

รหัสโครงการ : RDG4530019

ชื่อโครงการ : การศึกษาเบื้องต้นของปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนและปฏิกิริยาออกไซด์เทอร์มอล  
ในการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนจากเอทานอล

ชื่อนักวิจัย : สุภาภรณ์ เทอดเทียนวงษ์<sup>1</sup>, อภิชัย เทอดเทียนวงษ์<sup>2</sup> ปานจันทร์ ศรีเจริญ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ภาควิชาวิศวกรรมเคมี <sup>2</sup> โครงการทฤษฎีวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

Email address : supaporn.the@kmutt.ac.th

ระยะเวลาโครงการ : พฤษภาคม พ.ศ. 2545 - เมษายน พ.ศ. 2547

ในการศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนจากสารละลายเอทานอลนี้ ได้ศึกษาปฏิกิริยา 2 ชนิด คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนและปฏิกิริยาออกไซด์เทอร์มอล โดยในปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนได้ ทำการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนของออกซิเจนต่อเอทานอล ( $O_2:C_2H_5OH$ ) ในช่วง 0.1-1.2 และ อิทธิพลของอุณหภูมิในช่วง 550 -700 °C บนตัวเร่งปฏิกิริยา 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จากผลการทดลอง พบว่า ค่าผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนมีค่าสูงสุดเมื่อค่า  $O_2:C_2H_5OH$  มีค่าอยู่ในช่วง 0.3-0.5 ส่วน อิทธิพลของอุณหภูมิในช่วงที่ศึกษาพบว่า เมื่ออุณหภูมิมีค่าสูงขึ้นความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนและ คาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าสูงขึ้น ในขณะที่ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนลดลง ซึ่งเมื่อพิจารณาผลรวมกันกับค่าผลได้ของไฮโดรเจนพบว่าที่ 550°C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุด

ส่วนในปฏิกิริยาออกไซด์เทอร์มอลได้ทำการศึกษาอิทธิพลของชนิดของโลหะไวของตัวเร่ง ปฏิกิริยาและอัตราส่วนน้ำต่อออกซิเจน ( $H_2O:O_2$ ) ชนิดของโลหะไวของตัวเร่งปฏิกิริยา 7 ชนิดที่ ศึกษาคือ Ni Co Cu Cr Pd Ru และ Pt บน Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ค่า  $H_2O:O_2$  ที่ศึกษามีค่าในช่วง 0.5-30 จากผลการทดลองพบว่าชนิดของโลหะไวมีผลต่อการส่งเสริมปฏิกิริยาหลักที่แตกต่างกัน โดย Ni Pd และ Pt ช่วยส่งเสริมปฏิกิริยาปฏิรูปด้วยไอน้ำซึ่งทำให้เพิ่มปริมาณก๊าซไฮโดรเจน และลำดับของโลหะ ไวนอนลูมินาที่ให้ค่าผลได้ของไฮโดรเจนจากมากไปหาน้อยมีดังนี้ 15%Ni>0.75%Pt>1%Ru~ 15%Co~1%Pd>15%Cu>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>15%Cr จากการเปรียบเทียบค่าผลได้ของไฮโดรเจน ค่าการเลือก ของไฮโดรเจน โค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาและการวิเคราะห์ทางด้านราคาของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า Ni เหมาะสมที่สุดสำหรับปฏิกิริยาออกไซด์เทอร์มอลของเอทานอล สำหรับอิทธิพลของค่า  $H_2O:O_2$  ใน กระบวนการออกไซด์เทอร์มอลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> พบว่าที่อัตราส่วน 6-14 จะให้ค่า ผลได้ของไฮโดรเจนที่ดี ค่า  $H_2O:O_2$  ที่ให้ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในขณะที่ค่า ประสิทธิภาพพลังงานปานกลาง (24%) คือ 14 แต่ค่า  $H_2O:O_2$  ที่ให้ค่าประสิทธิภาพพลังงานหรือ

ผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนสูงที่สุด (43%) โดยให้ค่าความเสถียรอยู่ในระดับปานกลาง คือ 6 เมื่อเปรียบเทียบกระบวนการทั้งสอง พบว่า กระบวนการออกไซด์เทอร์มอลเป็นกระบวนการที่เหมาะสมในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนเพื่อป้อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิงมากกว่ากระบวนการออกซิเดชันบางส่วน โดยให้ค่าประสิทธิภาพพลังงานสูงถึง 63%

จากผลการศึกษาในงานวิจัยนี้ทำให้ทราบว่าเอทานอลที่ได้จากพืชผลทางการเกษตรสามารถนำไปเป็นเชื้อเพลิงเพื่อถูกเปลี่ยนเป็นไฮโดรเจนด้วยกระบวนการออกไซด์เทอร์มอลได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งกระบวนการและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่ได้จากงานวิจัยนี้ควรจะได้มีการศึกษาละเอียดมากขึ้นในแง่ของความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาระยะยาว สภาวะของการเดินเครื่อง และจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา รวมทั้งการต่อระบบเข้ากับกระบวนการที่ทำให้ก๊าซบริสุทธิ์เพื่อการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป

**Project Code :** RDG4530019

**Project Title :** Study of Partial Oxidation and Autothermal Reaction of Ethanol for Hydrogen Production

**Invertigators :** Supaporn Therdtthianwong<sup>1</sup>, Apichai Therdtthianwong<sup>2</sup>, Panchan Srijaroon<sup>1</sup>, <sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, <sup>2</sup> Chemical Engineering Practice School, King Mongkut's University of Technology Thonburi

**Email address :** supaporn.the@kmutt.ac.th

**Project Duration :** May 2002 - April 2004

Hydrogen production from ethanol via 2 processes, partial oxidation and autothermal reforming, were studied. In partial oxidation study, effect of oxygen to ethanol ratio ( $O_2:EtOH$ ) in the range of 0.1-1.2 and effect of reactor temperature in the range of 550-700°C on  $Ni/Al_2O_3$  catalyst were investigated. From the experimental results, product gas composition, product gas flow rate,  $H_2$  yield and CO yield were influenced by  $O_2:EtOH$  and the value giving maximum  $H_2$  yield was between 0.3-0.5. In the study of reactor temperature effect, both  $H_2$  and CO composition, CO yield, and  $H_2$  yield were increased whereas  $CO_2$  and  $CH_4$  composition were decreased as the reactor temperature increased. The temperature of 650°C was chosen to be the suitable temperature for partial oxidation.

In autothermal reaction study, type of metal catalyst and water to oxygen ratio ( $H_2O:O_2$ ) were selected to investigate. Seven active metals on  $Al_2O_3$  were tested: Ni, Co, Cu, Cr, Pd, Ru, and Pt. The range of  $H_2O:O_2$  ratio studied were 0.5-30 equivalent to 95.5-26.5% ethanol concentration. The experimental results showed that different metals enhanced type of reaction differently. Ni, Pd and Pt improved steam reforming of ethanol resulting in high  $H_2$  yield. The order of active metal on  $Al_2O_3$  giving  $H_2$  yield ranked from high to low is 15%Ni > 0.75%Pt<sub>3</sub> > 1%Ru ~ 15%Co ~ 1%Pd > 15%Cu >  $Al_2O_3$  > 15%Cr. When considering  $H_2$  yield and coke yield together with the price of catalysts, Ni was shown to be the best catalyst and hence chosen to study for the effect of  $H_2O:O_2$  ratio. The  $H_2O:O_2$  ratios that gave high  $H_2$  yield were in the range of 6-14. In combination with energy

efficiency analysis,  $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$  ratio of 6 showed the best energy efficiency (43%) with average stability while  $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$  ratio of 14 gave the best stability with average energy efficiency value (24%).

In comparison of partial oxidation and autothermal reaction at the same operating condition studied in this research both in terms of  $\text{H}_2$  yield or energy efficiency and catalyst stability, autothermal reaction giving energy efficiency of 63% was a better process.

From this research study, ethanol produced from agricultural raw materials can be utilized as raw material for hydrogen production via autothermal reaction efficiently. The study on conversion process and catalyst selected should be further studied on its stability, operating condition, kinetic of reaction as well as combined product-gas-purification process for utilizing in fuel cell.