



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การเพิ่มประสิทธิภาพก๊าซผลิตไฮโดรเจนและการลดน้ำมันดินให้กับการผลิต
ก๊าซเชื้อเพลิงจากชีวมวล โดยอาศัยพลังงานความร้อนภายในเตาผลิตก๊าซ

โดย

ดร. สุวัฒน์ วิวรรณภัทรกิจ

สถาบันวิจัยพลังงาน จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ศ.ดร. สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

มิถุนายน 2556

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การเพิ่มประสิทธิภาพก๊าซผลิตไฮโดรเจนและการลดน้ำมันดินให้กับการผลิต
ก๊าซเชื้อเพลิงจากชีวมวล โดยอาศัยพลังงานความร้อนภายในเตาผลิตก๊าซ

โดย

ดร. สุวัฒน์ วิวรรณภักดิ์

สถาบันวิจัยพลังงาน จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ศ.ดร. สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
และจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

รายงานการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุน จากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ทูลเกล้าฯ ส่งเสริม นักวิจัยรุ่นใหม่ประจำปี 2554 และ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทูลเกล้าฯ ส่งเสริมรากฐานการวิจัย กองทุนรัชดาภิเษก สมโภช ปีงบประมาณ 2555 ซึ่งทางผู้วิจัยรู้สึกของพระคุณในการสนับสนุนทุนเพื่อใช้ในการศึกษาวิจัยนี้ และขอขอบพระคุณ ศ.ดร.สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์ ศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านคาตาไลซิส และวิศวกรรม ปฏิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (นักวิจัยที่ปรึกษา) ที่ให้คำปรึกษาที่มีประโยชน์ต่อการศึกษานี้

ดร.สุภาวัฒน์ วิวรรณภัทรกิจ

สถาบันวิจัยพลังงาน จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

มิถุนายน 2556

Project Code : TRG5480009

Project Title : Improvement of produced H₂ and reduced tar from biomass gasification by internal heat form gasifier.

Investigator : Supawat Vivanpatarakij, D.Eng., Energy Research Institute, Chulalongkorn University.

Prof. Suttichai Assabumrungrat, Ph.D., Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University. (Mentor)

E-mail Address : supawat@eri.chula.ac.th

Project Period : 2 Years

This research studies for improvement of produced hydrogen by 1. theoretical study of combined biomass gasification with tar steam reforming and 2. experimental study for suitable catalytic and condition of tar steam reforming reaction. First, Thermodynamic analysis reveals that when selecting appropriate operating conditions, exothermic heat available from the gasifier could sufficiently supply to the heat-demanding units including feed preheaters, steam generator and reformer. The effects of gasification temperature (T_{gs}), reforming temperature (T_{ref}) and steam-to-biomass ratio ($S:BM$) on percentages of tar removal and improvement of H₂ production were investigated. It was reported that the CGR system can completely remove tar and increase H₂ production (1.6 times) under thermally self-sufficient condition. The increase of H₂ production is mainly via the water–gas shift reaction. The experimental study of the tar steam reforming reaction were carried out at different temperatures (450-650 °C), S/C ratios (1-5), type of supports (Al₂O₃, CaO, MgO) and %metal loading of a nickel catalyst. Representative tar consisted of toluene, naphthalene, phenol and pyrene whose compositions varied with temperatures of biomass gasification (700-900 °C). The experimental results follow the trends observed from the simulations that the reaction at high temperature and S/C ratio produce more hydrogen content. 20%Ni/Al₂O₃ was reported as a suitable catalyst which offered stable and efficiency activity for tar steam reforming.

Keywords : Biomass, gasifier, tar and steam reforming.

รหัสโครงการ: TRG5480009

ชื่อโครงการ: การเพิ่มประสิทธิภาพก๊าซผลิตไฮโดรเจนและการลดน้ำมันดินให้กับการผลิตก๊าซเชื้อเพลิงจากชีวมวล โดยอาศัยพลังงานความร้อนภายในเตาผลิตก๊าซ

ชื่อนักวิจัย: ดร. สุภาวัฒน์ วิวรรณภัทรกิจ สถาบันวิจัยพลังงาน จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ศ.ดร. สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

E-mail Address : supawat@eri.chula.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

งานวิจัยฉบับนี้แบ่งเป็น 2 ส่วนคือ 1. ศึกษาทางทฤษฎีโดยใช้แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ของการรวมระบบเตาผลิตก๊าซจากชีวมวลกับหน่วยเปลี่ยนรูปน้ำมันดินด้วยไอน้ำ และ 2. การศึกษาการทดลองหาตัวเร่งปฏิกิริยาและสภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปน้ำมันดินด้วยไอน้ำ โดยใน ส่วนแรก ศึกษาถึงปริมาณพลังงานที่ต้องการใช้ของแต่ละหน่วย ในกระบวนการ โดยพลังงานที่ใช้ขึ้นอยู่กับสภาวะการที่ดำเนินการ โดยจากการศึกษาทางทฤษฎี หน่วยเตาผลิตก๊าซ จะปลดปล่อยก๊าซพลังงานออกมา และหน่วยผลิตไอน้ำ กับหน่วย reformer ของน้ำมันดิน เป็นแบบดูดพลังงาน และสามารถที่จะเลือกสภาวะการที่สามารถ ใช้พลังงานภายในที่เกิดขึ้น โดยไม่ต้องอาศัยพลังงานภายนอกเลย จากการทดลองโดยใช้ตัวแทนน้ำมันดินทั้ง 4 ชนิด (โทลูอีน ฟีนอล แนฟทาลีน และไพรีน) ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน สามารถถูกกำจัดได้หมด 100% โดยตัวแทนน้ำมันดินจะถูกเปลี่ยนรูปโดยไอน้ำ (Steam Reforming) ให้กลายเป็นก๊าซสังเคราะห์ จากการทดลองนี้เมื่อพิจารณาเฉพาะพลังงานความภายในระบบ จะสามารถเพิ่มปริมาณก๊าซไฮโดรเจนจากเดิม 1.6 เท่าของปริมาณก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน และยังสามารถกำจัดน้ำมันดิน ได้อีกด้วย ส่วนที่ 2. การศึกษาการทดลองการเปลี่ยนน้ำมันดินด้วยน้ำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพิจารณาตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (อะลูมินา, แคลเซียมออกไซด์ และแมกนีเซียมออกไซด์) รวมไปถึงปริมาณโลหะที่ทำการโหลดลงไปบนตัวรองรับโดยใช้นิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในการทำการทดลอง คือ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา ที่มีการโหลดโลหะนิกเกิล 20% จากศึกษาพบว่าผลที่ได้จากการจำลองระบบและการทดลองมีความสอดคล้องกันซึ่งอธิบายได้ว่าการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงและอัตราส่วนระหว่างไอน้ำกับคาร์บอนที่สูงจะส่งผลให้ได้ปริมาณของผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนตามที่ต้องการมากขึ้น

คำหลัก : ชีวมวล เตาผลิตก๊าซ น้ำมันดิน และการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ

1. บทนำ

ปัจจุบันวิกฤตการณ์ด้านพลังงานและด้านสิ่งแวดล้อมมีความสำคัญมากขึ้นในระดับสากล จากการเพิ่มขึ้นของความต้องการด้านพลังงานที่สูงขึ้นจากทั้งการขยายตัวทางเศรษฐกิจ ประชากร และการขยายของสังคมเมือง และบริบทของโลกยังคงต้องการได้สิ่งแวดล้อมที่ดีด้วย ซึ่งการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลจะไม่สามารถตอบโจทย์ทั้งสองอย่างไปด้วยกันได้ จึงมีความสนใจในการพัฒนาพลังงานที่ดีต่อสิ่งแวดล้อมได้แก่พลังงานหมุนเวียน เช่น พลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานคลื่น พลังงานจากพื้นพิภพ และพลังงานจากชีวภาพ โดยที่พลังงานจากชีวภาพ (Bio-energy) ยังสามารถแบ่งเป็นพลังงานหลายรูปแบบ เช่น ไบโอดีเซล (Biodiesel) ไบโอเอทานอล (Bioethanol) ไบโอมีเทน (Biomethane) น้ำมันจากชีวมวล (BTL : Biomass to Liquid) ก๊าซเชื้อเพลิงจากชีวมวล (BTG : Biomass to Gas หรือ Biomass Gasification) และไบโอไฮโดรเจน (Biohydrogen) เป็นต้น โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ไฮโดรเจน (H_2) ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงที่ได้รับความสนใจสูงสุดเนื่องจาก มีความหนาแน่นทางพลังงานสูง (High Energy Density [kJ/mol]) และเป็นพลังงานสะอาดขณะที่ใช้ไม่มีการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจก เชื้อเพลิงไฮโดรเจนสามารถที่จะผลิตได้จากวัตถุดิบหลากหลาย เช่น จากก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน น้ำมัน (ฟอสซิล) ก๊าซชีวภาพ ชีวมวล และ น้ำ โดยมีกระบวนการที่นิยมมาใช้ในการผลิตไฮโดรเจน เช่น การเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ (Steam Reforming) การเปลี่ยนรูปด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ (Dry Reforming) การผลิตก๊าซเชื้อเพลิง (Gasification) และการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าหรือความร้อน (Electrolysis or Thermolysis of Water) ใน การศึกษาวิจัยนี้จะมุ่งเน้นการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากการผลิตก๊าซเชื้อเพลิงจากชีวมวล

การผลิตก๊าซเชื้อเพลิงจากชีวมวลเป็นที่ยอมรับในการผลิตก๊าซสังเคราะห์ (ไฮโดรเจน และ คาร์บอนมอนอกไซด์) (Saxena และคณะ, 2008; Devi และคณะ, 2003) โดยก๊าซที่ได้สามารถนำไปเป็นก๊าซเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องกำเนิดไฟฟ้า หรือ เซลล์เชื้อเพลิง และสามารถนำไปเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารเคมีต่างๆ ผ่านกระบวนการ Fischer Tropsch (FT) กระบวนการผลิตก๊าซเชื้อเพลิงจากชีวมวลได้มีการศึกษาทั้ง ใช้การทดลอง และใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ วิเคราะห์ผลผลิตและประสิทธิภาพ มีงานวิจัยหลากหลายที่พิจารณาการเพิ่มประสิทธิภาพเทคโนโลยีของระบบการผลิตก๊าซเชื้อเพลิงจากชีวมวล เช่น การเพิ่มไอน้ำ (Felice และคณะ, 2009; Koppatz และคณะ, 2009) และ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Huang และคณะ, 2009; Mitsuoka และคณะ, 2011; Hurley และคณะ, 2010; Seo และคณะ, 2010; Mani และคณะ, 2011) ร่วมกันกับอากาศ รวมทั้งการรวมระบบการกักเก็บคาร์บอนไดออกไซด์ (Felice และคณะ, 2009; Koppatz และคณะ, 2009; Florin และคณะ, 2008; Fujimoto และคณะ, 2007) และ การดำเนินการ

รวมกับตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ (Huang และคณะ, 2009; Mitsuoka และคณะ, 2011; Hurley และคณะ, 2010; Seo และคณะ, 2010; Mani และคณะ, 2011; Li and Suzukii, 2009)

แต่ปัญหาที่สำคัญมากของการผลิตก๊าซเชื้อเพลิงจากชีวมวล คือ น้ำมันดิน (Tar) ซึ่งน้ำมันดินคือ สารประกอบของไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลสูง (Li and Suzukii, 2009; Milne และคณะ, 1998; Stassen และคณะ, 2002; Singh และคณะ, 2005; Houben และคณะ, 2005; Gilbert และคณะ, 2009; Han and Kim, 2008) น้ำมันดินจะมาพร้อมกับก๊าซเชื้อเพลิงที่เกิดขึ้น และจะรวมตัวเป็นของเหลวและของแข็งที่อุณหภูมิ ต่ำ ซึ่งจะทำให้ให้น้ำมันดินไปเกาะติดตามผนังท่อ วาล์ว ตัวกรอง เครื่องยนต์ รวมไปถึงในชิ้นส่วนต่างๆ ของ ระบบ ซึ่งในระบบทั่วไปต้องมีการกำจัดน้ำมันดินก่อนจะนำไปใช้ประโยชน์ เช่น ดักจับด้วยของเหลว (Liquid Scrubber) ใช้ตัวดักจับด้วยคาร์บอน (Carbon Adsorption) และ ใช้การดักจับด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrostatic Precipitator) เป็นต้น (Milne และคณะ, 1998; Stassen และคณะ, 2002) นอกจากการ กำจัดน้ำมันดินทางกายภาพนี้แล้ว ยังมีอีกหลายวิธี เช่น การเพิ่มอุณหภูมิของกระบวนการ (Hurley และ คณะ, 2010; Seo และคณะ, 2010; Mani และคณะ, 2011) และยังมีการศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการ เปลี่ยนน้ำมันดิน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะการดำเนินการ ที่ เหมาะสมสำหรับการเปลี่ยนรูบน้ำมันดิน ซึ่งมีข้อดี ในการกำจัดน้ำมันดินแล้ว ยังสามารถเพิ่มปริมาณก๊าซ เชื้อเพลิงให้กับระบบเตาผลิตก๊าซเชื้อเพลิงจากชีวมวล (Li and Suzukii, 2009; Li และคณะ, 2008; He และคณะ, 2009; Li และคณะ, 2010; Park และคณะ, 2010; Furusawa and Tsutsumi, 2005; Xu และ คณะ, 2009, Gil และคณะ, 1990; Anil และคณะ, 2006; Ligang และคณะ, 2007; Reinhard และคณะ; Achar และคณะ, 2010) โดยส่วนมากมีงานศึกษาการกักจัดหรือเปลี่ยนรูบน้ำมันดินจากชีวมวล โดยใช้ ตัวแทนของน้ำมันดิน เช่น เบนซีน และโทลูอีน ที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวแทนของน้ำมันดิน และพิจารณา ตัวแทนของน้ำมันดินตาม บทความของ D. Singh และคณะ (2005) ที่พิจารณา สารเคมี 4 ชนิดเป็น ตัวแทนดังนี้

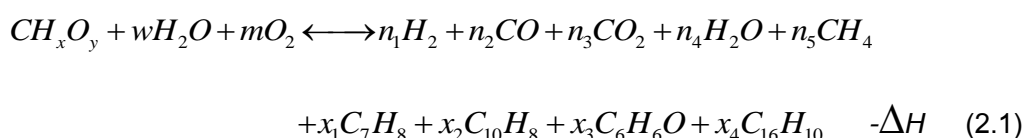
- โทลูอีน (Toluene: C_7H_8) ใช้เป็นตัวแทนสารจำพวกสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดมีเบนซีน อยู่ 1 วง
- แนฟทาลีน (Naphthalene: $C_{10}H_8$) ใช้เป็นตัวแทนสารจำพวกสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดมีเบนซีนอยู่ 2 วง
- ไพรีน (Pyrene: $C_{16}H_{10}$) ใช้เป็นตัวแทนสารจำพวกสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดมีเบนซีนอยู่ 3 วงขึ้นไป
- ฟีนอล (Phenol: C_6H_6O) ใช้เป็นตัวแทนสารจำพวกสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิด ฟีนอลิกและไซปิดอื่น ๆ

ในการศึกษาที่ แบ่งเป็น 2 ส่วนคือ 1. ศึกษาทางทฤษฎีโดยใช้แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ของการรวมระบบเตาผลิตก๊าซจากชีวมวลกับหน่วยเปลี่ยนรูปน้ำมันดินด้วยไอน้ำ โดยพิจารณาถึงสถานะต่างๆ ที่เหมาะสมเช่น อุณหภูมิดำเนินการของหน่วยต่างๆ อัตราส่วน ไอน้ำต่อชีวมวลที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดน้ำมันดิน เป็นต้น และ 2. การศึกษาการทดลองหาตัวเร่งปฏิกิริยาและสถานะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปน้ำมันดินด้วยไอน้ำ โดยพิจารณา ชนิดของตัวรองรับต่างๆ ที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล (Ni) และปริมาณสัดส่วนไอน้ำต่อน้ำมันดิน อุณหภูมิ เป็นต้น

2. วิธีการทดลอง

2.1 แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ของระบบแก๊สซิฟิเคชันร่วมกับหน่วยเปลี่ยนรูปน้ำมันดิน

การศึกษานี้ เป็นการศึกษาทางด้านจำลองสภาวะการณ์ ของการเกิดปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันของสารชีวมวล (Biomass Gasification) (สมการที่ 2.1) และการกำจัดน้ำมันดินด้วยการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ (Tar Steam Reforming) (สมการที่ 2.2) เนื่องจากปฏิกิริยาทั้งสองข้างต้นเป็น ปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic Reaction) และปฏิกิริยาดูดความร้อน (Endothermic Reaction) ตามลำดับ โดยงานวิจัยนี้ได้อาศัยหลักของความต้องการพลังงานความร้อนที่แตกต่างกัน มาใช้โดยการนำทั้งสองปฏิกิริยามาดำเนินการร่วมกัน



โดยชีวมวลที่ใช้ในการพิจารณามีคุณสมบัติตาม ตารางที่ 2.1 เมื่อพิจารณาสูตรโครงสร้างทางเคมีอย่างง่าย ได้ดังนี้ $CH_{1.79}O_{0.83}$ (ละ $N \sim 1.3 \times 10^{-3}$)

ตารางที่ 2.1 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของชีวมวล

| Proximate Analysis | |
|--------------------|-------------|
| Volatile Matter | 74.76 wt% |
| Fixed Carbon | 14.66 wt% |
| Ash | 4.38 wt% |
| Moisture Content | 4.41 wt% |
| High Heating Value | 18.87 MJ/kg |

| Ultimate analysis | |
|-------------------|------------|
| Carbon, C | 44.24 wt% |
| Hydrogen, H | 6.548 wt% |
| Nitrogen, N | 0.071 wt% |
| Oxygen, O | 49.141 wt% |

โดยสมการทางเคมีของการกำจัดน้ำมันดินด้วยการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ เมื่อพิจารณาใช้สารทั้ง 4 ชนิดนี้แทน (สมการที่ 2.3 -2.6) รวมทั้ง ปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำของมีเทน (Methane Steam Reforming) (สมการที่ 2.7) และ ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ (Water-gas Shift Reaction) (สมการที่ 2.8) ดังนี้



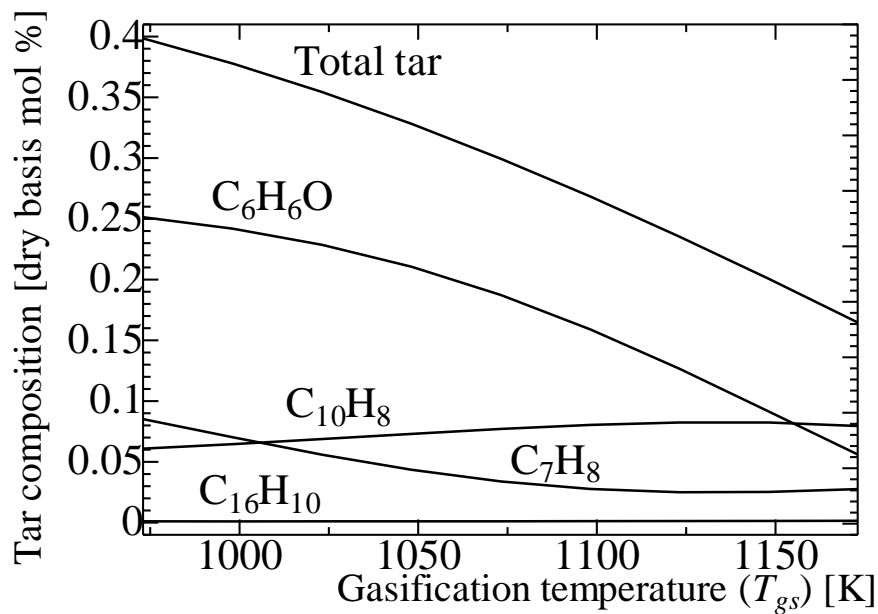
และปริมาณของตัวแทนน้ำมันดินทั้ง 4 (โทลูอี้น แนฟทาลีน ไพรีน และฟีนอล) ชนิดพิจารณาได้จาก บทความของ C. Brage และคณะ (1996) โดยปริมาณของสารประกอบในน้ำมันดินแสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบของสารต่างๆในน้ำมันดิน ที่อุณหภูมิการดำเนินการ 700-900°C

| Analyte | 700°C | 800°C | 900°C |
|-----------------------|-------|-------------------|-------|
| Phenol | 1.069 | 0.941 | 0.753 |
| <i>o</i> -Cresol | 0.929 | 0.737 | 0.300 |
| <i>m</i> -Cresol | 1.140 | 0.917 | 0.503 |
| <i>p</i> -Cresol | 0.739 | 0.545 | 0.276 |
| 2,5-Xylenol | 0.340 | 0.303 | 0.137 |
| 3,4-Xylenol | 0.260 | 0.184 | 0.077 |
| 2,6-Xylenol | 0.260 | n.d. ^a | 0.174 |
| <i>o</i> -Ethylphenol | 0.353 | 0.381 | 0.240 |
| Toluene | 1.125 | 0.274 | 0.538 |
| <i>o</i> -Xylene | 0.580 | 0.356 | 0.653 |
| Indene | 0.649 | 0.628 | 1.425 |
| Naphthalene | 0.345 | 0.494 | 1.722 |
| 2-Methylnaphthalene | 0.242 | 0.277 | 0.456 |
| 1-Methylnaphthalene | 0.164 | 0.187 | 0.289 |
| Biphenyl | 0.044 | 0.053 | 0.125 |
| Acenaphthylene | 0.208 | 0.285 | n.d. |
| Fluorene | 0.119 | 0.149 | 0.276 |
| Phenanthrene | 0.065 | 0.100 | 0.368 |
| Anthracene | 0.017 | 0.042 | 0.107 |
| Pyrene | 0.049 | 0.038 | 0.140 |
| Pyridine | 0.168 | n.d. | n.d. |
| 2-Picoline | 0.041 | n.d. | n.d. |
| 3-Picoline | 0.027 | n.d. | n.d. |
| 2-Vinylpyridine | 0.054 | n.d. | n.d. |
| Quinoline | 0.055 | n.d. | n.d. |
| Isoquinoline | 0.014 | n.d. | n.d. |
| 2-Methylquinoline | 0.009 | n.d. | n.d. |

^a Not determined

ในการศึกษานี้ได้พิจารณาผลรวมของแบ่งกลุ่มตามบทความทั้งสอง กล่าวคือนำผลรวมของสารประกอบที่เป็น สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มี 1 วงของเบนซีนเป็นองค์ประกอบ มาพิจารณาเป็นปริมาณของ โทลูอิน ที่จะนำไปใช้ในแบบจำลองสภาวะการณื ต่อไป โดยการศึกษานี้ได้ศึกษาผลดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 องค์ประกอบของตัวแทนน้ำมันดินที่ได้จากการพิจารณา

ซึ่งผลที่ได้นี้จะนำไปใช้เป็นข้อมูลขาเข้า ในการทำสมดุลมวลสารกับ ปฏิกริยาแก๊สซิฟิเคชันของสารชีวมวลโดยพิจารณาทางอุณหพลศาสตร์ของปฏิกริยา (Thermodynamics Equilibrium) โดยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของแก๊สซิฟิเคชัน ดังแสดง



จากการพิจารณาแบบจำลองสภาวะการของปฏิกริยาโดยใช้ สมการที่ 2.1 และ 2.7 ถึง 2.12 มาพิจารณาหาปริมาณของสารต่างๆ ณ อุณหภูมิต่างๆ โดยสมมติให้ปฏิกริยาทั้งหมดเป็น ปฏิกริยาที่สมดุล (Equilibrium Reaction) ณ อุณหภูมิต่างๆ และรวมกับตัวแทนน้ำมันดิน ที่ใช้ข้อมูลจากการทดลองมาเป็นข้อมูลป้อนเข้า โดยสมการแบบจำลองสภาวะการทั้งหมดอยู่บนพื้นฐานของการสมดุลพลังงาน (Energy

Balance) และสมดุลมวลสาร (Mass Balance) โดยข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ของสารเคมีต่างๆ พิจารณาหาได้จาก Perry's Handbook of Chemical และค่ามาตรฐานในการดำเนินงานแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ค่ามาตรฐานในการดำเนินการของแบบจำลอง

| ปัจจัย | ค่า [หน่วย] |
|--|--------------------------|
| ชีวมวลป้อนเข้า | 1 [kg hr ⁻¹] |
| อุณหภูมิของเตาแก๊สซิฟิเคชัน (T_{gs}) | 973-1173 [K] |
| อัตราส่วนโดยโมลของ O ₂ กับชีวมวล ($O_2:BM$) | 0.5 [-] |
| อุณหภูมิของไอน้ำ (T_{st}) | 673-973 [K] |

การพิจารณาพลังงานของระบบทั้งหมดซึ่งประกอบไปด้วย พลังงานความร้อนที่ต้องการของพลังงานความร้อนที่ปลดปล่อยออกมาจากปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน (Q_{gs}) หน่วยผลิตไอน้ำ (Q_{st}) และพลังงานใช้หน่วยเปลี่ยนรูปไอน้ำ (Q_{ref}) (ดังแสดงในสมการ 2.13-2.18)

$$Q_{gs} + Q_{st} + Q_{ref} \leq 0 \quad (2.13)$$

$$Q_{gs} = \left(\sum_i^n \Delta H_{rxn,i} \right) + Q_{air,gs} + Q_{bm,gs} \quad (2.14)$$

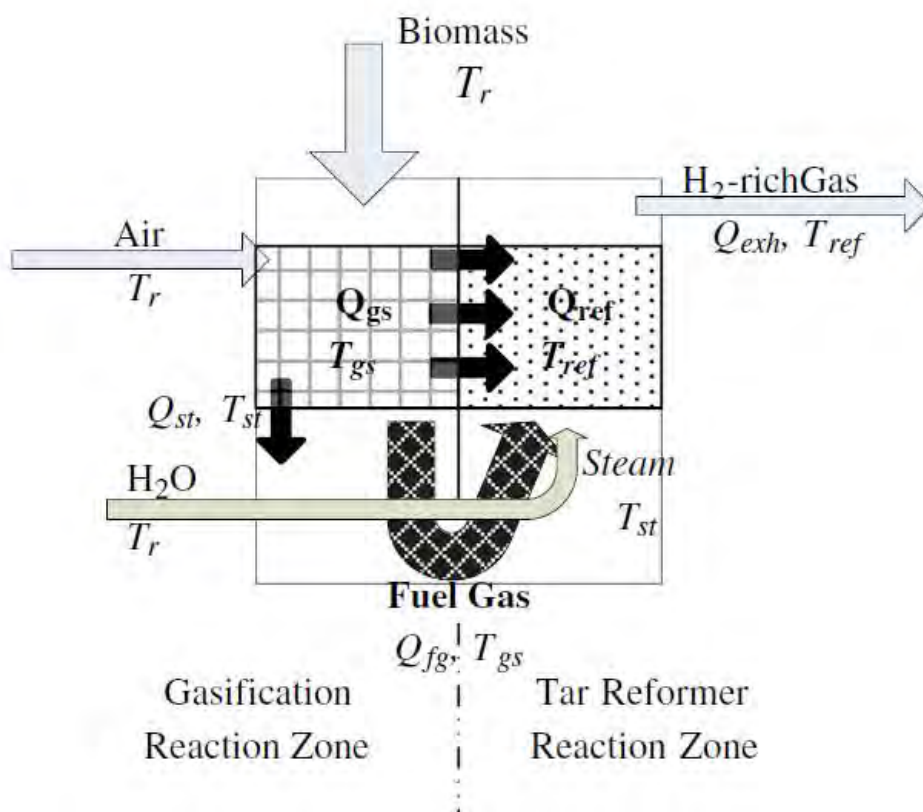
$$Q_{bm,gs} = (m \cdot c_p \cdot \Delta T)_{bm} \quad (2.15)$$

$$Q_{air,gs} = (m \cdot c_p \cdot \Delta T)_{air} \quad (2.16)$$

$$Q_{st} = (m \cdot c_p \cdot \Delta T)_{H_2O} \quad (2.17)$$

$$Q_{ref} = \left(\sum_j^n H_{TSR,j} \right) + H_{MSR} + H_{WGSR} \quad (2.18)$$

และรูปแบบการคิดพิจารณาในส่วนของการศึกษาแบบจำลองเป็นดังแสดงในรูปที่ 2.2 โดยมีการพิจารณาการป้อนเข้าของ ชีวมวล อากาศ และน้ำ และมีการพิจารณาพลังงานความร้อนจากทั้งปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน การถ่ายเทความร้อนให้กับ ชีวมวล อากาศ และน้ำ เพื่อเข้าสู่หน่วยเปลี่ยนรูปน้ำมันดิน ดังรูป



รูปที่ 2.2 รูปแบบการคิดพิจารณาในส่วนของการศึกษาแบบจำลอง

2.2 การทดลองปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปน้ำมันดินด้วยไอน้ำบดตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

วัตถุประสงค์

สารเคมีที่ใช้ในการศึกษานี้ ดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 สารเคมีที่ใช้ในการศึกษา

| Chemical | Grade |
|--|------------|
| Nickel nitrate hexahydrate solution | - |
| Calcium oxide (CaO) | Analytical |
| Magnesium oxide (MgO) | - |
| Aluminum oxide (Al ₂ O ₃) | Analytical |
| Toluene | Analytical |
| Naphthalene | Analytical |
| Phenol | Analytical |
| Pyrene | Analytical |

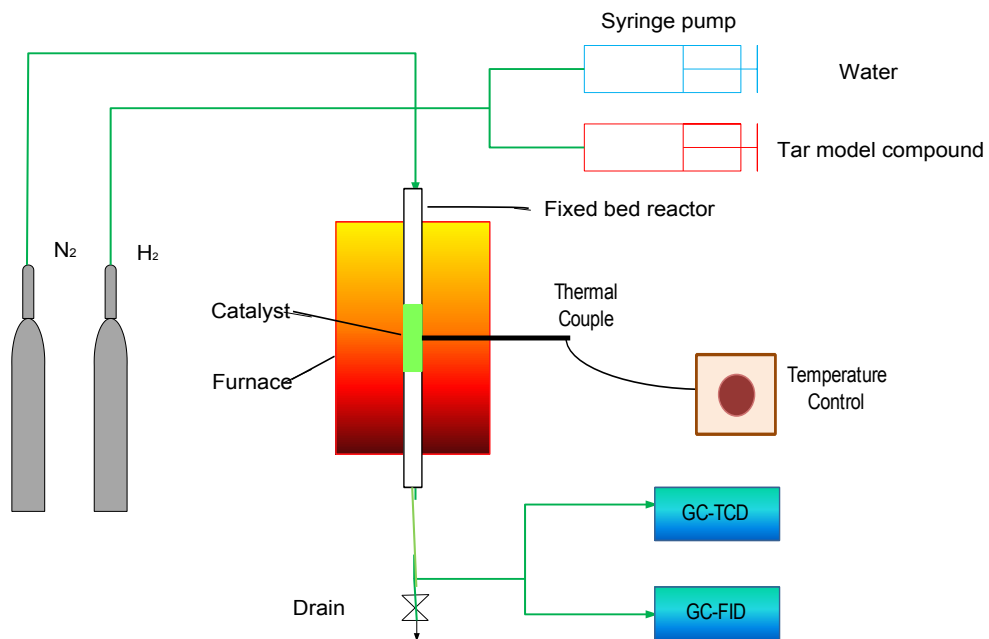
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล เตรียมด้วยวิธีเคลือบบนตัวรองรับ (Impregnation Method) โลหะนิกเกิลบนตัวรองรับที่แตกต่างกัน 3 ชนิด ประกอบไปด้วย CaO, MgO and Al₂O₃ โดยใช้สารละลาย Nickel Nitrate Hexahydrate (Ni(NO₃)₂·6H₂O) หลังจากตัวทำละลายระเหยไปหมดแล้ว จะนำตัวอย่างเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปเผาด้วยอากาศ (Calcined with Air) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยปริมาณเนื้อโลหะนิกเกิลจะถูกควบคุมไว้ที่ 10 15 และ 20 % โดยน้ำหนัก

แผนผังการทดลอง

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแผนผังดังแสดงในรูปที่ 2.3 โดยส่วนแรก มีการป้อนน้ำ และ สารผสมของน้ำมันดินด้วย ปั๊มกระบอกฉีดเพื่อควบคุมปริมาณ ป้อนเข้าของสารทั้ง 2 โดยมี ก๊าซไนโตรเจนและ ไฮโดรเจนเป็นตัวพาเข้าเตาปฏิกรณ์ และส่วนที่สองเป็นส่วนของเตาปฏิกรณ์ ประกอบด้วยเตาปฏิกรณ์

แบบเบตหนึ่ง ตัวควบคุมอุณหภูมิเตา และขดลวดทำความร้อนไฟฟ้า และส่วนสุดท้ายเป็นส่วนการตรวจสอบสารที่ขาออกด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC : Gas chromatography)



รูปที่ 2.3 แผนผังของการทดลอง

เตาปฏิกรณ์แบบเบตหนึ่ง ทำมาจาก ควอร์ซ ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 9 มม. และยาว 500 มม. โดยพิจารณาใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3 ก. ผสม ด้วย ซิลิกอนคาร์ไบด์ 1 ก. ใส่อยู่ในท่อควอร์ซ ที่กั้นด้วยเส้นใยควอร์ซ โดยสภาวะที่ใช้ในการทดลองดังแสดงในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 สภาวะที่ใช้ในการทดลอง

| | |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| Gas composition | N ₂ balance |
| Tar | Toluene/Naphthalene/Phenol/Pyrene |
| Nitrogen flow rate | 99% mol (20 mL/min) |
| Tar flow rate | 1%mol (0.06 mL/min) |
| Temperature | 450-650 °C at catalyst bed |
| Steam to carbon molar ratio | 1 – 5 |
| Pressure | Atmosphere |

โดยการพิจารณาผล Conversion ที่ได้จาก GC ของตัวแทนน้ำมันดินทั้ง 4 ชนิดที่เหลือจากปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำ ดังสมการที่ 2.19

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{[C_i]_{,in} - [C_i]_{,out}}{[C_i]_{,in}} \times 100 \quad (2.19)$$

โดยที่ [C_i] ; molar flow rate i = toluene, naphthalene, phenol และ pyrene.

ปริมาณการผลิตก๊าซไฮโดรเจน สามารถคำนวณได้จาก สมการที่ 2.20 และ 2.21 ดังนี้

$$\text{Productivity of hydrogen} = \frac{[C_j]_{,out}}{\text{Overall mole of product}} \times 100 \quad (2.20)$$

โดยที่ [C_j]: molar flow rate j = H₂, CO, CO₂, CH₄, C₇H₈, C₆H₆O, C₁₀H₈ and C₁₆H₁₀.

$$\% \text{ hydrogen yield} = \left(\frac{[H_2]_{,out}}{[\sum_{k=1} H_2]_{theory}} \right) \times 100 \quad (2.21)$$

การพิจารณาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

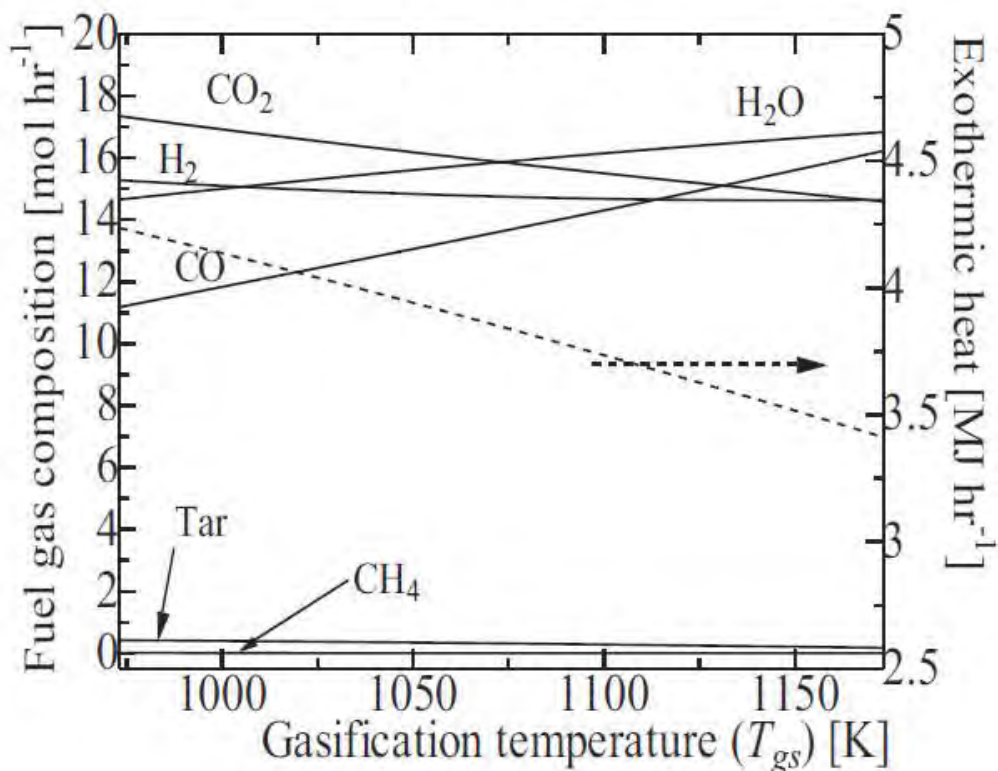
การพิจารณาคสมบัติทั้งทางกายภาพ และทางปฏิกิยาเคมี มีการพิจารณาดังนี้

- X-Ray Diffraction (XRD)
- BET
- SEM
- TGA

บทที่ 3 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ของระบบแก๊สซิฟิเคชันร่วมกับหน่วยเปลี่ยนรูปน้ำมันดิน

จากการพิจารณาแบบจำลองสภาวะการณของปฏิกิริยาโดยใช้ สมการที่ข้างต้น (บทที่ 2) มาพิจารณาหาปริมาณของสารต่างๆ ณ อุณหภูมิต่างๆ โดยสมมติให้ปฏิกิริยาทั้งหมดเป็น ปฏิกิริยาที่สมดุล (Equilibrium Reaction) ณ อุณหภูมิต่างๆ และรวมกับตัวแทนน้ำมันดิน ที่ใช้ข้อมูลจากการทดลองมาเป็นข้อมูลป้อนเข้า โดยสมการแบบจำลองสภาวะการณทั้งหมดอยู่บนพื้นฐานของการสมดุลพลังงาน (Energy Balance) และสมดุลมวลสาร (Mass Balance) โดยข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ของสารเคมีต่างๆ พิจารณาหาได้จาก Perry's Handbook of Chemical ซึ่งได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.1 และค่ามาตรฐานในการดำเนินงานแสดงในตารางที่ 3.1



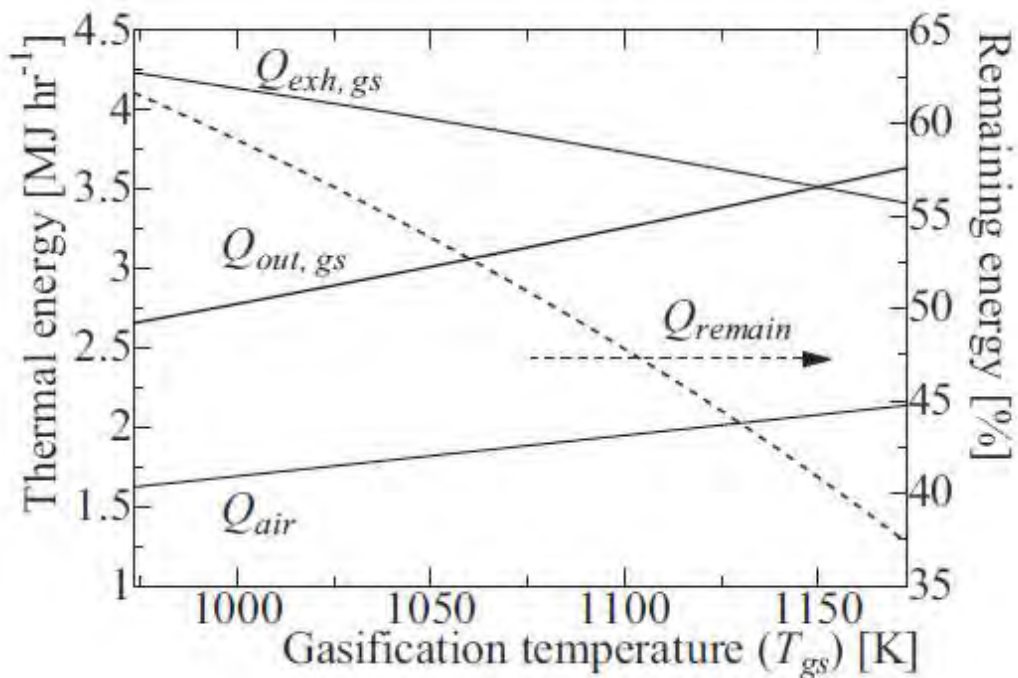
รูปที่ 3.1 องค์ประกอบของสารต่างๆ และ พลังงานความร้อนที่คายออกมาจากปฏิกิริยา ณ ที่อุณหภูมิต่างๆ

ตารางที่ 3.1 ค่ามาตรฐานในการดำเนินการของแบบจำลอง

| ปัจจัย | ค่า [หน่วย] |
|--|--------------------------|
| ชีวมวลป้อนเข้า | 1 [kg hr ⁻¹] |
| อุณหภูมิของเตาแก๊สซิฟิเคชัน (T_{gs}) | 973-1173 [K] |
| อัตราส่วนโดยโมลของ O ₂ กับชีวมวล ($O_2:BM$) | 0.5 [-] |
| อุณหภูมิของไอน้ำ (T_{st}) | 673-973 [K] |

เมื่อพิจารณาผลจากรูปที่ 3.1 จะเห็นว่าเมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน สูงขึ้นปริมาณของ CO และ น้ำ สูงขึ้นตามไปด้วยอันเป็นผลมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารชีวมวล แต่จะเห็นได้ว่า CO₂ และ H₂ ลดลงอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาของ Water-gas Shift Reaction ที่เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน กล่าวคือ ยิ่งอุณหภูมิสูงขึ้น ปฏิกิริยาเกิดได้น้อยลง ทำให้ปริมาณของ CO₂ และ H₂ ลดลง และเมื่อพิจารณา ดูพลังงานความร้อนที่ปล่อยออกมาจากเตาแก๊สซิฟิเคชัน จะพบว่า มีพลังงานน้อยลง จากเหตุผลเช่นเดียวกันกับข้างต้น

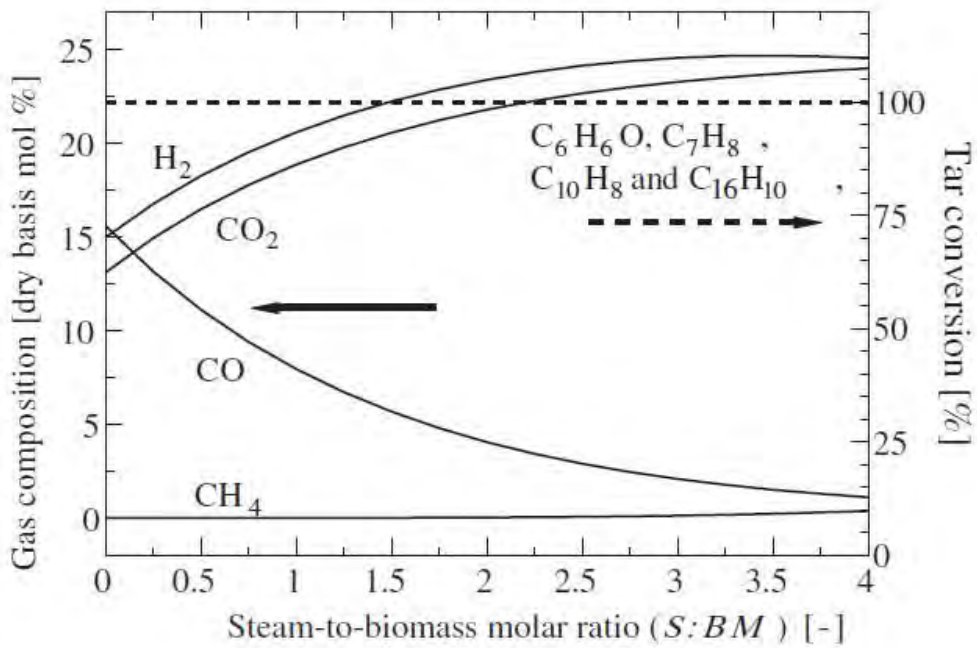
การพิจารณาพลังงานของระบบทั้งหมดซึ่งประกอบไปด้วย พลังงานความร้อนที่ต้องการของ หน่วย แลกเปลี่ยนความร้อนของอากาศ (Q_{air}) พลังงานความร้อนที่ปลดปล่อยออกมาจากปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน ($Q_{exh, gs}$) และพลังงานที่ออกมาพร้อมกับแก๊สเชื้อเพลิง ($Q_{out, gs}$) เมื่อพิจารณาพลังงานทั้งสามชนิดข้างต้น จะพบว่าพลังงานที่เหลือ (Q_{remain}) ที่สามารถนำไปใช้กับระบบต่างๆ เพิ่มเติมได้ดังแสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 พลังงานความร้อนจากเตาแก๊สซิไฟเออร์ และพลังงานที่เหลือสำหรับให้กับหน่วยผลิตไอน้ำและหน่วยเปลี่ยนรูปน้ำมันดิน

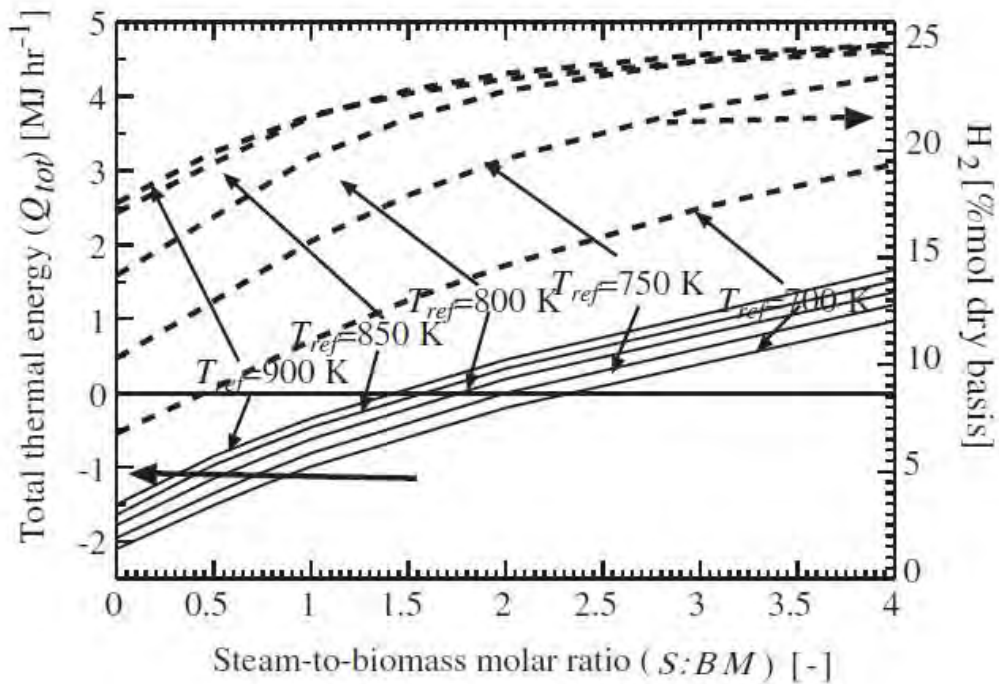
จากรูปที่ 3.2 เมื่อพิจารณาพลังงานที่เหลือเป็นหน่วยร้อยละ ของพลังงานที่ออกมาจากเตาแก๊สซิไฟเคชัน ทั้งหมดจะเห็นได้ว่ามีพลังงานที่เหลือ ลดลง อันเนื่องมาจากต้องใช้พลังงานในการรักษาอุณหภูมิที่สูงขึ้น และเกิดการแลกเปลี่ยนพลังงานมากขึ้นจึงทำให้พลังงานที่เหลือนั้นเมื่อเทียบกับทั้งหมดแล้วมีพลังงานที่ลดลง โดยพลังงานที่เหลือนั้นจะนำไปให้กับระบบผลิตไอน้ำ และระบบเปลี่ยนรูปน้ำมันดิน และเมื่อนำพลังงานความร้อนส่วนหนึ่งไปให้กับระบบผลิตไอน้ำ

การพิจารณาการเพิ่มสัดส่วนไอน้ำต่อชีวมวล (S:BM) ที่มีผลต่อสัดส่วนก๊าซผลิตภัณฑ์ และปริมาณน้ำมันดินที่เหลืออยู่ในก๊าซขาออก สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 3.3 โดยสัดส่วนของ S:BM ในการศึกษาอยู่ระหว่าง 0-4 ซึ่งจากการศึกษาทางอุณหพลศาสตร์พบว่าสามารถกำจัดตัวแทนน้ำมันดินได้โดยสมบูรณ์ และสามารถเพิ่มปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนได้มากกว่า ระบบที่ไม่มีหน่วยเปลี่ยนรูป ได้มากถึง 1.72 เท่า ที่สัดส่วน S:BM เท่ากับ 3.5 เนื่องจากการเพิ่มไอน้ำนอกจากจะสามารถเปลี่ยนรูปน้ำมันดิน แล้วยังสามารถเกิด ปฏิกิริยากับ CO เพื่อเพิ่มปริมาณ H₂ จากปฏิกิริยา WGSR



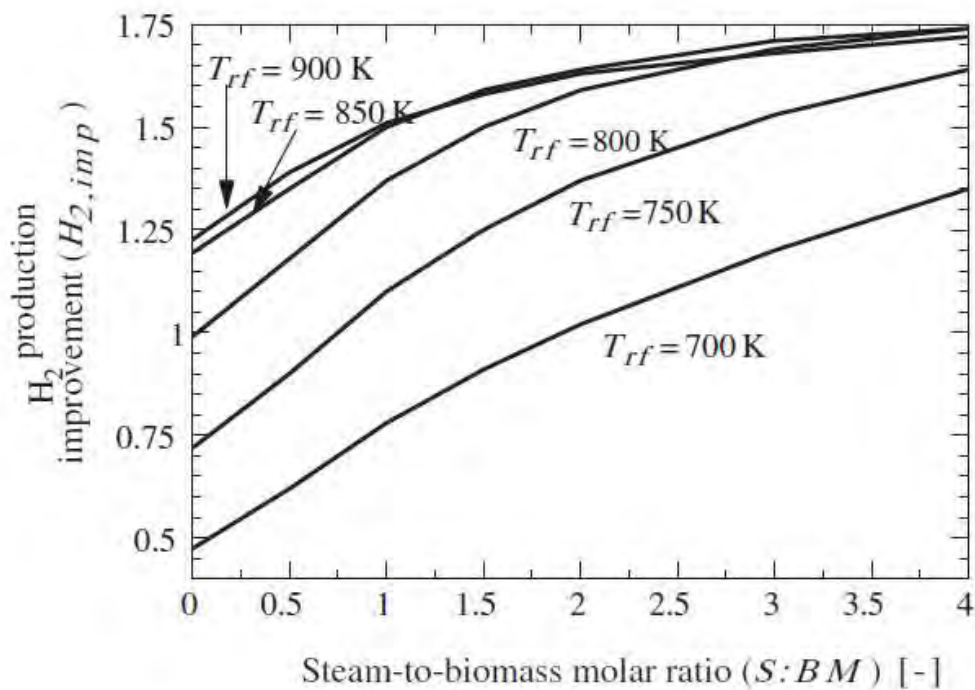
รูปที่ 3.3 ผลของสัดส่วนไอน้ำต่อชีวมวลต่อก๊าซผลิตภัณฑ์และน้ำมันดิน

และการพิจารณาผลของการเพิ่มไอน้ำต่อชีวมวล (Steam-to-biomass molar ratio: S:BM) กับพลังงานความร้อนของทั้งระบบ และ สัดส่วนของก๊าซไฮโดรเจนที่ได้ (%mol dry basis) ดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 ผลของสัดส่วนไอน้ำต่อชีวมวลต่อพลังงานของทั้งระบบและปริมาณ H₂ ที่ผลิตได้

จากรูปนี้เป็นการพิจารณาพลังงานความร้อนของระบบทั้งหมด ที่มีผลต่อการเพิ่มสัดส่วนไอน้ำต่อชีวมวล ซึ่งมีผลโดยตรงกับความร้อนที่ใช้ไปในการผลิตไอน้ำ และปริมาณความร้อนที่ต้องการของปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปน้ำมันดินที่เกิดขึ้นเพื่อดูความเหมาะสมต่อการเติมไอน้ำ เข้าไปในระบบ โดยพิจารณาสภาวะที่การดำเนินที่อุณหภูมิต่างๆ กัน ($T_{ref}=700-900$ K) โดยมีค่า S:BM ที่เหมาะในการดำเนินการได้โดยไม่ต้องอาศัยพลังงานภายนอก ($Q_{tot}<0$) คือ 2.28 2.05 1.82 1.58 และ 1.38 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาค่าการเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจน ($H_{2,imp}$) จากการเพิ่มของสัดส่วน S:BM ดังแสดงในรูปที่ 3.5 และค่าสูงสุดของการเพิ่มประสิทธิภาพ ได้เมื่อพิจารณาถึงระบบที่สามารถดำเนินการได้ด้วยตัวเอง โดยไม่ต้องการพลังงานความร้อนจากภายนอกแสดงในตารางที่ 3.2 เทียบกับระบบที่ไม่มีหน่วยเปลี่ยนรูปน้ำมันดิน ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.07 1.37 1.55 1.60 และ 1.57 เท่าของระบบที่ไม่มีหน่วยเปลี่ยนรูป



รูปที่ 3.5 ผลของสัดส่วนไอน้ำต่อชีวมวลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจน

ตารางที่ 3.2 ค่าสูงสุดของการเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ และ สัดส่วน S:BM

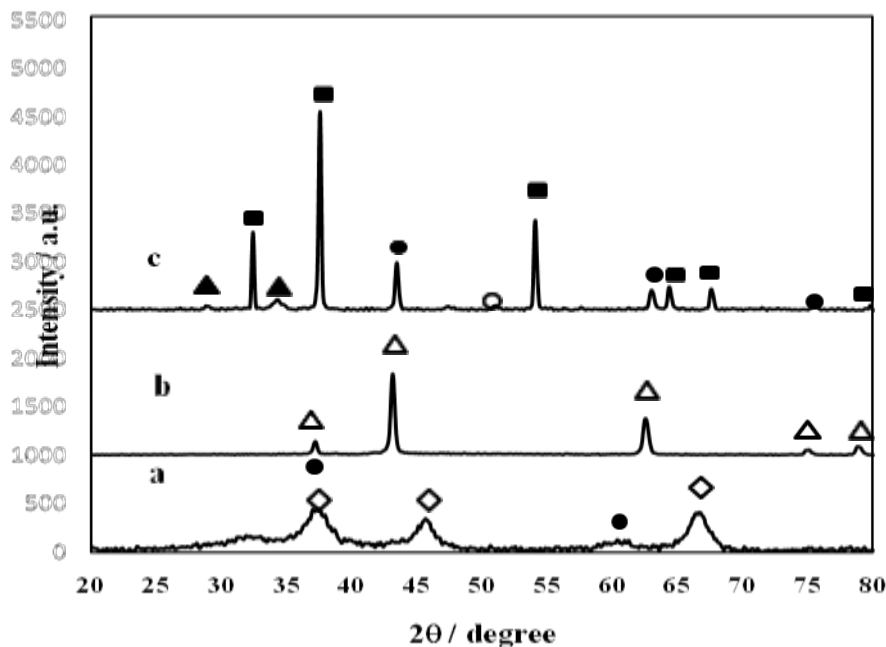
| T_{ref} (K) | S:BM | $H_{2,imp}$ |
|---------------|------|-------------|
| 700 | 2.28 | 1.07 |
| 750 | 2.05 | 1.37 |
| 800 | 1.82 | 1.55 |
| 850 | 1.58 | 1.60 |
| 900 | 1.38 | 1.57 |

3.2 การทดลองปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปน้ำมันดินด้วยไอน้ำบหตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

- ผลคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มต้น

- XRD

ลักษณะรูปแบบของ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา 15% Ni บนตัวรองรับ Al_2O_3 , MgO และ CaO ดังแสดงในรูปที่ 3.5



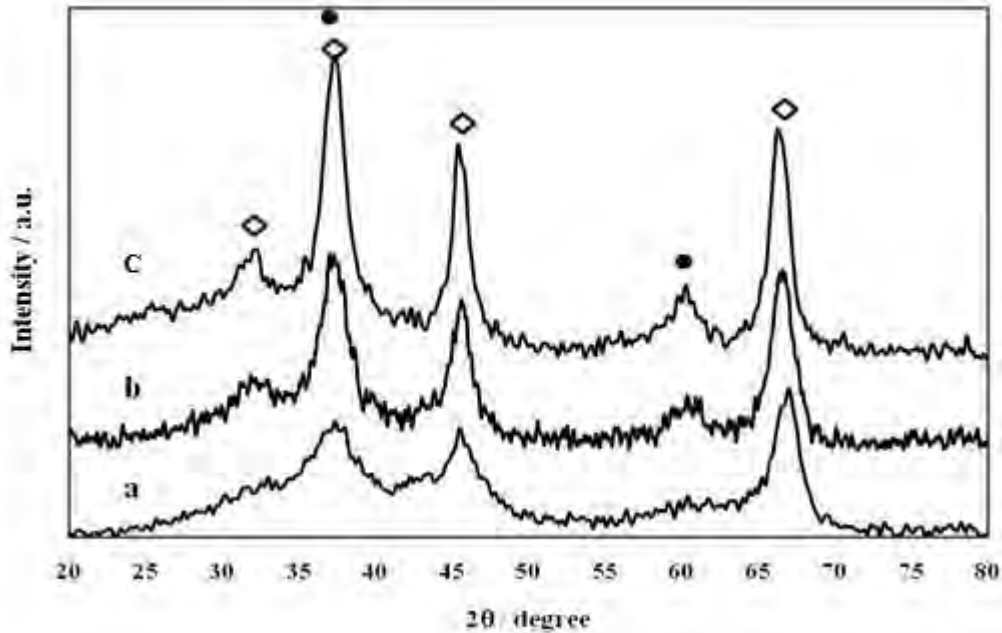
รูปที่ 3.5 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni บนตัวรองรับต่างๆ

(a) 15%Ni/ Al_2O_3 (b) 15%Ni/ MgO (c) 15%Ni/ CaO , (\diamond) Al_2O_3 ;

(\triangle) MgO ; (\blacksquare) CaO ; (\blacktriangle) CaCO_3 ; (\bullet) NiO ; (\circ) Ni

พีคของ NiO ปรากฏที่ 37.2 43.2 62.7 75.2 และ 79.4 ส่วนพีคของ Ni^0 ปรากฏที่ 44.2 51.7 และ 76.1 ซึ่งจากผลของรูปแบบ XRD จะเห็นได้ว่า สามารถพบพีคของ NiO และ Ni^0 ได้อย่างชัดเจนบน Al_2O_3

และ CaO มากกว่าบนตัวรองรับ MgO และรูปที่ 3.6 แสดงรูปแบบของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ ที่มี Ni โหลด 10 15 และ 20% จะเห็นได้ว่าเมื่อมี %Ni สูงขึ้นจะเห็นขนาดของพีคกว้างขึ้น



รูปที่ 3.6 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 10%Ni/Al₂O₃

(b) 15%Ni/Al₂O₃ (c) 20%Ni/Al₂O₃, (◇) Al₂O₃; (●) NiO

- BET

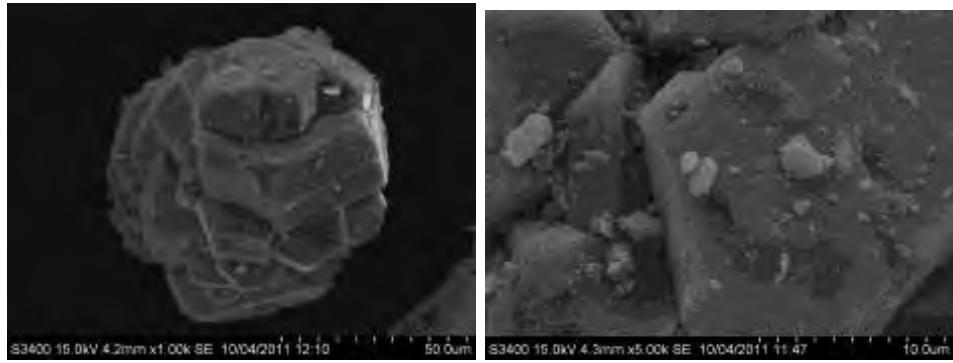
ผลของ BET ดังแสดงในตารางที่ 3.3 จากผลจะเห็นได้ว่าขนาดของ พื้นที่ผิว BET และขนาดรูพรุน เรียงจากมากไปน้อยได้ดังนี้ Al₂O₃ >> CaO > MgO และเมื่อเติม Ni 15% จะพบว่าขนาดพื้นที่ผิว BET และรูพรุน ของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดลดลง สาเหตุมาจากการที่ Ni ไปเกาะบนพื้นผิวและ ในรูพรุนของตัวรองรับ และยังเติม Ni เข้าไปมากก็จะทำให้พื้นที่ผิว BET และขนาดรูพรุน มีขนาดที่เล็กลงไปอีก ดังแสดงในตาราง

ตารางที่ 3.3 ขนาดพื้นที่ผิว BET และขนาดรูพรุน ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ

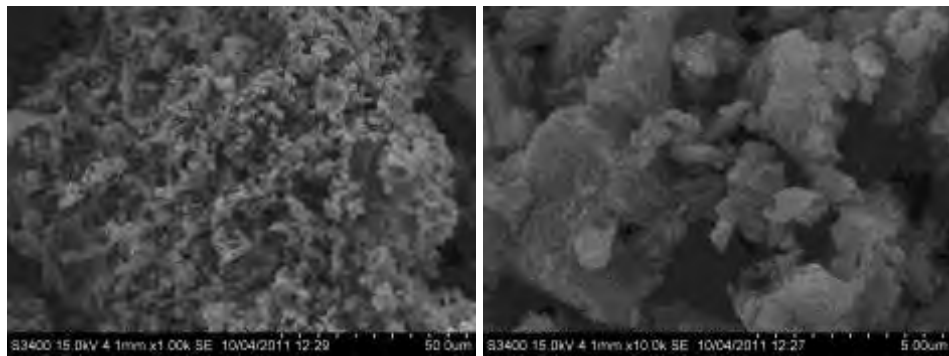
| Material | BET surface (m ² /g) | Pore volume (cm ³ /g) |
|---|---------------------------------|----------------------------------|
| CaO | 8.0 | 0.0235 |
| MgO | 2.3 | 0.0065 |
| Al ₂ O ₃ | 144.7 | 0.2202 |
| 15 %wt. Ni/Al ₂ O ₃ | 60.2 | 0.1694 |
| 15 %wt. Ni/CaO | 3.8 | 0.0173 |
| 15 %wt. Ni/MgO | 1.9 | 0.0035 |
| 10 %wt. Ni/Al ₂ O ₃ | 81.3 | 0.1898 |
| 15 %wt. Ni/Al ₂ O ₃ | 60.2 | 0.1694 |
| 20 %wt. Ni/Al ₂ O ₃ | 40.1 | 0.1324 |

- **SEM (Scanning Electron Microscopy)**

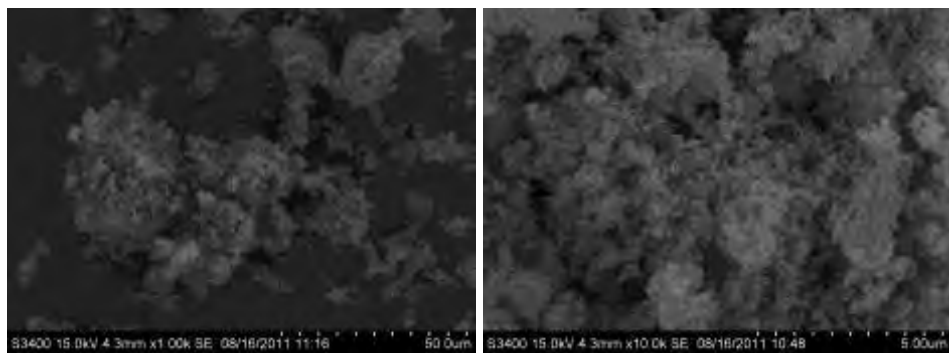
รูป SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni ที่มีตัวรองรับต่างกัน แสดงในรูปที่ 3.7 และ ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ ที่มีปริมาณ Ni แตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 3.8 จากรูปที่ 3.7 จะสามารถพิจารณาเห็นขนาดของอนุภาค Ni บนตัวรองรับต่างๆ กัน เมื่อพิจารณาลำดับการกระจายตัวพบว่า การกระจายตัวของ Ni บนตัวรองรับเป็นดังนี้ Al₂O₃ > CaO > MgO และเมื่อดูผลของปริมาณ Ni ที่มีผลต่อสภาพพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังรูปที่ 3.8 และเมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM/EDX ดังรูปที่ 3.9 พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ Ni เข้าไปบนตัวรองรับ Al₂O₃ การกระจายตัวของ Ni ยังแสดงให้เห็นได้อยู่ แม้จะเพิ่มไปจนถึง 20%



(a) 15%Ni/Al₂O₃

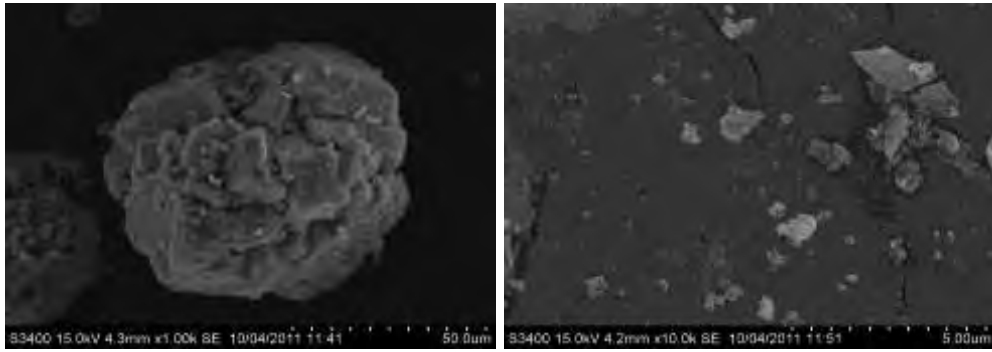


(b) 15%Ni/CaO

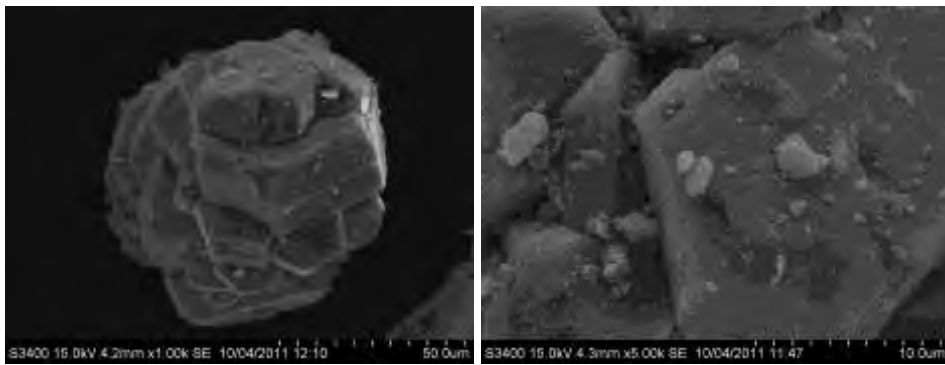


(c) 15%Ni/MgO

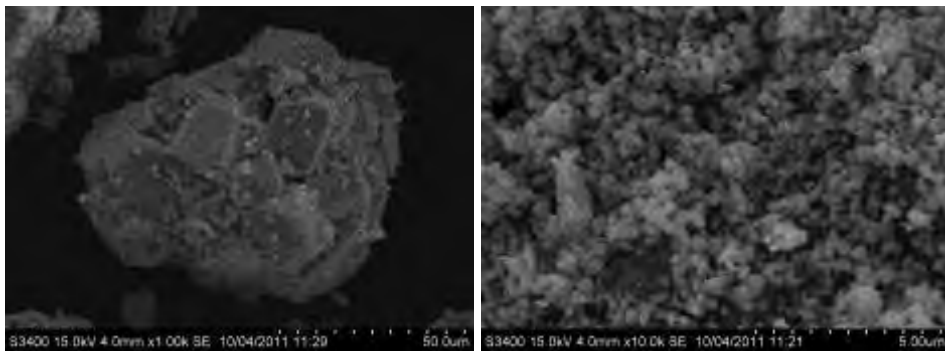
รูปที่ 3.7 รูป SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ (a) 15%Ni/Al₂O₃, (b) 15%Ni/CaO, (c) 15%Ni/MgO



(a) 10%Ni/Al₂O₃

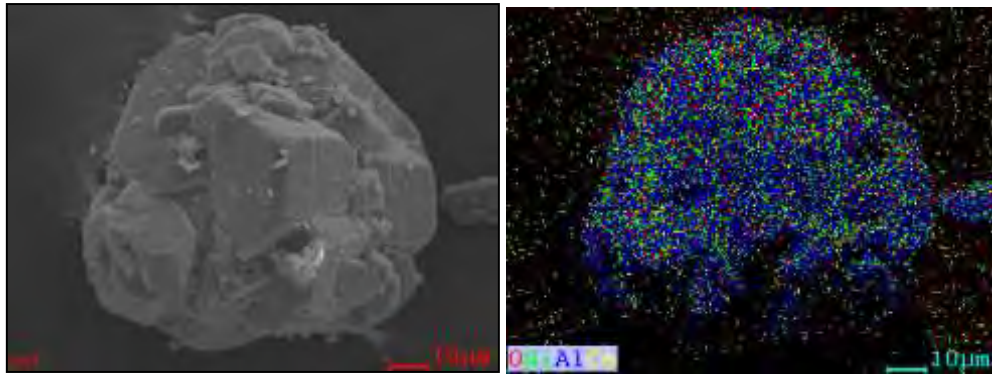


(b) 15%Ni/Al₂O₃

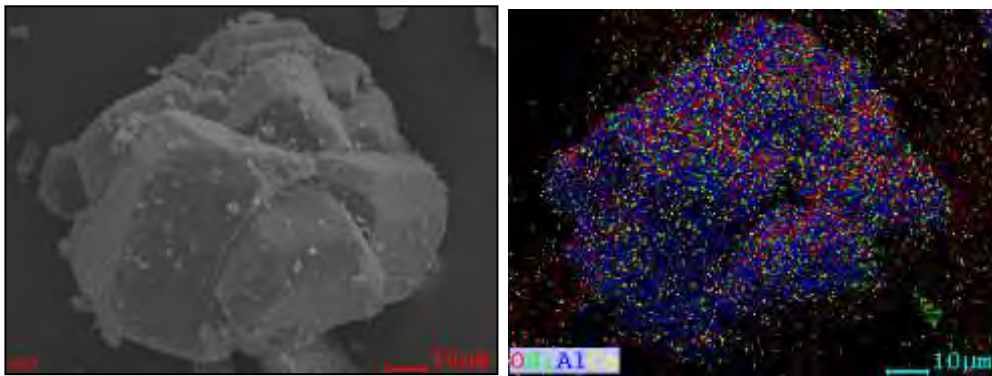


(c) 20%Ni/Al₂O₃

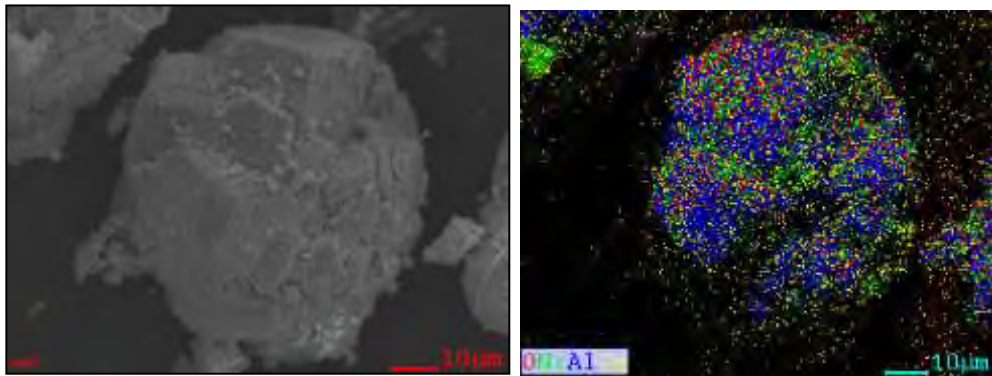
รูปที่ 3.8 รูป SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ (a) 10%Ni/Al₂O₃ ,(b) 15%Ni/Al₂O₃ ,(c) 20%Ni/Al₂O₃



(a) 10%Ni/Al₂O₃



(b) 15%Ni/Al₂O₃



(c) 20%Ni/Al₂O₃

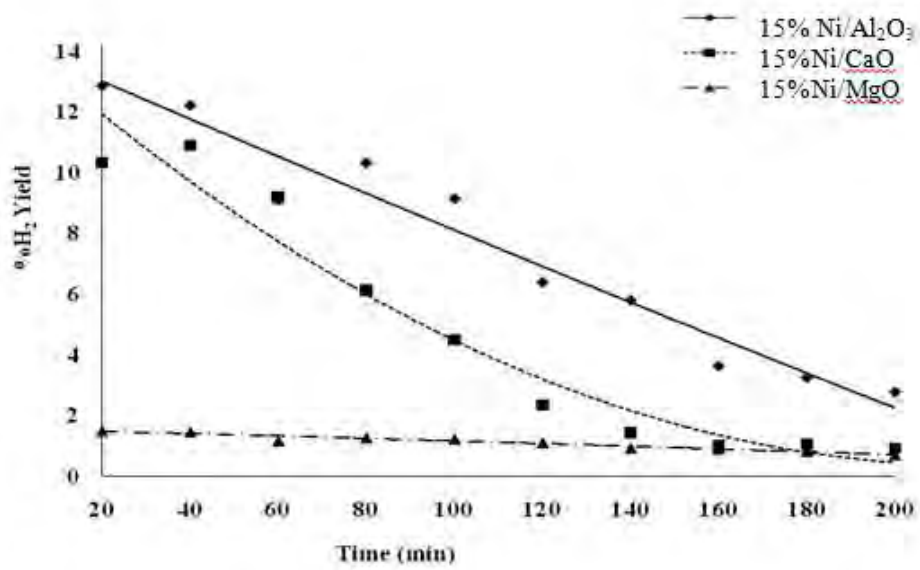
รูปที่ 3.9 รูป SEM/EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ (a) 10%Ni/Al₂O₃, (b) 15%Ni/Al₂O₃, (c) 20%Ni/Al₂O₃

- ผลการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปน้ำมันดิน

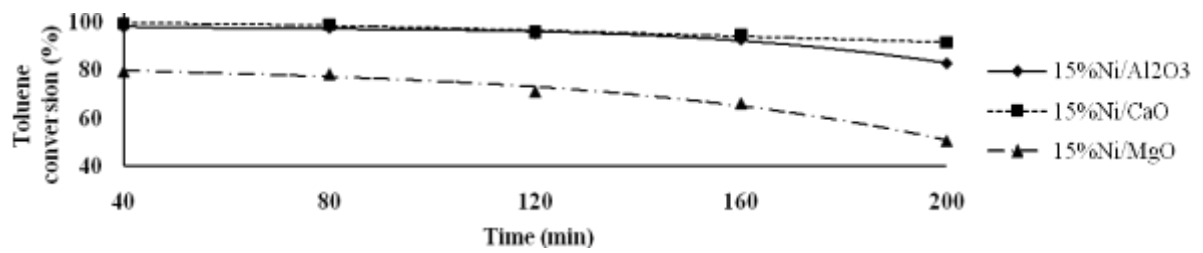
การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา ศึกษาใน fixed-bed quartz reactor (9 mm diameter และ 500 mm length) ในเตาไฟฟ้าควบคุมด้วย Temperature Controller โดยในทุกการทดลองจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากันคือที่ 0.3 g และผสม Silicon Carbide 1.0 g ซึ่งถูกประกอบด้วย Quartz Wool และ แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ตรวจสอบด้วยเครื่อง GC-8A (TCD) ส่วนตัวแทนน้ำมันดิน Toluene, Naphthalene, Phenol และ Pyrene ตรวจสอบด้วยเครื่อง GC-14B (FID) โดยศึกษา 1. ผลของตัวรองรับที่แตกต่างกัน 2. ผลของปริมาณ Ni 3. ผลของอุณหภูมิ และ 4. ผลของสัดส่วนการใส่ไอน้ำ S/C

ผลของตัวรองรับที่แตกต่างกัน

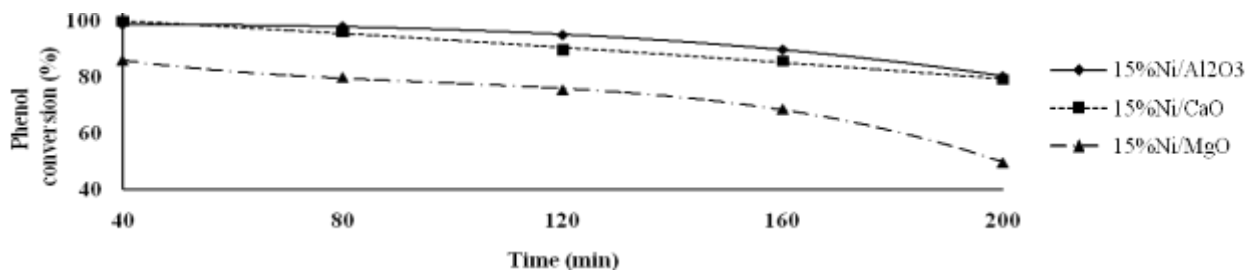
ผลของตัวรองรับต่อผลผลิต H_2 (% H_2 Yield) เมื่อเวลาดำเนินการ 200 นาที และป้อนตัวแทนน้ำมันดินจากแก๊สซิฟิเคชันที่ $700^\circ C$ โดยดำเนินการที่อุณหภูมิ $450^\circ C$ และ S/C 5 โดยใช้ปริมาณ Ni เท่ากันที่ 15% ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.10 และ ผลของการเปลี่ยนแปลงของตัวแทนน้ำมันดินดังแสดงในรูปที่ 3.11 ซึ่งจากรูปทั้งสอง แสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพของตัวรองรับ Al_2O_3 ในการเปลี่ยนรูปน้ำมันดินด้วยไอน้ำ ดีกว่า CaO และ MgO ซึ่งสอดคล้องกับผล BET ที่แสดงให้เห็นว่า Al_2O_3 มีพื้นที่ผิวมากกว่า CaO และ MgO มาก



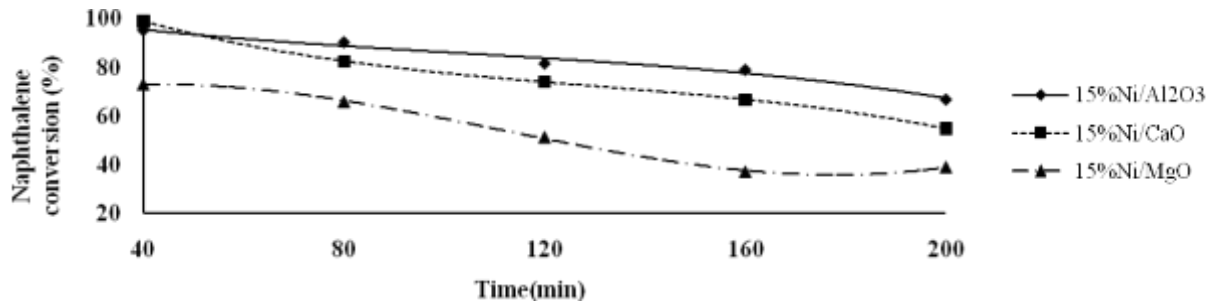
รูปที่ 3.10 ผลของตัวรองรับที่มีผลต่อ H₂ Yield (T=450^oC, S/C=5)



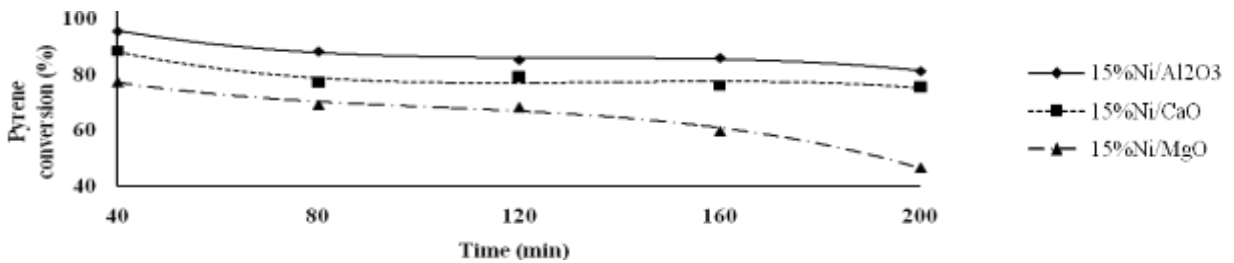
(a) Toluene



(b) Phenol



(c) Naphthalene



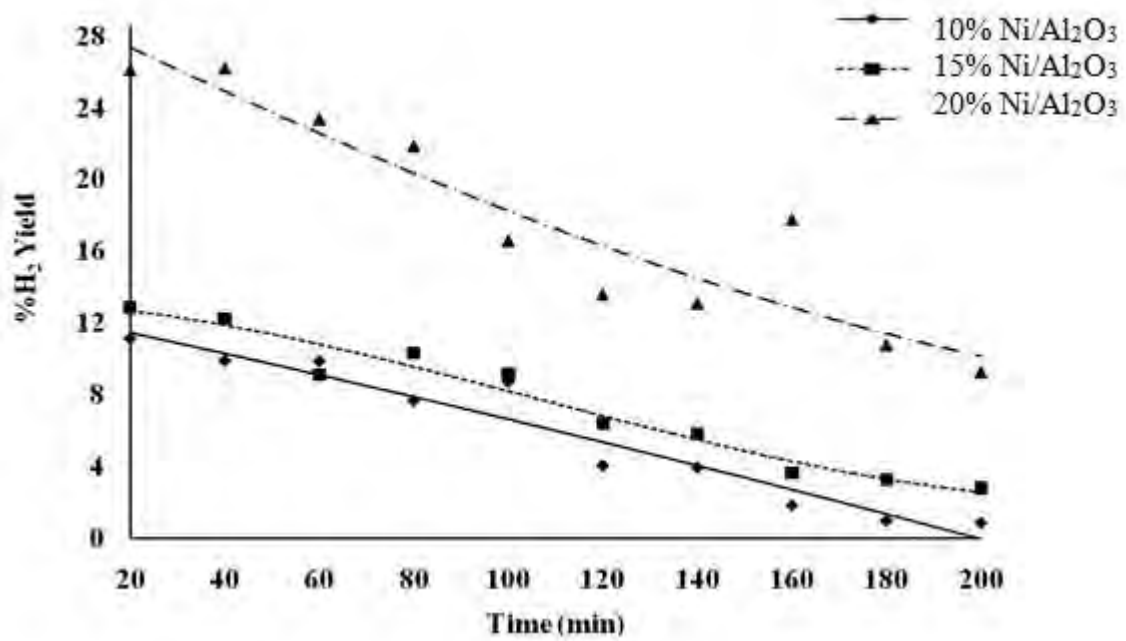
(d) Pyrene

รูปที่ 3.11 ผลของตัวรองรับที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของตัวแทนน้ำมันดิน (a) Toluene

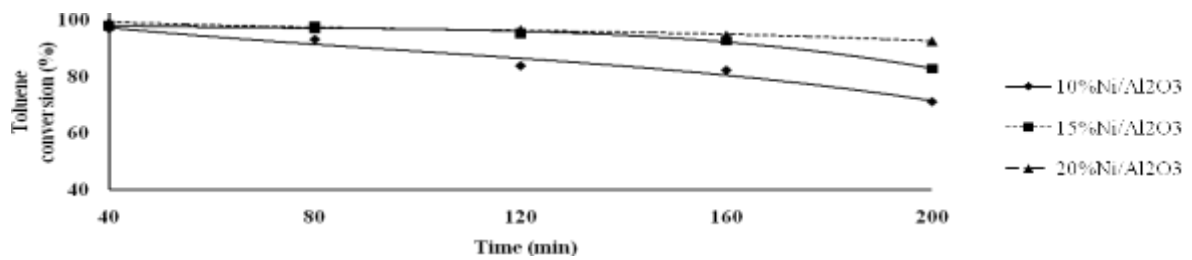
(b) Phenol, (c) Naphthalene (d) Pyrene (T=450^oC, S/C=5)

ผลของปริมาณ Ni ที่แตกต่างกัน

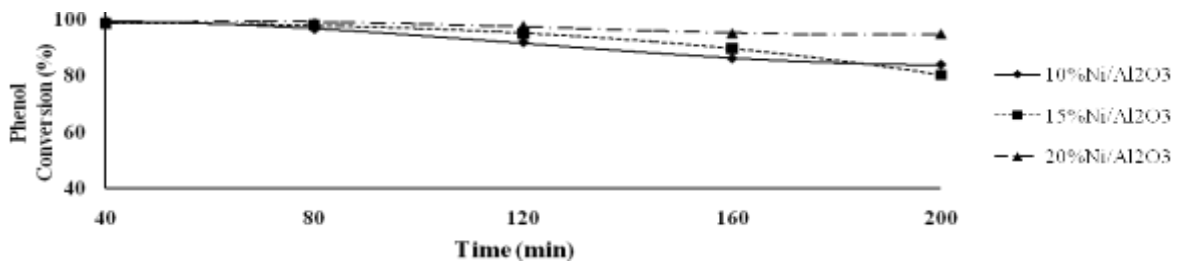
ผลของปริมาณ Ni ที่ส่งผลต่อ H₂ (%H₂ Yield) เมื่อเวลาดำเนินการ 200 นาที และป้อนตัวแทนน้ำมันดินจากแก๊สซิฟิเคชันที่ 700^oC โดยดำเนินการที่อุณหภูมิ 450^oC และ S/C 5 ใช้ตัวรองรับ Al₂O₃ โดยใช้ปริมาณ Ni ที่ 10 15 และ 20% ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.12 และ ผลของการเปลี่ยนแปลงของตัวแทนน้ำมันดินดังแสดงในรูปที่ 3.13 ซึ่งจากรูปทั้งสอง แสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพของตัวรองรับ 20%Ni ในการเปลี่ยนรูปน้ำมันดินด้วยไอน้ำ ดีกว่า 10% และ 15% ซึ่งสอดคล้องกับผล SEM/EDX ที่แสดงให้เห็นว่า 20%Ni มีการกระจายตัวของ Ni บนพื้นผิว และใน Pore ได้ดี



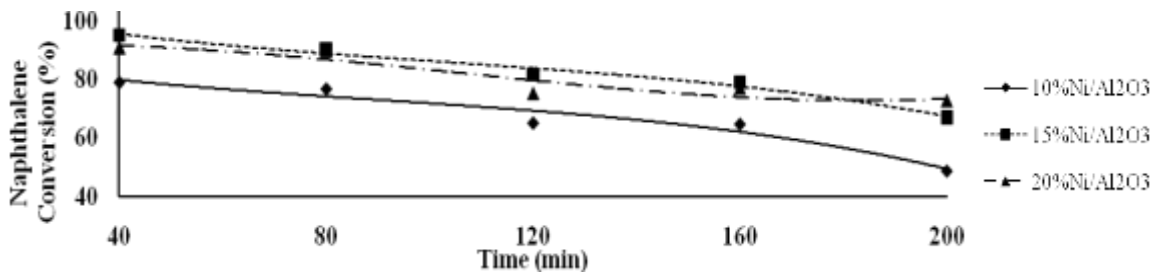
รูปที่ 3.12 ผลของปริมาณ Ni ที่มีผลต่อ H₂ Yield (T=450^oC, S/C=5)



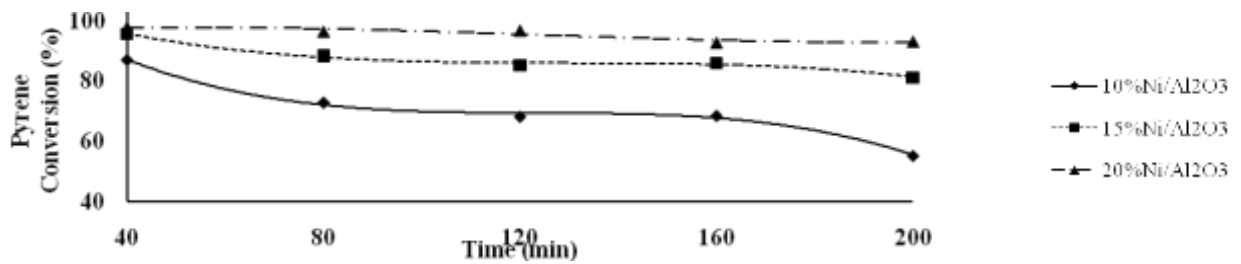
(a) Toluene



(b) Phenol



(c) Naphthalene



(d) Pyrene

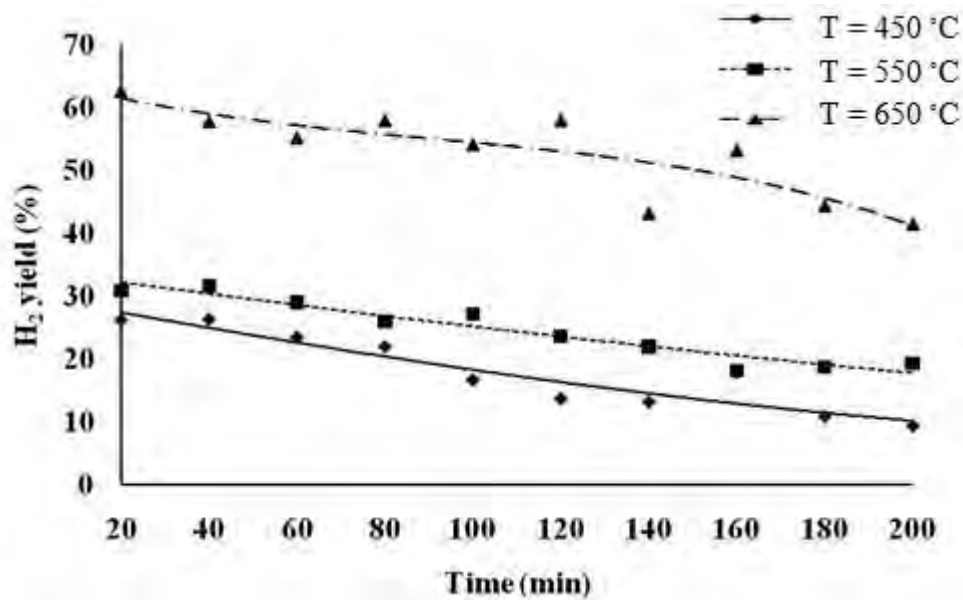
รูปที่ 3.13 ผลของปริมาณ Ni ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของตัวแทนน้ำมันดิน (a) Toluene

(b) Phenol, (c) Naphthalene (d) Pyrene (T=450°C, S/C=5)

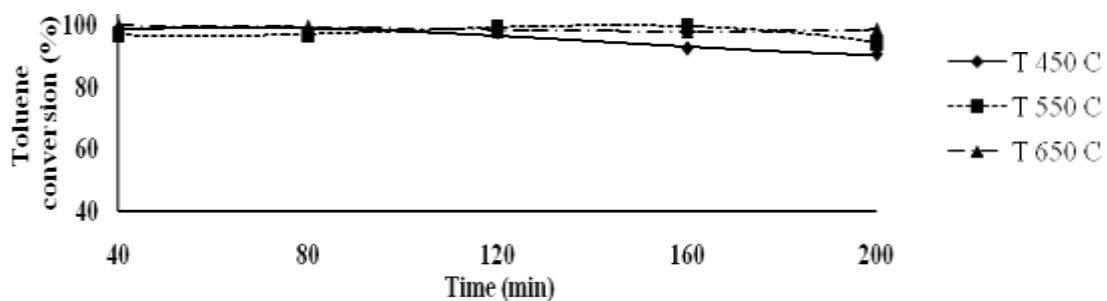
ผลของอุณหภูมิที่แตกต่างกัน

ผลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อ H₂ (%H₂ Yield) เมื่อเวลาดำเนินการ 200 นาที และป้อนตัวแทนน้ำมันดินจากแก๊สซิฟิเคชันที่ 700°C โดยดำเนินการที่ S/C 5 ใช้ตัวรองรับ Al₂O₃ โดยใช้ปริมาณ Ni เท่ากันที่ 20% โดยใช้อุณหภูมิ 450 550 และ 650°C และ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.14 และ ผลของการเปลี่ยนแปลงของตัวแทนน้ำมันดินดังแสดงในรูปที่ 3.15 ซึ่งจากรูปทั้งสอง แสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพของตัวรองรับ 20%Ni

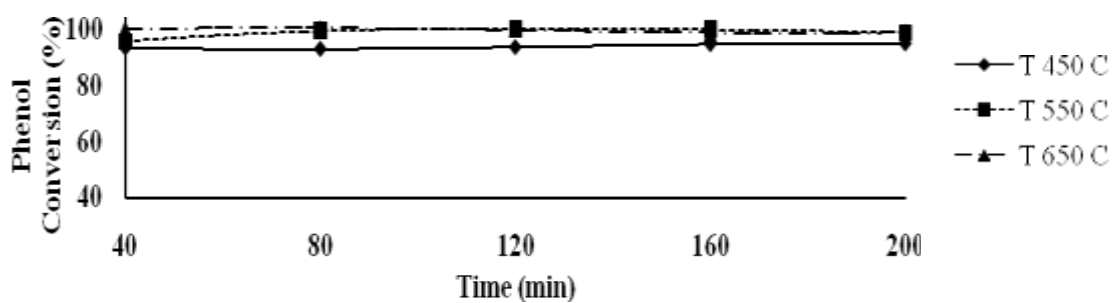
ที่อุณหภูมิสูงจะส่งผลให้ปฏิกิริยา ที่ส่วนใหญ่จะเป็นแบบดูดพลังงาน มีความสามารถในการเปลี่ยนรูปน้ำมันดินมากขึ้น จนทำให้สามารถได้ H₂ Yield ประมาณ 50-60% จากทฤษฎี



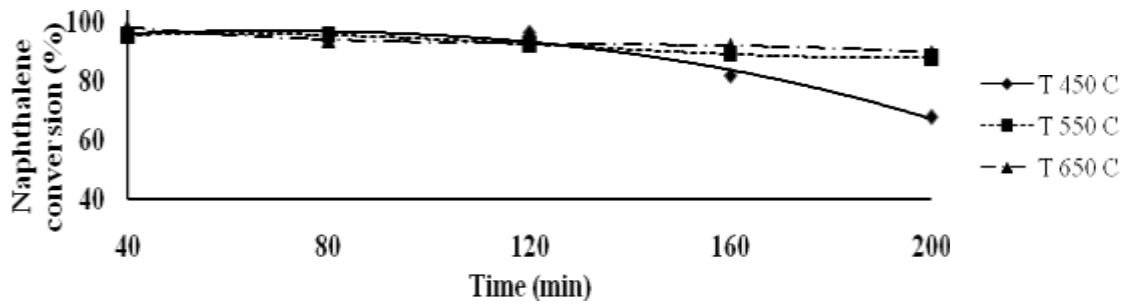
รูปที่ 3.14 ผลของอุณหภูมิต่อ H₂ Yield (20%Ni/Al₂O₃, S/C=5)



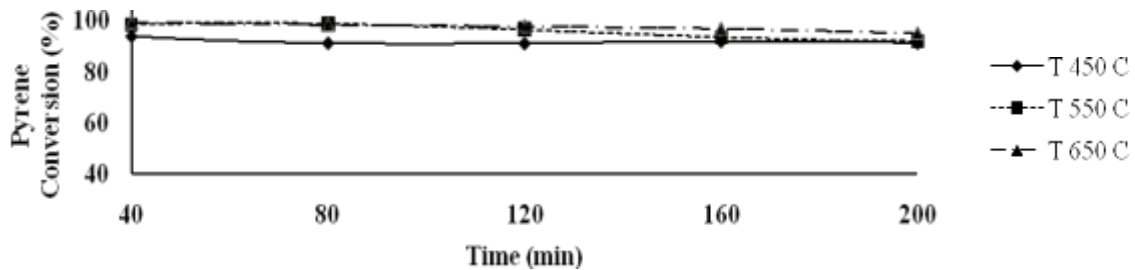
(a) Toluene



(b) Phenol



(c) Naphthalene



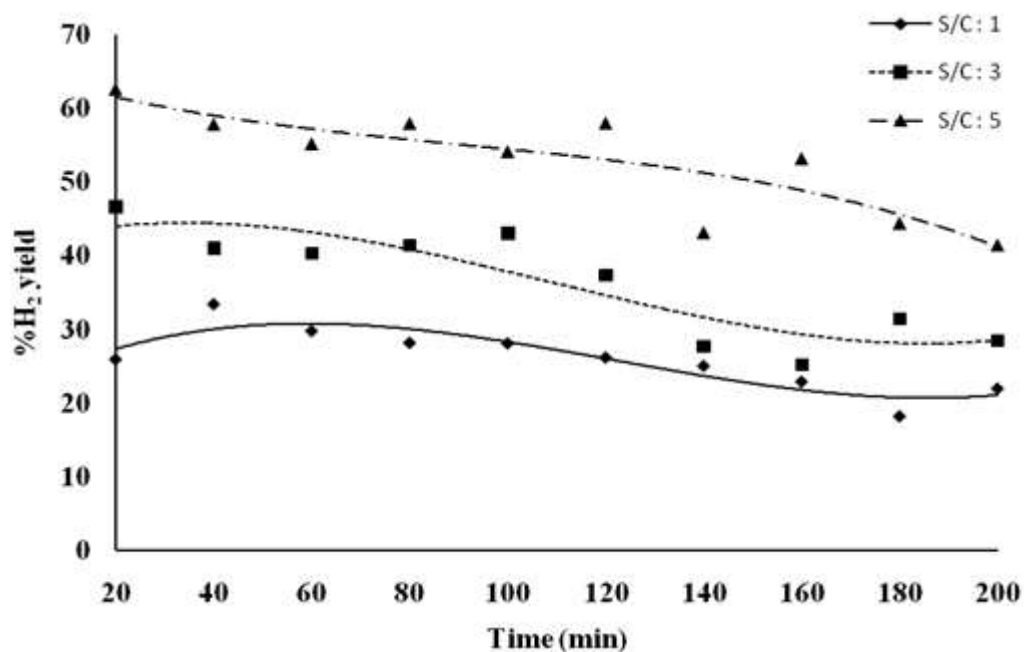
(d) Pyrene

รูปที่ 3.15 ผลของอุณหภูมิ ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของตัวแทนน้ำมันดิน (a) Toluene (b) Phenol, (c) Naphthalene (d) Pyrene (20%Ni/Al₂O₃, S/C=5)

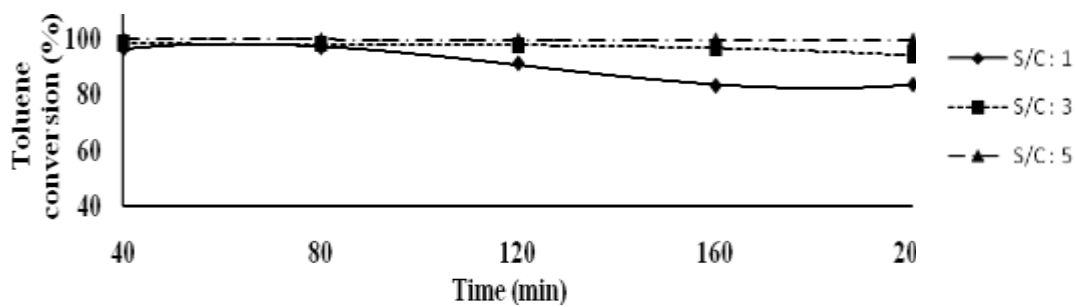
ผลของสัดส่วน S/C ที่แตกต่างกัน

ผลของสัดส่วน S/C ที่ส่งผลต่อ H₂ (%H₂ Yield) เมื่อเวลาดำเนินการ 200 นาที และป้อนตัวแทนน้ำมันดินจากแก๊สซิฟิเคชันที่ 700^oC โดยดำเนินการที่ใช้ตัวรองรับ Al₂O₃ โดยใช้ปริมาณ Ni เท่ากันที่ 20% โดยใช้อุณหภูมิ 650^oC และ S/C 1 3 และ 5 ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.16 และ ผลของการเปลี่ยนแปลงของตัวแทนน้ำมันดินดังแสดงในรูปที่ 3.17 ซึ่งจากรูปทั้งสอง แสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพของตัวรองรับ 20%Ni ที่สัดส่วน S/C จะส่งผลให้ปฏิกิริยา ที่ส่วนใหญ่ไปข้างหน้ามากขึ้น ทำให้มีความสามารถในการเปลี่ยนรูป

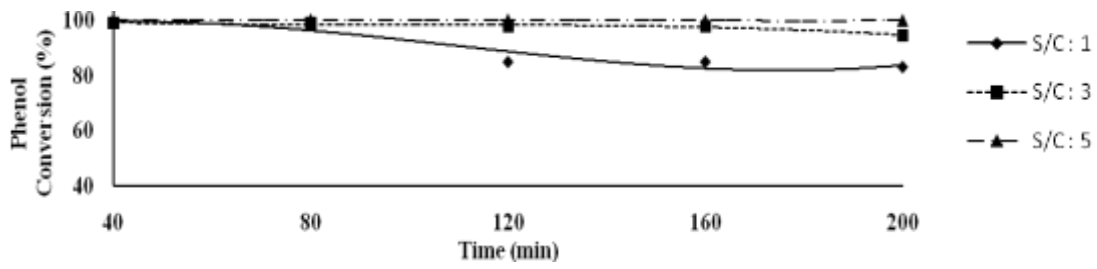
น้ำมันดินมากขึ้น จนทำให้สามารถได้ H₂ Yield ประมาณ 50-60% จากทฤษฎี และสามารถกำจัดตัวแทน
 น้ำมันดินได้ดีกว่า การใส่สัดส่วน S/C น้อย



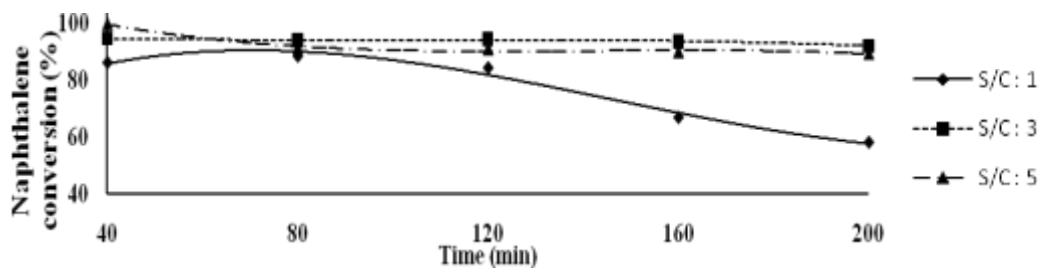
รูปที่ 3.16 ผลของสัดส่วน S/C ที่มีผลต่อ H₂ Yield (T=650⁰C, 20%Ni/Al₂O₃)



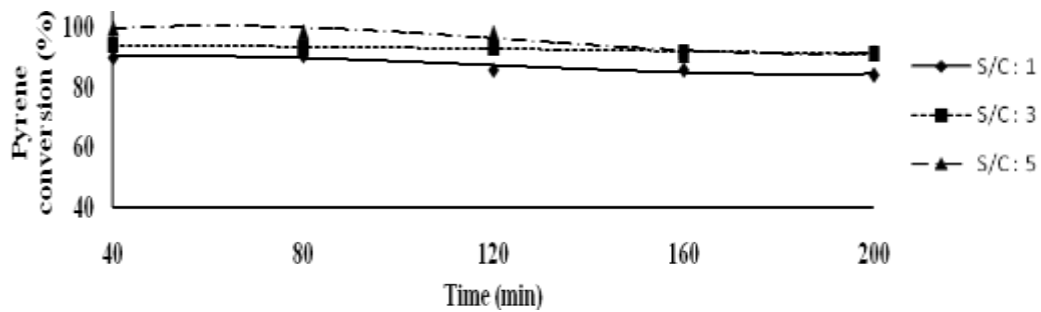
(a) Toluene



(b) Phenol



(c) Naphthalene



(d) Pyrene

รูปที่ 3.17 ผลของอุณหภูมิ ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของตัวแทนน้ำมันดิน (a) Toluene (b) Phenol, (c) Naphthalene (d) Pyrene (T=650⁰C, 20%Ni/Al₂O₃)

บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง

สรุปผลการทดลองสามารถแบ่งเป็น 2 ส่วนคือ

- ส่วนแรกเป็น การศึกษาทางทฤษฎีโดยใช้แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ของการรวมระบบเตาผลิตก๊าซจากชีวมวลกับหน่วยเปลี่ยนรูปน้ำมันดินด้วยไอน้ำ เพื่อพิจารณาการเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจน และกำจัดน้ำมันดิน โดยมีการปรับเปลี่ยนค่าตัวแปรต่างๆ เพื่อหาจุดที่สามารถเฉพาะพลังงานจากตัวระบบเอง โดยไม่ต้องการพลังงานความร้อนจากภายนอก จากการศึกษาวิจัยพบว่า นอกจากจะสามารถกำจัดน้ำมันดินได้ทั้งหมดแล้ว ยังสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจน ได้มากกว่าระบบ ที่ไม่มีการเปลี่ยนรูปน้ำมันดินถึง 1.6 เท่า
- ส่วนที่สอง การศึกษาการทดลองหาตัวเร่งปฏิกิริยาและสภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปน้ำมันดินด้วยไอน้ำ จากการทำการทดลองเพื่อศึกษาพบว่า ตัวรองรับที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปน้ำมันดินคือ Al_2O_3 และปริมาณ Ni ที่เหมาะสมคือ 20% อุณหภูมิที่เหมาะสมคือ $650^{\circ}C$ และสัดส่วน S/C คือ 5

บทที่ 5 เอกสารอ้างอิง

- Devi, L., Ptasiński, K.J., Janssen, F.J.J. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass Bioenergy* 24 (2003): 125-140.
- Felice LD, Courson C, Jand N, Galluccia K, Foscolo PU, Kiennemann A. Catalytic biomass gasification: simultaneous hydrocarbons steam reforming and CO₂ capture in a fluidised bed reactor. *Chemical Engineering Journal* 154 (2009): 375-383.
- Gil J, Corella J, Aznar MP, Caballero MA. Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: effect of the type of gasifying agent on the product distribution. *Biomass and Bioenergy* 17 (1999):389-403.
- Huang Y, Yin X, Wu C, Wang C, Xie J, Zhou Z, et al. Effects of metal catalysts on CO₂ gasification reactivity of biomass char. *Biotechnology Advances* 2009;27:568-572.
- Hurley S, Li H, Xu C. Effects of impregnated metal ions on air/CO₂-gasification of woody biomass. *Bioresource Technology* 2010;101:9301-9307.
- Koppatz S, Pfeifer C, Rauch R, Hofbauer H, Marquard-Moellenstedt T, Specht M. H₂ rich product gas by steam gasification of biomass with in situ CO₂ absorption in adual fluidized bed system of 8 MW fuel input. *Fuel Processing Technology* 90 (2009):914-921.
- Li C, Suzuki K. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification e an overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009):594-604.

- Mani T, Mahinpey N, Murugan P. Reaction kinetics and mass transfer studies of biomass char gasification with CO₂. *Chemical Engineering Science* 66 (2011):36-41.
- Milne, T.A., Evans, R.J., Abatzoglou, N. Biomass gasifier “tars”: their nature, formation, and conversion, November (1998), NREL/TP-570-25357.
- Mitsuoka K, Hayashi S, Amano H, Kayahara K, Sasaoaka E, Uddin MA. Gasification of woody biomass char with CO₂: the catalytic effects of K and Ca species on char gasification reactivity. *Fuel Processing Technology* 2011;92:26-31.
- Saxena, R.C., Seal, D., Kumar, S., Goyal, H.B. Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12 (2008): 1909–1927.
- Seo DK, Lee SK, Kang MW, Hwang J, Yu TU. Gasification reactivity of biomass chars with CO₂. *Biomass and Bioenergy* 34 (2010):1946-1953.
- Singh, D., Hern´andez-Pacheco, E., Huttonb, P. N., Patelb, N., Mann, M. Carbon deposition in an SOFC fueled by tar-laden biomass gas: a thermodynamic analysis. *Journal of Power Sources* 142 (2005): 194–199.
- Srinakruang, J., Sato, K., Vitidsant, T., and Fujimoto, K. A highly efficient catalyst for tar gasification with steam. *Catalysis Communications* 6 (2005): 437–440
- Stassen, H.E.M., Prins, W., Swaaij, W.P.M.. Thermal conversion of biomass into secondary products: the case of gasification and pyrolysis. In: Palz, W., Spitzer, J., Maniatis, K., Kwant, K., Helm, P., Grassi, A., editors. Twelfth European Biomass Conference, Amsterdam, Netherlands. (2002): 38-44.

- Wang, T., Chang, J., Cui, X., Zhang, Q. and Fu, Y. Reforming of raw fuel gas from biomass gasification to syngas over highly stable nickel–magnesium solid solution catalysts, *Fuel Processing Technology* 87 (2006), 421 – 428.
- Wang, T.J., Chang, J., Lv, P.M. Novel catalyst for cracking of biomass tar. *Energy Fuels* 19 (2005): 22–27.
- Wang, T.J., Chang, J., Wu, C.Z., Fu, Y., Chen, Y. The steam reforming of naphthalene over a nickel-dolomite cracking catalyst. *Biomass and Bioenergy* 28 (2005): 508–514.
- Xiaodong, Z. The mechanism of tar cracking by catalyst and the gasification of biomass. The dissertation of Zhejiang University (China) (2003).
- Xu D, Wang S, Hu X, Chen C, Zhang Q, Gong Y. Catalytic gasification of glycine and glycerol in supercritical water. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009):5357-5364.
- Yin, W., Tomoaki, N., Kunio, Y. Effects of the reforming reagents and fuel species on tar reforming reaction. *Bioresource Technology* 100 (2009): 6610–6614.
- Zhang, R., Brown, R. C., Suby, A., Cummer, K. Catalytic destruction of tar in biomass derived producer gas. *Energy Conversion and Management* 45 (2004): 995–1014.

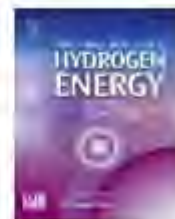
Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

- Supawat Vivanpatarakij , Suttichai Assabumrungrat. Thermodynamic analysis of combined unit of biomass gasifier and tar steam reformer for hydrogen production and tar removal. International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013):3930-3936.

ภาคผนวก

Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijhe

Short Communication

Thermodynamic analysis of combined unit of biomass gasifier and tar steam reformer for hydrogen production and tar removal

Supawat Vivanpatarakij^{a,*}, Suttichai Assabumrungrat^b^aEnergy Research Institute, Chulalongkorn University, Phayathai Road, Wang Mai, Phatumwan, Bangkok 10330, Thailand^bCenter of Excellence in Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Phayathai Road, Wang Mai, Phatumwan, Bangkok 10330, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 June 2012

Received in revised form

5 December 2012

Accepted 6 December 2012

Available online 18 February 2013

Keywords:

Biomass gasification

Tar reformer

H₂ production

ABSTRACT

A combined unit of biomass gasifier and tar steam reformer (CGR) was proposed in this study to achieve simultaneous tar removal and increased hydrogen production. Tar steam reforming calculations based on thermodynamic equilibrium were carried out by using Aspen Plus software. Thermodynamic analysis reveals that when selecting appropriate operating conditions, exothermic heat available from the gasifier could sufficiently supply to the heat-demanding units including feed preheaters, steam generator and reformer. The effects of gasification temperature (T_g), reforming temperature (T_r) and steam-to-biomass ratio (S/BM) on percentages of tar removal and improvement of H₂ production were investigated. It was reported that the CGR system can completely remove tar and increase H₂ production (1.6 times) under thermally self-sufficient condition. The increase of H₂ production is mainly via the water–gas shift reaction.

Copyright © 2012, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Hydrogen energy is considered to be the most attractive energy for the future due to its high energy content and zero greenhouse gas (GHG) emissions. The main technologies for hydrogen production are steam reforming of fossil fuels, and electrolysis and thermolysis of water. Other attractive sources of hydrogen production come from renewable sources, such as bioethanol, biodiesel, biogas and biomass. Although cost of hydrogen production from renewable sources is currently

higher than that from conventional fossil sources, the cost of technology is postulated to reduce in the near future [1,2]. Gasification technology has been applied to convert biomass into fuel gas, whose main components are methane, hydrogen and carbon monoxide. Fuel gas can be further used for production of thermal heat by direct combustion, electricity by power generator or fuel cells, and synthesis fuels by Fischer–Tropsch process (FT). Biomass gasification has been investigated in both experimental and mathematical modeling studies. A number of efforts have been devoted to improve

Abbreviations: CGR, combined unit of biomass gasification and tar reformer; conv, conventional system; MSR, methane steam reforming; TSR, tar steam reforming; WGSR, water–gas shift reaction.

* Corresponding author.

E-mail address: supawat.v@chula.ac.th (S. Vivanpatarakij).

0360-3199/\$ – see front matter Copyright © 2012, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.039>

technologies of biomass gasification, for examples, by adding steam [3,4] or CO₂ [5–9] with air in feed, by integration with CO₂ capture [3,4,10,11] and by using different catalysts [5–9,12].

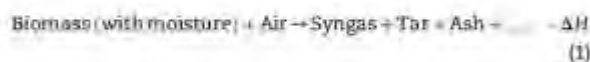
The major problem of biomass gasification is tar (high molecular weight hydrocarbon compounds) [12–18]. Tar in fuel gas from gasification can condense at low temperature, leading to clogging and/or blocking of pipe lines, valves, filters, engines and fuel cell stacks. Tar can be removed by a physical process (e.g. liquid scrubber, carbon adsorption and electrostatic precipitator) [13,14]. Increasing gasification temperature is another promising approach to reduce tar formation [15–18]. It is also possible to install a catalytic tar reformer for tar removal. There are a number of researches focusing on development of suitable catalysts and determination of appropriate operating condition for tar reforming [12,19–29]. Fuel gas compositions from gasification of Indian biomass were determined based on four atomic balances (C, H, O and N) and equilibrium reactions. The gross calorific value (GCV) was used as the main criteria for engine application. GCV was found to increase with increasing temperature. Gordillo and Annamalai [12] studied dairy biomass gasification with air and steam. The results showed that CH₄ and H₂ increase with increasing steam to fuel ratio (*S/F*). Thermodynamic performance of gasification of oil palm shell was investigated by methane steam reforming and water–gas shift reaction for producing hydrogen [30]. Thermodynamic parameters are determined for design, optimization and modification of hydrogen production from biomass. Biomass gasification was studied under supercritical water condition by using solar energy as an energy source [31].

This work was aimed at determining the efficiency of the proposed combined unit of biomass gasifier and tar steam reformer (CGR) for simultaneous tar removal and improved hydrogen production by using thermodynamic analysis. The effects of various operating parameters such as temperature and steam:biomass ratio on the tar removal, product gas composition and thermal energy are investigated. Particular focus is on the conditions which do not demand additional energy from external sources.

2. Theory

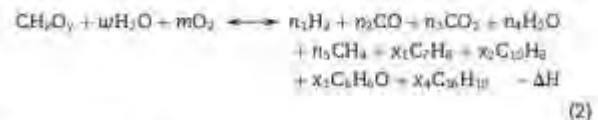
2.1. Biomass gasification

Gasification is a process to convert carbonaceous materials such as coal, petroleum, biofuel, or biomass into carbon monoxide and hydrogen. Carbonaceous materials react with controlled amount of oxygen and/or steam (Eq. (1)) at high temperatures, resulting in a gas mixture called synthesis gas or syngas.



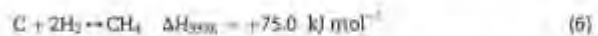
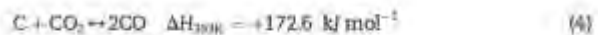
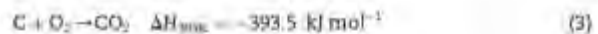
The tar compositions were investigated and reported by Brage et al. [32] for wood gasification at various operating temperatures (973–1173 K). Singh et al. [15] used toluene (C₇H₈) to represent all the one-ring compounds, naphthalene (C₁₀H₈) to represent two-ring compounds, phenol (C₆H₆O) to

represent phenolic and other heterocyclic compounds and pyrene (C₁₆H₁₀) to represent three-rings and higher compounds. Tar components used for calculations in this study were based on the representative tar components from biomass gasification whose compositions varied with gasification temperature. Table 1 summarizes the properties of wood chip (East-India walnut), which is represented by CH_{1.79}O_{0.483} (neglecting small extent of N of about 1.3 × 10^{−3}). An overall reaction of biomass gasification is shown in Eq. (2).



where *w* = stoichiometric of biomass moisture, *m* = stoichiometric of oxygen, *n_i* = stoichiometric of reaction, *x_i* = mole of representative of tar.

The reactions involved in gasification (Eqs. (3)–(8)) were reported by Wang and Kinoshita [31].



In this study, the reactions in the gasifier were assumed at their thermodynamic equilibrium. The calculations were based on Gibbs Free energy minimization and atomic balances. The equations were solved using Newton–Raphson method in MATLAB program. The model results from this study were validated with those from experimental results [33] and mathematical models [34,35] of downdraft biomass gasification (Table 2). These results may not be exactly at the same conditions (biomass types, humidity and oxygen-to-biomass ratio). The results show that CO and CO₂ are close to the experimental data [33] and the model data [34,35]. On the other hand, lower contents of H₂ and CH₄ are obtained probably because the model in this study was calculated

Table 1 – Summary of wood properties.

| | |
|---------------------------|-------------|
| <i>Proximate analysis</i> | |
| Volatile matter | 74.76 wt% |
| Fixed carbon | 13.66 wt% |
| Ash | 4.38 wt% |
| Moisture content | 5.41 wt% |
| High heating value | 18.87 MJ/kg |
| <i>Ultimate analysis</i> | |
| Carbon, C | 44.24 wt% |
| Hydrogen, H | 6.548 wt% |
| Nitrogen, N | 0.071 wt% |
| Oxygen, O | 49.141 wt% |

Table 2 – Comparison of results with literatures [mol% (dry basis)].

| | CO ₂ | CO | H ₂ | CH ₄ |
|--|-----------------|-------|----------------|-----------------|
| Experiment [33] | 12.17 | 18.24 | 27.65 | 2.06 |
| Model [34] | 12.85 | 22.72 | 27.91 | 1.58 |
| Model [35] | 18.72 | 10.46 | 30.90 | 5.93 |
| This study (at $T_{op} = 873$ K, moisture content = 5% and $O_2/BM = 0.5$) $CH_{4,air}/Q_{air}$ | 12.31 | 16.52 | 13.31 | 0.02 |

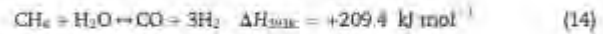
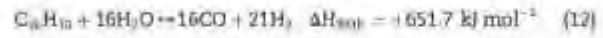
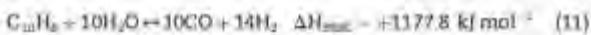
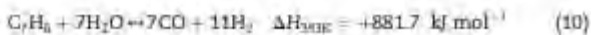
based on compositions of representative tar and the operating condition was not the same.

2.2. Tar removal

Tar removal is mostly carried out by cooling down the fuel gas to a temperature lower than its tar dew point temperature (usually greater than 573 K). Water is used to cool down the fuel gas temperature and to separate tar from gas phase into liquid phase (Fig. 1). In this study, the tar removal system was a tar steam reformer whose products were calculated using Aspen Plus Program with RGibb module (all possible reaction products were specified). Thermodynamic properties were calculated by using PENG-ROB thermodynamic property estimation method. The operation was assumed to take place under adiabatic condition. The results of product gas temperature and tar composition were reported.

2.3. Tar steam reforming

Representative tars composed of toluene, naphthalene, phenol and pyrene. The reactions involved are tar steam reforming (TSR), methane steam reforming (MSR) and water-gas shift reaction (WGSR) as shown in Eqs. (9)–(15).



The proposed combined unit of biomass gasifier and tar steam reformer (CGR) is shown in Fig. 2. The overall gasification reactions are exothermic while the steam reforming reactions are endothermic. Heat energy is also needed at a steam generator and heating units. From Fig. 2, exothermic energy from the gasification section could supply to the heat-demanding units including feed preheaters, steam generator and the reformer at various operating temperature. The thermal energy involved at different units of CGR can be determined by using conventional energy balances. Eq. (16) is the overall thermal energy (Q_{tot}) of the proposed system. Q_{gas} represents heat energy of gasification (Eq. (17)) including heat energy involved in gasification and in preheating of biomass (Eq. (19)) and air (Eq. (20)). Q_{st} represents heat energy for the steam generator (Eq. (21)) while Q_{ref} represents heat energy of the tar reformer (Eq. (22)). Generally, the energy from gasification is highly exothermic; therefore, it is possible to supply to other heat-demanding units in the CGR system. When operating conditions of the system (e.g. operating temperatures and steam-to-biomass molar ratio) are carefully selected, the value of Q_{tot} becomes less than zero, indicating that the system can be operated without demanding additional energy for external source.

$$Q_{\text{tot}} = \sum Q = Q_{\text{gas}} + Q_{\text{st}} + Q_{\text{ref}} \quad (16)$$

where

$$Q_{\text{gas}} = Q_{\text{reac,gs}} + Q_{\text{in,gs}} + Q_{\text{out,gs}} \quad (17)$$

$$Q_{\text{reac,gs}} = \left(\sum_i \Delta H_{\text{reac},i} \right) \quad (18)$$

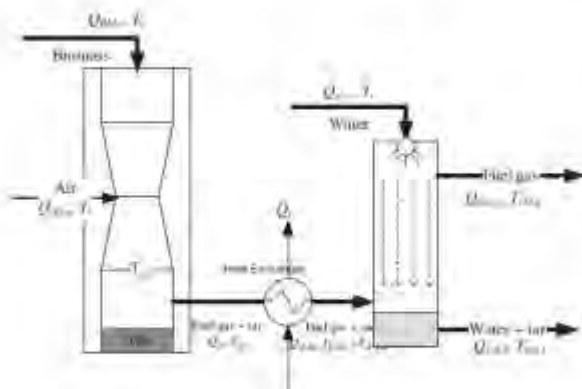


Fig. 1 – Conventional biomass gasification with tar removal unit.

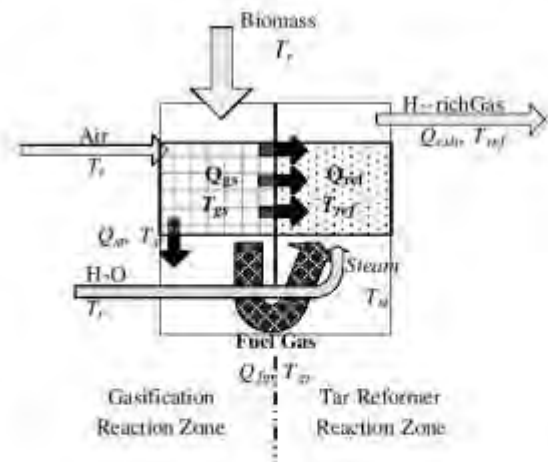


Fig. 2 – Scheme of combined unit of biomass gasification and tar steam reformer (CGR).

$$Q_{\text{biom}} = (m \cdot c_p \cdot \Delta T)_{\text{biom}} \quad (19)$$

$$Q_{\text{air,pre}} = (m \cdot c_p \cdot \Delta T)_{\text{air}} \quad (20)$$

$$Q_{\text{in}} = \left(m \cdot \left((c_p \cdot \Delta T)_{\text{Eq}} + L + (c_p \cdot \Delta T)_{\text{pre}} \right) \right)_{\text{H}_2\text{O}} \quad (21)$$

$$Q_{\text{in}} = \left(\sum_i^n H_{\text{FSD},i} \right) + H_{\text{MS}} = H_{\text{VMS}} \quad (22)$$

In this study, H_2 production improvement (Eq. (23)) is the key performance indicator used for comparison between the proposed CGR and the conventional gasification process.

$$H_{2,\text{imp}} = H_{2,\text{CGR}} / H_{2,\text{con}} \quad (23)$$

3. Results and discussion

Standard operating condition of biomass gasification for this study is shown in Table 3. Gasification reaction products of biomass [24] were calculated at different temperatures (973–1173 K). The results of fuel gas compositions (solid line) and thermal energy (dash line) are shown in Fig. 3. When increasing gasification temperature from 973 to 1173 K, hydrogen slightly drops from 14.37 to 13.60 mol% (dry basis), carbon dioxide decreases from 16.32 to 13.55 mol% (dry basis), carbon monoxide rises from 10.52 to 15.07 mol% (dry basis) and methane decreases from 0.02 to 0.0001 mol% (dry basis). In addition, the total thermal energy of gasification (Q_{gas}), calculated by summation of biomass gasification reaction ($Q_{\text{react, gas}}$), air heating ($Q_{\text{air, pre}}$), and biomass heating ($Q_{\text{biom, pre}}$), changes from -0.99 to -0.45 MJ h^{-1} , $Q_{\text{react, gas}}$ is relatively constant (-2.98 to -3.05 MJ h^{-1}), $Q_{\text{air, pre}}$ increases from 1.62 to 2.14 MJ h^{-1} and $Q_{\text{biom, pre}}$ increases from 0.36 to 0.47 MJ h^{-1} . In summary, the increasing gasification temperature (T_{gas}) results in increasing CO, but decreasing H_2 and Q_{gas} . Fig. 4, shows the fraction of tar compositions at different operating conditions, consisting of $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$, C_7H_8 , C_{10}H_8 and $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ which are used in this study [21]. The tar composition is reduced from about 0.42 to 0.17 mol% (dry basis) when increasing operating temperature from 973 to 1173 K. At lower operating temperature (973 K), phenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$) is the major tar component (about 0.25 mol% (dry basis)). At higher operating temperature (1173 K), $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ is reduced to 0.056 mol% (dry basis), C_7H_8 is decreased from 0.085 to 0.028 mol% (dry basis) and C_{10}H_8 slightly rises from 0.061 to 0.079 mol% (dry basis), when increasing operating temperature for 973 to 1173 K. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ is close to zero (about $10^{-3} \text{ mol h}^{-1}$). From Fig. 4, it is clear that tar can be reduced by increasing gasification temperature.

Table 3 – Standard operating condition of biomass gasification.

| Parameter | Value |
|---|-------------------------|
| Biomass | 1 [kg h ⁻¹] |
| Gasification temperature (T_{gas}) | 973–1173 [K] |
| Oxygen-to-biomass mole ratio ($\text{O}_2:\text{BM}$) | 1:2 [-] |
| Steam temperature (T_{s}) | 673–973 [K] |

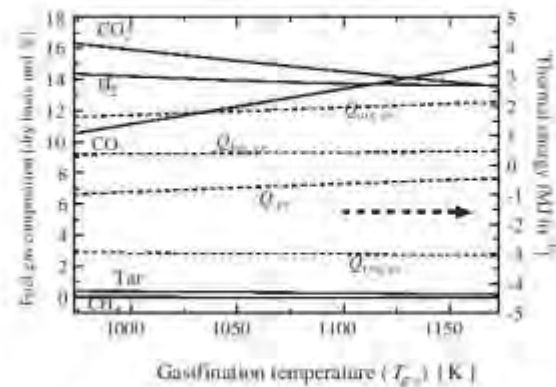


Fig. 3 – Fuel gas compositions (dry basis) and thermal energy at various gasification temperatures ($\text{O}_2:\text{BM} = 1:2$ and moisture content = 5.41%).

Considering the conventional tar removal unit carried out by water spraying to cool down the gas temperature to a value lower than its tar dew point temperature Fig. 5 shows the effects of water-to-biomass molar ratio (W:BM) and gasification temperature (T_{gas}) on fuel gas temperature ($T_{\text{out,fg}}$) and tar removal [%]. The calculations assumed that the tar removal unit was operated under adiabatic condition and phase equilibrium; therefore, the fuel gas temperature ($T_{\text{out,fg}}$) as well as the product gas composition could be determined. It was found that the fuel gas temperature ($T_{\text{out,fg}}$) decreases with increasing water-to-biomass ratio (W:BM) and decreasing gasification temperature (T_{gas}). Tar removal significantly increases when increasing water at low range of W:BM ratio and levels off at higher values. However, there is no monotonic relationship between tar removal and gasification temperature (T_{gas}). Maximum tar removal appears at T_{gas} of 1073 K. This is due to the differences in tar compositions at different gasification temperature (T_{gas}) (as shown in Fig. 4) which also have different solubility in water. It is noted that W:BM ratio as high as 15–24 is required to remove 99% of tar from the gasification products. The resulting fuel gas temperatures ($T_{\text{out,fg}}$) are lower than 350 K ($T_{\text{out,fg}} = 340.9, 342.5, 344.5, 345.9$ and 347.5 K for $T_{\text{gas}} = 973, 1023, 1073, 1123$ and 1173 K ,

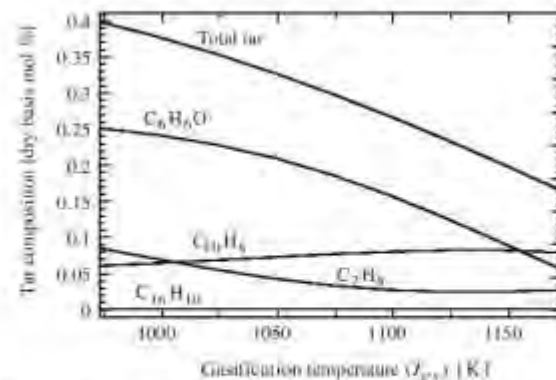


Fig. 4 – Tar compositions from gasification at different temperatures ($\text{O}_2:\text{BM} = 1:2$ and moisture content = 5.41%).

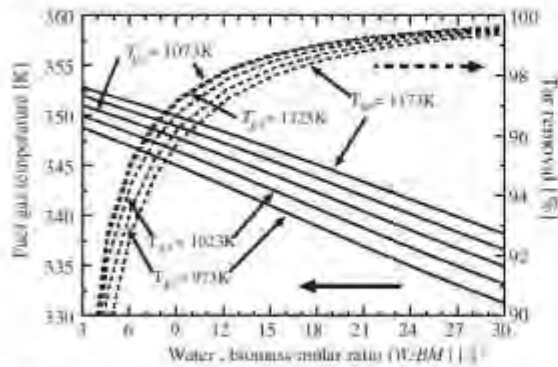


Fig. 5 – Effect of water-to-biomass molar ratio on tar removal (%) and output fuel gas temperature ($T_{out,fg}$).

respectively). From these results, it is clear that the conventional tar removal is an inefficient system in terms of high environmental impact (consuming high water resources) and poor thermal efficiency (temperature out ~ 350 K). Consequently, this study proposed the system which offers reduced environmental impact and improved thermal efficiency of the biomass gasification system. The calculation results of the combined unit of biomass gasification and tar steam reformer (CGR) are shown in Fig. 6. Fuel gas from the gasification zone reacts with steam from the steam generator (supplied heat energy from fuel gas) in the tar steam reformer zone. The values of the steam:biomass molar ratio (S:BM) were varied between 0–4 [–]. Fig. 6 shows gas compositions from the tar steam reformer from the case with a gasification temperature (T_{gr}) of 973 K. The gas compositions between fuel gas input (from Fig. 3) and fuel gas output (solid line) were compared. The maximum H_2 of 24.7 mol% (dry basis) appears at the S:BM ratio of 3.5. At this condition, the H_2 production improvement, as high as 1.72 times of the value from the case of single gasification, was achieved, because additional H_2 was generated from the reactions of steam with both representative tar and CO (WGSR). It is found that the representative tars were completely converted to syngas (H_2 and CO_2). These

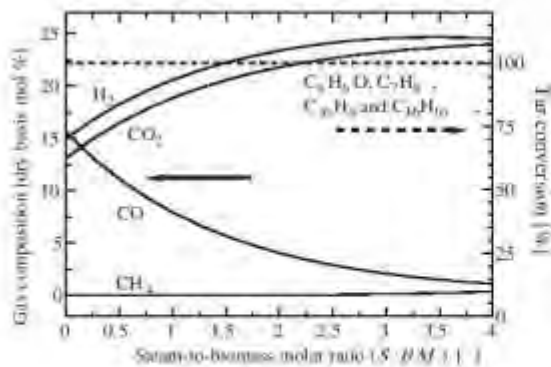


Fig. 6 – Effect of steam-to-biomass molar ratio (S:BM) on product gas compositions from tar reformer (solid line) and tar conversion (dash line) ($T_{gr} = 973$ K).

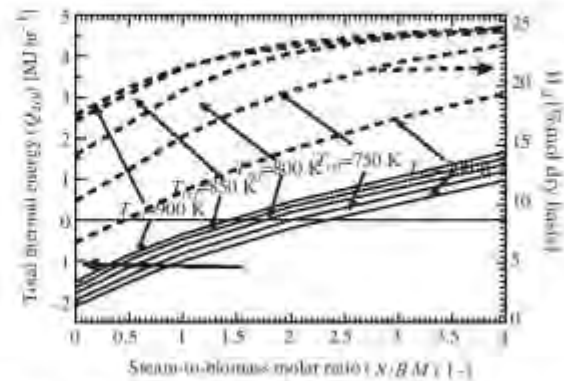


Fig. 7 – Effect of reforming temperature (T_{re}) and steam-to-biomass molar ratio (S:BM) on hydrogen production and total thermal energy (Q_{tot}) ($T_{gr} = 973$ K).

results show the possibility of utilizing only internal heat energy of the gasification for reduction of tar. However, it should be noted that the major increase of H_2 was dominated by water–gas shift reaction (WGSR), from the observation of the reduced CO. At lower values of the S:BM ratio (< 0.57), the CO composition is higher than that of the fuel gas input (10.3 mol% (dry basis)). The results indicate that tar steam reforming is an effective reaction to remove tar, and water–gas shift reaction is an improvement in the system, since CO is reduced and H_2 is increased when increasing S:BM ratio ($0.57 < \text{S:BM} < 3.5$). At higher S:BM (> 3.5), production H_2 slightly drops while CH_4 slightly increases, indicating that the methanation reaction becomes important.

Thermal energy balance and H_2 production of CGR system operated at various values of S:BM ratio and reforming temperature (T_{re}) at $T_{gr} = 973$ K are shown in Fig. 7. Total thermal energy (Q_{tot}) of CGR system illustrates possibility of utilizing energy of gasification for tar reforming in the CGR. When total thermal energy is higher than zero, the CGR system requires external thermal energy for supplying to the system. The suitable S:BM ratios for thermally self-sufficient conditions of

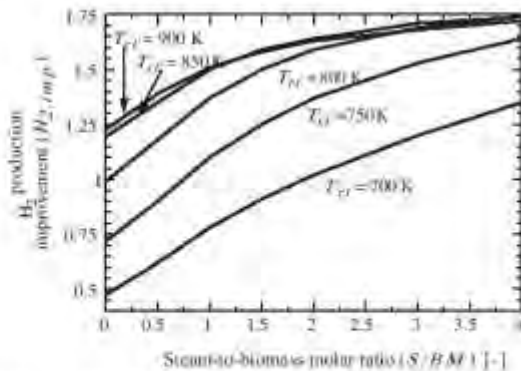


Fig. 8 – H_2 improvement of integrated tar steam reformer compared with conventional biomass gasification ($T_{gr} = 973$ K and W:BM = 15).

Table 4 – Maximum H₂ production improvement (H_{2,imp}) (at T_{gr} = 973 K and W:BM = 15).

| Reforming temperature (T _{ref}) [K] | Values | |
|---|----------|------------------------|
| | S:BM [-] | H _{2,imp} [-] |
| 700 | 2.28 | 1.07 |
| 750 | 2.05 | 1.57 |
| 800 | 1.82 | 1.55 |
| 850 | 1.58 | 1.60 |
| 900 | 1.38 | 1.57 |

various reforming temperatures (T_{ref} = 700, 750, 800, 850 and 900 K) are 2.3, 2.0, 1.8, 1.6 and 1.4, respectively. H₂ production increases when increasing S:BM ratio; however the condition of thermally self-sufficient system should be of concern. Fig. 8 shows H₂ production improvement (defined as Eq. (23)) of fuel gas compared with the conventional biomass gasification, at a tar removal of 99%. It illustrates the contour of H₂ production improvement at various reforming temperatures (T_{ref}) and steam: biomass ratios (S:BM). The improvement of H₂ production as high as 1.6 times over the conventional biomass gasification could be achieved. Table 4 summarizes the maximum improvement of H₂ production and its corresponding S:BM ratio at different values of reforming temperature for the thermally self-sufficient system.

4. Conclusion

The combined unit of biomass gasifier and tar steam reformer (CGR) has been proven in this study to be an efficient technology for hydrogen production. The unit allows simultaneous tar removal and improved hydrogen production. The calculations were carried out using Aspen Plus program. By selecting suitable operating parameters (gasification temperature (T_{gr}), reforming temperature (T_{ref}) and steam-to-biomass ratio (S:BM)), the exothermic heat from gasification can sufficiently supply to the other heat-demanding units including the steam reformer. It is demonstrated that the improvement of H₂ production as high as 1.6 could be achieved in the proposed unit.

Acknowledgment

Integrated Innovation Academic Center; IAC Chulalongkorn University Centenary Academic Development Project (CU56-EN11). The authors gratefully acknowledge the support from the Thailand Research Fund. The authors also would like to thank Dr. Acharya Suriyawong for her valuable suggestion.

REFERENCES

- [1] Schoots K, Fazzoli F, Kramer GJ, van der Zwaan BCC. Learning curves for hydrogen production technology: an assessment of observed cost reductions. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008;33:2630–45.
- [2] Lemus RG, Duart JMM. Updated hydrogen production costs and parities for conventional and renewable technologies. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010;35:3929–36.
- [3] Felice LD, Courson C, Jand N, Galluccio K, Foscolo PJ, Kiennemann A. Catalytic biomass gasification: simultaneous hydrocarbons steam reforming and CO₂ capture in a fluidised bed reactor. *Chemical Engineering Journal* 2009;154:375–83.
- [4] Koppatz S, Pfeifer C, Rauch R, Hofbauer H, Marquard-Moellenstedt T, Specht M. H₂ rich product gas by steam gasification of biomass with in situ CO₂ absorption in dual fluidized bed system of 8 MW fuel input. *Fuel Processing Technology* 2009;90:914–21.
- [5] Huang Y, Yin X, Wu C, Wang C, Xie J, Zhou Z, et al. Effects of metal catalysts on CO₂ gasification reactivity of biomass char. *Biotechnology Advances* 2009;27:568–72.
- [6] Mitsuoka K, Hayashi S, Amano H, Kayahara K, Sasaoaka E, Uddin MA. Gasification of woody biomass char with CO₂: the catalytic effects of K and Ca species on char gasification reactivity. *Fuel Processing Technology* 2011;92:26–31.
- [7] Hurley S, Li H, Xu C. Effects of impregnated metal ions on air/CO₂-gasification of woody biomass. *Bioresource Technology* 2010;101:9301–7.
- [8] Seo DK, Lee SK, Kang MW, Hwang J, Yu TU. Gasification reactivity of biomass chars with CO₂. *Biomass and Bioenergy* 2010;34:1946–53.
- [9] Mazi T, Mahinpey N, Murugan P. Reaction kinetics and mass transfer studies of biomass char gasification with CO₂. *Chemical Engineering Science* 2011;66:36–41.
- [10] Florin NH, Harris AT. Enhanced hydrogen production from biomass with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents. *Chemical Engineering Science* 2006;63:287–316.
- [11] Fujimoto S, Yoshida T, Hanaoka T, Matsumura Y, Lind SY, Minowa T, et al. A kinetic study of in situ CO₂ removal gasification of woody biomass for hydrogen production. *Biomass and Bioenergy* 2007;31:556–62.
- [12] Li C, Suzuki K. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification – an overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2009;13:594–604.
- [13] Milne TA, Evans RJ, Abatzoglou N. Biomass gasifier "tars": their nature, formation and conversion; November 1998. NREL/TP-570-25357.
- [14] Stassen HEM, Prijs W, Swaaij WPM. Thermal conversion of biomass into secondary products: the case of gasification and pyrolysis. *Twelfth European Biomass Conference, Amsterdam, Netherlands 2002*; p. 38–44.
- [15] Singh D, Hernández-Pacheco E, Hutton PN, Patel N, Mann MD. Carbon deposition in an SOFC fueled by tar-laden biomass gas: a thermodynamic analysis. *Journal of Power Sources* 2005;142:194–9.
- [16] Houben MP, de Lange HC, van Steenhoven AA. Tar reduction through partial combustion of fuel gas. *Fuel* 2005;84:817–24.
- [17] Gilbert P, Ryu C, Sharif V, Swithenbank J. Tar reduction in pyrolysis vapours from biomass over a hot char bed. *Bioresource Technology* 2009;100:6045–51.
- [18] Han J, Kim H. The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: an overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2008;12:397–416.
- [19] Li J, Yan R, Xiao B, Liang DT, Du L. Development of nano-NiO/Al₂O₃ catalyst to be used for tar removal in biomass gasification. *Environment Science and Technology* 2008;42:6224–9.
- [20] He M, Xiao B, Liu S, Guo X, Luo S, Xu Z, et al. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of municipal solid waste (MSW): influence of steam to MSW ratios and weight hourly space velocity on gas production and composition. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009;34:2174–83.

- [21] Li C, Hirabayashi D, Suzuki K. Steam reforming of biomass tar producing H₂-rich gases over Ni/MgOx/CaO1-x catalyst. *Bioresource Technology* 2010;101:97–100.
- [22] Park HJ, Park SH, Sohn JM, Park J, Jeon JK, Kim SS, et al. Steam reforming of biomass gasification tar using benzene as a model compound over various Ni supported metal oxide catalysts. *Bioresource Technology* 2010;101:101–3.
- [23] Furusawa T, Tsutsumi A. Development of cobalt catalysts for the steam reforming of naphthalene as a model compound of tar derived from biomass gasification. *Applied Catalysis A: General* 2005;278:195–205.
- [24] Xu D, Wang S, Hu X, Chen C, Zhang Q, Gong Y. Catalytic gasification of glycerol and glycerol in supercritical water. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009;34:5357–64.
- [25] Gil J, Corella J, Aznar MP, Caballero MA. Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: effect of the type of gasifying agent on the product distribution. *Biomass and Bioenergy* 1999;17:389–403.
- [26] Anil K, Prasad P, Preeti A, Anuradda G. Equilibrium model for biomass gasification. *Advances in Energy Research* 2006;106–12.
- [27] Ligang W, Shaoping X, Li Z, Changhou L, Hui Z, Shuqin L. Steam gasification of biomass for hydrogen-rich gas in a free-fall reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007;32:24–31.
- [28] Reinhard B, Hofbauer H, Bosch K, Siefert I, Aichernig A, Tremmel H, et al. Steam gasification of biomass at CHP plant Guensing – status of the demonstration plant. Institute of Chemical Engineering, Getridemarkt, Vienna, Austria.
- [29] Achar B, Dutta A, Basu P. An investigation into steam gasification of biomass for hydrogen enriched gas production in presence of CaO. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010;35:1582–9.
- [30] Colice MK, Dincer I, Rosen MA. Thermodynamic analysis of hydrogen production from biomass gasification. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010;35:4970–80.
- [31] Wang Y, Kinoshita CM. Kinetic model of biomass gasification. *Solar Energy* 1993;51(1):19–25.
- [32] Brage C, Yu Q, Sjöström K. Characteristics of evolution of tar from wood pyrolysis in a fixed-bed reactor. *Fuel* 1996;75(2): 213–9.
- [33] Shashikantha, Banerjee PK, Khairnar GS, Kamat PP, Parikh PP. Development and performance analysis of a 15-kWe producer gas operated SI engine, recent advances in biomass gasification and combustion; 1993. p. 219–231.
- [34] Channiwala SA. On biomass gasification process and technology developments – some analytical and experimental investigations. PhD thesis 1992. Indian Institute of Technology, Mumbai, India.
- [35] Khadse A, Parulekar P, Aghalayam P, Ganesh A. Equilibrium model for biomass gasification. *Advances in Energy Research (AER – 2006) Ia: Proceedings of the 1st national conference on advances in energy research; 2006. M5/AER06/AK/093.*

Nomenclature

- c_p : heat capacity, kJ (mol K)⁻¹
 H_2 : hydrogen production, mol h⁻¹
 $H_{2,imp}$: hydrogen production improvement, –
 L : latent heat, kJ mol⁻¹
 Q_{fg} : heat of fuel gas, MJ h⁻¹
 Q_{gr} : heat of gasification, MJ h⁻¹
 Q_{ex} : heat of exhaust gas, MJ h⁻¹
 Q_{tot} : total thermal energy, MJ h⁻¹
 SRM : steam-to-biomass mole ratio, –
 T_{fg} : fuel gas temperature, K
 T_{gr} : gasifier temperature, K
 $T_{out,r}$: output tar reformer temperature, K
 T_r : room temperature (293 K), K
 T_{st} : tar steam reforming temperature, K
 WRM : water-to-biomass mole ratio, –