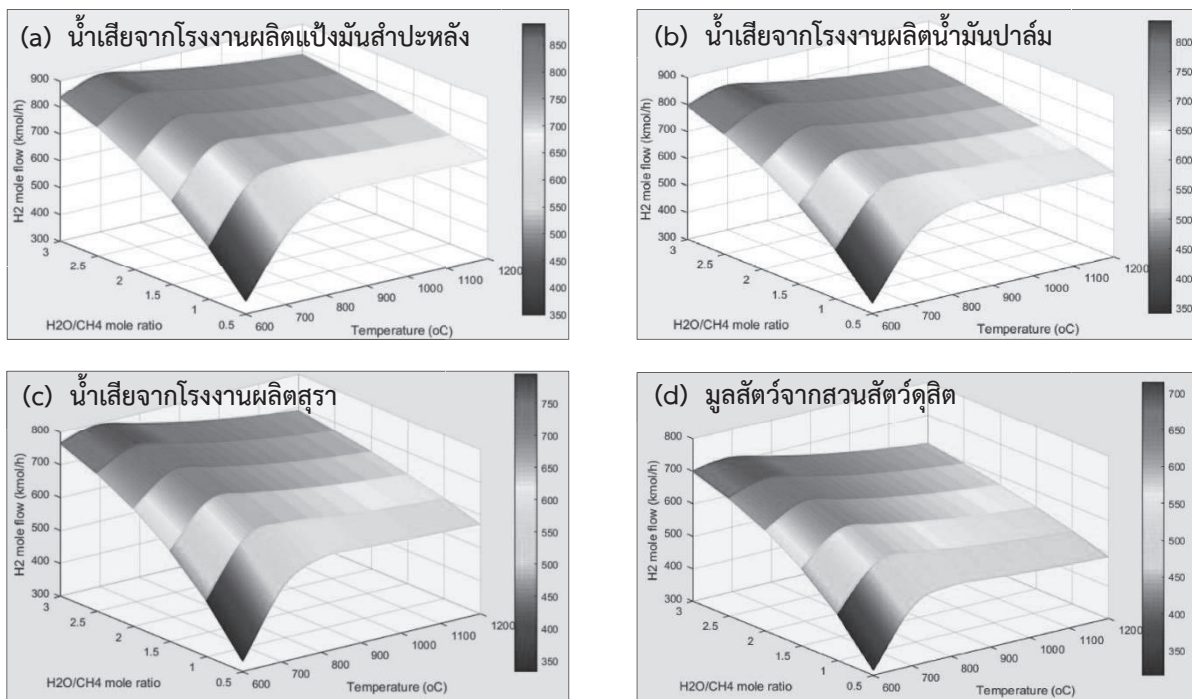
ผลจากการเปรียบเทียบสัดส่วนโดยโมลของก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไตรรีฟอร์มมิง กับงานวิจัยอ้างอิง พบว่าปริมาณก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการจำลองกระบวนการในงานวิจัยนี้มีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกันกับงานวิจัยอ้างอิง ซึ่งแสดงให้เห็นว่า แบบจำลองที่สร้างขึ้นในงานวิจัยนี้มีความถูกต้อง และสามารถนำไปใช้ได้

3.2 การศึกษาอิทธิพลร่วมของอุณหภูมิและสัดส่วนของอัตราการป้อนไอน้ำต่อก๊าซมีเทน

การศึกษาผลร่วมของอุณหภูมิและสัดส่วนของอัตราการป้อนไอน้ำต่อก๊าซมีเทน ที่มีผลต่อปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้ของก๊าซชีวภาพจากแหล่งต่างๆ แสดงผลดังภาพที่ 2 โดยในการศึกษาจะปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในช่วง 600-1200 องศาเซลเซียส และปรับสัดส่วนของอัตราการป้อนไอน้ำต่อก๊าซมีเทนในช่วง

0.5-3 ทำการศึกษาที่ความดัน 1 บรรยากาศ และสัดส่วนของ อัตราการป้อนก๊าซออกซิเจนต่อก๊าซมีเทน เท่ากับ 0.1 จากผลการ จำลองกระบวนการ พบว่า เมื่อสัดส่วนของอัตราการไหลระหว่าง ไอน้ำต่อก๊าซมีเทนเพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ ผลิตได้มีค่าเพิ่มมากขึ้นด้วย เนื่องจากปฏิกิริยาไธฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam Reforming) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ และปฏิกิริยา วอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water-gas shift) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ มีไอน้ำเป็นสารตั้งต้น ซึ่งเมื่อเพิ่มปริมาณไอน้ำ ก็จะส่งผลให้ ปฏิกิริยาไปข้างหน้าได้มากขึ้น ดังนั้น จึงส่งผลให้ปริมาณก๊าซ ไฮโดรเจนซึ่งเป็นสารผลิตภัณฑ์มีค่าเพิ่มมากขึ้นด้วย โดยสัดส่วน ของอัตราการป้อนไอน้ำต่อก๊าซมีเทนเท่ากับ 3 จะทำให้สามารถ ผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้มากที่สุด และเมื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่มี ต่อปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้ พบว่า เมื่ออุณหภูมิมีค่าเพิ่มขึ้น

จะทำให้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ได้มีค่าเพิ่มมากขึ้นด้วย เนื่องจาก ปฏิกิริยาไธฟอร์มมิง นั้นเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ซึ่งเกิดขึ้น ได้ดีเมื่ออุณหภูมิสูง ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นก็จะทำให้ปฏิกิริยา ไปข้างหน้ามากขึ้น ส่งผลทำให้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ได้มีค่าเพิ่ม มากขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิมียค่ามากกว่า 700 องศาเซลเซียส ปริมาณ ก๊าซไฮโดรเจนที่ได้จะลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของ ปฏิกิริยวอเตอร์แก๊สชิฟต์ ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) ซึ่งจะเกิด ขึ้นเมื่ออุณหภูมิของกระบวนการมีค่ามากกว่า 700 องศาเซลเซียส [15] ดังนั้นที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสและสัดส่วนการป้อน ไอน้ำต่อก๊าซมีเทนเท่ากับ 3 สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ในปริมาณ มากที่สุด โดยปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้จะมีปริมาณแตกต่างกัน ไป ขึ้นอยู่กับแหล่งของก๊าซชีวภาพ



ภาพที่ 2 อิทธิพลร่วมของอุณหภูมิและสัดส่วนของอัตราการป้อนไอน้ำต่อก๊าซมีเทนที่มีผลต่อปริมาณก๊าซไฮโดรเจนในกระบวนการ ไธฟอร์มมิง ที่สัดส่วน $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0.1$ และความดัน 1 บรรยากาศ

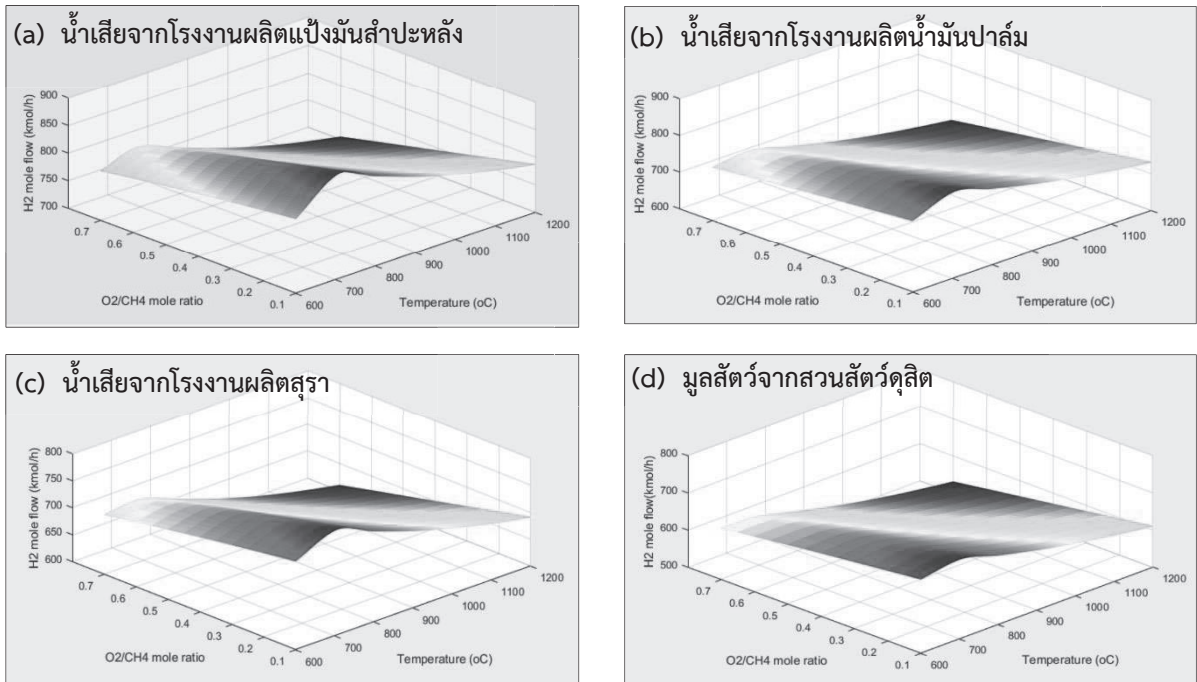
3.3 การศึกษาอิทธิพลร่วมของอุณหภูมิและสัดส่วนของ อัตราการป้อนก๊าซออกซิเจนต่อก๊าซมีเทน

การศึกษาร่วมของอุณหภูมิและสัดส่วนของอัตราการ ป้อนก๊าซออกซิเจนต่อก๊าซมีเทน ที่มีผลต่อปริมาณก๊าซไฮโดรเจน ที่ผลิตได้ของก๊าซชีวภาพจากแหล่งต่างๆ แสดงผลดังภาพที่ 3 โดยในการศึกษาจะปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในช่วง 600-1200 องศา เซลเซียส และปรับสัดส่วนของอัตราการป้อนก๊าซออกซิเจนต่อ ก๊าซมีเทนในช่วง 0.1-0.7

ทำการศึกษาที่ความดัน 1 บรรยากาศ และสัดส่วนของ อัตราการป้อนไอน้ำต่อก๊าซมีเทน เท่ากับ 3 จากผลการจำลอง กระบวนการ พบว่า เมื่อสัดส่วนของอัตราการป้อนก๊าซออกซิเจน ต่อก๊าซมีเทนมีค่าเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ได้ มีค่าลดลง เนื่องจาก จากปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation) $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ โดยเมื่อเพิ่มปริมาณก๊าซ ออกซิเจนเข้าไปในกระบวนการ จะส่งผลทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

บางส่วน เกิดเป็นปฏิกิริยาการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ ส่งผลให้ได้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) และน้ำ (H₂O) เป็นผลิตภัณฑ์ ดังนั้นจากการจำลองกระบวนการ พบว่า สัดส่วนของก๊าซออกซิเจนต่อก๊าซมีเทนที่มีค่าเท่ากับ 0.1 ทำให้ได้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนมากที่สุด และเมื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้ พบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จะส่งผลทำให้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ได้มีค่าเพิ่มมากขึ้นด้วย เนื่องจากปฏิกิริยาไทรรีฟอร์มมิ่งนั้นเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ซึ่งเกิดขึ้นได้ดีเมื่ออุณหภูมิสูง ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นก็จะทำให้ปฏิกิริยาไปข้างหน้าได้มากขึ้น

ส่งผลทำให้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ได้มีค่าเพิ่มมากขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิมียิ่งมากกว่า 700 องศาเซลเซียส ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ได้จะลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาแวกเตอร์แก๊สซิฟิเคชัน ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) ซึ่งจะเกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิของกระบวนการมีค่ามากกว่า 700 องศาเซลเซียส [15] ดังนั้นที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสและสัดส่วนการป้อนก๊าซออกซิเจนต่อก๊าซมีเทนเท่ากับ 0.1 สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้มากที่สุด โดยปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้จะมีปริมาณแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับแหล่งของก๊าซชีวภาพ



ภาพที่ 3 อิทธิพลร่วมของอุณหภูมิและสัดส่วนของอัตราการป้อนก๊าซออกซิเจนต่อก๊าซมีเทนที่มีผลต่อปริมาณก๊าซไฮโดรเจนในกระบวนการไทรรีฟอร์มมิ่ง ที่สัดส่วน H₂O/CH₄ = 3 และความดัน 1 บรรยากาศ

3.4 การศึกษาอิทธิพลร่วมของสัดส่วนของอัตราการป้อนไอน้ำต่อก๊าซมีเทนและสัดส่วนของก๊าซออกซิเจนต่อก๊าซมีเทน

การศึกษาผลร่วมของสัดส่วนของอัตราการป้อนไอน้ำต่อก๊าซมีเทนและสัดส่วนของอัตราการป้อนก๊าซออกซิเจนต่อก๊าซมีเทน ที่มีผลต่อปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้ของก๊าซชีวภาพจากแหล่งต่างๆ แสดงผลดังภาพที่ 4 โดยในการศึกษาจะปรับเปลี่ยนสัดส่วนของอัตราการไหลระหว่างไอน้ำต่อก๊าซมีเทนในช่วง 0.5-3 และปรับสัดส่วนของอัตราการไหลระหว่างก๊าซออกซิเจนต่อก๊าซมีเทนในช่วง 0.1-0.7 ทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ จากผลการจำลองกระบวนการ พบว่า สัดส่วนของอัตราการป้อนไอน้ำต่อก๊าซมีเทนมีค่าสูงซึ่งในกระบวนการนี้คือ 3 และสัดส่วนของก๊าซออกซิเจนต่อก๊าซมีเทน

มีค่าน้อยซึ่งในกระบวนการนี้คือ 0.1 จะส่งผลทำให้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้มีค่ามากที่สุด เนื่องจาก จากปฏิกิริยาไทรรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ และปฏิกิริยาแวกเตอร์แก๊สซิฟิเคชัน $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ซึ่งมีไอน้ำเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการ เมื่อปริมาณไอน้ำเพิ่มมากขึ้นก็จะส่งผลทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้มากขึ้น ดังนั้นจึงทำให้ได้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนซึ่งเป็นสารผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้นด้วย และเมื่อสัดส่วนของอัตราการไหลระหว่างก๊าซออกซิเจนต่อก๊าซมีเทนมีค่าเพิ่มขึ้น จะส่งผลทำให้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ได้มีค่าลดลง เนื่องจากการเพิ่มของก๊าซออกซิเจนที่มากเกินไปจะส่งผลให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) ซึ่งมีก๊าซไฮโดรเจน (H₂) และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) เป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ เกิดเป็น

ปฏิกิริยาเผาไหม้สมบูรณ์ที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์แทน ซึ่งปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้นั้นจะแตกต่างกันออกไป ขึ้นอยู่กับแหล่งของก๊าซชีวภาพที่มีองค์ประกอบที่แตกต่างกัน

จากการศึกษาอิทธิพลของปัจจัยต่างๆ ซึ่งได้แก่ อุณหภูมิของกระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่ง สัดส่วนของอัตราการป้อนก๊าซออกซิเจนต่อก๊าซมีเทน และสัดส่วนของอัตราการป้อนไอน้ำต่อก๊าซมีเทนนั้น สามารถสรุปค่าสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมที่สามารถผลิตไฮโดรเจนได้มากที่สุดได้ ดังแสดงในตารางที่ 3 โดยปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากก๊าซชีวภาพแต่ละแหล่งที่สภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสม นั้นจะมีปริมาณที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 4 เนื่องมาจากองค์ประกอบของก๊าซชีวภาพในแต่ละแหล่งนั้นมีความแตกต่างกัน

ตารางที่ 3 สภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมที่สามารถผลิตไฮโดรเจนได้มากที่สุด

ตัวแปรที่ทำการศึกษา	สภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสม
อุณหภูมิของกระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่ง	700 °C
สัดส่วนของอัตราการป้อนก๊าซออกซิเจนต่อก๊าซมีเทน	0.1
สัดส่วนของอัตราการป้อนไอน้ำต่อก๊าซมีเทน	3

ตารางที่ 4 ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากก๊าซชีวภาพแต่ละแหล่ง ที่สภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสม

แหล่งของก๊าซชีวภาพ	ปริมาณก๊าซไฮโดรเจน (กิโลโมลต่อชั่วโมง)
น้ำเสียจากโรงงานผลิตแป้งมันสำปะหลัง	889.80
น้ำเสียจากโรงงานผลิตน้ำมันปาล์ม	835.93
น้ำเสียจากโรงงานผลิตสุรา	795.43
มูลสัตว์จากสวนสัตว์คูสิต	714.26

นอกจากนั้น เมื่อทำการวิเคราะห์ค่าประสิทธิภาพการดำเนินงานของกระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่งนี้ในเทอมของค่าประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังสมการที่ 5 [21]

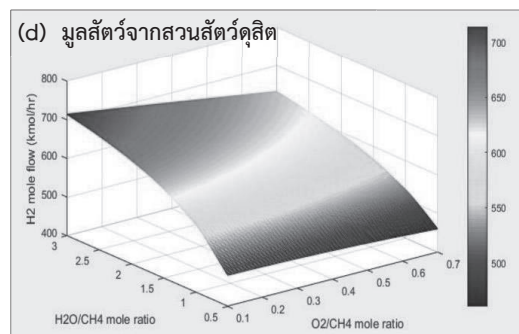
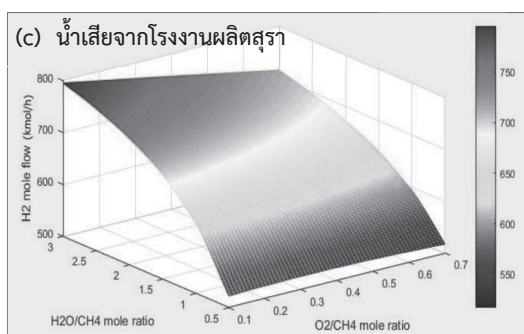
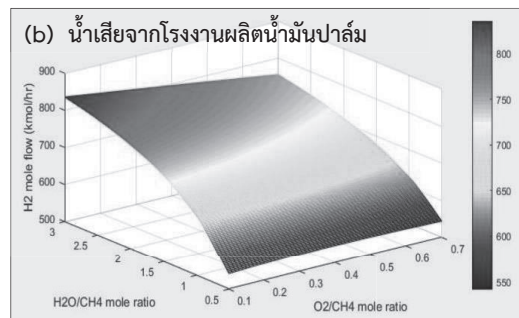
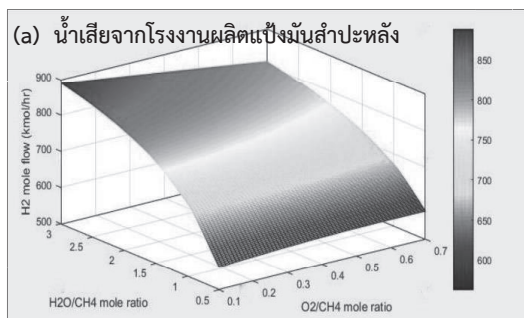
$$H_2 \text{ efficiency} = \frac{m_{H_2}LHV_{H_2}}{m_{CH_4}LHV_{CH_4}} \quad (5)$$

โดย m คือ อัตราการไหลเชิงโมลของสาร

LHV คือ ค่า Lower Heating Value

$$LHV_{H_2} = 242000 \text{ kJ/kmol} [22]$$

$$LHV_{CH_4} = 800256 \text{ kJ/kmol} [22]$$



ภาพที่ 4 อิทธิพลร่วมของสัดส่วนอัตราการป้อนไอน้ำต่อก๊าซมีเทนและสัดส่วนอัตราการป้อนก๊าซออกซิเจนต่อก๊าซมีเทนที่มีผลต่อปริมาณก๊าซไฮโดรเจนในกระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่ง ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ

ผลการวิเคราะห์ประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยกระบวนการไตรรีฟอร์มมิง แสดงได้ดังตารางที่ 5 โดยจะพบว่า การผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากแหล่งน้ำเสียจากโรงงานผลิตแป้งมันสำปะหลังนั้นจะสามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ในปริมาณมากที่สุดและมีประสิทธิภาพมากที่สุดด้วย อย่างไรก็ตามปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากก๊าซชีวภาพแหล่งอื่น (น้ำเสียจากโรงงานผลิตน้ำมันปาล์ม / โรงงานผลิตสุรา / น้ำเสียจากมูลสัตว์จากสวนสัตว์คูสิต) นั้นก็มีความเหมาะสมและเป็นไปได้ที่จะนำมาผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้เช่นกัน

ตารางที่ 5 ประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนของก๊าซชีวภาพแต่ละแหล่ง ที่สภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสม

แหล่งของก๊าซชีวภาพ	ประสิทธิภาพ (%)
น้ำเสียจากโรงงานผลิตแป้งมันสำปะหลัง	67
น้ำเสียจากโรงงานผลิตน้ำมันปาล์ม	63
น้ำเสียจากโรงงานผลิตสุรา	60
มูลสัตว์จากสวนสัตว์คูสิต	54

4. สรุป

งานวิจัยนี้ทำการศึกษากระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยวิธีเปลี่ยนรูปก๊าซชีวภาพ (Biogas tri-reforming) จากแหล่งต่างๆ ในประเทศ โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาหา สภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมที่สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้มากที่สุด และเปรียบเทียบปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้ของก๊าซชีวภาพในแหล่งที่แตกต่างกัน ได้แก่ น้ำเสียจากโรงงานผลิตแป้งมันสำปะหลัง น้ำเสียจากโรงงานผลิตน้ำมันปาล์ม น้ำเสียจากโรงงานผลิตสุรา และน้ำเสียจากมูลสัตว์จากสวนสัตว์คูสิต ซึ่งกระบวนการเปลี่ยนรูปก๊าซชีวภาพด้วยกระบวนการไตรรีฟอร์มมิงนี้จะทำการศึกษาด้วยการจำลองทางคณิตศาสตร์โดยโปรแกรม Aspen plus v.9.0

กระบวนการเปลี่ยนรูปก๊าซชีวภาพด้วยวิธี ไตรรีฟอร์มมิง ดำเนินงานภายใต้ความดัน 1 บรรยากาศ มีอัตราการป้อนก๊าซชีวภาพเท่ากับ 400 กิโลโมลต่อชั่วโมง โดยทำการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อการดำเนินงานของกระบวนการ ซึ่งได้แก่ อุณหภูมิของกระบวนการไตรรีฟอร์มมิง สัดส่วนของอัตราการป้อนก๊าซออกซิเจนต่อก๊าซมีเทน (O_2/CH_4) และสัดส่วนของอัตราการป้อนไอน้ำต่อก๊าซมีเทน (H_2O/CH_4) โดยผลการศึกษาสามารถสรุปได้ว่า สภาวะการดำเนินงานที่กระบวนการไตรรีฟอร์มมิงนี้สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้มากที่สุด คือ

อุณหภูมิของกระบวนการไตรรีฟอร์มมิง เท่ากับ 700 องศาเซลเซียส สัดส่วนของอัตราการป้อนก๊าซออกซิเจนต่อก๊าซมีเทน เท่ากับ 0.1 และสัดส่วนของอัตราการป้อนไอน้ำต่อก๊าซมีเทน เท่ากับ 3 โดยก๊าซชีวภาพจากทั้ง 4 แหล่งในประเทศนั้นมีความเหมาะสมและเป็นไปได้ที่จะนำมาผลิตก๊าซไฮโดรเจนเพราะมีค่าประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้สูงกว่า 50%

5. กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ เป็นอย่างยิ่งที่สนับสนุนอุปกรณ์วิจัยและงบประมาณในการดำเนินงาน

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] นิติต ตันทวีเชฐ, เทคโนโลยีผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่สะอาดและยั่งยืน. จุฬาลงกรณ์เวชสาร 2553; 36: 59-62.
- [2] นวตล เหล่าศิริพจน์. การออกแบบระบบผลิตไฮโดรเจนซึ่งใช้วัตถุดิบที่สามารถหาได้ในประเทศไทยเป็นสารตั้งต้น. [วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต]. กรุงเทพฯ: วิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี; 2550.
- [3] ถักขมี พยัคติกุล, กลยุทธ ปัญญาวุธ, พฤกษ์ อักกะรังสี. การผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการเปลี่ยนรูปก๊าซไบโอมีเทนอัดด้วยไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาภายใต้สภาวะอุณหภูมิต่ำ. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี 2560; 25: 880-92.
- [4] กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน. โครงการส่งเสริมการผลิตก๊าซชีวภาพจากน้ำเสียในโรงงานอุตสาหกรรม [อินเทอร์เน็ต]; 2556 [เข้าถึงเมื่อ 9 มิ.ย 2561] เข้าถึงได้จาก: http://www.dede.go.th/ewt_news.php?nid=471
- [5] กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน. การผลิตไฮโดรเจน [อินเทอร์เน็ต]; 2557 [เข้าถึงเมื่อ 6 ก.ย. 2560] เข้าถึงได้จาก: <https://ienergyguru.com/2015/07/hydrogen-production/>
- [6] Nahar G, Mote D, Dupont V. Hydrogen production from reforming of biogas: Review of technological advances and an Indian perspective. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2017; 76: 1032-52
- [7] Zhang Y, Cruz J, Zhang S, Lou H, Benson T. Process simulation and optimization of methanol production coupled to tri-reforming process. International Journal of Hydrogen Energy 2013; 38: 13617-30

- [8] ศูนย์วิจัยและพัฒนาการป้องกันและจัดการภัยพิบัติ. ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์หรือก๊าซไข่เน่า ก๊าซพิษที่ไม่ควรมองข้าม [อินเทอร์เน็ต]; 2555 [เข้าถึงเมื่อ 9 มิ.ย. 2561] เข้าถึงได้จาก: <http://dpm.nida.ac.th/main/index.php/articles/chemical-hazards/item/62-แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์หรือแก๊สไข่เน่า แก๊สพิษที่ไม่ควรมองข้าม>
- [9] Yu K, Chein R. Numerical modeling on catalytic Tri-reforming Reaction of Methane for Syngas production. *Energy Procedia* 2017; 105: 4198-4203
- [10] สมคิด วงศ์ไชยสุวรรณ. โครงการสนับสนุนการผลิตก๊าซชีวภาพจากน้ำเสียโรงงานอุตสาหกรรมด้วยระบบ UASB [อินเทอร์เน็ต]; 2546 [เข้าถึงเมื่อ 10 มิ.ย. 2561] เข้าถึงได้จาก: www.diw.go.th/km/other/.../บทความ%20UASB.
- [11] ดวงพร พรหมทอง. การผลิตก๊าซชีวภาพจากน้ำเสียของโรงงานน้ำมันปาล์มด้วยระบบเอเอสบีอาร์. [วิทยานิพนธ์ปริญญาบัณฑิต]. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยบูรพา; 2557.
- [12] กรมสรรพสามิต. ลักษณะของน้ำเสียจากโรงงานสุรา [อินเทอร์เน็ต]; 2546 [เข้าถึงเมื่อ 10 มิ.ย. 2561] เข้าถึงได้จาก: www.diw.go.th/sura/ป่นเปื้อน/chapter2.doc
- [13] กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน กระทรวงพลังงาน. รายงานฉบับสมบูรณ์โครงการ สาธิตต้นแบบระบบผลิตก๊าซชีวภาพในสวนสัตว์คูสิต [อินเทอร์เน็ต]; 2553 [เข้าถึงเมื่อ 10 มิ.ย. 2561] เข้าถึงได้จาก: <http://webkc.dede.go.th/testmax/node/413>
- [14] Manenti F, Pelosato R, Vallevi P, Leon-Garzon AR, Dotelli G, Vita A, Faro ML, Maggio G, Pino L, Aricò AS. Biogas-fed solid oxide fuel cell (SOFC) coupled to tri-reforming process: Modeling and simulation. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015; 40: 14640-50
- [15] Zhang Y, Cruz J, Lou H, Benson T. Thermodynamic analyses of tri-reforming reaction to produce syngas. *Energy Fuels* 2014; 28: 2717-26
- [16] Damanabi AT, Bahadori F. Improving GTL process by CO₂ utilization in tri-reforming reactor and application of membranes in fisher Tropsch reactor. *Journal of CO₂ Utilization* 2017; 21: 227-37
- [17] Yoo J, Bang Y, Han SJ, Park S, Song JW, Song IK. Hydrogen production by Tri-reforming of methane over nickel-alumina aerogel catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2015; 410: 74-80
- [18] Izquierdo U, Barrio VL, Requies J, Cambra JF, Güemez MB, Arias PL. Tri-reforming: A new biogas process for synthesis gas and hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013; 38: 7623-31
- [19] Yu KW, Chein RY. Numerical modeling on catalytic Tri-reforming Reaction of Methane for Syngas production. *Energy Procedia* 2017; 105: 4198-4203
- [20] Khajeh S, Arab Z, Aboosadi, Honarvar B. A comparative study between operability of fluidized-bed and fixed bed reactor to produce synthesis gas through tri-reforming. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 2014; 19: 152-60
- [21] W Kunlanan, A Suthida, A Suttichai, A Amornchai. Analysis of thermally coupling steam and tri-reforming processes for the production of hydrogen from bio-oil. *International Journal of Hydrogen Energy* 2016; 41: 18370-79
- [22] Turns SR. *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications*. 2nd ed. Singapore: McGraw-Hill Book Co; 2000.