

การจำลองการผลิตไฟฟ้าจากก๊าซชีวภาพ
ด้วยกระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่งร่วมกับเซลล์เชื้อเพลิง
Simulation of Biogas Power Generation by
Integrated Process of Tri-reforming and Fuel Cells

ครองขวัญ พูลบุญ, ศตวรรษ ฌิมวัย และวรณี มังคละศิริ*

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต

ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

จิตติ มังคละศิริ

ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ อุทยานวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย

ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

Krongkwan Poonbun, Sattawat Chimwai and Woranee Mungkalasiri*

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Thammasat University,

Rangsit Centre, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

Jitti Mungkalasiri

National Metal and Materials Technology Center, Thailand Science Park,

Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการนำก๊าซชีวภาพมาใช้เป็นแหล่งพลังงานในการผลิตไฟฟ้าด้วยกระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่ง (tri-reforming) ร่วมกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเหลว (molten carbonate fuel cell, MCFC) และเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (solid oxide fuel cell, SOFC) ซึ่งออกแบบกระบวนการด้วยซอฟต์แวร์ Aspen Plus v.9.0 โดยใช้ก๊าซชีวภาพที่ได้จากน้ำเสียของโรงงานน้ำตาลที่มีองค์ประกอบก๊าซมีเทน 75 % และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 25 % และได้ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อการผลิตไฟฟ้า ได้แก่ อุณหภูมิของกระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่ง (200-1,200 °C) สัดส่วนโดยโมลของไอน้ำต่อคาร์บอน (0.1-3.0) สัดส่วนโดยโมลของก๊าซออกซิเจนต่อคาร์บอน (0.1-1.0) อุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเหลว (600-750 °C) และอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (800-1,000 °C) ผลการศึกษาพบว่าสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมที่ผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้มากที่สุดของกระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่ง คือ อุณหภูมิของกระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่ง 700 องศา

*ผู้รับผิดชอบบทความ : pworanee@engr.tu.ac.th

เซลล์เชื้อเพลิง สัดส่วนโดยโมลของไอน้ำต่อคาร์บอน คือ 3 และสัดส่วนโดยโมลของก๊าซออกซิเจนต่อคาร์บอน คือ 0.1 สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง สภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมของเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอมเหลว คือ อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส และสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง คือ อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ นอกจากนี้ได้ศึกษาเปรียบเทียบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงในรูปของความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (power density) ซึ่งพบว่าค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของระบบผลิตไฟฟ้าด้วยเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งมีค่า 5,807.33 วัตต์ต่อตารางเมตร (W/m^2) ซึ่งมีค่าสูงกว่าค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของระบบผลิตไฟฟ้าด้วยเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอมเหลว ($3,085.14 \text{ W}/\text{m}^2$)

คำสำคัญ : กระบวนการไตรรีฟอร์มมิง; การจำลองกระบวนการ; ก๊าซชีวภาพ; ระบบผลิตไฟฟ้า; เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอมเหลว; เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง

Abstract

In this work, an integrated system of biogas tri-reforming and fuel cells (MCFC and SOFC) were studied by using Aspen Plus v.9.0. Biogas obtained from sewage of sugar industry contained 75 % CH_4 and 25 % CO_2 . The effect of several parameters including tri-reforming temperature (200-1,200 °C), steam/carbon (S/C) molar ratio (0.1-3.0), oxygen/carbon (O_2/C) molar ratio (0.1-1.0), MCFC temperature (600-750 °C), and SOFC temperature (800-1,000 °C) on power generation were investigated. The simulation results showed that the optimal operating conditions provided the highest hydrogen production from tri-reforming were tri-reforming temperature of 700 °C, S/C molar ratio of 3.0, and O_2/C molar ratio of 0.1. Under these conditions of tri-reforming, the optimal operating conditions of MCFC and SOFC provided maximum power generation were temperature of 750 °C for MCFC and temperature of 1,000 °C for SOFC under atmospheric pressure. Moreover, the comparison of system performance in term of power density was evaluated. The results showed that power density of SOFC was $5807.33 \text{ W}/\text{m}^2$, which was higher value than that of MCFC system ($3085.14 \text{ W}/\text{m}^2$).

Keywords: tri-reforming; process simulation; biogas; power generation system; molten carbonate fuel cell (MCFC); solid oxide fuel cell (SOFC)

1. บทนำ

การเพิ่มขึ้นของจำนวนประชากรโลกและการขยายตัวทางเศรษฐกิจก่อให้เกิดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม เช่น ภาวะโลกร้อนและการเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ ซึ่งเป็นผลมาจากความต้องการการใช้

พลังงานของมนุษย์ที่เพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ในปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยและพัฒนาเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่ (alternative fuel) ขึ้นมาใช้ทดแทนน้ำมันดิบ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในประเทศที่พัฒนาแล้ว ได้แก่ สหรัฐอเมริกา เยอรมนี อังกฤษ ญี่ปุ่น เป็นต้น ซึ่งให้

ความสนใจและดำเนินงานวิจัยเพื่อสังเคราะห์เชื้อเพลิงประเภทใหม่จากวัตถุดิบต่าง ๆ กันอย่างแพร่หลายและหนึ่งในนั้นก็คือเชื้อเพลิงไฮโดรเจน (hydrogen) [1]

การผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนสามารถทำได้หลายกระบวนการ แต่กระบวนการที่มีการศึกษาวิจัยมากที่สุดและพัฒนาสู่การผลิตในเชิงพาณิชย์ได้ง่ายที่สุดคือกระบวนการรีฟอร์มมิง (reforming) [2] ซึ่งแบ่งได้เป็นหลายประเภทขึ้นอยู่กับสารที่ใช้ในปฏิกิริยากระบวนการรีฟอร์มมิง ได้แก่ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (steam reforming) กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (dry reforming) กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (partial oxidation) ออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง (autothermal reforming) และไตรรีฟอร์มมิง (ri-reforming) [3]

ในอดีตที่ผ่านมา แหล่งพลังงานที่ใช้ส่วนใหญ่ได้มาจากน้ำมันเชื้อเพลิง แต่ด้วยความต้องการพลังงานที่เพิ่มขึ้นและทรัพยากรที่มีอยู่อย่างจำกัดจึงได้มีการศึกษาและพัฒนาแหล่งพลังงานเพื่อทดแทนพลังงานจากน้ำมันเชื้อเพลิง ซึ่งทางเลือกหนึ่งคือการใช้เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ซึ่งเปลี่ยนพลังงานเชื้อเพลิงให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรงโดยไม่ผ่านการเผาไหม้ เซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งประเภทได้หลายชนิด ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์ (alkaline fuel cell, AFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอมเหลว (molten carbonate fuel cell, MCFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (solid oxide fuel cell, SOFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (phosphoric acid fuel cell, PAFC) และเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) เป็นต้น [4] เซลล์เชื้อเพลิงที่มีลักษณะการทำงานร่วมกันของพลังงานความร้อนกับการผลิตกระแสไฟฟ้า คือ เซลล์

เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอมเหลว และเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง ซึ่งลักษณะการทำงานเช่นนี้ส่งผลให้มีประสิทธิภาพสูงและเกิดมลพิษน้อยกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ [5]

ก๊าซชีวภาพ (biogas) เป็นพลังงานหมุนเวียน (renewable energy) ที่สำคัญอย่างหนึ่งของประเทศไทย เนื่องจากเป็นประเทศเกษตรกรรมทำให้มีวัตถุดิบที่สามารถนำมาผลิตก๊าซชีวภาพได้อย่างหลากหลาย เช่น ของเสียหรือน้ำเสียจากภาคอุตสาหกรรมแปรรูปอาหาร ปศุสัตว์ ชุมชน และสถานประกอบการต่าง ๆ [6] ทำให้ประเทศไทยมีข้อได้เปรียบในการใช้เทคโนโลยีเชื้อเพลิงไฮโดรเจน คือ มีแหล่งเชื้อเพลิงสามารถใช้ผลิตไฮโดรเจนได้มากมาย เช่น ก๊าซธรรมชาติ ก๊าซชีวภาพ วัสดุ ชีวมวล ถ่านหิน หรือแม้แต่เอทานอลจากพืช หากประเทศไทยสามารถพัฒนาเทคโนโลยีในการเปลี่ยนวัตถุดิบดังกล่าวไปเป็นก๊าซไฮโดรเจน เพื่อใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงได้ก็จะเป็นการลดต้นทุนด้านพลังงานของประเทศไทยได้อย่างมาก [2]

งานวิจัยต่าง ๆ [7-17] ซึ่งศึกษากระบวนการผลิตไฟฟ้าด้วยเซลล์เชื้อเพลิง พบว่าเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอมเหลวและเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งมีประสิทธิภาพในการผลิตพลังงานไฟฟ้าได้สูง อย่างไรก็ตาม การนำถ่านหิน (coal) มาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไฟฟ้าด้วยเซลล์เชื้อเพลิงนั้น จะก่อให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นต้นเหตุสำคัญของภาวะโลกร้อน นอกจากนี้ถ่านหินยังเป็นแหล่งเชื้อเพลิงที่ใช้แล้วหมดไปด้วย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการนำก๊าซชีวภาพมาใช้เป็นแหล่งพลังงานในการผลิตไฟฟ้าด้วยกระบวนการไตรรีฟอร์มมิงร่วมกับเซลล์เชื้อเพลิง 2 แบบ ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอมเหลว และเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง

2. วิธีการวิจัย

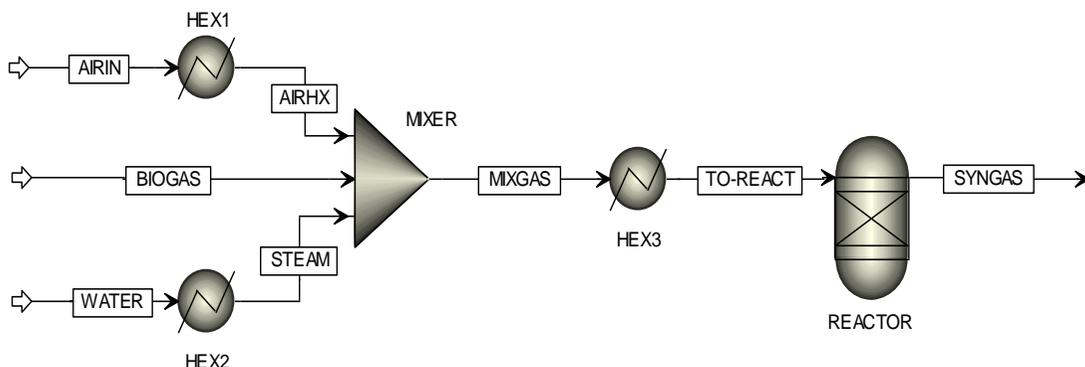


Figure 1 Process diagram of H₂ production via tri-reforming process

2.1 การจำลองกระบวนการไตรรีฟอร์มมิง (tri-reforming)

การศึกษากระบวนการไตรรีฟอร์มมิงใช้โปรแกรม Aspen Plus v.9.0 ในการจำลองกระบวนการ ดังรูปที่ 1 โดยเลือกใช้สมการสถานะ (equation of state) ของ Soave Redlich-Kwong (SRK) [18] แล้วป้อนก๊าซชีวภาพ (สาย BIOGAS) ที่ได้จากน้ำเสียของโรงงานน้ำตาลซึ่งมีองค์ประกอบของก๊าซมีเทน (CH₄) 75 % และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

(CO₂) 25 % โดยโมล [19] ที่อัตราการไหลเชิงโมล 33 กิโลโมลต่อชั่วโมง มาผสมกับอากาศและน้ำที่ผ่านการให้ความร้อนจากเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนเข้าสู่เครื่องผสม (MIXER) จากนั้นก๊าซผสมจะถูกนำไปให้ความร้อนด้วยเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน (HEX3) และถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ (REACTOR) ชนิด RGibb ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาไตรรีฟอร์มมิงเพื่อผลิตก๊าซผลิตภัณฑ์ออกมาในสาย SYNGAS โดยสมการปฏิกิริยาเคมีของกระบวนการไตรรีฟอร์มมิง [20] แสดงได้ดังนี้



การศึกษากระบวนการไตรรีฟอร์มมิงดำเนินการศึกษาที่ความดันบรรยากาศ เนื่องจากในการดำเนินงานที่ความดันสูงจะทำให้ได้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจน (H₂) ลดลง อีกทั้งยังเกิดการสะสมตัวของคาร์บอน (carbon formation) อีกด้วย [21] โดยในการจำลองกระบวนการด้วยโปรแกรม Aspen Plus นี้ได้ทดสอบความถูกต้อง (model validation) ของ

กระบวนการไตรรีฟอร์มมิงด้วยการเปรียบเทียบผล การศึกษากับงานวิจัยของ Zhang และคณะ [21]

2.2 การจำลองเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอมเหลว (MCFC)

การจำลองเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอมเหลวประกอบด้วยแคโทด (CATHODE) และแอโนด (ANODE) โดยก๊าซผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในสาย SYNGAS ซึ่งได้

จากกระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่งที่สภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสม จะถูกให้ความร้อนด้วยเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน (HEX4) ก่อนที่จะถูกป้อนเข้าสู่แอโนด (ANODE) เพื่อทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจน (O₂) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ซึ่งถูกแยกออกมาจากอากาศผสมในสาย AIRMIX ด้วยแคโทด (CATHODE) ซึ่งจะได้ก๊าซผลิตภัณฑ์ออกมาอยู่ในสาย EXHAUST จากนั้นก๊าซผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในสาย EXHAUST จะถูกป้อนเข้าสู่เตาเผา (BURNER) เพื่อนำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้จากเตาเผา (BURNER) วน

กลับมาใช้กับระบบอีกรอบ ซึ่งจะช่วยลดการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศ โดยในการจำลองเซลล์เชื้อเพลิงนี้มีการจำลองกระบวนการด้วย 2 หน่วยหลัก คือ CATHODE และ ANODE ดังแสดงในรูปที่ 2 โดยในการจำลองกระบวนการด้วยโปรแกรม Aspen Plus นี้ผู้วิจัยได้ทดสอบความถูกต้อง (Model validation) ของเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอมเหลวด้วยการเปรียบเทียบผลการศึกษากับงานวิจัยของ Duan และคณะ [11]

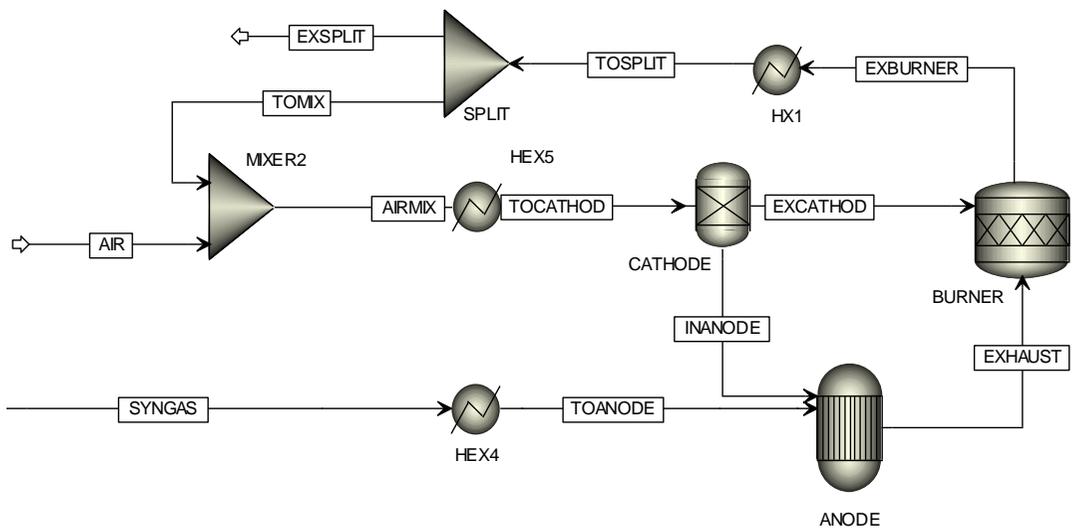


Figure 2 Process diagram of power generation system via tri-reforming combined with MCFC process

2.3 การจำลองเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (SOFC)

การจำลองเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง ประกอบด้วยแคโทด (CATHODE) และแอโนด (ANODE) โดยก๊าซผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในสาย SYNGAS ซึ่งได้จากกระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่งที่สภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสม จะถูกให้ความร้อนด้วยเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน (HEX4) ก่อนที่จะถูกป้อนเข้าสู่แอโนด (ANODE) เพื่อทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจน ซึ่ง

ถูกแยกออกมาจากอากาศที่อยู่ในสาย AIR ด้วยแคโทด (CATHODE) ซึ่งจะได้ก๊าซผลิตภัณฑ์ออกมาอยู่ในสาย EXHAUST โดยในการจำลองเซลล์เชื้อเพลิงนี้มีการจำลองกระบวนการด้วย 2 หน่วยหลัก คือ CATHODE และ ANODE ดังแสดงในรูปที่ 3 โดยในการจำลองกระบวนการด้วยโปรแกรม Aspen Plus นี้ได้ทดสอบความถูกต้อง (model validation) ของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งด้วยการเปรียบเทียบผลการศึกษากับงานวิจัยของ Chatrattanawet และคณะ [13]

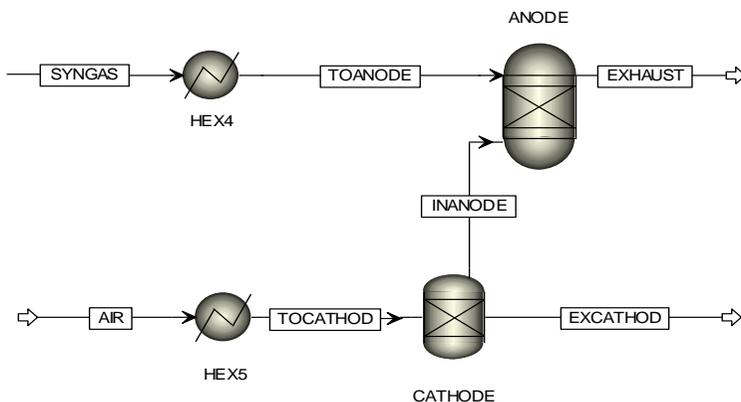


Figure 3 Process diagram of power generation system via tri-reforming combined with SOFC process

2.4 การศึกษาอิทธิพลของปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อปริมาณกำลังไฟฟ้าไฟฟ้าที่ผลิตได้ เพื่อหาสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมที่สามารถผลิตไฟฟ้าได้มากที่สุด

การศึกษางานวิจัยต่าง ๆ พบว่าอิทธิพลของปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากกระบวนการไตรรีฟอร์มมิง ได้แก่ อุณหภูมิ (200-1,200 องศาเซลเซียส) สัดส่วนโดยโมลของไอน้ำต่อคาร์บอน (0.1-3) และสัดส่วนโดยโมลของก๊าซออกซิเจนต่อคาร์บอน (0.1-1) [22-26] นอกจากนี้ ปัจจัยที่มีผลต่อกำลังไฟฟ้าที่ผลิตได้โดยเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่ อุณหภูมิภายในเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งมีค่าในช่วง 600-750 องศาเซลเซียส สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอมเหลว [8-12] และ 800-1,000 องศาเซลเซียส สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง [7,13,16] ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาผลของตัวแปรดังกล่าวเพื่อหาสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมของเซลล์เชื้อเพลิงที่สามารถผลิตไฟฟ้าได้มากที่สุด โดยจะพิจารณาจากค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า ซึ่งคำนวณได้จากแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอมเหลว [11] และเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง [13]

3. ผลการวิจัยและอภิปราย

การหาสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมของกระบวนการไตรรีฟอร์มมิงและเซลล์เชื้อเพลิงจะใช้ค่าตัวแปรต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 1 เป็นสภาวะการดำเนินงานเบื้องต้น (nominal condition)

Table 1 Operating parameters of tri-reforming with MCFC/SOFC process at nominal conditions

Parameters	Values
Tri-reforming temperature (°C)	700
Steam-to-carbon molar ratio (S/C)	3
Oxygen-to-carbon molar ratio (O ₂ /C)	0.1
MCFC temperature (°C)	700
SOFC temperature (°C)	800
System pressure (atm)	1

3.1 กระบวนการไตรรีฟอร์มมิง (tri-reforming process)

การศึกษาค่าอิทธิพลร่วมของอุณหภูมิ (temperature) และสัดส่วนโดยโมลของไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) ที่มีผลต่ออัตราการไหลเชิงโมลของก๊าซ

ไฮโดรเจน (H_2) ที่เกิดขึ้นด้วยกระบวนการไตรรีฟอร์มมิงดังรูปที่ 4 โดยศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและสัดส่วนโดยโมลของไอน้ำต่อคาร์บอนในช่วง 200-1,200 องศาเซลเซียส และ 0.1-3 ตามลำดับ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ และสัดส่วนโดยโมลของก๊าซออกซิเจนต่อคาร์บอน คือ 0.1 ผลการศึกษาพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเพิ่มสัดส่วนของไอน้ำส่งผลให้ก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้มีค่ามากขึ้น เนื่องมาจากปฏิกิริยาไตรรีฟอร์มมิงเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ซึ่งปฏิกิริยาเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้ปฏิกิริยาไปข้างหน้ามากขึ้น ส่งผลให้ก๊าซไฮโดรเจนมีค่ามากขึ้น แต่หากเพิ่มอุณหภูมิมากกว่า 700 องศาเซลเซียส ก๊าซไฮโดรเจนจะมีค่าลดลง เนื่องมาจากปฏิกิริยาย้อนกลับของวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (water-gas shift) สมการที่ (4) [21] ดังนั้นที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และสัดส่วนโดยโมลของไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) คือ 3 สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้มากที่สุด

การศึกษาอิทธิพลร่วมของอุณหภูมิและสัดส่วนโดยโมลของก๊าซออกซิเจนต่อคาร์บอน (O_2/C) ที่มีผลต่ออัตราการไหลเชิงโมลของก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นด้วยกระบวนการไตรรีฟอร์มมิง ดังรูปที่ 5 โดย

ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและสัดส่วนโดยโมลของก๊าซออกซิเจนต่อคาร์บอน 200-1,200 องศาเซลเซียส และ 0.1-1 ตามลำดับ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ และสัดส่วนโดยโมลของไอน้ำต่อคาร์บอน คือ 3 ผลการศึกษาพบว่าเมื่อเพิ่มสัดส่วนของก๊าซออกซิเจนให้มีค่าสูงขึ้น ทำให้ก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้มีค่าลดลง เนื่องจากหากมีก๊าซออกซิเจนมากเกินไป ก๊าซออกซิเจนบางส่วนทำให้เกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้สมบูรณ์แทนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (partial oxidation) ทำให้ก๊าซไฮโดรเจนซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนสมการที่ (3) นั้นมีค่าลดลง ดังนั้นที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และสัดส่วนโดยโมลของก๊าซออกซิเจนต่อคาร์บอน (O_2/C) คือ 0.1 ผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้มากที่สุด อย่างไรก็ตาม สัดส่วนของก๊าซออกซิเจนต่อคาร์บอนไม่ควรมิต่ำน้อยกว่า 0.1 เนื่องจากกระบวนการออกซิเดชันบางส่วนเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน เมื่อมีก๊าซออกซิเจนน้อยเกินไปจะทำให้พลังงานที่ได้รับจากกระบวนการออกซิเดชันบางส่วนไม่เพียงพอที่จะไปทดแทนพลังงานที่ใช้ในระบบและส่งผลให้พลังงานที่ใช้ในระบบมีค่าสูงซึ่งไม่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน

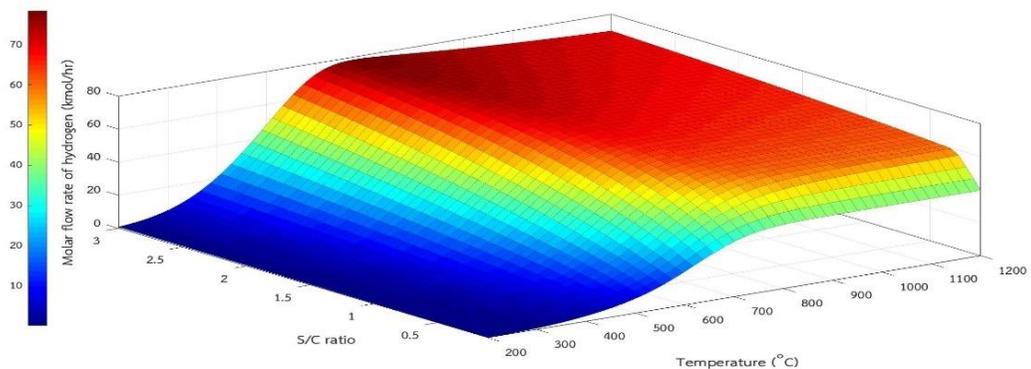


Figure 4 Effect of temperature and S/C molar ratio on H_2 production from tri-reforming process at O_2/C molar ratio of 0.1

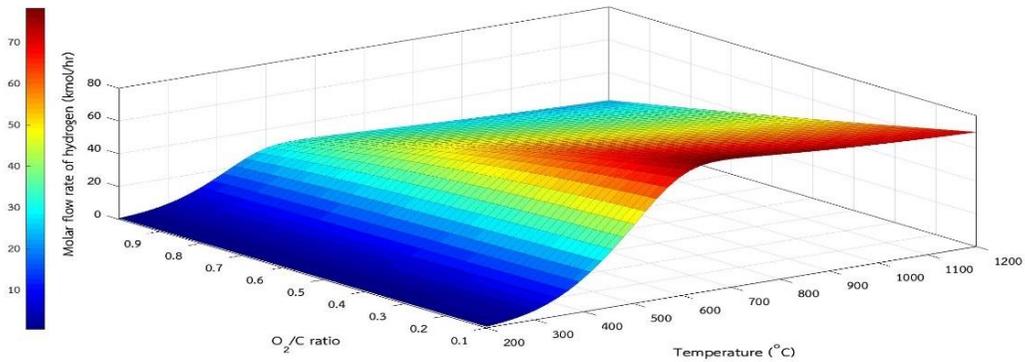


Figure 5 Effect of temperature and O_2/C molar ratio on H_2 production from tri-reforming process at S/C molar ratio of 3

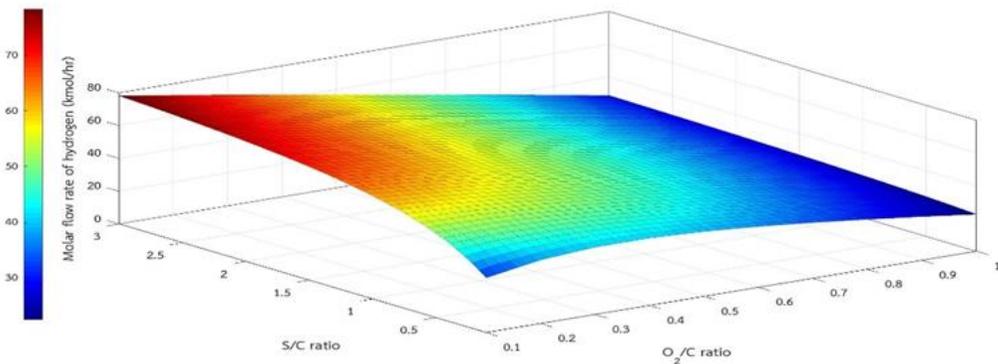


Figure 6 Effect of S/C molar ratio and O_2/C molar ratio on H_2 production from tri-reforming process at temperature of 700 °C

การศึกษาอิทธิพลร่วมของสัดส่วนโดยโมลของไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) และสัดส่วนโดยโมลของก๊าซออกซิเจนต่อคาร์บอน (O_2/C) ที่มีผลต่ออัตราการไหลเชิงโมลของก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นด้วยกระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่ง ดังรูปที่ 6 โดยศึกษาสัดส่วนโดยโมลของไอน้ำต่อคาร์บอนและสัดส่วนโดยโมลของก๊าซออกซิเจนต่อคาร์บอน 0.1-3 และ 0.1-1 ตามลำดับที่ความดัน 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิของกระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่ง 700 องศาเซลเซียส ผลการศึกษาพบว่าเมื่อเพิ่มสัดส่วนของไอน้ำและลดสัดส่วนของก๊าซออกซิเจนทำให้ก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้มีค่ามากขึ้น

เนื่องมาจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำสมการที่ (1) และปฏิกิริยาออกเตอรแกสซิฟิเคชันสมการที่ (4) ทั้งสองปฏิกิริยานี้มีไอน้ำเป็นสารตั้งต้น ดังนั้นเมื่อเพิ่มสัดส่วนไอน้ำจึงทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้า ก๊าซไฮโดรเจนจึงมีค่ามากขึ้น ดังนั้นที่สัดส่วนโดยโมลของไอน้ำต่อคาร์บอน คือ 3 และสัดส่วนโดยโมลของก๊าซออกซิเจนต่อคาร์บอน คือ 0.1 สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้มากที่สุด

ดังนั้นจากการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ได้แก่ อุณหภูมิของกระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่ง สัดส่วนโดยโมลของไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) และสัดส่วนของก๊าซ

ออกซิเจนต่อคาร์บอน (O_2/C) สามารถสรุปสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมที่สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้มากที่สุดได้ดังตารางที่ 2

Table 2 Optimal operating conditions for maximum hydrogen production from tri-reforming process

Parameters	Values
Tri-reforming temperature ($^{\circ}C$)	700
Steam-to-carbon molar ratio (S/C)	3
Oxygen-to-carbon molar ratio (O_2/C)	0.1

3.2 เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell)

การดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงนั้น การเลือกใช้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density) ควรมีค่าศักย์ไฟฟ้า (voltage) ในการดำเนินงานที่เหมาะสม เนื่องจากในการดำเนินงานจริงหากทำงานที่ศักย์ไฟฟ้าสูงเกินไปอาจทำให้เกิดความไม่เสถียรในกระบวนการ ส่งผลให้ ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ได้มีค่าไม่คงที่ [14] โดยค่าศักย์ไฟฟ้าในการดำเนินงานที่เหมาะสมของเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเตลอมเหลวควรมีค่า 0.7-0.9 โวลต์ [15] และเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (SOFC) ควรมีค่า 0.7-0.8 โวลต์ [16] งานวิจัยนี้จึงได้เลือกค่าศักย์ไฟฟ้าที่มีค่าสูงสุดในช่วงที่ดำเนินการได้มาใช้หาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เหมาะสมในเซลล์เชื้อเพลิง

สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงดังแสดงในแผนภาพโพลาริเซชัน (polarization curve) รูปที่ 7 พบว่าเมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้ามีค่าลดลง เนื่องจากการเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสีย

เนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลมีค่าเพิ่มขึ้น [13,17] ดังนั้นที่ศักย์ไฟฟ้า 0.9 โวลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเตลอมเหลวและที่ศักย์ไฟฟ้า 0.8 โวลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เหมาะสมซึ่งมีค่า 5,500 และ 7,000 แอมป์ต่อตารางเมตร (A/m^2) ตามลำดับ

สำหรับการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเตลอมเหลวและเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง ดำเนินการศึกษาในช่วง 600-750 และ 800-1,000 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ดังรูปที่ 8 โดยกำหนดให้ตัวแปรอื่น ๆ มีค่าดังตารางที่ 1 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้ามีค่ามากขึ้น เนื่องมาจากการเพิ่มอุณหภูมิทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและการนำไฟฟ้าดีขึ้น ส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและความต้านทานไฟฟ้ามีค่าลดลง [8] อย่างไรก็ตาม หากดำเนินงานที่อุณหภูมิสูงเกินกว่าที่กำหนด ส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงมีอายุการใช้งานสั้นลงเนื่องจากเกิดการกัดกร่อนภายในเซลล์เชื้อเพลิงเร็วขึ้น [4] ดังนั้นอุณหภูมิการดำเนินงานที่เหมาะสมของเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเตลอมเหลว คือ 750 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง คือ 1,000 องศาเซลเซียส สามารถให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดซึ่งมีค่า 3085.14 และ 5807.33 วัตต์ต่อตารางเมตร (W/m^2) ตามลำดับ

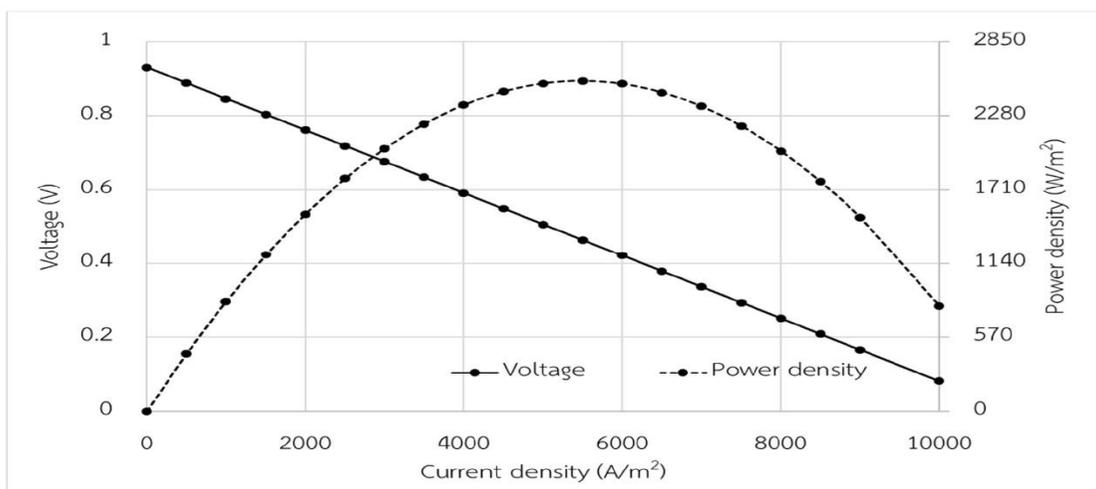
4. สรุป

งานวิจัยนี้ศึกษาระบบผลิตไฟฟ้าโดยการนำก๊าซชีวภาพจากน้ำเสียของโรงงานน้ำตาลมาเปลี่ยนรูปให้เป็นก๊าซไฮโดรเจนด้วยกระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่งและนำก๊าซไฮโดรเจนที่ได้ไปผลิตไฟฟ้าร่วมกับเซลล์เชื้อเพลิงในแต่ละแบบ ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงแบบ

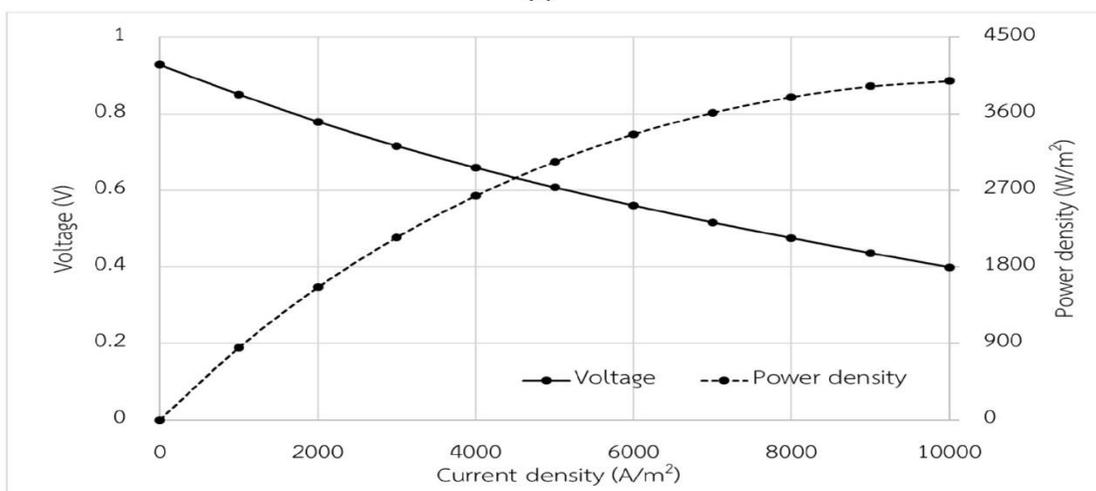
คาร์บอนเททลอมเหลวและเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง โดยใช้โปรแกรม Aspen Plus v.9.0 โดยศึกษาหาสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมของระบบผลิตไฟฟ้า ทั้งสองระบบแล้วนำสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมในแต่ละระบบมาเปรียบเทียบค่าพลังงานไฟฟ้าที่ผลิตได้ในรูปของความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า การหาสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสม ได้ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ได้แก่ อุณหภูมิของกระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่ง สัดส่วนโดยโมลของไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) สัดส่วน

โดยโมลของก๊าซออกซิเจนต่อคาร์บอน (O_2/C) และ อุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง

ผลการศึกษาสรุปได้ว่าสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมของกระบวนการ ไตรรีฟอร์มมิ่งที่สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้มากที่สุด คือ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส สัดส่วนโดยโมลของไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) 3 และสัดส่วนโดยโมลของก๊าซออกซิเจนต่อคาร์บอน (O_2/C) 0.1

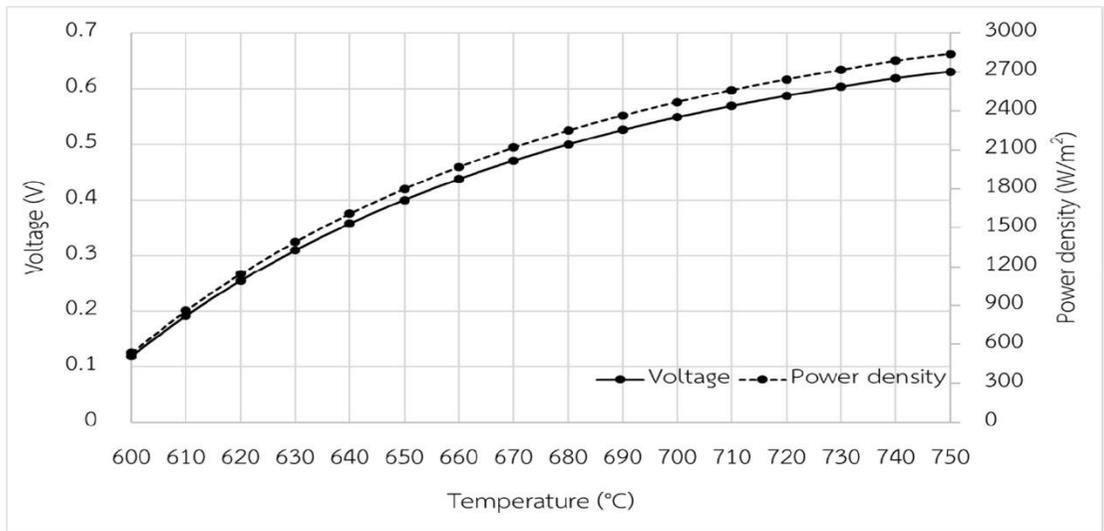


(a)

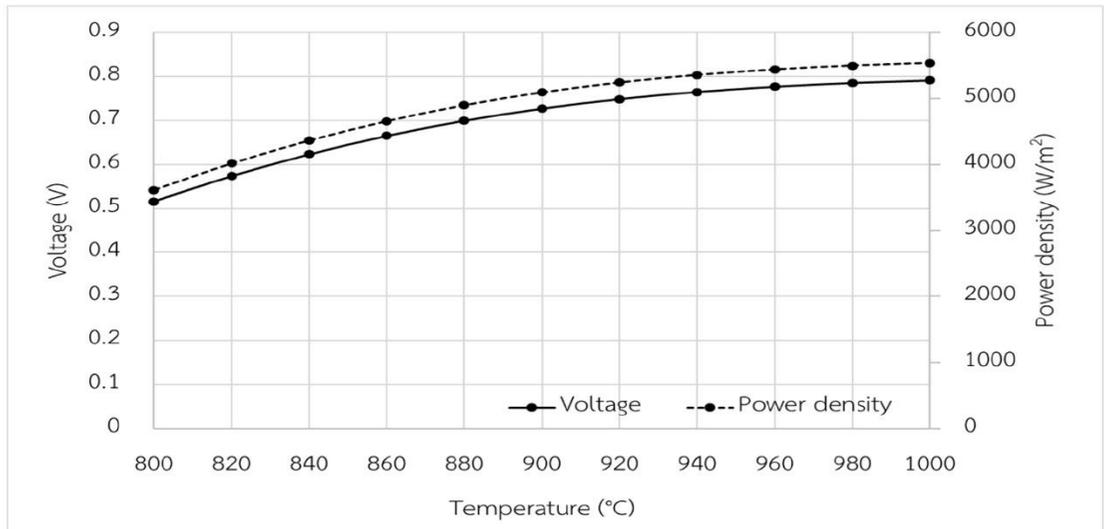


(b)

Figure 7 Effect of current density on cell voltage and power density (a) MCFC (b) SOFC



(a)



(b)

Figure 8 Effect of fuel cell temperature on a cell voltage and power density (a) MCFC with current density of 5,500 A/m² (b) SOFC with current density of 7,000 A/m²

ส่วนของระบบผลิตไฟฟ้าด้วยเซลล์เชื้อเพลิงพบว่าสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมที่สามารถผลิตไฟฟ้าได้มากที่สุด คือ อุณหภูมิเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเดทลอมเหลว 750 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง 1,000 องศาเซลเซียส ภายได้ความดันบรรยากาศ

นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบพลังงานไฟฟ้าที่ผลิตได้ในรูปของความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า พบว่าระบบผลิตไฟฟ้าด้วยเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็งมีความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า 5,807.33 W/m² ซึ่งมีค่าสูงกว่าระบบผลิตไฟฟ้าด้วยเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเดทลอมเหลวซึ่งมีค่า 3,085.14 W/m² อย่างไรก็ตาม

เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนดลอมเหลว ดำเนินงานที่อุณหภูมิต่ำกว่า จึงทำให้วัสดุที่ใช้ทำเซลล์เชื้อเพลิงไม่ต้องทนความร้อนสูงเหมือนเซลล์เชื้อเพลิง ออกไซด์แข็งจึงมีราคาในการลงทุนต่ำกว่าการใช้เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็ง

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะ วิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ สำหรับ อุปกรณ์วิจัยและงบประมาณในการดำเนินงาน

6. References

[1] The Secretariat of the House of Representatives, 2016, Hydrogen Fuel: Alternative Energy Resource to Reduce Global Warming, Available Source: https://library2.parliament.go.th/ejournal/content_af/2559/jun2559-6.pdf, November 13, 2018. (in Thai)

[2] Energy Policy and Planning Office Ministry of Energy, 2015, Hydrogen fuel: New Energy Source Used Instead of Crude Oil, Available Source: <http://erdi.cmu.ac.th/index.php/news/1254?category=11>, November 16, 2018. (in Thai)

[3] Wiboonsaliltara, S., 2014, Equilibrium Model of Hydrogen Production from Hydrocarbon and Alcohol, Chulalongkorn University, Bangkok, 24 p. (in Thai)

[4] Lekapat, S. and Teekasap, S., 2013, Fuel cell: Alternative energy resource in the future, EAU Heritage J. Sci. Tech. 7: 1-10. (in Thai)

[5] Arpornwichanop, A., 2011, Fuel cell, Available

Source: <http://www.chulapedia.chula.ac.th/index.php>, November 20, 2018. (in Thai)

[6] Department of Alternative Energy Development and Efficiency, 2018, Map of Biogas Status for Production and Usage in Thailand, Available Source: <http://webkcdede.go.th/testmax/node/671>, November 24, 2018. (in Thai)

[7] Manenti, F., Pelosato, R., Vallevi, P., Leon-Garzon, A.R., Dotelli, G., Vita, A., Faro, M.L., Maggio, G., Pino, L. and Aricò, A.S., 2015, Biogas-fed solid oxide fuel cell (SOFC) coupled to tri-reforming process: Modelling and simulation, Int. J. Hydrog. Energy 40: 14640-14650.

[8] Santoni, F., Della Pietra, M., Pumiglia, D., Boigues Muñoz, C., McPhail, S.J., Cigolotti, V., Nam, S.W., Kang, M.G. and Yoon, S.P., 2018, Accurate in-operando study of molten carbonate fuel cell degradation processes - part I: physiochemical processes individuation, Electrochim. Acta 291: 343-352.

[9] Yang, F., Zhu, X.J. and Cao, G.Y., 2007, Temperature control of MCFC based on an affine nonlinear thermal model, J. Power Sources 164: 713-720.

[10] Nguyen, H.V.P., Othman, M.R., Seo, D., Yoon, S.P., Ham, H.C., Nam, S.W., Han, J. and Kim, J., 2014, Nano Ni layered anode for enhanced MCFC performance at reduced operating temperature, Int. J. Hydrog. Energy 39: 12285-12290.

- [11] Duan, L., Xia, K., Feng, T., Jia, S. and Bian, J., 2016, Study on coal-fired power plant with CO₂ capture by integrating molten carbonate fuel cell system, *Energy* 117: 578-589.
- [12] Baron, R., Wejrzanowski, T., Szablowski, Ł., Szczesniak, A., Milewski, J. and Fung, K.Z., 2018, Dual ionic conductive membrane for molten carbonate fuel cell, *Int. J. Hydrog. Energy* 43: 8100-8104.
- [13] Chatrattanawet, N., Saebea, D., Authayanun, S., Arpornwichanop, A. and Patcharavorachot, Y., 2018, Performance and environmental study of a biogas-fuelled solid oxide fuel cell with different reforming approaches, *Energy* 146: 131-140.
- [14] Pilatowsky, I., Romero, R.J., Isaza, C.A., Gamboa, S.A., Sebastian, P.J. and Rivera, W., 2011, *Cogeneration Fuel Cell-Sorption Air Conditioning Systems*, Springer London Dordrecht Heidelberg, New York, 35 p.
- [15] Duan, L., Zhu, J., Yue, L., and Yang, Y., 2014, Study on a gas-steam combined cycle system with CO₂ capture by integrating molten carbonate fuel cell, *Energy* 74: 417-427.
- [16] Choedkiatsakul, I., Sintawarayan, K., Prawpipat, T., Soottitantawat, A., Wiyaratn, W., Kiatkittipong, W., Arpornwichanop, A., Laosiripojana, N., Charojrochkul, S. and Assabumrungrat, S., 2010, Performance assessment of SOFC systems integrated with bio- ethanol production and purification processes, *Engineer J.* 14: 1-14.
- [17] Campanari, S., Chiesa, P. and Manzolini, G., 2010, CO₂ capture from combined cycles integrated with molten carbonate fuel cells, *Int. J. Greenh. Gas Con.* 4: 441-451.
- [18] Nahar, G., Mote, D. and Dupont, V., 2017, Hydrogen production from reforming of biogas: Review of technological advances and an Indian perspective, *Renew. Sust. Energy Rev.* 76: 1032-1052.
- [19] Phetkaewphet, S. and Sookkumnerd, C., 2015, Parametric study of process variables in biogas production at Mitr Phol (Phu vieng), 21 p., 2nd National Conference on Farm Engineering and Automation Technology. (in Thai)
- [20] Yu, K. and Chein, R., 2017, Numerical modeling on catalytic tri-reforming reaction of methane for syngas production, *Energy Procedia* 105: 4198-4203.
- [21] Zhang, Y., Cruz, J., Zhang, S., Lou, H.H., and Benson, T.J., 2013, Process simulation and optimization of methanol production coupled to tri-reforming process, *Int. J. Hydrog. Energy* 38: 13617-13630.
- [22] Khajeh, S., Aboosadi, Z.A. and Honarvar, B., 2014, A comparative study between operability of fluidized-bed and fixed-bed reactors to produce synthesis gas through tri-reforming, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 19: 152-

- 160.
- [23] Zhang, Y., Zhang, S., Gossage, J.L., Lou, H.H. and Benson, T.J., 2014, Thermodynamic analyses of tri-reforming reaction to produce syngas, *Energy Fuels* 28: 2717-2726.
- [24] Yoo, J., Bang, Y., Han, S.J., Park, S., Song, J.H. and Song, I.K., 2015, Hydrogen production by tri-reforming of methane over nickel–alumina aerogel catalyst, *J. Mol. Catal. A Chem.* 410: 74-80.
- [25] Damanabi, A.T. and Bahadori, F., 2017, Improving GTL process by CO₂ utilization in tri-reforming reactor and application of membranes in Fisher Tropsch reactor, *J. CO₂ Util.* 21: 227-237.
- [26] Wu, K.T., Yu, C.T. and Chein, R.Y., 2017, Numerical modeling on catalytic tri-reforming reaction of methane for syngas production, *Energy Procedia* 105: 4198-4203.