

รายงานวิจัย

ระบบควบคุมเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งร่วมกับเครื่องปฏิกรณ์  
แบบรีฟอร์มมิง

(Control System of Solid Oxide Fuel Cell Integrated with Reforming Reactor)

ผู้วิจัย

ผศ.ดร.อมรชัย อารณวิธานพ

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โครงการส่งเสริมการทำงานวิจัยเชิงลึกในสาขาวิชาที่มีศักยภาพสูง

กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

## กิติกรรมประกาศ

โครงการนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากโครงการส่งเสริมการทำงานวิจัยเชิงลึกในสาขาวิชาที่มีศักยภาพสูง กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช (CU-CLUSTER-Energy-๕-๕-๕๓)

## บทคัดย่อ

รายงานฉบับนี้ได้สรุปผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินงานในปีที่ 1 ของโครงการวิจัย “ระบบควบคุม เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งร่วมกับเครื่องปฏิกรณ์แบบรีฟอร์มมิง” งานวิจัยในส่วนนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อที่วิเคราะห์และปรับปรุงการผลิตก๊าซไฮโดรเจนเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง งานวิจัยที่ได้ทำแบ่งเป็นสองส่วน ส่วนแรกเกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์สมรรถนะของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ออโตเทอร์มัลแบบเบดคู่ (dual-bed autothermal reformer) ซึ่งประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนแรกทำมาจาก  $Pt/Al_2O_3$  สำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนที่สอง คือ  $Ni/MgAl_2O_4$  จะเกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ แบบจำลองที่มีลักษณะการเปลี่ยนแปลงของพารามิเตอร์แบบ 1 มิติ และอุณหภูมิไม่คงที่ ถูกนำมาใช้เพื่อศึกษาสมรรถนะของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ซึ่งมีความสัมพันธ์กับเงื่อนไขในการดำเนินงานที่สำคัญ เช่น อัตราส่วนการป้อนของน้ำต่อก๊าซมีเทน อัตราส่วนการป้อนของออกซิเจนต่อก๊าซมีเทน อุณหภูมิ และตำแหน่งของการป้อนน้ำ ผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการชี้ให้เห็นว่าเมื่อทำการดำเนินการเครื่องรีฟอร์มเมอร์แบบเบดคู่ที่อัตราส่วนการป้อนของน้ำต่อก๊าซมีเทนอยู่ในช่วง 1.0 ถึง 2.0 และ อัตราส่วนการป้อนของออกซิเจนต่อก๊าซมีเทนอยู่ในช่วง 0.45 ถึง 0.60 จะได้การเปลี่ยนแปลงของก๊าซมีเทน 93 เปอร์เซ็นต์ และก๊าซผลิตภัณฑ์ที่มีอัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่า 2.9 นอกจากนี้ยังพบว่าการเติมน้ำที่มีอุณหภูมิต่ำเข้าไปยังส่วนที่เกิดการรีฟอร์มมิงแบบไอน้ำของเครื่องรีฟอร์มเมอร์แบบเบดคู่จะสามารถผลิตก๊าซสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงขึ้น

งานวิจัยในส่วนที่สองได้ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำโดยใช้ระบบร่วมที่มีเยื่อเลือกผ่านและการดูดซับ (adsorption-membrane hybrid system) โดยตัวดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากระบบ ขณะที่เยื่อเลือกผ่านจะทำหน้าที่แยกก๊าซไฮโดรเจนออกจากระบบ ระบบดังกล่าวจะถูกวิเคราะห์เชิงเทอร์โมไดนามิกและเปรียบเทียบกับกรณีที่ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน (membrane reactor) และเครื่องปฏิกรณ์แบบใช้ตัวดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (adsorptive reactor) จากการศึกษาพบว่า การแยกไฮโดรเจนด้วยเยื่อเลือกผ่านออกจากระบบจะมีผลต่อประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจนมากกว่าการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากระบบด้วยตัวดูดซับ และยังพบว่าระบบร่วมที่มีเยื่อเลือกผ่านและตัวดูดซับจะให้ผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนมากที่สุด เมื่อพิจารณาความเป็นไปได้ของการเกิดคาร์บอนในระบบ (carbon formation) ผลการจำลองแสดงให้เห็นว่าการใช้เยื่อเลือกผ่านเพื่อแยกก๊าซไฮโดรเจนจะเพิ่มแนวโน้มของการเกิดคาร์บอน ตรงกันข้ามการใช้ตัวดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะช่วยลดการเกิดคาร์บอน

## Abstract

This report summarizes the results obtained from the study in the first year under the three-year continued project "Control System of Solid Oxide Fuel Cell Integrated with Reforming Reactor." The objective is focused on analysis and improvement of the production of hydrogen for fuel cell applications. The study is divided into two parts. The first part involves a performance analysis of a dual-bed autothermal reformer consisting of two sections of catalyst; the first section of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst is designed for oxidation reaction, whereas the second one involves steam reforming reaction based on Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst. A one dimensional, non-isothermal reactor model was employed to examine the reformer performance regarding important operating conditions such as H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> feed ratio, O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> feed ratio, temperature and location of steam feed. The simulation results indicate that when the dual-bed reformer was operated at the H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> feed ratio of 1.0–2.0 and O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> feed ratio of 0.45–0.60, the methane conversion of 93% and the H<sub>2</sub>/CO product ratio of higher than 2.9 were obtained. In addition, it was found that adding steam at lower temperatures to the steam reforming section of the dual-bed reformer can produce the synthesis gas with a higher H<sub>2</sub>/CO ratio.

In the second part of the study, an adsorption-membrane hybrid system in which a carbon dioxide adsorbent is used to remove undesired carbon dioxide and a membrane is applied for hydrogen separation is theoretically investigated with the aim to improve the performance of a steam reforming process. A thermodynamic analysis of such the system was performed and compared with a membrane reactor and an adsorptive reactor. It was found that the removal of hydrogen by membrane separation has higher impact on the reformer performance than the carbon dioxide capture by adsorption. The adsorption-membrane hybrid system for ethanol steam reforming gives the highest hydrogen yield. Considering a possibility for carbon formation, the simulation results showed that the use of membrane for pure hydrogen production increases the trend toward carbon formation. This is due to an increase in carbon monoxide concentration in the reaction zone that promotes the Boudouard reaction. In contrast, the use of carbon dioxide adsorbent reduces the formation of carbon as carbon monoxide is less generated in the system.

## สารบัญเรื่อง

บทคัดย่อ	3
Abstract	4
บทที่ 1 บทนำ	10
1.1 ที่มาและมูลเหตุจูงใจ	10
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	11
1.3 ขอบเขตการวิจัย	11
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย	12
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	12
บทที่ 2 การประยุกต์เครื่องปฏิกรณ์รีฟอร์มมิงแบบเบดคู่สำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจน	13
2.1 บทนำ	13
2.2 แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ออกไซด์เทอร์มัลแบบเบดคู่	14
2.3 ผลการจำลองและการอภิปรายผล	17
2.3.1 ผลของสัดส่วนของก๊าซสายป้อนระหว่างน้ำและมีเทน	19
2.3.2 ผลของสัดส่วนของก๊าซสายป้อนระหว่างออกซิเจนและมีเทน	21
2.3.3 ผลของตำแหน่งของการป้อนน้ำ	21
2.3.4 ผลของอุณหภูมิของน้ำสายป้อน	22
2.4 สรุปผล	24
2.5 เอกสารอ้างอิง	25
บทที่ 3 ระบบร่วมที่มีเชื้อเพลิงผ่านและการดูดซับสำหรับการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ	26
3.1 บทนำ	26
3.2 ทฤษฎี	27
3.3 ผลการจำลองกระบวนการ	30
3.3.1 ปฏิกริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอลที่ไม่มีการใช้ตัวดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และเชื้อเพลิงผ่านก๊าซไฮโดรเจน	30
3.3.2 การเกิดปฏิกริยารีฟอร์มมิงของเอทานอลด้วยการใช้ตัวดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และ/หรือ เชื้อเพลิงผ่านไฮโดรเจน	32
3.3.3 การเกิดคาร์บอนในระบบการเกิดปฏิกริยารีฟอร์มมิงของเอทานอล	36
3.4 สรุปผล	37
3.5 เอกสารอ้างอิง	37

ภาคผนวก

ผลลัพธ์ของโครงการ ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ  
ประวัติผู้วิจัย

## สารบัญตาราง

<b>บทที่ 2 การประยุกต์เครื่องปฏิกรณ์รีฟอร์มมิงแบบเบดคู่สำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจน</b>	
ตารางที่ 2.1 ค่าคงที่สมดุลในการเกิดปฏิกิริยาและ Arrhenius kinetic parameter	16
ตารางที่ 2.2 Van't Hoff parameters สำหรับการดูดซับของสาร	16
ตารางที่ 2.3 การเปรียบเทียบผลของการจำลองกระบวนการระหว่างเครื่องรีฟอร์มเมอร์แบบทั่วไปและแบบเบดคู่ในกรณีที่มีการปรับเปลี่ยนสัดส่วนของก๊าซสายป้อนระหว่างน้ำและมีเทน	21
ตารางที่ 2.4 การเปรียบเทียบผลของการจำลองกระบวนการระหว่างเครื่องรีฟอร์มเมอร์แบบทั่วไปและแบบเบดคู่ในกรณีที่มีการปรับเปลี่ยนสัดส่วนของก๊าซสายป้อนระหว่างออกซิเจนและมีเทน	23
ตารางที่ 2.5 ผลของการจำลองกระบวนการของเครื่องรีฟอร์มเมอร์แบบเบดคู่ในกรณีที่มีการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิของน้ำที่ป้อน	24

## สารบัญรูป

<b>บทที่ 2 การประยุกต์เครื่องปฏิกรณ์รีฟอร์มมิงแบบเบดคู่สำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจน</b>	
รูปที่ 2.1	แผนภาพของเครื่องรีฟอร์มเมอร์อโต้เทอร์มัลแบบเบดคู่ 15
รูปที่ 2.2	การแจกแจงองค์ประกอบของก๊าซในเครื่องรีฟอร์มเมอร์อโต้เทอร์มัลแบบเบดคู่ ( $H_2O/CH_4 = 1.5, O_2/CH_4 = 0.5$ ) 18
รูปที่ 2.3	การแจกแจงของอุณหภูมิในเครื่องรีฟอร์มเมอร์อโต้เทอร์มัลแบบทั่วไปและแบบ เบดคู่ ( $H_2O/CH_4 = 1.5, O_2/CH_4 = 0.5$ ) 18
รูปที่ 2.4	การแจกแจงของการเปลี่ยนแปลงมีเทนในเครื่องรีฟอร์มเมอร์อโต้เทอร์มัลแบบ ทั่วไปและแบบเบดคู่ ( $H_2O/CH_4 = 1.5, O_2/CH_4 = 0.5$ ) 19
รูปที่ 2.5	ผลของสัดส่วนของก๊าซสายป้อนระหว่างน้ำและมีเทนที่มีต่อการเปลี่ยนแปลง มีเทนและสัดส่วนของก๊าซผลิตภัณฑ์ระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซ คาร์บอนมอนอกไซด์ 20
รูปที่ 2.6	ผลของสัดส่วนของก๊าซสายป้อนระหว่างก๊าซออกซิเจนและมีเทนที่มีต่อการ เปลี่ยนแปลงมีเทนและสัดส่วนของก๊าซผลิตภัณฑ์ระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 22
รูปที่ 2.7	ผลของตำแหน่งของการเติมน้ำที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงมีเทนและสัดส่วนของก๊าซ ผลิตภัณฑ์ระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 23
<b>บทที่ 3 ระบบร่วมที่มีเยื่อเลือกผ่านและการดูดซับสำหรับการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ</b>	
รูปที่ 3.1	ผลของอุณหภูมิที่มีต่อองค์ประกอบของก๊าซสังเคราะห์ที่ได้จากการรีฟอร์มมิงเอ ทานอล (steam to ethanol ratio = 3 and atmospheric pressure) 30
รูปที่ 3.2	ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อเอทานอลในสารป้อนที่มีต่อองค์ประกอบของก๊าซ สังเคราะห์ที่ได้จากการรีฟอร์มมิงเอทานอล ( $T = 1073$ K and atmospheric pressure) 31
รูปที่ 3.3	ผลของความดันที่มีต่อองค์ประกอบของก๊าซสังเคราะห์ที่ได้จากการรีฟอร์มมิงเอ ทานอล (steam/ethanol ratio = 3 and $T = 1073$ K) 31
รูปที่ 3.4	ผลของอุณหภูมิและอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อเอทานอลในสารป้อนที่มีต่อการผลิต ก๊าซไฮโดรเจน 32
รูปที่ 3.5	ผลของสัดส่วนการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีต่อการรีฟอร์มมิงเอทานอล ( $T = 873$ K, $P = 1$ bar, and ethanol to steam ratio = 3) 33



รูปที่ 3.6 ผลของสัดส่วนการแยกก๊าซไฮโดรเจนที่มีต่อการรีฟอร์มมิงเอทานอล ( $T = 873 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ , and ethanol to steam ratio = 3) 34

รูปที่ 3.7 ผลของสัดส่วนการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนที่มีต่อการรีฟอร์มมิงเอทานอล ( $T = 873 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ , and ethanol to steam ratio = 3): (a) hydrogen, (b) methane, (c) carbon monoxide, and (d) remaining carbon dioxide 35

รูปที่ 3.8 ผลของสัดส่วนการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนที่มีต่อค่าอัตราส่วนการป้อนน้ำและเอทานอลที่อุณหภูมิในการดำเนินการต่างๆ 36

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ที่มาและมูลเหตุจูงใจ

ปัจจุบันการขยายตัวของประชากรและความเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้ความต้องการในการใช้พลังงานมีปริมาณเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก โดยทั่วไปพลังงานไฟฟ้าสามารถผลิตได้จากการกระบวนการทางความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล (เช่น น้ำมัน ก๊าซธรรมชาติ หรือถ่านหิน) การผลิตพลังงานไฟฟ้าด้วยกระบวนการดังกล่าวมักก่อให้เกิดปัญหามลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ประกอบกับเชื้อเพลิงฟอสซิลยังเป็นเชื้อเพลิงที่มีอยู่อย่างจำกัด ส่งผลให้ในอนาคตอาจเกิดความขาดแคลนและมีปัญหาทางด้านราคาตามมา ดังนั้นการพัฒนาเทคโนโลยีเพื่อผลิตพลังงานไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพ รวมทั้งการแสวงหาพลังงานทดแทนแหล่งใหม่ที่ประหยัดและมีความยั่งยืนจึงมีความสำคัญต่อพัฒนาประเทศ

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งเป็นเครื่องกำเนิดพลังงานไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจอย่างมาก เนื่องจากสามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีที่มีในเชื้อเพลิงไปเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยตรงผ่านกระบวนการเคมีไฟฟ้า มีประสิทธิภาพสูงเมื่อเทียบกับการผลิตไฟฟ้าจากความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้เชื้อเพลิง โดยทั่วไปก๊าซไฮโดรเจนจะถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงหลักสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง การผลิตก๊าซไฮโดรเจนเกี่ยวข้องกับกระบวนการรีฟอร์มมิง (reforming process) เพื่อเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน ได้แก่ มีเทน เมทานอล เอทานอล และแก๊สโซลีน เป็นไฮโดรเจน ตัวอย่างของกระบวนการรีฟอร์มมิงที่ใช้เพื่อผลิตก๊าซไฮโดรเจน ได้แก่ (1) การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (steam reforming) ซึ่งกระบวนการที่นำสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมาทำปฏิกิริยากับไอน้ำ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ ปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 750-800 °C และเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน (2) การออกซิเดชันบางส่วน (partial oxidation) กระบวนการนี้สารไฮโดรคาร์บอนจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศได้ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และ (3) การรีฟอร์มมิงแบบอโตเทอร์มัล (autothermal reforming) กระบวนการนี้ได้รวมกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและการออกซิเดชันบางส่วนเข้าด้วยกัน โดยมีก๊าซป้อนทั้งสารประกอบไฮโดรคาร์บอน น้ำ และอากาศเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์พร้อมกัน ทำให้สามารถควบคุมปริมาณความร้อนภายในเครื่องปฏิกรณ์ได้ ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำซึ่งเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน จะใช้ความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชัน

กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเป็นกระบวนการที่ใช้กันแพร่หลายในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนเพราะให้ผลได้ของไฮโดรเจนปริมาณสูงที่สุดเมื่อเทียบกับกระบวนการรีฟอร์มมิงอื่นๆ อย่างไรก็ตามค่าการเปลี่ยน (conversion) ของเชื้อเพลิงที่ใช้จากปฏิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำถูกจำกัดด้วยเงื่อนไขสมดุลเคมีเนื่องจากเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ นอกจากนี้ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนสูง ทำให้ต้องดำเนินการที่อุณหภูมิสูงเพื่อที่จะให้ได้ค่าการเปลี่ยนของสารตั้งต้นสูงขึ้น ส่งผลให้ในการดำเนินงานของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำต้องใช้พลังงานจำนวนมาก นอกจากนี้การใช้อุณหภูมิในการดำเนินงานสูงขึ้นยังส่งผลต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งการเกิดคาร์บอนซึ่งจะขัดขวางการทำปฏิกิริยาและอาจทำให้ความดันลด (pressure drop) ภายในเครื่องปฏิกรณ์เพิ่มขึ้นด้วย

นอกจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแล้ว ปัจจุบันนักวิจัยส่วนหนึ่งยังให้ความสนใจกระบวนการรีฟอร์มมิงแบบออกซิเดชันเมธาน การรวมปฏิกิริยาดูดและคายความร้อนไว้ในเครื่องปฏิกรณ์เดียวกันทำให้ลดปริมาณพลังงานภายนอกที่ใช้การผลิตไฮโดรเจนลง ทั้งนี้ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบออกซิเดชันเมธานจะใช้ก๊าซภายในระบบเป็นตัวพาความร้อน อย่างไรก็ตามเนื่องจากการรวมปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและการออกซิเดชันบางส่วนเข้าด้วยกัน ทำให้การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์มีความซับซ้อนมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งการจัดการเรื่องสมดุลพลังงานที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีทั้งสอง จากปัญหาที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการผลิตไฮโดรเจนดังที่ได้กล่าวมา การศึกษา พัฒนา และออกแบบกระบวนการรีฟอร์มมิงเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของการผลิตไฮโดรเจนจึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจ

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อวิเคราะห์ประสิทธิภาพของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคู่สำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจนเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง
2. เพื่อวิเคราะห์ประสิทธิภาพของเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านที่มีตัวดูดซับสำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจนเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

## 1.3 ขอบเขตการวิจัย

1. ศึกษาข้อมูลพื้นฐานที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการรีฟอร์มมิงเชื้อเพลิงเพื่อผลิตก๊าซไฮโดรเจน
2. พัฒนาแบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์ที่เกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิง ได้แก่ เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคู่และเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านที่มีตัวดูดซับ
3. ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ได้แก่ อัตราการป้อนเชื้อเพลิง อุณหภูมิ เป็นต้น ที่มีต่อประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจน โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคู่

4. ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ได้แก่ อัตราการป้อนเชื้อเพลิง อุณหภูมิ เป็นต้น ที่มีต่อประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจน โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านที่มีตัวดูดซับ

#### 1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

1. สืบหาเอกสารทางวิชาการต่างๆ และรวบรวมข้อมูลพื้นฐานและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง
2. พัฒนาแบบจำลองของเครื่องปฏิกรณ์ที่เกิดปฏิกิริยาฟอर्मมิงที่สภาวะคงตัว
3. ทำการจำลอง (simulation) เครื่องปฏิกรณ์ที่เกิดปฏิกิริยาฟอर्मมิงโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์
4. ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ได้แก่ อัตราการป้อนเชื้อเพลิง อุณหภูมิ เป็นต้น ที่มีต่อประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจน โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบคคู
5. ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ได้แก่ อัตราการป้อนเชื้อเพลิง อุณหภูมิ เป็นต้น ที่มีต่อประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจน โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านที่มีตัวดูดซับ
6. สรุปผล ทำรายงาน และเตรียมผลงานตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ

#### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้องค์ความรู้และเข้าใจหลักการพื้นฐานของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบคคูและแบบเยื่อเลือกผ่านและการประยุกต์ใช้เครื่องปฏิกรณ์ดังกล่าวเพื่อผลิตก๊าซไฮโดรเจนสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงในเซลล์เชื้อเพลิง
2. ทราบถึงผลของตัวแปรดำเนินงานต่างๆ ที่มีต่อสมรรถนะเครื่องปฏิกรณ์ฟอर्मมิงแบบเบคคูและแบบเยื่อเลือกผ่าน และสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมสำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจน
3. สามารถใช้ผลของการวิจัยเป็นพื้นฐานในการพัฒนาและปรับปรุงประสิทธิภาพของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบคคูและแบบเยื่อเลือกผ่านสำหรับการผลิตไฮโดรเจน

## บทที่ 2

### การประยุกต์เครื่องปฏิกรณ์รีฟอร์มมิงแบบเบดคู่สำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

#### 2.1 บทนำ

ก๊าซไฮโดรเจนถือว่าเป็นแหล่งพลังงานสะอาดและยั่งยืน มีแนวโน้มที่จะถูกนำมาใช้แทนเชื้อเพลิงฟอสซิลมากขึ้นในอนาคต นอกจากนี้ก๊าซไฮโดรเจนยังเป็นแหล่งพลังงานสำคัญที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาของเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงด้วย ปัจจุบันนี้ก๊าซไฮโดรเจนที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมทางด้านเคมีและปิโตรเคมีส่วนใหญ่ผลิตมาจากแหล่งเชื้อเพลิงต่างๆ เช่น มีเทน ก๊าซธรรมชาติ เอทานอล และก๊าซโซลีน เมื่อพิจารณาศักยภาพทางการผลิตก๊าซไฮโดรเจนแล้วพบว่า มีเทนซึ่งเป็นส่วนประกอบหลักในก๊าซธรรมชาติมีส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C) (ในปริมาณสูง ดังนั้นจึงให้ผลได้ (yield) ของก๊าซไฮโดรเจนปริมาณสูงตามไปด้วย

สำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากมีเทนที่นิยมใช้กันในปัจจุบัน สามารถทำได้ 3 รูปแบบ คือ การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (steam reforming) การออกซิเดชันบางส่วน (partial oxidation) และการรีฟอร์มมิงแบบออโตเทอร์มัล (autothermal reforming) [1] แม้ว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำนั้นจะให้ผลได้ของไฮโดรเจนสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการรีฟอร์มมิงแบบอื่นๆ แต่เนื่องจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนสูง จึงจำเป็นต้องใช้พลังงานจากภายนอกจำนวนมาก ส่วนกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน แม้ว่าจะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนและไม่ต้องอาศัยความร้อนจากภายนอกก็ตาม แต่มีเทนจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในปริมาณที่จำกัด ทำให้เกิดการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ ส่งผลให้ผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนค่อนข้างต่ำและยังมีปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เจือปนอยู่สูง ด้วยเหตุนี้จึงมีนักวิจัยจำนวนมากหันมาสนใจศึกษากระบวนการรีฟอร์มมิงแบบออโตเทอร์มัล ซึ่งเป็นการรวมทั้งปฏิกิริยาคูดความร้อนของการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ และปฏิกิริยาคายความร้อนของการออกซิเดชันบางส่วน ไว้ในเครื่องปฏิกรณ์เดียวกัน [2-4] กระบวนการรีฟอร์มมิงแบบออโตเทอร์มัลจึงเป็นกระบวนการที่เป็นกลางทางความร้อนเนื่องจากพลังงานความร้อนที่ผลิตได้จากการออกซิเดชันบางส่วนสามารถนำมาใช้ในการรีฟอร์มมิงแบบไอน้ำได้ ทำให้ช่วยลดปริมาณพลังงานภายนอกที่ต้องป้อนให้แก่เครื่องปฏิกรณ์ได้ [5] นอกจากนี้กระบวนการดังกล่าวยังมีข้อดีหลายด้าน เช่น สามารถเลือกใช้วัสดุได้หลากหลาย ค่าใช้จ่ายในการลงทุนต่ำ และยังง่ายต่อการเริ่มต้นระบบ เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ และยังได้ผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนสูงกว่ากระบวนการออกซิเดชันบางส่วนด้วย [2,3,6]

ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในกระบวนการรีฟอร์มมิงแบบออโตเทอร์มัลจะเป็นแบบต่อเนื่อง โดยเริ่มจากการเกิดปฏิกิริยาการออกซิเดชันระหว่างมีเทนและอากาศ ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซ

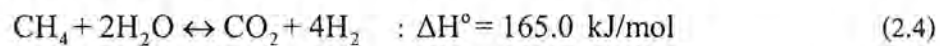
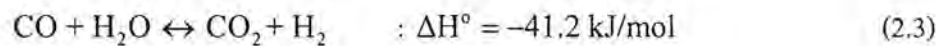
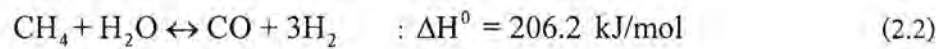
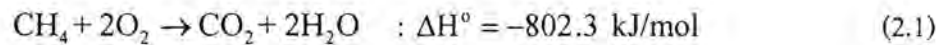
คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทนที่เหลือตามมา แต่เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นได้รวดเร็วกว่าปฏิกิริยารีฟอร์มมิง ปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงเกิดขึ้นได้ดีในช่วงใกล้ทางเข้าของเครื่องปฏิกรณ์ ส่งผลให้เกิดความแตกต่างของอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์สูงมาก ซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อความมีเสถียรภาพและความปลอดภัยของกระบวนการ รวมถึงยังส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสียหายได้ [7] เพื่อที่จะควบคุมอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบอโต้เทอร์มัลจึงควรคำนึงถึงผลของตัวแปรพารามิเตอร์ในการดำเนินงานต่าง ๆ เช่น สัดส่วนอากาศต่อเชื้อเพลิง ( $O_2/C$ ) สัดส่วนน้ำต่อเชื้อเพลิง ( $H_2O/C$ ) และอัตราการป้อนของสารตั้งต้นที่มีต่อสมรรถนะของเครื่องปฏิกรณ์ [6,8] จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการเติมน้ำเข้าไปยังเครื่องปฏิกรณ์แบบอโต้เทอร์มัลจะช่วยลดอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาและยังเพิ่มผลได้ของก๊าซไฮโดรเจน เนื่องจากการเติมน้ำเข้าไปยังเครื่องปฏิกรณ์จะทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนเกิดขึ้นได้น้อยลง [9] เมื่อพิจารณาการดำเนินงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบอโต้เทอร์มัลพบว่า โดยปกติแล้วทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำสามารถเกิดขึ้นได้ในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Ni-based catalyst) แต่อย่างไรก็ตามการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกันในแต่ละปฏิกิริยาจะให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาที่ดีกว่า [7,10,11]

งานวิจัยนี้สนใจที่จะวิเคราะห์สมรรถนะของกระบวนการรีฟอร์มมิงแบบอโต้เทอร์มัลของมีเทนในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคู่สำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจน แบบจำลองที่นำมาใช้เป็นแบบจำลองของเครื่องปฏิกรณ์แบบ 1 มิติและอุณหภูมิไม่คงที่ โดยแบบจำลองดังกล่าวถูกนำมาใช้เพื่อศึกษาสมรรถนะของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ในแง่การเปลี่ยนแปลงของมีเทน (methane conversion) และสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ( $H_2/CO$  product ratio) นอกจากนี้ยังศึกษาผลของสัดส่วนของก๊าซสายป้อนระหว่างน้ำและมีเทน ( $H_2O/CH_4$  feed ratio) สัดส่วนของอากาศและมีเทน ( $O_2/CH_4$  feed ratio) และอุณหภูมิและตำแหน่งของการป้อนน้ำ เพื่อพิจารณาเงื่อนไขการดำเนินงานที่เหมาะสมของเครื่องรีฟอร์มเมอร์อโต้เทอร์มัลแบบเบดคู่ (dual-bed autothermal reformer)

## 2.2 แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเครื่องรีฟอร์มเมอร์อโต้เทอร์มัลแบบเบดคู่

เครื่องรีฟอร์มเมอร์อโต้เทอร์มัลแบบเบดคู่ที่พิจารณาในงานวิจัยนี้เป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดหนึ่ง โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ดังรูปที่ 2.1 สำหรับส่วนแรกจะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาออกซิเดชันซึ่งจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด  $PVAl_2O_3$  ในขณะที่ส่วนที่สองจะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำซึ่งจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด  $Ni/MgAl_2O_4$  ก๊าซสายป้อนจะประกอบไปด้วยมีเทน น้ำ และอากาศ เมื่อป้อนก๊าซสายป้อนเข้าไปยังเครื่องปฏิกรณ์ มีเทนจะทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนและผลิตก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำออกมา (สมการที่ (2.1)) จากนั้นมีเทนที่เหลือ

และก๊าซอื่นๆ จะเข้าสู่โซนในการเกิดปฏิกิริยาโซนที่สอง ในโซนนี้จะมีการผลิตก๊าซสังเคราะห์ที่มีก๊าซไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบหลักจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ (สมการที่ (2.2) - (2.4)) การศึกษาสมรรถนะของเครื่องรีฟอร์มเมอร์อโต้เทอร์มัลแบบเบคคูในงานวิจัยนี้สมมติให้โซนปฏิกิริยาออกซิเดชันจะอยู่ในช่วง 10 เปอร์เซ็นต์ของปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์

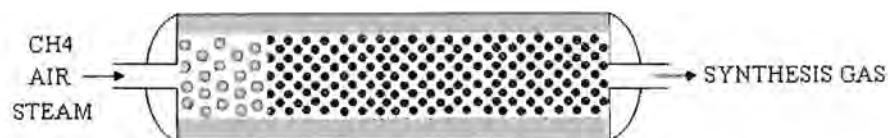


แบบจำลอง 1 มิติที่นำมาใช้ในการศึกษาสมรรถนะของการรีฟอร์มมิงแบบอโต้เทอร์มัลของมีเทนในเครื่องรีฟอร์มเมอร์แบบเบคคูได้พัฒนามาจากสมมติฐานต่างๆ ดังนี้ การดำเนินงานในสภาวะคงตัว อุณหภูมิไม่คงที่ ไม่มีการสูญเสียความร้อนและความดันคงที่ และพฤติกรรมของก๊าซเป็นแบบอุดมคติ จากสมมติฐานดังกล่าวสามารถเขียนสมการสมดุลโมลและสมดุลพลังงาน ได้ดังนี้

$$\frac{dn_i}{dz} = (1-\varepsilon)A\rho_{\text{cat}} \sum_{j=1}^4 \nu_i \eta_j r_{i,j} \quad (2.5)$$

$$\sum_i n_i C_{p,i} \frac{dT}{dz} = (1-\varepsilon)A\rho_{\text{cat}} \sum_{j=1}^4 \eta_j r_j (-\Delta H)_j \quad (2.6)$$

โดยค่า effectiveness factor ( $\eta_j$ ) ของปฏิกิริยาที่ (2.1)-(2.4) ที่นำมาใช้สำหรับการจำกัดการถ่ายโอนระหว่างอนุภาคมีค่าเท่ากับ 0.05, 0.07, 0.70 และ 0.06 ตามลำดับ [12] สำหรับสมการที่ใช้ในการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน รีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ และวอเตอร์แก๊สชิฟนำมาจากงานวิจัยของ Halabi และคณะ [6] ดังนี้



รูปที่ 2.1 แผนภาพของเครื่องรีฟอร์มเมอร์อโต้เทอร์มัลแบบเบคคู

$$r_1 = \frac{k_{1a} p_{CH_4} p_{O_2}}{(1 + K_{CH_4}^{ox} p_{CH_4} + K_{O_2}^{ox} p_{O_2})^2} + \frac{k_{1b} p_{CH_4} p_{O_2}}{(1 + K_{CH_4}^{ox} p_{CH_4} + K_{O_2}^{ox} p_{O_2})} \quad (2.7)$$

$$r_2 = \frac{k_2 / p_{H_2}^{2.5} (p_{CH_4} p_{H_2O} - p_{H_2}^3 p_{CO} / K_{eq,2})}{(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} p_{H_2O} / p_{H_2})^2} \quad (2.8)$$

$$r_3 = \frac{k_3 / p_{H_2} (p_{CO} p_{H_2O} - p_{H_2} p_{CO_2} / K_{eq,3})}{(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} p_{H_2O} / p_{H_2})^2} \quad (2.9)$$

$$r_4 = \frac{k_4 / p_{H_2}^{3.5} (p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - p_{H_2}^4 p_{CO_2} / K_{eq,4})}{(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} p_{H_2O} / p_{H_2})^2} \quad (2.10)$$

ตารางที่ 2.1 และ 2.2 แสดงค่า Arrhenius kinetic parameter ของค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยาและ Van't Hoff parameters สำหรับการดูดซับของสารแต่ละตัวซึ่งนำมาใช้ในการคำนวณอัตราการผลิตปฏิกิริยาและค่าคงที่สมดุล ตามลำดับ

ตารางที่ 2.1 ค่าคงที่สมดุลในการเกิดปฏิกิริยาและ Arrhenius kinetic parameter

Reaction		$k_{oj}$ (mol / kg <sub>cat</sub> s)	$Ea_j$ (kJ / mol)	$K_{oj}$	$H_j$
1	$k_{1,a}$	$8.11 \times 10^5 \text{ bar}^2$	86.00		
	$k_{1,b}$	$6.82 \times 10^5 \text{ bar}^2$	86.00		
2	$k_2$	$1.17 \times 10^{15} \text{ bar}^{0.5}$	240.10	$5.75 \times 10^{12}$	11476
3	$k_3$	$2.83 \times 10^{14} \text{ bar}^{0.5}$	243.90	$7.24 \times 10^{10}$	-4639
4	$k_4$	$5.43 \times 10^5 \text{ bar}^{-1}$	67.13	$1.26 \times 10^{-2}$	21646

ตารางที่ 2.2 Van't Hoff parameters สำหรับการดูดซับของสาร

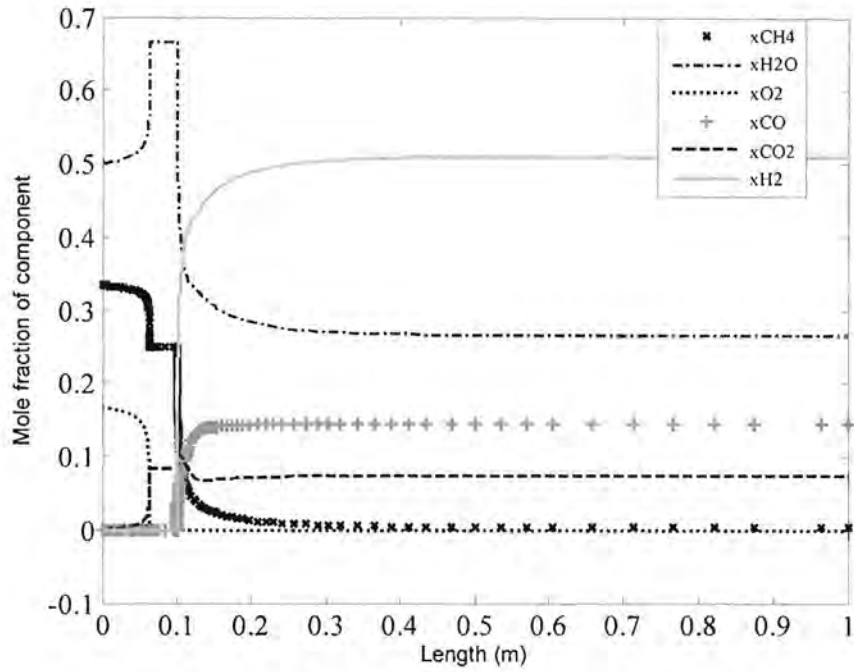
Species	$K_{oi}$	$\Delta H_{ads,i}$ (J / mol)
$K_{CH_4}^0$	$1.26 \times 10^{-1} \text{ bar}^{-1}$	-27.23
$K_{O_2}^0$	$7.87 \times 10^{-7} \text{ bar}^{-1}$	-92.80
$K_{CH_4}$	$6.65 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$	-38.28
$K_{CO}$	$8.23 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$	-70.65
$K_{H_2}$	$6.12 \times 10^{-9} \text{ bar}^{-1}$	-82.90
$K_{H_2O}$	$1.77 \times 10^5$	88.68



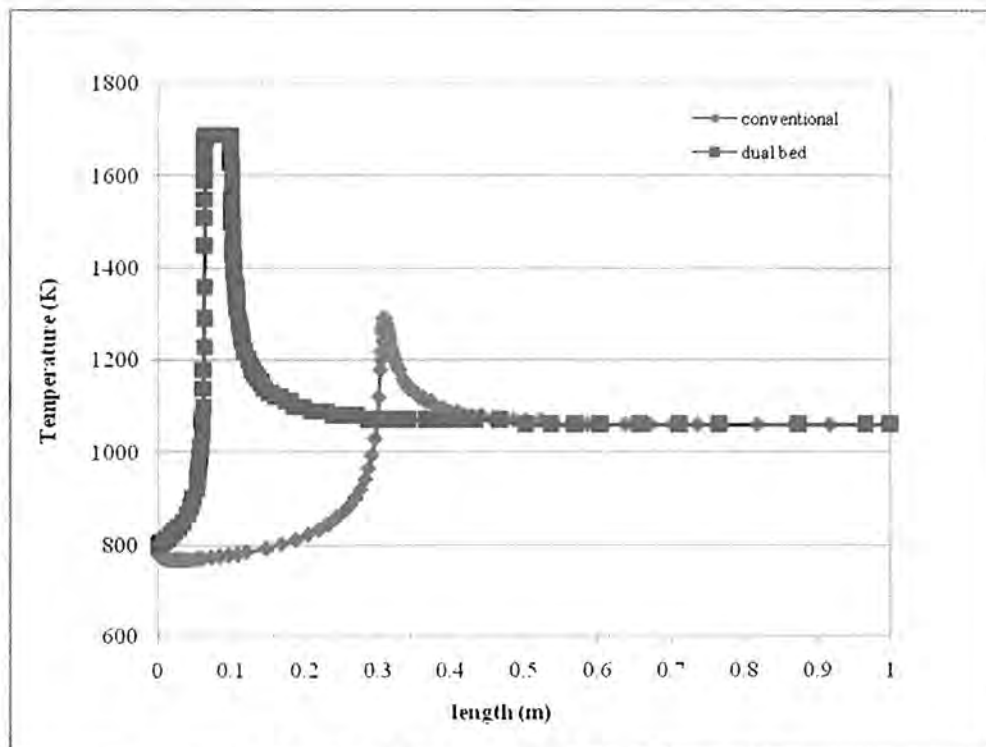
### 2.3 ผลการจำลองและการอภิปรายผล

สำหรับเครื่องรีฟอร์มเมอร์แบบเบดนิ่งที่พิจารณาในงานนี้มีรูปร่างทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.04 เมตร และยาว 1 เมตร ภายใต้เงื่อนไขการดำเนินงานมาตรฐาน น้ำและอากาศจะถูกผสมกับมีเทน และป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ 800 เคลวิน โดยสัดส่วนของน้ำต่อมีเทนและอากาศต่อมีเทนมีค่าเท่ากับ 1.5 และ 0.5 ตามลำดับ รูปที่ 2.2 แสดงการแจกแจงองค์ประกอบของก๊าซแต่ละชนิดในเครื่องรีฟอร์มเมอร์ออกไซด์เทอร์มัลแบบเบดคู่ จากรูปจะพบว่าในช่วงที่มีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ก๊าซออกซิเจนจะถูกนำไปใช้ในการเกิดปฏิกิริยากับมีเทนอย่างสมบูรณ์ และได้ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็นน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เมื่อก๊าซที่ผลิตได้ผ่านเข้าสู่ช่วงที่เกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ มีเทนและน้ำจะถูกใช้ไปอย่างรวดเร็ว ในขณะที่ไฮโดรเจนคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์จะเกิดขึ้นตามมา จากการศึกษาจะสังเกตเห็นได้ว่าก๊าซไฮโดรเจนจะถูกผลิตเพิ่มขึ้นทั้งนี้เนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาออกไซด์รีดักชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำที่เหลืออยู่

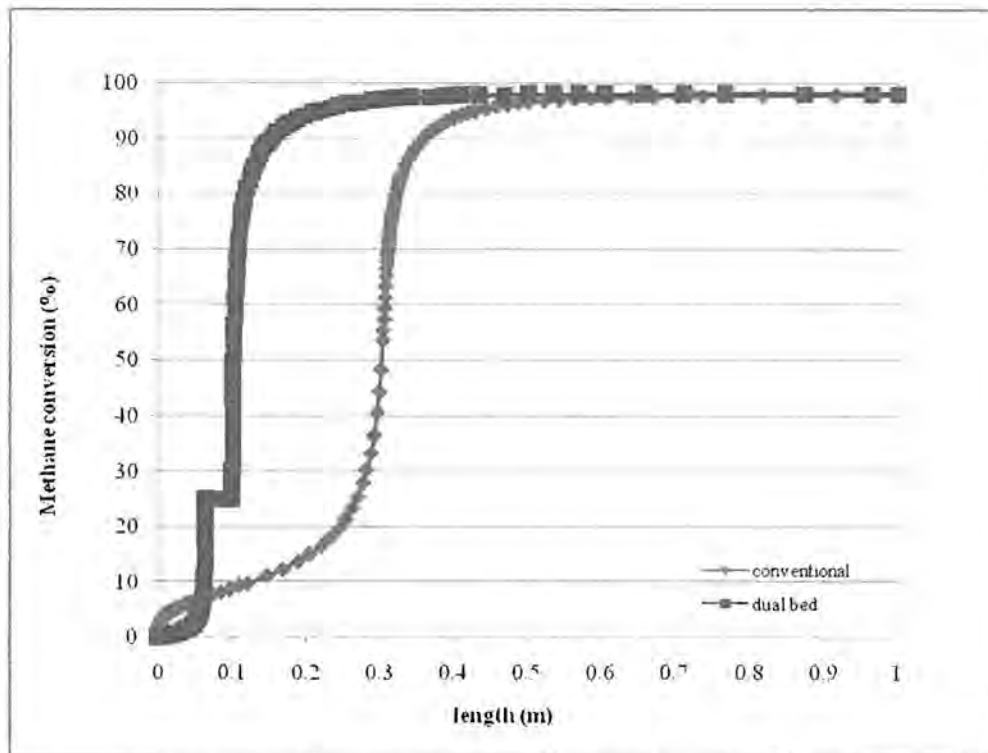
เมื่อพิจารณาอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์แบบเบดคู่ดังรูปที่ 2.3 จะพบว่าอุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและมีค่าสูงสุดเท่ากับ 1692 เคลวิน ในบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และจากนั้นอุณหภูมิจะลดลงมาอยู่ที่ 1063 เคลวิน เนื่องจากเมื่อเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำมากขึ้น อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์จะลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับเครื่องรีฟอร์มเมอร์แบบทั่วไปจะเห็นว่าเครื่องรีฟอร์มเมอร์แบบเบดคู่จะมีอุณหภูมิสูงสุดมากกว่า ในขณะที่อุณหภูมิก๊าซออกจะมีค่าเท่ากัน และจากผลของอุณหภูมิสูงสุดที่มากกว่านี้ส่งผลให้การเปลี่ยนแปลงมีเทนที่เกิดขึ้นในเครื่องรีฟอร์มเมอร์แบบเบดคู่มีค่ามากกว่าเครื่องรีฟอร์มเมอร์แบบทั่วไปด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.2 การแจกแจงองค์ประกอบของก๊าซในเครื่องรีฟอร์มเมอร์ออกไซด์เทอร์มัลแบบเบดคู่ ( $H_2O/CH_4 = 1.5, O_2/CH_4 = 0.5$ )



รูปที่ 2.3 การแจกแจงของอุณหภูมิในเครื่องรีฟอร์มเมอร์ออกไซด์เทอร์มัลแบบทั่วไปและแบบเบดคู่ ( $H_2O/CH_4 = 1.5, O_2/CH_4 = 0.5$ )

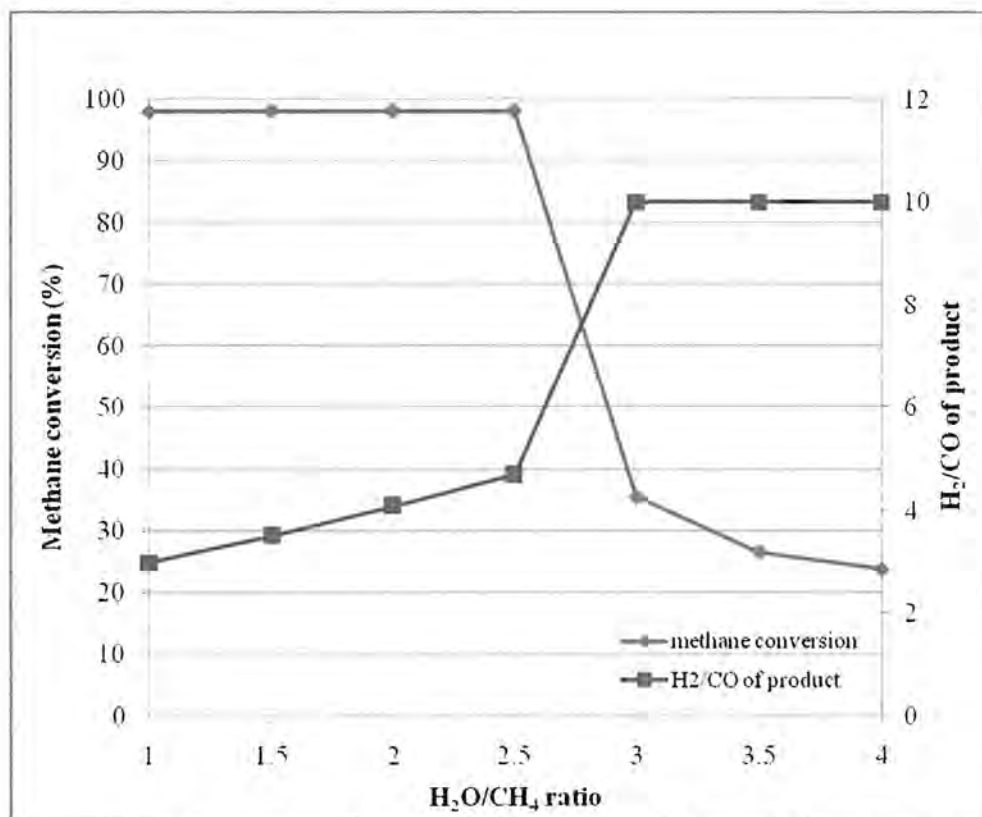


รูปที่ 2.4 การแจกแจงของการเปลี่ยนแปลงมีเทนในเครื่องรีฟอร์มเมอร์ออกไซด์เทอร์มัลแบบทั่วไปและแบบเบดคู่ ( $H_2O/CH_4 = 1.5$ ,  $O_2/CH_4 = 0.5$ )

### 2.3.1 ผลของสัดส่วนของก๊าซสายป้อนระหว่างน้ำและมีเทน

รูปที่ 2.5 แสดงผลของสัดส่วนของก๊าซสายป้อนระหว่างน้ำและมีเทนในช่วง 1.0 ถึง 4.0 (สัดส่วนของก๊าซสายป้อนระหว่างออกซิเจนและมีเทนมีค่าคงที่เป็น 0.5) ที่มีต่อสมรรถนะของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ออกไซด์เทอร์มัลแบบเบดคู่ ผลจากการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลงของมีเทนจะลดลง แต่สัดส่วนของผลิตภัณฑ์ระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของสัดส่วนระหว่างน้ำและมีเทน ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อมีการเพิ่มน้ำเข้าไปยังเครื่องรีฟอร์มเมอร์มากขึ้น อุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์จะลดลงซึ่งส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและออกซิเดชันจะลดลงตามไปด้วย การลดลงของอุณหภูมิในเครื่องรีฟอร์มเมอร์จะทำให้สมดุลของปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟซึ่งดำเนินงานได้ดีที่อุณหภูมิต่ำๆ จะเลื่อนไปทางด้านผลิตภัณฑ์ส่งผลให้ได้สัดส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นตามไปด้วย จากผลการศึกษาดังกล่าวทำให้ทราบว่า การเติมน้ำเข้าไปยังเครื่องรีฟอร์มเมอร์จะมีผลสำคัญต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ อย่างไรก็ตาม จากผลการจำลองกระบวนการจะสังเกตเห็นว่าการเพิ่มสัดส่วนระหว่างน้ำและมีเทนในช่วง 1.0 ถึง 2.5 จะไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของมีเทน ทั้งนี้เพราะว่าก๊าซออกซิเจนสามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้เร็วกว่าน้ำ ดังนั้นปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงเกิดขึ้นได้ดีกว่าปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ เมื่อเปรียบเทียบผลการจำลองกระบวนการกับเครื่องรีฟอร์มเมอร์ออกไซด์เทอร์มัล

แบบทั่วไป (ดังตารางที่ 2.3) พบว่าเมื่อดำเนินงานด้วยสัดส่วนระหว่างน้ำและมีเทนในช่วง 1.0 ถึง 2.5 เครื่องรีฟอร์มเมอร์ออกได้อัตอร์มัลแบบเบคคู่จะมีค่าการเปลี่ยนแปลงมีเทนสูงกว่าเล็กน้อย และได้ก๊าซไฮโดรเจนที่มีสัดส่วนระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยลง เนื่องจากอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่เพิ่มขึ้น แต่เมื่อดำเนินงานด้วยสัดส่วนระหว่างน้ำและมีเทนมากกว่า 2.5 ค่าการเปลี่ยนแปลงมีเทนและอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ทั้ง 2 แบบจะมีค่าลดลง ตามการเพิ่มสัดส่วนระหว่างน้ำและมีเทน ดังเหตุผลที่กล่าวไปแล้วข้างต้น



รูปที่ 2.5 ผลของสัดส่วนของก๊าซสายป้อนระหว่างน้ำและมีเทนที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงมีเทนและสัดส่วนของก๊าซผลิตภัณฑ์ระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

ตารางที่ 2.3 การเปรียบเทียบผลของการจำลองกระบวนการระหว่างเครื่องรีฟอร์มเมอร์แบบทั่วไป และแบบเบดคู่ในกรณีที่มีการปรับเปลี่ยนสัดส่วนของก๊าซสายป้อนระหว่างน้ำและมีเทน

$H_2O/CH_4$	Conventional reactor		Dual-bed reactor	
	$CH_4$ conversion	$H_2/CO$	$CH_4$ conversion	$H_2/CO$
1.0	97.77	3.00	98.01	2.98
1.5	97.84	3.54	98.05	3.51
2.0	97.75	4.13	98.09	4.08
2.5	97.42	4.74	98.06	4.69
3.0	96.38	5.37	35.00	10
3.5	93.77	5.96	26.53	10
4.0	87.19	6.38	23.79	10

### 2.3.2 ผลของสัดส่วนของก๊าซสายป้อนระหว่างออกซิเจนและมีเทน

หัวข้อนี้จะศึกษาผลของสัดส่วนของก๊าซสายป้อนระหว่างออกซิเจนและมีเทนที่มีต่อสมรรถนะของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ออกไซด์เทอร์มัลแบบเบดคู่ดังรูปที่ 2.6 โดยกำหนดให้สัดส่วนระหว่างน้ำและมีเทนจะมีค่าคงที่เท่ากับ 1.4 ผลการจำลองกระบวนการบ่งชี้ว่าเมื่อมีปริมาณของออกซิเจนในก๊าซสายป้อนเพิ่มขึ้น การเปลี่ยนแปลงของมีเทนจะเพิ่มขึ้น แต่สัดส่วนของผลิตภัณฑ์ระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าลดลง โดยการเพิ่มขึ้นของสัดส่วนระหว่างออกซิเจนและมีเทนจะเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้อุณหภูมิในเครื่องรีฟอร์มเมอร์มีค่าสูงขึ้น ด้วยเหตุนี้จึงส่งผลให้ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเกิดขึ้นได้ดียิ่งขึ้นไปด้วย อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น สมดุลของปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซิงค์จะเกิดไปทางด้านสารตั้งต้น ส่งผลให้ในผลิตภัณฑ์ยังคงมีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เจือปนในปริมาณสูงอยู่ โดยผลดังกล่าวคล้ายกับการดำเนินงานในเครื่องรีฟอร์มเมอร์ออกไซด์เทอร์มัลแบบทั่วไปดังแสดงในตารางที่ 2.4

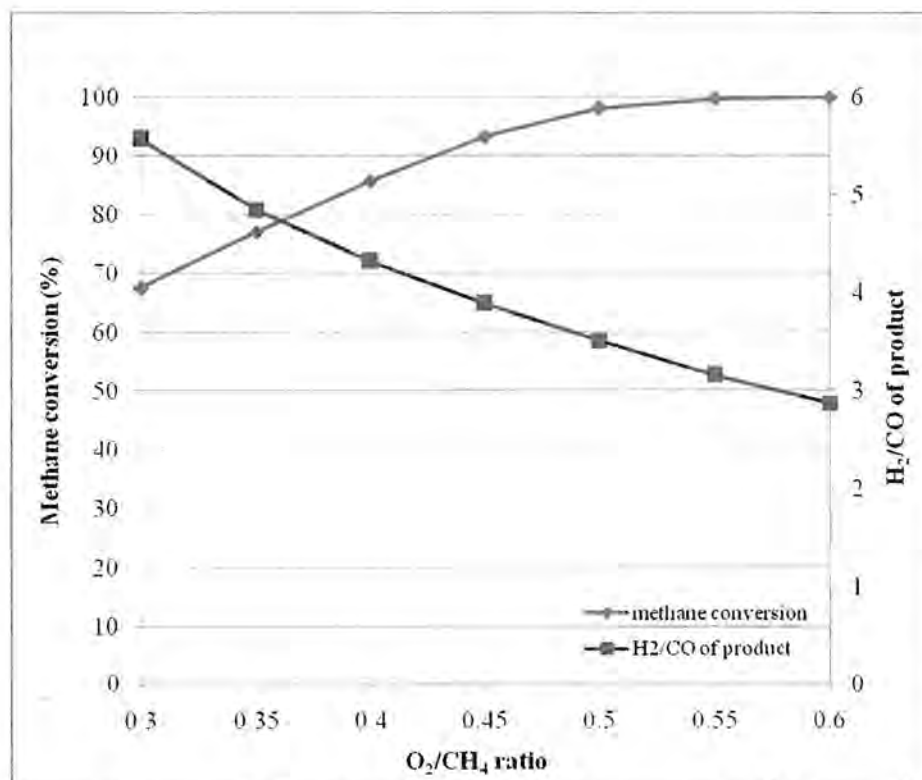
### 2.3.3 ผลของตำแหน่งของการป้อนน้ำ

เนื่องจากการเติมน้ำเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อเครื่องรีฟอร์มเมอร์ออกไซด์เทอร์มัลแบบเบดคู่ ดังนั้นหัวข้อนี้จึงสนใจศึกษาตำแหน่งของการเติมน้ำที่มีผลต่อสมรรถนะของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ออกไซด์เทอร์มัลแบบเบดคู่ ดังรูปที่ 2.7 จากการศึกษาพบว่าการเติมน้ำเข้าไปยังเครื่องรีฟอร์มมิงในส่วนที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะไม่มีผลต่อทั้งการเปลี่ยนแปลงมีเทนและสัดส่วนของก๊าซผลิตภัณฑ์ แต่เมื่อเติมน้ำเข้าไปยังเครื่องรีฟอร์มเมอร์ในส่วนที่เกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ( $z = 0.1$  ถึง  $0.125$  เมตร) จะส่งผลให้การเปลี่ยนแปลงมีเทนลดลง ในขณะที่สัดส่วนของก๊าซผลิตภัณฑ์ระหว่างก๊าซ

ไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกเตอรส์แก๊สซิฟ ที่ตำแหน่งความยาวของเครื่องรีฟอร์มเมอร์มากกว่า 0.125 เมตร จะสังเกตเห็นได้ว่าปฏิกิริยารีฟอร์มมิงจะเกิดได้สมบูรณ์ ดังนั้นเมื่อป้อนไอน้ำหลังจากตำแหน่งความยาวนี้ไปจึงไม่สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงของมีเทนและสัดส่วนของก๊าซผลิตภัณฑ์

#### 2.3.4 ผลของอุณหภูมิของน้ำสายป้อน

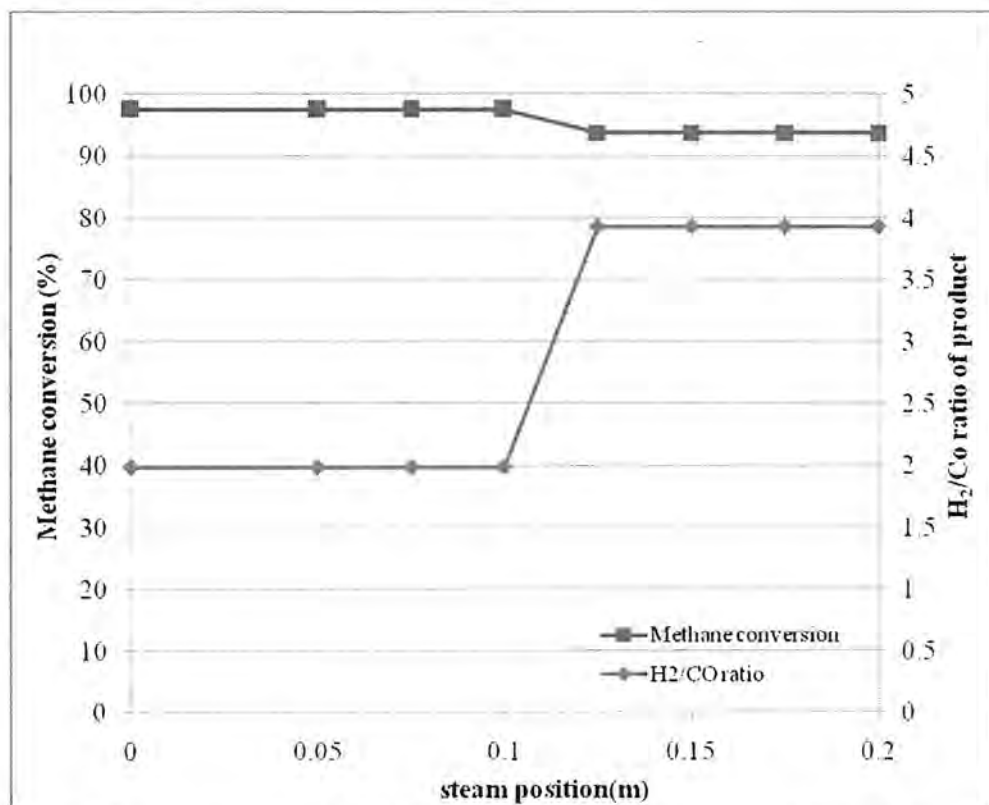
ในงานวิจัยนี้ นอกจากจะศึกษาตำแหน่งของการป้อนน้ำแล้ว ยังได้ศึกษาผลของอุณหภูมิของน้ำที่ป้อนเข้าเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงมีเทนและสัดส่วนของก๊าซผลิตภัณฑ์ระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วย ดังตารางที่ 2.5 ในการศึกษาจะทำการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิของน้ำในช่วง 400 ถึง 800 เคลวิน โดยจะป้อนเข้าไปยังเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่ตำแหน่งความยาว 0.10 เมตร ผลจากการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิการป้อนของน้ำจะเพิ่มอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีฟอร์มมิงจะมีค่าเพิ่มขึ้น ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงของมีเทนก็จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ในทางกลับกันการป้อนน้ำที่มีอุณหภูมิสูงขึ้นนั้นจะทำให้ได้สัดส่วนระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง เนื่องจากปฏิกิริยาออกเตอรส์แก๊สซิฟเกิดขึ้นได้ลดลง



รูปที่ 2.6 ผลของสัดส่วนของก๊าซสายป้อนระหว่างก๊าซออกซิเจนและมีเทนที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงมีเทนและสัดส่วนของก๊าซผลิตภัณฑ์ระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

ตารางที่ 2.4 การเปรียบเทียบผลของการจำลองกระบวนการระหว่างเครื่องรีฟอร์มเมอร์แบบทั่วไป และแบบเบดคู่ในกรณีที่มีการปรับเปลี่ยนสัดส่วนของก๊าซสายป้อนระหว่างออกซิเจนและมีเทน

$O_2/CH_4$	Conventional reactor		Dual-bed reactor	
	$CH_4$ conversion	$H_2/CO$	$CH_4$ conversion	$H_2/CO$
0.30	66.73	5.65	67.54	5.57
0.35	76.29	4.90	76.99	4.85
0.40	85.14	4.36	85.77	4.32
0.45	92.74	3.93	93.24	3.89
0.50	97.81	3.54	98.07	3.51
0.55	99.60	3.19	99.65	3.16
0.60	99.92	2.89	99.93	2.87



รูปที่ 2.7 ผลของตำแหน่งของการเติมน้ำที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงมีเทนและสัดส่วนของก๊าซผลิตภัณฑ์ระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

ตารางที่ 2.5 ผลของการจำลองกระบวนการของเครื่องรีฟอร์มเมอร์แบบเบดคู่ในกรณีที่มีการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิของน้ำที่ป้อน

Steam temperature (K)	H <sub>2</sub> /CO	CH <sub>4</sub> conversion (%)	Temperature outlet (K)
400	2.19	69.38	935
450	2.18	70.34	938
500	2.16	71.29	941
550	2.15	72.25	944
600	2.14	73.21	947
650	2.12	74.17	950
700	2.11	75.12	954
750	2.10	76.08	956
800	2.09	77.03	960

#### 2.4 สรุปผล

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมรรถนะของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ออกไซด์เทอร์มัลแบบเบดคู่ ซึ่งใช้เบดของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิด คือ Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากมีเทน โดยการศึกษาดังกล่าวจะใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ 1 มิติภายใต้เงื่อนไขการดำเนินงานที่สภาวะคงตัวและอุณหภูมิไม่คงที่ ผลจากการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่า การผลิตก๊าซไฮโดรเจนโคโนใช้เครื่องรีฟอร์มเมอร์ออกไซด์เทอร์มัลแบบเบดคู่จะทำให้ได้อุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์และการเปลี่ยนแปลงมีเทนสูงกว่าการดำเนินงานในเครื่องรีฟอร์มเมอร์แบบทั่วไป เมื่อเครื่องรีฟอร์มเมอร์ออกไซด์เทอร์มัลแบบเบดคู่ดำเนินงานที่สัดส่วนระหว่างน้ำและมีเทนในช่วง 1.0 ถึง 2.5 และสัดส่วนระหว่างออกซิเจนและมีเทนในช่วง 0.45 ถึง 0.60 จะได้การเปลี่ยนแปลงของมีเทนและสัดส่วนของก๊าซผลิตภัณฑ์ระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่า 93 เปอร์เซ็นต์ และ 2.9 ตามลำดับ ในการเติมน้ำที่อุณหภูมิเดียวกับก๊าซสายป้อนลงในโซนที่เกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจะสามารถเพิ่มทั้งการเปลี่ยนแปลงของมีเทนและสัดส่วนของก๊าซผลิตภัณฑ์ได้ แต่เมื่อเติมน้ำเข้าไปยังเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่อุณหภูมิน้อยลงพบว่าสัดส่วนระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าเพิ่มขึ้น แม้ว่าการเปลี่ยนแปลงของมีเทนจะลดลงก็ตาม



## 2.5 เอกสารอ้างอิง

- [1] Ahmed S, Krumpelt M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* 2001; 26:291-301.
- [2] Hoang DL, Chan SH. Experimental investigation on the effect of natural gas composition on performance of autothermal reforming. *Int. J. Hydrogen Energy* 2007; 32:548-556.
- [3] Wang HM. Experimental studies on hydrogen generation by methane autothermal reforming over nickel-based catalyst. *J. Power Sources* 2008; 177:506-511.
- [4] De Castro J, Rivera-Tinoco R, Bouallou C. Hydrogen production from natural gas: autothermal reforming and CO<sub>2</sub> capture. *Chem. Eng. Trans.* 2010; 21:163-168.
- [5] Authayanun S, Arpornwichanop A, Paengjuntuek W, Assabumrungrat S. Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol autothermal reforming for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010; 35:6617-6623.
- [6] Halabi MH, de Croon MHJM, van der Schaaf J, Cobden PD, Schouten JC. Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer. *Chem. Eng. J.* 2008; 137:568-578.
- [7] Li B, Kado S, Mukainakano Y, Nurunnabi M, Miyao T, Naito S, Kunimori K, Tomishige K. Temperature profile of catalyst bed during oxidative steam reforming of methane over Pt-Ni bimetallic catalysts. *Appl. Catal. A.* 2006; 304:62-71.
- [8] De Smet CRH, De Croon MHJM, Berger RJ, Marin GB, Schouten JC. Design of adiabatic fixed-bed reactors for the partial oxidation of methane to synthesis gas. Application to production of methanol and hydrogen-for-fuel-cells. *Chem. Eng. Sci.* 2001; 56:4849-4861.
- [9] Simeone M, Salemme L, Scognamiglio D, Allouis C, Volpicelli G. Effect of water addition and stoichiometry variations on temperature profiles in an autothermal methane reforming reactor with Ni catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy* 2008; 33:1252-1261.
- [10] Zhu J, Rahuman MSM, van Ommen JG, Lefferts L. Dual catalyst bed concept for catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas. *Appl. Catal. A.* 2004; 259:95-100.
- [11] Meng F, Chen G, Wang Y, Liu Y. Metallic Ni monolith-Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dual-bed catalysts for the autothermal partial oxidation of methane to synthesis gas. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010; 35:8182-8190.
- [12] Chan SH, Hoang DL, Ding OL. Transient performance of an autothermal reformer—A 2-D modeling approach. *Int. J. Heat and Mass Transfer* 2005; 48:4205-4214.

### บทที่ 3

## ระบบร่วมที่มีเยื่อเลือกผ่านและการดูดซับสำหรับการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

### 3.1 บทนำ

การผลิตพลังงานไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงจะใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง โดยทั่วไปเชื้อเพลิงไฮโดรเจนสามารถผลิตได้จากเชื้อเพลิงปฐมภูมิ ดังเช่น ก๊าซธรรมชาติ เมทานอล เอทานอล และก๊าซโซลีน เป็นต้น ปัจจุบันเอทานอลเป็นเชื้อเพลิงหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจอย่างมากเนื่องจากเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียน สามารถผลิตได้จากกระบวนการหมักชีวมวล [1,2] นอกจากนี้เอทานอลยังสามารถขนส่งได้ง่ายและปลอดภัย มีความสามารถในการระเหยและความเป็นพิษต่ำ [3, 4]

การผลิตไฮโดรเจนจากเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนสามารถจำแนกแบ่งได้เป็นสามกระบวนการหลัก ได้แก่ การรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (steam reforming) กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (partial oxidation reforming) และกระบวนการออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง (autothermal reforming) อย่างไรก็ตาม เมื่อเปรียบเทียบกระบวนการทั้งสาม การผลิตไฮโดรเจนจากเอทานอลโดยการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำจะให้ผลได้ (yield) ของไฮโดรเจนมากที่สุด [5] ดังนั้นจึงมีการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอลอย่างกว้างขวาง ทั้งการวิเคราะห์เชิงเทอร์โมไดนามิกส์ [2] และการทดลอง [6,7] ผลการศึกษาทางเทอร์โมไดนามิกส์ชี้ให้เห็นว่า ที่ความดันสถานะบรรยากาศ ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอลสามารถผลิตไฮโดรเจนได้ดีที่สถานะอุณหภูมิสูงกว่า 1000 K เนื่องจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของเอทานอลเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ (reversible reaction) ดังนั้นในการเกิดของปฏิกิริยาจำเป็นต้องมีการดำเนินการที่สถานะที่รุนแรงเพื่อให้ปฏิกิริยาขับเคลื่อนไปข้างหน้าได้ นอกจากนี้การดำเนินการของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอลต้องการพลังงานเพื่อใช้สำหรับปฏิกิริยามาก [8] นอกจากนี้การทำให้ไฮโดรเจนที่ได้มีความบริสุทธิ์มากขึ้นก็เป็นอีกประเด็นที่สำคัญสำหรับกระบวนการผลิตไฮโดรเจน

การใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่าน (membrane reactor) สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเป็นทางเลือกหนึ่งที่มีความน่าสนใจ เครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านจะรวมกระบวนการแยกและกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในหน่วยเดียวกัน โดยเยื่อเลือกผ่านจะทำหน้าที่ในการแยกก๊าซไฮโดรเจนที่ได้ออกจากระบบ ส่งผลให้ปฏิกิริยาขับเคลื่อนไปข้างหน้ามากขึ้น นอกจากนี้ยังช่วยลดอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา และผลที่ตามมาคือการใช้พลังงานในระบบจะมีค่าลดลง อย่างไรก็ตามไฮโดรเจนที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์เยื่อเลือกผ่านยังคงมีก๊าซอื่นๆ ที่ไม่ต้องการเจือปนอยู่ ดังนั้นไฮโดรเจนที่ได้จำเป็นต้องผ่านกระบวนการกำจัดสารเจือปนที่ไม่ต้องการออกจากระบบก่อนที่จะนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง

นอกจากนี้ยังมีอีกทางเลือกหนึ่งสำหรับการผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ นั่นคือการเพิ่มตัวดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ [13-17] การรวมกระบวนการผลิตไฮโดรเจนกับตัวดูดซับและเชื้อเลือกผ่านภายในหน่วยปฏิบัติการเดียวกันเป็นเทคโนโลยีที่มีความน่าสนใจ ตัวดูดซับจะช่วยในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากระบบ ขณะเดียวกันไฮโดรเจนจะถูกแยกออกจากปฏิกิริยาโดยผ่านเชื้อเลือกผ่าน ดังนั้นระบบการทำงานร่วมกันของเชื้อเลือกผ่านและตัวดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะช่วยทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์ นอกจากนี้ยังมีความเป็นไปได้ที่จะสามารถลดอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งจะช่วยให้ต้นทุนในการดำเนินการลดลง [16]

งานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอลทั้งในระบบที่มีและไม่มีตัวดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และเชื้อเลือกผ่าน โดยจะทำการเปรียบเทียบกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเอทานอลโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์รูปแบบต่างๆ ได้แก่ เครื่องปฏิกรณ์ปกติ เครื่องปฏิกรณ์แบบเชื้อเลือกผ่าน เครื่องปฏิกรณ์ที่มีการใช้ตัวดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และเครื่องปฏิกรณ์ที่มีทั้งเชื้อเลือกผ่านและตัวดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ งานวิจัยได้ศึกษาผลของสภาวะการดำเนินงาน เช่น อุณหภูมิ อัตราส่วนไอน้ำต่อเอทานอล อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากระบบ เป็นต้น ที่มีต่อองค์ประกอบของก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ได้ นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาแนวโน้มการเกิดคาร์บอนในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล

### 3.2 ทฤษฎี

งานวิจัยนี้ได้ศึกษากระบวนการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล การวิเคราะห์เชิงเทอร์โมไดนามิกส์ด้วยวิธี Stoichiometric Approach ถูกนำมาใช้เพื่อคำนวณหาองค์ประกอบของก๊าซสังเคราะห์ที่ได้จากการรีฟอร์มมิงที่สภาวะสมดุล ปฏิกิริยาหลักของการผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอลมีดังนี้ [18]



ค่าคงที่สมดุลของแต่ละปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จาก Van't Hoff equation ในสมการที่ (4) ซึ่งขึ้นกับอุณหภูมิและความดัน

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (3.4)$$

โดย  $K$  คือค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา  $T$  คืออุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา  $R$  คือค่าคงที่ของแก๊ส และ  $\Delta H^\circ$  คือค่าเอนทัลปีของปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาทั้งหมดเกิดขึ้นในเฟสแก๊ส โดยค่าคงที่สมดุลสามารถอธิบายด้วยความดันย่อยของแก๊สในแต่ละองค์ประกอบในปฏิกิริยา ดังนี้

$$\prod_i (y_i \phi_i)^{v_i} = \left( \frac{P}{P^0} \right)^{-v} K \quad (3.5)$$

$$v = \sum_i v_i \text{ and } y_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (3.6)$$

โดย  $P$  คือ ความดันในระบบ  $P^0$  คือความดันที่สภาวะมาตรฐาน  $y_i$  คืออัตราส่วนโดยโมล  $v_i$  คือค่า Stoichiometric Coefficient และ  $\phi_i$  คือค่า Fugacity Coefficient ขององค์ประกอบ  $i$

การหาองค์ประกอบของก๊าซสังเคราะห์ที่ได้จากการรีฟอร์มมิงเอทานอลที่สภาวะสมดุลสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$K_1 = \frac{y_{\text{CO}}^2 y_{\text{H}_2}^4}{y_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} y_{\text{H}_2\text{O}}} P^4 \quad (3.7)$$

$$K_2 = \frac{y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.8)$$

$$K_3 = \frac{y_{\text{CH}_4} y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^3} P^{-2} \quad (3.9)$$

สมการ (3.10)-(3.16) ใช้คำนวณอัตราการไหลของก๊าซแต่ละชนิดในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

$$n_{\text{EtOH}} = a - x_1 \quad (3.10)$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = b - x_1 - x_2 + x_3 \quad (3.11)$$

$$n_{\text{H}_2} = 4x_1 + x_2 - 3x_3 \quad (3.12)$$

$$n_{\text{CO}} = 2x_1 - x_2 - x_3 \quad (3.13)$$

$$n_{\text{CH}_4} = x_3 \quad (3.14)$$

$$n_{\text{CO}_2} = x_2 \quad (3.15)$$

$$n_{\text{total}} = \sum_{i=1}^6 n_i = a + b + 4x_1 - 3x_2 \quad (3.16)$$

โดย  $a$  และ  $b$  คืออัตราการไหลเชิงโมลของเอทานอลและน้ำที่ป้อนเข้าระบบ ตามลำดับ และ  $x_1$ ,  $x_2$  และ  $x_3$  คือปริมาณสารที่เกิดปฏิกิริยา (extent of reactions) สำหรับปฏิกิริยา (3.1)-(3.3) ตามลำดับ

ในการทำงานร่วมกันของกระบวนการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และเชื้อเลือกผ่านของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ตัวดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเชื้อเลือกผ่าน โดยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกกำจัดออกจากระบบโดยการ

ใช้ตัวคูณซ้ำ ในขณะที่ก๊าซไฮโดรเจนถูกแยกออกจากบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาด้วยเยื่อเลือกผ่าน การพิจารณาการแยกของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนสามารถอธิบายในรูปสมการได้ดังนี้

$$n_{\text{CO}_2} = x_2 - fx_2 \quad (3.17)$$

$$n_{\text{H}_2} = 4x_1 + x_2 - 3x_3 - r(4x_1 + x_2 - 3x_3) \quad (3.18)$$

โดย  $f$  คืออัตราส่วนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกกำจัดออกจากระบบด้วยการใช้ตัวคูณซ้ำ และ  $r$  คืออัตราส่วนของไฮโดรเจนที่สามารถแยกออกผ่านเยื่อเลือกผ่าน

ดังนั้นจำนวน โมลรวมของก๊าซทั้งหมดภายในบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาจึงมีค่าลดลง โดยสามารถอธิบายได้ด้วยสมการ (3.19)

$$n_{\text{total}} = \sum_{i=1}^6 n_i = a + b + 4x_1 - 3x_2 - fx_2 - r(4x_1 + x_2 - 3x_3) \quad (3.19)$$

สำหรับการพิจารณาเครื่องปฏิกรณ์ที่มีตัวคูณซ้ำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ องค์ประกอบของก๊าซที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์สามารถคำนวณได้โดยการกำหนดให้อัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนที่แยกออกจากเครื่องปฏิกรณ์มีค่าเป็นศูนย์ ในทางตรงกันข้าม เมื่อพิจารณาเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านจะกำหนดให้อัตราส่วนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกแยกออกจากเครื่องปฏิกรณ์มีค่าเป็นศูนย์

ในส่วนของการวิเคราะห์การเกิดคาร์บอนภายในเครื่องปฏิกรณ์ ปฏิกิริยาที่มีความเป็นไปได้ที่จะทำเกิดคาร์บอนในระบบการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำมีดังนี้



งานวิจัยนี้ได้กำหนดให้ปฏิกิริยาบัวดาด (Boudouard reaction) สมการที่ (3.20) เป็นปฏิกิริยาหลักที่ทำให้เกิดการสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยานี้มีค่าพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy) ต่ำที่สุด ความเป็นไปได้ของการเกิดคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถพิจารณาได้จากการคำนวณค่าแอกติวิตีของคาร์บอน (carbon activity) ดังนี้

$$a_c = \frac{K_4 x_{\text{CO}}^2 P}{x_{\text{CO}_2}} \quad (3.24)$$

โดย  $a_c$  คือค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี (activity coefficient) และ  $K_4$  คือค่าคงที่สมดุลสำหรับปฏิกิริยาบัวดาด

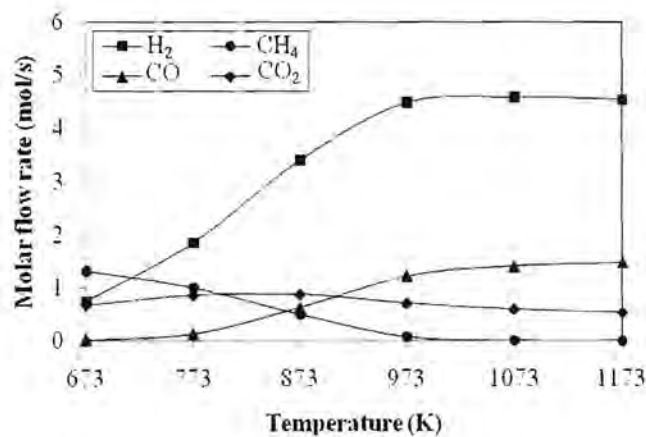
ในกรณีที่ค่าแอกติวิตีของคาร์บอนมีค่ามากกว่าหนึ่ง ระบบจะไม่อยู่ในสภาวะสมดุลและมีการเกิดคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้น ในกรณีที่ค่าแอกติวิตีของคาร์บอนมีค่าเท่ากับหนึ่ง ระบบจะอยู่ในสภาวะสมดุล และถ้าในกรณีที่ค่าแอกติวิตีมีค่าน้อยกว่าหนึ่ง แสดงว่าไม่มีการเกิดคาร์บอน

ภายในระบบ ทั้งนี้ค่าแอกติวิตี้ของคาร์บอนเป็นเพียงตัวบ่งชี้ถึงการเกิดคาร์บอนในระบบ อย่างไรก็ตามในการวิเคราะห์นี้ไม่สามารถบ่งชี้ถึงปริมาณของคาร์บอนที่จะเกิดขึ้นได้

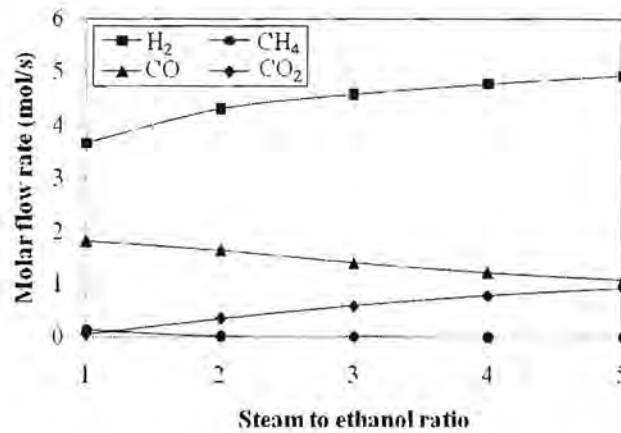
### 3.3 ผลการจำลองกระบวนการ

#### 3.3.1 ปฏิกริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอลที่ไม่มีการใช้ตัวดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และเชื้อเพลิงผ่านก๊าซไฮโดรเจน

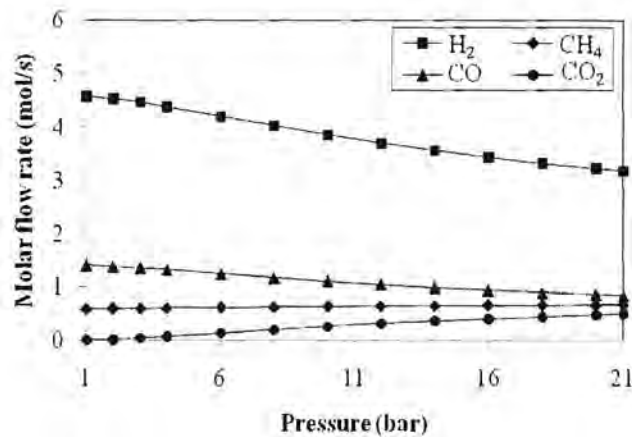
พิจารณากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอลที่สภาวะมาตรฐาน โดยที่อัตราการไหลของเชื้อเพลิงเอทานอลที่ป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์มีค่าเท่ากับ 1 โมลต่อวินาที และอัตราส่วนของไอน้ำและเอทานอลมีค่าเท่ากับ 3 รูปที่ 3.1 แสดงให้เห็นว่าปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิในการดำเนินงานจาก 673 K ไปถึง 973 K และจะมีค่ามากที่สุดที่อุณหภูมิ 1073 K ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอลเป็นปฏิกริยาคูดความร้อนสูง จึงเกิดปฏิกริยาได้ดีเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ในขณะที่เดียวกันปริมาณของก๊าซมีเทนจะมีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงตรงกันข้าม นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิในการดำเนินการยังทำให้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากปฏิกริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (สมการ 3.2) เกิดได้ดีขึ้น ผลการคำนวณที่ได้ชี้ให้เห็นว่าก๊าซสังเคราะห์ที่ผลิตได้เมื่อเครื่องปฏิกรณ์ดำเนินงานที่อุณหภูมิสูงจะมีองค์ประกอบของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มาก ซึ่งอาจจะไม่เหมาะสมสำหรับการนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิต่ำซึ่งต้องใช้ก๊าซไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง



รูปที่ 3.1 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อองค์ประกอบของก๊าซสังเคราะห์ที่ได้จากการรีฟอร์มมิงเอทานอล (steam to ethanol ratio = 3 and atmospheric pressure)

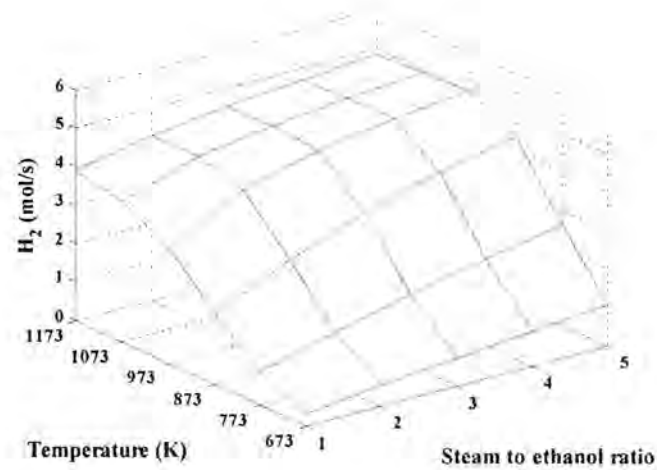


รูปที่ 3.2 ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อเอทานอลในสารป้อนที่มีต่อองค์ประกอบของก๊าซสังเคราะห์ที่ได้จากการรีฟอร์มมิงเอทานอล ( $T = 1073$  K and atmospheric pressure)



รูปที่ 3.3 ผลของความดันที่มีต่อองค์ประกอบของก๊าซสังเคราะห์ที่ได้จากการรีฟอร์มมิงเอทานอล (steam/ethanol ratio = 3 and  $T = 1073$  K)

รูปที่ 3.2 แสดงถึงผลของอัตราส่วนของไอน้ำต่อเอทานอลที่มีต่อองค์ประกอบของก๊าซที่ผลิตได้ที่อุณหภูมิ 1073 K และความดัน 1 บาร์ เมื่อไอน้ำป้อนเข้าระบบมากขึ้น ปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิงเคราะห์จะเกิดได้มากขึ้น ส่งผลทำให้ได้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนมากขึ้นและปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง อย่างไรก็ตามไอน้ำที่ป้อนเข้าไปมากเกินไปจะไปเจือจางองค์ประกอบของไฮโดรเจนในแก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตได้ ดังนั้นการเลือกอัตราส่วนของไอน้ำต่อเอทานอลจึงต้องพิจารณาอย่างรอบคอบ สำหรับผลของความดันที่ต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของเอทานอล พบว่าเมื่อความดันการดำเนินการเพิ่มขึ้นจะมีผลทำให้ปริมาณของก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอน ไดออกไซด์ และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าลดลง (รูปที่ 3.3) ดังนั้นปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของเอทานอลควรดำเนินการที่สภาวะความดันบรรยากาศ



รูปที่ 3.4 ผลของอุณหภูมิและอัตราส่วนระหว่างน้ำต่อเอทานอลในสารป้อนที่มีต่อการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

จากผลข้างต้นชี้ให้เห็นว่าอุณหภูมิในการดำเนินการและอัตราส่วนของไอน้ำต่อเอทานอลในสายป้อนเป็นตัวแปรสำคัญต่อการผลิตไฮโดรเจน รูปที่ 3.4 แสดงอิทธิพลของอัตราส่วนของไอน้ำต่อเอทานอล ณ อุณหภูมิในการดำเนินการต่างๆ ที่มีต่อปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ได้ที่สภาวะบรรยากาศ จากรูปที่ 3.4 จะพบว่าสภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอลอยู่ที่อุณหภูมิ 1073 K และอัตราส่วนของไอน้ำต่อเอทานอลมีค่าเท่ากับ 5 เนื่องจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเป็นปฏิกิริยาที่สามารถผันกลับได้ ก๊าซไฮโดรเจนสามารถผลิตได้มากที่สุดมีค่าเท่ากับ 4.9 โมลต่อวินาที อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาจากค่า Stoichiometry ของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของเอทานอลพบว่า 1 โมลของเอทานอล สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้มากถึง 6 โมล ดังนั้นการประยุกต์ใช้ตัวดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และการแยกก๊าซไฮโดรเจนด้วยเยื่อเลือกผ่านน่าจะเป็นแนวทางหนึ่งที่น่าสนใจเพื่อที่จะปรับปรุงกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล

### 3.3.2 การเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของเอทานอลด้วยการใช้ตัวดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และ/หรือ เยื่อเลือกผ่านไฮโดรเจน

ผลของการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากระบบด้วยการใช้ตัวดูดซับ

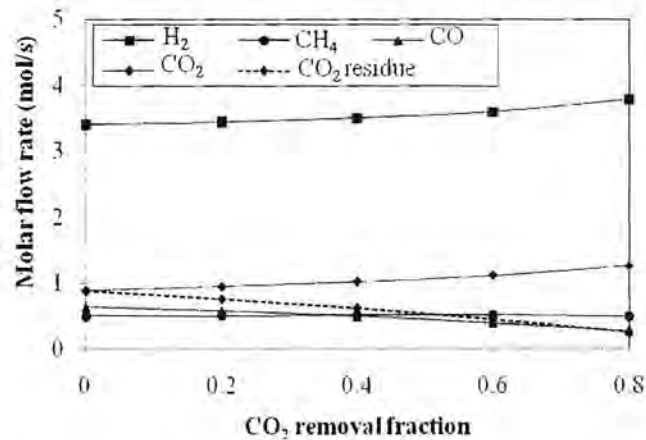
เมื่อตัวดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ถูกผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบดูดซับ (absorptive reactor) ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของเอทานอลจะถูกกำจัดออกจากกระบวนการด้วยกระบวนการดูดซับ รูปที่ 3.5 แสดงถึงผลของอัตราส่วนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกแยกออกจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่มีต่อ



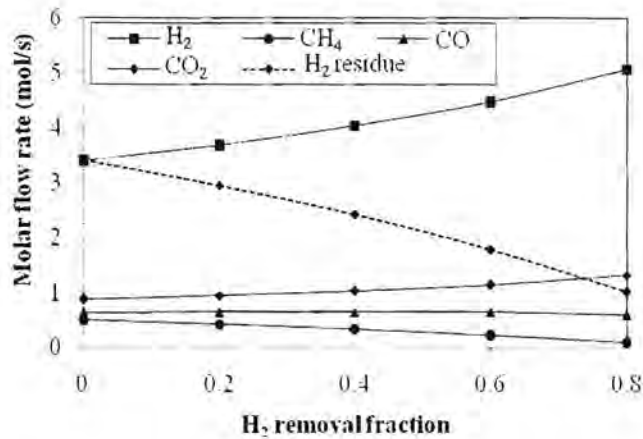
องค์ประกอบของก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ได้ การเพิ่มอัตราส่วนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกแยกออกจากระบบจะทำให้ปฏิกิริยาออกเทอร์แก๊สซิฟขับเคลื่อนไปข้างหน้าเล็กน้อย โดยจะสังเกตได้จากปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนมีค่าเพิ่มขึ้นและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าน้อยลง การใช้ตัวดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สามารถที่จะลดองค์ประกอบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เหลือในปฏิกิริยาฟอร์หมิงได้

ผลของการแยกก๊าซไฮโดรเจนออกจากระบบด้วยการใช้เยื่อเลือกผ่าน

รูปที่ 3.6 แสดงผลของอัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนที่แยกออกจากปฏิกิริยาฟอร์หมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล องค์ประกอบของไฮโดรเจนในก๊าซผลิตภัณฑ์ที่อยู่ภายในส่วนที่เกิดปฏิกิริยาฟอร์หมิงจะมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของไฮโดรเจนที่ถูกแยกออกจากระบบ อย่างไรก็ตามปริมาณก๊าซไฮโดรเจนทั้งหมดที่สามารถผลิตได้จะเพิ่มขึ้นอย่างมาก (ผลรวมของไฮโดรเจนในส่วนที่เกิดปฏิกิริยาฟอร์หมิงและส่วนที่แยกออกมาได้) เมื่อก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้ถูกแยกออกจากระบบเพิ่มขึ้น ปฏิกิริยาออกเทอร์แก๊สซิฟและปฏิกิริยาเวิร์สเมธาเนชัน (reversed methanation reaction) จะเกิดได้มากขึ้น โดยสังเกตได้จากการเพิ่มขึ้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และการลดลงของก๊าซมีเทน



รูปที่ 3.5 ผลของสัดส่วนการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีต่อการรีฟอร์มมิงเอทานอล ( $T = 873$  K,  $P = 1$  bar, and ethanol to steam ratio = 3)



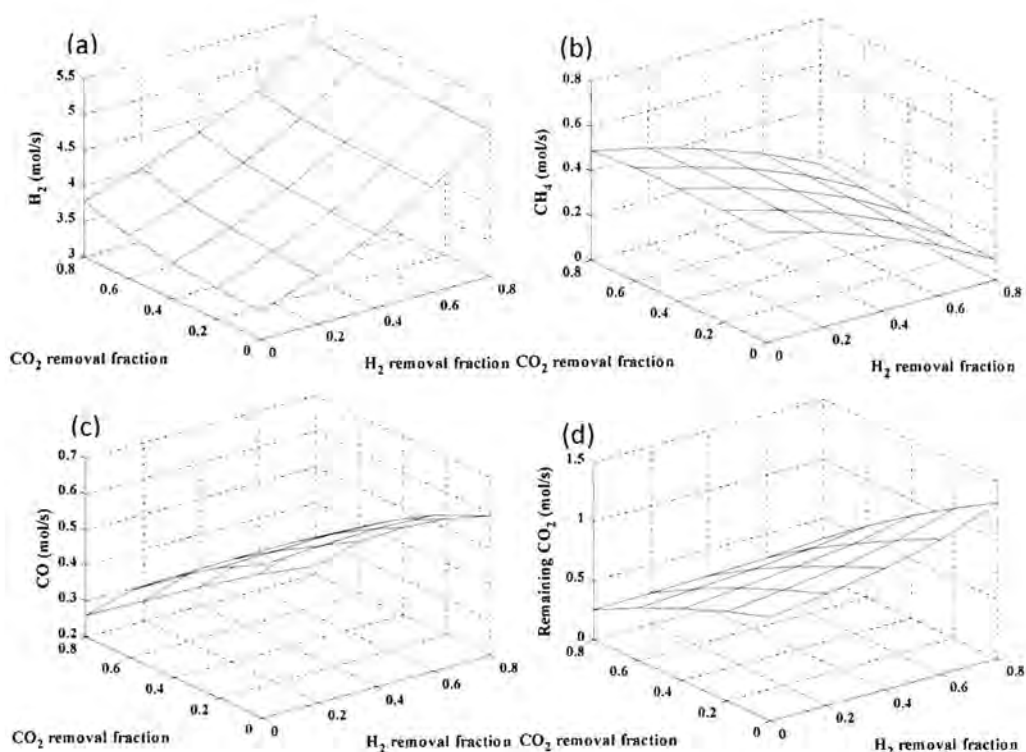
รูปที่ 3.6 ผลของสัดส่วนการแยกก๊าซไฮโดรเจนที่มีต่อการรีฟอร์มมิงเอทานอล ( $T = 873 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ , and ethanol to steam ratio = 3)

เมื่อเทียบการผลิตก๊าซไฮโดรเจนของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอลในกรณีที่มีการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากระบบด้วยการใช้ตัวดูดซับและการแยกก๊าซไฮโดรเจนด้วยการใช้เยื่อเลือกผ่าน พบว่าการผลิตไฮโดรเจนด้วยการแยกก๊าซไฮโดรเจนโดยใช้เยื่อเลือกผ่านจะให้ผลผลิตของไฮโดรเจนสูงกว่าการผลิตไฮโดรเจนด้วยการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวดูดซับ เนื่องจากก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยามีค่ามากกว่าก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้ ดังนั้นการแยกไฮโดรเจนออกจากปฏิกิริยาจึงมีผลต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอลมากกว่า อย่างไรก็ตาม ปริมาณของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีในระบบจะมีค่าต่ำกว่าเมื่อมีการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยตัวดูดซับ ผลที่ได้ชี้ให้เห็นว่าสัดส่วนการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนเป็นปัจจัยที่สำคัญต่อการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอลเพื่อผลิตก๊าซไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์

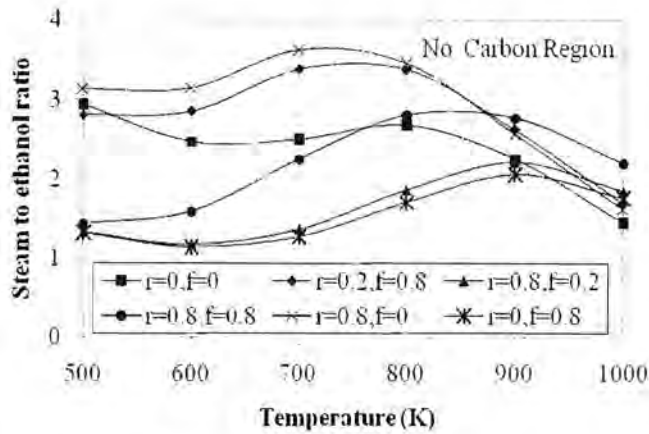
ผลของการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยการใช้ตัวดูดซับพร้อมกับการแยกไฮโดรเจนออกจากระบบด้วยการใช้เยื่อเลือกผ่าน

ในส่วนนี้เป็นการวิเคราะห์การเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอลในระบบที่มีการใช้ตัวดูดซับและเยื่อเลือกผ่าน รูปที่ 3.7a ถึง 3.7d แสดงผลของอัตราส่วนในการกำจัดของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยตัวดูดซับและการแยกก๊าซไฮโดรเจนด้วยเยื่อเลือกผ่านที่มีต่อองค์ประกอบของก๊าซในผลิตภัณฑ์ที่ได้ ได้แก่ ก๊าซไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ตามลำดับ เมื่อมีการแยกก๊าซไฮโดรเจนพร้อมกับการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยการใช้ตัวดูดซับพบว่า ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงจะมีการขับเคลื่อนไปข้างหน้ามากกว่าการใช้เพียงการแยกไฮโดรเจนด้วยเยื่อเลือกผ่าน หรือการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยตัวดูดซับ การเพิ่มอัตราส่วนในการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนจะทำให้

ปริมาณของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น แต่ในทางตรงข้ามปริมาณของก๊าซมีเทนมีค่าลดลง (ในรูปที่ 3.7a-3.7b) รูปที่ 3.7c แสดงให้เห็นว่าการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากระบบในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอลจะมีผลต่อการลดลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าการแยกก๊าซไฮโดรเจนด้วยเยื่อเลือกผ่าน นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกกำจัดออกจากระบบเพิ่มมากขึ้น จะลดองค์ประกอบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เหลือใน โชนของการเกิดปฏิกิริยา ในขณะที่ปริมาณของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเกิดปฏิกิริยาในระบบที่แยกไฮโดรเจนด้วยเยื่อเลือกผ่าน (รูปที่ 3.7d) ดังนั้นการเพิ่มตัวดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านจะทำให้ก๊าซไฮโดรเจนใน โชนของการเกิดปฏิกิริยามีความบริสุทธิ์สูงขึ้นเนื่องจากปริมาณของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง



รูปที่ 3.7 ผลของสัดส่วนการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนที่มีต่อการรีฟอร์มมิงเอทานอล ( $T = 873$  K,  $P = 1$  bar, and ethanol to steam ratio = 3): (a) hydrogen, (b) methane, (c) carbon monoxide, and (d) remaining carbon dioxide



รูปที่ 3.8 ผลของสัดส่วนการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนที่มีต่อค่าอัตราส่วนการป้อนน้ำและเอทานอลที่อุณหภูมิในการดำเนินการต่างๆ

### 3.3.3 การเกิดคาร์บอนในระบบการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของเอทานอล

โดยทั่วไปในการปฏิกิริยารีดอกซ์ด้วยไอน้ำจำเป็นต้องป้อนไอน้ำเข้าระบบให้มีค่ามากเกินพอซึ่งจะทำให้ปฏิกิริยาออกเตอร็อกซิฟิเคชันไปข้างหน้า เป็นผลให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เกิดมากขึ้น การเพิ่มขึ้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะช่วยลดการเกิดปฏิกิริยาบิวคาดี ดังนั้นขอบเขตของการเกิดคาร์บอนในระบบจะสามารถกำหนดได้จากปริมาณน้ำที่น้อยที่สุดที่ต้องการป้อนเข้าระบบ งานวิจัยในส่วนนี้จะศึกษาผลของอุณหภูมิในการดำเนินการที่มีต่ออัตราส่วนของไอน้ำต่อเอทานอลที่ต้องการป้อนเข้าระบบเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดคาร์บอนในปฏิกิริยารีดอกซ์ของเอทานอลซึ่งดำเนินงานที่อัตราส่วนต่างๆ ในการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และการแยกก๊าซไฮโดรเจน

รูปที่ 3.8 แสดงผลของอัตราส่วนไอน้ำต่อเอทานอลที่ต้องการป้อนเข้าระบบที่เปลี่ยนไปตามอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ด้วยไอน้ำของเอทานอลในระบบการทำงานร่วมกันของการใช้ตัวดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และการใช้เยื่อเลือกผ่าน จากกราฟบริเวณทางด้านซ้ายภายใต้เส้นขอบเขตของการเกิดคาร์บอนเป็นบริเวณที่อาจจะเกิดคาร์บอนภายในระบบ พบว่าเมื่อกำหนดอัตราส่วนในการกำจัดออกของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากระบบ ( $f = 0.8$ ) ความเป็นไปได้ของการเกิดคาร์บอนจะมีค่ามากขึ้นเมื่อมีการเพิ่มของอัตราส่วนในการแยกไฮโดรเจนด้วยเยื่อเลือกผ่าน ( $r = 0 \rightarrow r = 0.2$ ) ในทางตรงกันข้าม แนวโน้มของการเกิดคาร์บอนในระบบการทำงานร่วมกันของการใช้ตัวดูดซับและเยื่อเลือกผ่านด้วยอัตราส่วนในการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากปฏิกิริยาเล็กน้อย ( $r = 0.8, f = 0.2$ ) ที่ช่วงอุณหภูมิต่ำ (500-800 K) มีผลให้ความเป็นไปได้ในการเกิดคาร์บอนในระบบมีแนวโน้มลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีการแยกก๊าซไฮโดรเจนออกจากระบบด้วยเยื่อเลือกผ่านเพียงอย่างเดียว ( $r = 0.8, f = 0$ ) นั่นหมายความว่า การใช้ตัวดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ผสมตัวเร่งปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์แบบเยื่อเลือกผ่านจะช่วยทำให้

โอกาสในการเกิดคาร์บอนในถังปฏิกรณ์แบบเขี่ยเลือกผ่านลดลง ซึ่งเมื่อมีการเพิ่มตัวดูดซับในระบบ เพื่อกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบมากขึ้น ( $r = 0.8$ ,  $f = 0.8$ ) จะพบว่าแนวโน้มของ อัตราส่วนในการป้อนไอน้ำต่อเอทานอลเพื่อป้องกันการเกิดคาร์บอนจะลดลงมากในช่วงอุณหภูมิ 500 K- 800 K เมื่อเทียบกับการแยกก๊าซไฮโดรเจนด้วยเขี่ยเลือกผ่านเพียงอย่างเดียว แต่อย่างไรก็ตาม เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นแนวโน้มในการเกิดคาร์บอนนั้นจะเพิ่มขึ้น จนถึงที่อุณหภูมิ 850 K แนวโน้มในการเกิดคาร์บอนของระบบที่มีการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับการแยกก๊าซไฮโดรเจน ออกจะมีค่ามากกว่าการแยกก๊าซไฮโดรเจนด้วยเขี่ยเลือกผ่านเพียงอย่างเดียว

### 3.4 สรุปผล

งานวิจัยนี้ได้แสดงถึงการวิเคราะห์ทางอุณหพลศาสตร์ของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอลในกระบวนการที่ทำงานร่วมกันระหว่างตัวดูดซับและเขี่ยเลือกผ่าน โดยตัวดูดซับ ก๊าซคาร์บอน ไดออกไซด์จะถูกใช้เพื่อกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ไม่ต้องออกจากระบบ ในขณะที่เขี่ยเลือกผ่านจะถูกใช้เพื่อแยกก๊าซไฮโดรเจน ผลของสถานะในการทำงาน ดังเช่น อุณหภูมิและอัตราส่วนของไอน้ำต่อเอทานอล ที่มีต่อก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น ได้ถูกศึกษาในงานวิจัย นี้ ผลการจำลองที่ได้ชี้ให้เห็นว่าที่สถานะความดันบรรยากาศ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ของเอทานอลจำเป็นต้องดำเนินการที่อุณหภูมิและอัตราส่วนของไอน้ำต่อเอทานอลสูง เมื่อพิจารณา การทำงานร่วมกันของตัวดูดซับและเขี่ยเลือกผ่านพบว่า การแยกไฮโดรเจนออกจากปฏิกิริยาด้วยการ ใช้เขี่ยเลือกผ่านจะมีผลต่อการผลิตก๊าซของไฮโดรเจนมากกว่าการแยกก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์ด้วยตัวดูดซับ อย่างไรก็ตาม แนวโน้มของการเกิดคาร์บอนในระบบมี แนวโน้มลดลงเมื่อมีการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากระบบด้วยการใช้ตัวดูดซับ การ เกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของเอทานอลในระบบที่ทำงานร่วมกันของตัวดูดซับและเขี่ยเลือกผ่านไม่ เพียงทำให้ผลิตภัณฑ์ของไฮโดรเจนสูงขึ้น แต่ยังทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าบริสุทธิ์เพิ่มขึ้นอีกด้วย

### 3.5 เอกสารอ้างอิง

- [1] Vaidya PD, Rodrigue AE. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. Chem. Eng. J. 2006; 117:39-49.
- [2] Comas J, Laborde M, Amadeo N. Thermodynamic analysis of hydrogen production from ethanol using CaO as a CO<sub>2</sub> sorbent. J. Power Sources 2004; 138:61-67.
- [3] Arteaga LE, Peralta LM, Kafarov V, Casas Y, Gonzales E. Bioethanol steam reforming for ecological syngas and electricity production using a fuel cell SOFC system. Chem. Eng. J. 2008; 136:256-266.

- [4] Arpornwichanop A, Chalermpanchai N, Patcharavorachot Y, Assabumrungrat S, Tade M. Performance of an anode-supported solid oxide fuel cell with direct-internal reforming of ethanol. *Int. J. Hydrogen Energy* 2009; 34:7780-7788.
- [5] Rabenstein G, Hacker V. Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis. *J. Power Sources* 2008; 185:1293-1304.
- [6] Comas J, Marino F, Laborde M, Amadeo N. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Chem. Eng. J* 2004; 98:61-68.
- [7] Cavallaro S, Chiodo V, Freni S, Mondello N, Frusteri F. Performance of Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the steam reforming of ethanol: H<sub>2</sub> production for MCFC. *Appl. Catal. A.* 2003; 249:119–128.
- [8] Wang YN, Rodrigues AE. Hydrogen production from steam methane reforming coupled with in situ CO<sub>2</sub> capture: Conceptual parametric study. *Fuel* 2005; 84:1778-1789.
- [9] Aparicio PF, Benito M, Kouachi K, Menad S. Catalysis in membrane reformers: a high-performance catalytic system for hydrogen production from methane. *J. Catal.* 2005; 231:331–343.
- [10] Iulianelli A, Liguori S, Longo T, Tosti S, Pinacci P, Basile A. An experimental study on bio-ethanol steam reforming in a catalytic membrane reactor. Part II: Reaction pressure, sweep factor and WHSV effects. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010; 35:3159-3164.
- [11] Gallucci F, Basile A, Tosti S, Iulianelli A, Drioli E. Methanol and ethanol steam reforming in membrane reactors: An experimental study. *Int. J. Hydrogen Energy* 2007; 32:1201-1210.
- [12] Park BG. A hybrid adsorbent-membrane reactor (HAMR) system for hydrogen production. *Korean J. Chem. Eng.* 2004; 21:782-792.
- [13] Barelli L, Bidini G, Gallorini F, Servili S., Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review. *Energy* 2008; 33:554-570.
- [14] Chen Z, Po F, Grace JR, Lim CJ, Elnashaie S, Mahecha-Botero A, Rakib M, Shirasaki Y, Yasuda I. Sorbent-enhanced/membrane-assisted steam-methane reforming. *Chem. Eng. Sci.* 2008; 63:170-182.
- [15] Florin NF, Harris AT. Enhanced hydrogen production from biomass with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents. *Chem. Eng. Sci.* 2008; 63:287-316.
- [16] Harrison DP. Calcium enhanced hydrogen production with CO<sub>2</sub> capture. *Energy Procedia* 2009; 1:675-681.

- [17] Harale A, Hwang HT, Liu PKT, Sahimi M, Tsotsis TT. Design aspects of the cyclic hybrid adsorbent-membrane reactor (HAMR) system for hydrogen production. *Chem. Eng. Sci.* 2010; 65:427-435.
- [18] Freni S, Maggio G, Cavallaro S. Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell: a thermodynamic approach. *J. Power Sources* 1996; 62:67-73.

ภาคผนวก



## ผลผลิตของโครงการ

1. Saebea, D., Arpornwichanop, A., Patcharavorachot, Y. and Assabumrungrat, S. (2011). Adsorption-Membrane Hybrid System for Ethanol Steam Reforming: Thermodynamic Analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* (accepted).
2. Arpornwichanop, A., Wasuleewan, M., Patcharavorachot, Y. and Assabumrungrat, S. (2011). Investigation of a Dual-Bed Autothermal Reforming of Methane for Hydrogen Production. *Chemical Engineering Transaction*, 25, 929-934.

From: "Nazim Muradov" <[muradov@fsec.ucf.edu](mailto:muradov@fsec.ucf.edu)>  
To: <[amornchai.a@chula.ac.th](mailto:amornchai.a@chula.ac.th)>  
Sent: Friday, August 05, 2011 9:32 AM  
Subject: Your Submission - HE-D-11-00818R1

Ms. Ref. No.: HE-D-11-00818R1  
Title: Adsorption-Membrane Hybrid System for Ethanol Steam Reforming:  
Thermodynamic Analysis  
International Journal of Hydrogen Energy

Dear Dr. Amornchai Arpornwichanop,

I am pleased to inform you that your paper "Adsorption-Membrane Hybrid System for Ethanol Steam Reforming: Thermodynamic Analysis" has been accepted for publication in International Journal of Hydrogen Energy.

Below are comments from the editor and reviewers.

Thank you for submitting your work to International Journal of Hydrogen Energy.

For further assistance, please visit our customer support site at <http://support.elsevier.com> Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

Yours sincerely,

Nazim Muradov, Ph.D.  
Subject Editor  
International Journal of Hydrogen Energy

Comments from the editors and reviewers:

**Submitted to the International Journal of Hydrogen Energy**

**Type of manuscript: Full length article (accepted manuscript)**

**Adsorption-Membrane Hybrid System for Ethanol Steam Reforming: Thermodynamic Analysis**

Dang Saebea <sup>a</sup>, Amornchai Arpornwichanop <sup>a,b\*</sup>, Yaneeporn Patcharavorachot <sup>c</sup> and Suttichai Assabumrungrat <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

<sup>b</sup> Computational Process Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

<sup>c</sup> School of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

\* Corresponding author. Tel.: +66-2-2186878; fax.: +66-2-2186877

Email: Amornchai.A@chula.ac.th. (A. Arpornwichanop)

## **Abstract**

In this study, an adsorption-membrane hybrid system in which a carbon dioxide adsorbent is used to remove undesired carbon dioxide and a membrane is applied for hydrogen separation is theoretically investigated with the aim to improve the performance of an ethanol steam reforming. A thermodynamic analysis of such the system was performed and compared with a membrane reactor and an adsorptive reactor. It was found that the removal of hydrogen by membrane separation has higher impact on the reformer performance than the carbon dioxide capture by adsorption. The adsorption-membrane hybrid system for ethanol steam reforming gives the highest hydrogen yield. Considering a possibility for carbon formation, the simulation results showed that the use of membrane for pure hydrogen production increases the trend toward carbon formation. This is due to an increase in carbon monoxide concentration in the reaction zone that promotes the Boudouard reaction. In contrast, the use of carbon dioxide adsorbent reduces the formation of carbon as carbon monoxide is less generated in the system.

**Keywords:** Ethanol steam reforming; Adsorption-membrane hybrid system; Membrane separation; Adsorption; Carbon formation

## 1. Introduction

Hydrogen is a major fuel for electricity generation in fuel cells; however, its uses are still facing with several issues such as its economical production, storage and distribution [1]. In general, hydrogen can be derived from primary fuels such as natural gas, methanol, ethanol, gasoline, and coal via a fuel processor. Among all possible fuels, ethanol has been considered as an attractive green fuel since it can be produced renewably from the fermentation of various biomass sources, including energy plants, organic fraction of municipal solid waste, waste materials from agro-industries, or forestry residue materials [2]. Moreover, the use of ethanol for producing hydrogen offers some advantages as it is easy to store, handle, and transport in a safe way due to its lower toxicity and volatility [3,4].

Considering a fuel processor, there are three main reactions (i.e., steaming reforming, dry reforming, and partial oxidation) used to reform ethanol into hydrogen-rich gas; however, the ethanol steam reforming provides a higher hydrogen yield, compared to the other reforming processes [5]. Ethanol steam reforming has been widely investigated based on thermodynamic [2] and experimental studies [6,7]. Thermodynamic studies indicated that at atmospheric pressure, the steam reforming of ethanol can achieve high hydrogen production at temperatures higher than 1000 K because it is limited by the thermodynamic equilibrium of the reversible reforming reaction. Furthermore, the operation of ethanol steam reforming consumes high energy and needs expensive alloy reformer tubes [8]. The problem on purifying hydrogen is another issue in hydrogen production. Consequently, a new concept for the production of hydrogen with lower operating and capital costs compared to a conventional reforming process is desired.

The use of membrane reactors for improving the ethanol steam reforming process is one of the interesting options to be considered due to the integration of two different processes (reaction and separation) in a single unit. For this purpose, hydrogen as a desired

product is selectively removed through the membrane and thus, it is possible to overcome the thermodynamic limitation [9,10]. In addition, the increased reaction rate leads to a reduction in the operating temperature and consequently the energy requirement [11]. However, hydrogen produced from the membrane reactor still contains substantial amount of undesired by-products and a treatment unit is also needed to remove such the undesired by-products before its subsequent use in fuel cell powered vehicles [12].

An alternative way to enhance the hydrogen production is the addition of a carbon dioxide adsorbent in reforming reactors [13-17]. A hybrid system of adsorption and membrane processes in a single unit is considered as a very promising technique for hydrogen production via steam reforming reaction. Carbon dioxide adsorbent is used to remove undesired carbon dioxide, whereas hydrogen is separated from the reforming reaction by a hydrogen selective membrane. Therefore, the adsorption-membrane hybrid system shows good potential to obtain pure hydrogen without the requirement of shift reactors. This would result in a reduction in operating temperature, providing low operating and capital cost [16].

In this study, a thermodynamic analysis of ethanol steam reforming with and without the presence of carbon dioxide adsorbent and hydrogen selective membrane is presented. A comparison among a conventional reformer, membrane reactor, adsorptive reactor and adsorption-membrane hybrid system is performed to determine the suitable process of ethanol steam reforming. The effect of operating conditions, i.e., temperature, steam to ethanol ratio, and fraction of carbon dioxide and/or hydrogen removal, on an equilibrium composition of the reforming products is investigated. In addition, the boundary of carbon formation in the ethanol steam reforming system is considered. It is noted that although the study on the adsorption-membrane hybrid system is performed based on a thermodynamic

analysis, this would demonstrate the possibility of applying the adsorption-membrane hybrid system for hydrogen production from ethanol.

## 2. Theory

In this study, a thermodynamic analysis of ethanol reforming systems is performed by using a stoichiometric approach to compute the equilibrium composition of reformed products. In the ethanol steam reforming, the following reactions are considered [18].



The equilibrium constants of all the reactions can be determined from the Van't Hoff equation (Eq. (4)) as

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (4)$$

where  $K$ ,  $T$  and  $R$  represent, respectively, the equilibrium constant, the operating temperature and the gas constant, and  $\Delta H^\circ$  is the heat of reaction.

As all the reactions take place in the gas phase, the equilibrium constant can be expressed in terms of pressure and composition as follows:

$$\prod_i (y_i \phi_i)^{\nu_i} = \left( \frac{P}{P^0} \right)^{-\nu} K \quad (5)$$

$$\nu = \sum_i \nu_i \quad \text{and} \quad y_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (6)$$

where  $P$ ,  $P^0$ ,  $y_i$  and  $\nu_i$  are the total pressure, the pressure at standard condition (1 bar), the mole fraction of the component  $i$ , and the stoichiometric coefficient, respectively, and  $\phi_i$  is the fugacity coefficient of the component  $i$ .

For the computation of equilibrium compositions, the gaseous mixture was assumed to be an ideal gas and thus the equilibrium constant of each reaction (Eqs. (1)-(3)) can be written as:

$$K_1 = \frac{y_{\text{CO}}^2 y_{\text{H}_2}^4}{y_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} y_{\text{H}_2\text{O}}} P^4 \quad (7)$$

$$K_2 = \frac{y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (8)$$

$$K_3 = \frac{y_{\text{CH}_4} y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^3} P^{-2} \quad (9)$$

The molar flow rates of each component for the reactions in the ethanol steam reforming process are given by the following expressions:

$$n_{\text{EtOH}} = a - x_1 \quad (10)$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = b - x_1 - x_2 + x_3 \quad (11)$$

$$n_{\text{H}_2} = 4x_1 + x_2 - 3x_3 \quad (12)$$

$$n_{\text{CO}} = 2x_1 - x_2 - x_3 \quad (13)$$

$$n_{\text{CH}_4} = x_3 \quad (14)$$

$$n_{\text{CO}_2} = x_2 \quad (15)$$

$$n_{\text{total}} = \sum_{i=1}^6 n_i = a + b + 4x_1 - 3x_2 \quad (16)$$

where  $a$  and  $b$  represent the inlet molar flow rate of ethanol and water and  $x_1$ ,  $x_2$  and  $x_3$  are the extent of reactions (1)-(3), respectively.

In an adsorption-membrane hybrid system of ethanol steam reforming, carbon dioxide adsorbent is mixed with steam reforming catalyst in a membrane reactor; carbon dioxide is removed from the reaction zone by adsorbent whereas hydrogen is separated from the reaction zone by membrane. Considering the carbon dioxide adsorption and the hydrogen



separation in the ethanol steam reforming process, the molar flow of carbon dioxide and hydrogen are expressed as:

$$n_{\text{CO}_2} = x_2 - fx_2 \quad (17)$$

$$n_{\text{H}_2} = 4x_1 + x_2 - 3x_3 - r(4x_1 + x_2 - 3x_3) \quad (18)$$

where  $f$  is the fraction of carbon dioxide that is removed by adsorption and  $r$  is the fraction of hydrogen that is removed through membrane. As a result, the total moles of all species in the gas phase are decreased as shown below:

$$n_{\text{total}} = \sum_{i=1}^6 n_i = a + b + 4x_1 - 3x_2 - fx_2 - r(4x_1 + x_2 - 3x_3) \quad (19)$$

It is noted that for an adsorptive reactor, the composition of gases produced can be computed by setting the fraction of hydrogen removal through membrane to be zero. On the contrary, the fraction of carbon dioxide removal by adsorption equals to zero when a membrane reactor is applied to ethanol steam reforming.

The most possible reactions that can lead to the formation of carbon in the ethanol reforming system are as follows:



In this study, the thermodynamic analysis of the carbon formation is examined by considering the Boudouard reaction (Eq. (20)) since it shows the lowest value of Gibbs free energy. The possibility of carbon formation can be calculated from the value of carbon activity as defined:

$$a_c = \frac{K_4 x_{CO}^2 P}{x_{CO_2}} \quad (24)$$

where  $a_c$  is the activity coefficient of carbon and  $K_4$  represents the equilibrium constant of the Boudouard reaction.

In case of the carbon activity greater than unity, the system is not in equilibrium and the carbon formation is present. When the carbon activity equals to unity, the system is in equilibrium. Finally, at the carbon activity less than unity, the formation of carbon is thermodynamically impossible to occur in system. It is noted that the carbon activity is only an indicator for determining the presence of carbon in system and thus, an amount of carbon formation cannot be examined.

It is to note that in this study, the analysis of ethanol reforming systems is performed based on a theoretical study and thus, types of membrane and carbon dioxide adsorbents is not considered here. The set of the formulated nonlinear equations for computing the molar flows of each component at the equilibrium condition is solved by using MATLAB.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Ethanol Steam Reforming without Carbon Dioxide Adsorbent and Hydrogen Selective Membrane

In this section, a thermodynamic analysis of ethanol steam reforming process without the removal of carbon dioxide by adsorption and hydrogen by membrane (referred to a conventional process) is presented. At the standard conditions, the inlet molar flow rate of ethanol is 1 mol/s and steam to ethanol ratio is 3. Since the reformer temperature is identified as a key parameter having a significant effect on the hydrogen production, the distribution of the reformed products at different operating temperatures is analyzed as shown in Fig. 1. The results indicate that the amount of hydrogen increases rapidly with increasing temperatures

from 673 K to 973 K and reaches its maximum value at 1073 K, whereas the opposite trend is observed for methane. This is because the strong endothermic steam reforming reaction is favored at higher temperatures. Furthermore, an increase in operating temperature strongly raises carbon monoxide as water gas shift reaction (Eq. (2)) is less pronounced. As can be seen in Fig. 1, the content of carbon monoxide in the synthesis gas obtained is rather high. This would indicate that the hydrogen product with high carbon monoxide may not be suitable for direct use in low temperature fuel cell stack like PEMFC unless there is a carbon monoxide treatment unit.

Fig. 2 shows the effect of steam to ethanol ratio on the equilibrium compositions of ethanol steam reforming at  $T = 1073$  K and  $P = 1$  bar. When more steam is added in the system, the water gas shift reaction (Eq. (2)) can be driven forwardly and thus, hydrogen is more produced whereas carbon monoxide shows the opposite trend. However, the unreacted steam may lead to the dilution effect of hydrogen so that the choice of the steam to ethanol ratio should be carefully considered. The effect of operating pressure on the ethanol steam reforming is shown in Fig. 3. The simulation results show that increasing operating pressure leads to a decrease in hydrogen, carbon dioxide and carbon monoxide. For this reason, operation of the ethanol steam reforming in the conventional steam reformer at the atmospheric pressure is considered to be a suitable condition.

From the above results, it is indicated that both the steam to ethanol ratio and the temperature have significant effects on the hydrogen production. Fig. 4 presents the influence of the steam to ethanol ratio at different operating temperatures on the hydrogen produced at atmosphere pressure. From Fig. 4, it can be seen that the optimal condition of the ethanol steam reforming in the conventional reformer is at the temperature of 1073 K and the steam to ethanol feed ratio of 5. Due to the equilibrium reactions, the maximum hydrogen produced is 4.9 mol/s. According to the reaction stoichiometry, for the steam reforming process, one

mole of ethanol can provide 6 moles of hydrogen product. In order to improve the performance of hydrogen production, the removal of carbon dioxide by an adsorption process and the separation of hydrogen by a membrane should be considered.

### **3.2 Ethanol Steam Reforming with Carbon Dioxide Adsorbent and/or Hydrogen Selective Membrane**

#### *3.2.1 Effect of Carbon Dioxide Removal*

When carbon dioxide adsorbent is mixed with catalyst in an absorptive reactor, carbon dioxide, the undesired product produced in the ethanol steam reforming process, is removed by adsorption. Fig. 5 demonstrates the effect of carbon dioxide removal from the steam reforming system on the equilibrium compositions of the reformed products. Increasing the fraction of carbon dioxide removal slightly promotes the water gas shift reaction, improving hydrogen production and reducing carbon monoxide in the system. The use of carbon dioxide adsorbent also decreases the content of carbon dioxide remaining in the reforming system.

#### *3.2.2 Effect of Hydrogen Removal*

The production of hydrogen from ethanol steam reforming is carried out in a membrane reactor. The effect of fraction of hydrogen removal on the performance of ethanol steam reforming is investigated as demonstrated in Fig. 6. The results show that the content of hydrogen in the reformed product decreases with increasing the fraction of hydrogen removal. However, the total amount of hydrogen produced, sum of hydrogen in permeation and retentate streams, considerably increases. When hydrogen is increasingly removed from the system, the water gas shift and the reversed methanation reactions become more pronounced as observed from an increase in carbon dioxide and a decrease in methane.

Comparing with the case of carbon dioxide removal by the adsorption, it indicates that the selective separation of hydrogen via the membrane offers higher hydrogen production of the ethanol steam reforming. As the hydrogen is generated at higher content than the carbon dioxide, the removal of hydrogen has more effect on the ethanol reforming system. However, it is found that the amount of carbon monoxide becomes lower when the carbon dioxide adsorbent is applied to the system. As a result, the fractions of hydrogen and carbon dioxide removal are key design parameters for the ethanol reforming process to obtain high purity of hydrogen with less carbon monoxide.

### *3.2.3 Simultaneous Removal of Carbon Dioxide and Hydrogen*

In this section, a thermodynamic analysis of ethanol steam reforming in an adsorption-membrane hybrid system is performed. Figs. 7a-d show the effects of simultaneous removal of carbon dioxide and hydrogen on the equilibrium compositions of the reformed products, i.e., hydrogen, methane, carbon monoxide, and remaining carbon dioxide, respectively. As hydrogen separation is carried out along with carbon dioxide capture, the reversible reforming reactions are more driven to the product side, compared to the use of either an adsorptive or a membrane reactor. Increasing the fractions of hydrogen and carbon dioxide removal highly increases the amount of hydrogen, whereas the methane content decreases (Figs. 7a-b). Fig. 7c shows that the capture of carbon dioxide in the ethanol reforming system has strong effect on the content of carbon monoxide, compared to the removal of hydrogen. Moreover, it can be seen that the increased fraction of carbon dioxide removal leads to a reduced carbon dioxide content remaining in the reforming system, whereas increasing the hydrogen removal fraction gives an increased trend as shown in Fig. 7d. Therefore, addition of carbon dioxide adsorbent in the membrane reactor results in further

purifying hydrogen in the reaction zone due to a decrease in the amount of carbon dioxide and carbon monoxide.

### 3.3 Carbon Formation in Ethanol Steam Reforming Systems

Generally, an excess steam is required for fuel reforming processes to promote water gas shift reaction, resulting in an increase in the amount of carbon dioxide. Higher carbon dioxide concentration can prevent the formation of carbon from the Boudouard reaction. Consequently, the boundary of possible carbon formation can be defined from the less requirement of steam fed to the reforming system. In this section, the impact of operating temperatures on the steam to ethanol ratio required to avoid carbon formation in the ethanol steam reforming systems is investigated at different fractions of carbon dioxide and hydrogen removal.

Fig. 8 shows the requirement of inlet steam to ethanol ratio as a function of operating temperatures for the adsorption-membrane hybrid system of ethanol steam reforming. The region on the left side under the boundary line is the area where carbon formation may occur. It is found that at the fixed fraction of carbon dioxide removal ( $f = 0.8$ ), the possibility of carbon formation is more pronounced even the fraction of hydrogen removal is slightly increased ( $r = 0 \rightarrow r = 0.2$ ). On the other hand, the tendency of carbon formation in the adsorption-membrane hybrid system with a less removal of carbon dioxide ( $r = 0.8, f = 0.2$ ) at a low temperature range (500-800 K) decreases when compared with the reforming system using only a membrane ( $r = 0.8, f = 0$ ). As a result, it can be concluded that addition of carbon dioxide adsorbent in the membrane reactor alleviates the occurrence of carbon. Considering the amount of steam required for this system, increasing the fraction of carbon dioxide adsorption in the membrane reactor ( $r = 0.8, f = 0.8$ ) results in a significant reduction in the requirement of steam fed to the system at low temperature of 500-800 K. However,

when the operating temperature is higher than 850 K, the boundary of carbon formation of the adsorption-membrane hybrid system is greater than the use of the hydrogen selective membrane reactor.

#### **4. Conclusions**

This study presented the thermodynamic analysis of ethanol steam reforming in the adsorption-membrane hybrid system in which carbon dioxide adsorbent is used to remove undesired carbon dioxide and membrane is applied for hydrogen separation. Effects of operating conditions, i.e., temperature and steam to ethanol ratio, on hydrogen production were investigated. The results showed that at atmospheric pressure, the production of hydrogen from the ethanol steam reforming is favored at high steam to ethanol ratio and temperature. Considering the adsorption-membrane hybrid system, it was found that hydrogen removal by membrane separation has more impact on the reactor performance than carbon dioxide removal by adsorption. However, the boundary of carbon formation is likely to decrease when carbon dioxide adsorption is considered. The use of the adsorption-membrane hybrid system in ethanol steam reforming process does not only provide the highest hydrogen yield but also obtain pure hydrogen product.

#### **Acknowledgements**

D. Saebea would like to thank the Office of the Higher Education Commission, Thailand for their grant support under the program "Strategic Scholarships for Frontier Research Network for the Joint Ph.D. Program Thai Doctoral degree" for this research.

Support from the Higher Education Research Promotion and National Research University Project of Thailand, Office of the Higher Education Commission (EN278A),

Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund, Chulalongkorn University (Energy Cluster) and the Thailand Research Fund is gratefully acknowledged.

## References

- [1] Vaidya PD, Rodrigue AE. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. *Chem Eng J* 2006;117:39-49.
- [2] Comas J, Laborde M, Amadeo N. Thermodynamic analysis of hydrogen production from ethanol using CaO as a CO<sub>2</sub> sorbent. *J Power Sources* 2004;138:61-67.
- [3] Arteaga LE, Peralta LM, Kafarov V, Casas Y, Gonzales E. Bioethanol steam reforming for ecological syngas and electricity production using a fuel cell SOFC system. *Chem Eng J* 2008;136:256-266.
- [4] Arpornwichanop A, Chalermpanchai N, Patcharavorachot Y, Assabumrungrat S, Tade M. Performance of an anode-supported solid oxide fuel cell with direct-internal reforming of ethanol. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:7780-7788.
- [5] Rabenstein G, Hacker V. Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis. *J Power Sources* 2008;185:1293-1304.
- [6] Comas J, Marino F, Laborde M, Amadeo N. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Chem Eng J* 2004;98:61-68.
- [7] Cavallaro S, Chiodo V, Freni S, Mondello N, Frusteri F. Performance of Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the steam reforming of ethanol: H<sub>2</sub> production for MCFC. *Appl Catal, A* 2003;249:119-128.
- [8] Wang YN, Rodrigues AE. Hydrogen production from steam methane reforming coupled with in situ CO<sub>2</sub> capture: Conceptual parametric study. *Fuel* 2005;84:1778-1789.



- [9] Aparicio PF, Benito M, Kouachi K, Menad S. Catalysis in membrane reformers: a high-performance catalytic system for hydrogen production from methane. *J Catal* 2005; 231: 331–343.
- [10] Iulianelli A, Liguori S, Longo T, Tosti S, Pinacci P, Basile A. An experimental study on bio-ethanol steam reforming in a catalytic membrane reactor. Part II: Reaction pressure, sweep factor and WHSV effects. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:3159-3164.
- [11] Gallucci F, Basile A, Tosti S, Iulianelli A, Drioli E. Methanol and ethanol steam reforming in membrane reactors: An experimental study. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:1201-1210.
- [12] Park BG. A hybrid adsorbent-membrane reactor (HAMR) system for hydrogen production. *Korean J Chem Eng* 2004;21:782-792.
- [13] Barelli L, Bidini G, Gallorini F, Servili S., Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review. *Energy* 2008;33:554-570.
- [14] Chen Z, Po F, Grace JR, Lim CJ, Elnashaie S, Mahecha-Botero A, Rakib M, Shirasaki Y, Yasuda I. Sorbent-enhanced/membrane-assisted steam-methane reforming. *Chem Eng Sci* 2008;63:170-182.
- [15] Florin NF, Harris AT. Enhanced hydrogen production from biomass with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents. *Chem Eng Sci* 2008;63:287-316.
- [16] Harrison DP. Calcium enhanced hydrogen production with CO<sub>2</sub> capture. *Energy Procedia* 2009;1:675-681.
- [17] Harale A, Hwang HT, Liu PKT, Sahimi M, Tsotsis TT. Design aspects of the cyclic hybrid adsorbent-membrane reactor (HAMR) system for hydrogen production. *Chem Eng Sci* 2010;65:427-435.

- [18] Freni S, Maggio G, Cavallaro S. Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell: a thermodynamic approach. *J Power Sources* 1996;62:67-73.

### Figure captions

**Fig. 1** Effect of temperature on equilibrium compositions in ethanol steam reforming (steam to ethanol ratio = 3 and atmospheric pressure).

**Fig. 2** Effect of the steam to ethanol ratio on equilibrium compositions in ethanol steam reforming ( $T = 1073$  K and atmospheric pressure).

**Fig. 3** Effect of pressure on equilibrium compositions in ethanol steam reforming at steam/ethanol ratio = 3 and  $T = 1073$  K.

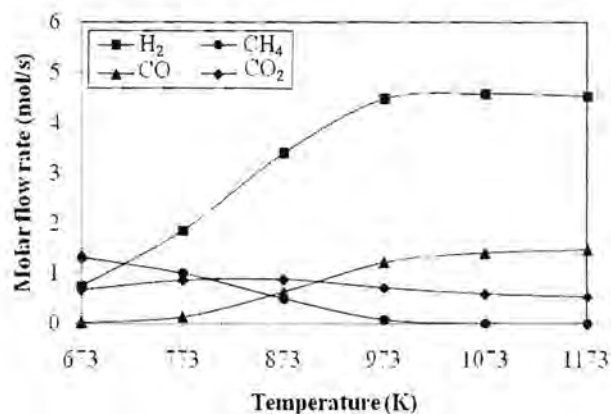
**Fig. 4** Effects of temperature and steam to ethanol ratio on hydrogen production.

**Fig. 5** Effect of fraction of carbon dioxide removal on ethanol steam reforming ( $T = 873$  K,  $P = 1$  bar, and ethanol to steam ratio = 3).

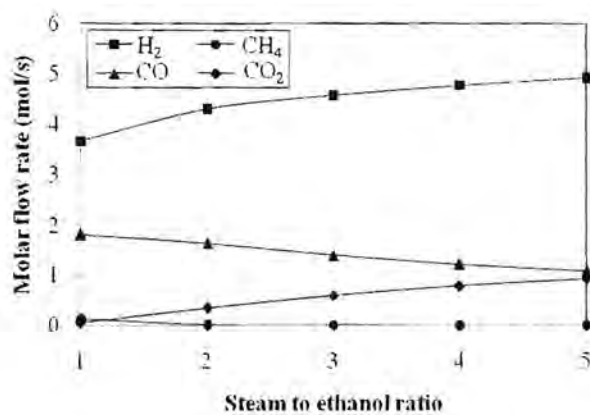
**Fig. 6** Effect of fraction of hydrogen removal ethanol steam reforming ( $T = 873$  K,  $P = 1$  bar, and ethanol to steam ratio = 3).

**Fig. 7** Effect of the removal fraction of carbon dioxide and hydrogen in the adsorption-membrane hybrid system ( $T = 873$  K,  $P = 1$  bar, and ethanol to steam ratio = 3): (a) hydrogen, (b) methane, (c) carbon monoxide, and (d) remaining carbon dioxide.

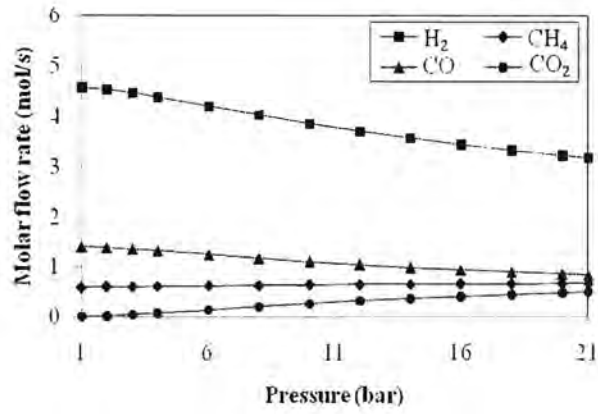
**Fig. 8** Effect of fraction of carbon dioxide and hydrogen removal on the requirement of inlet steam to ethanol ratio at different operating temperatures.



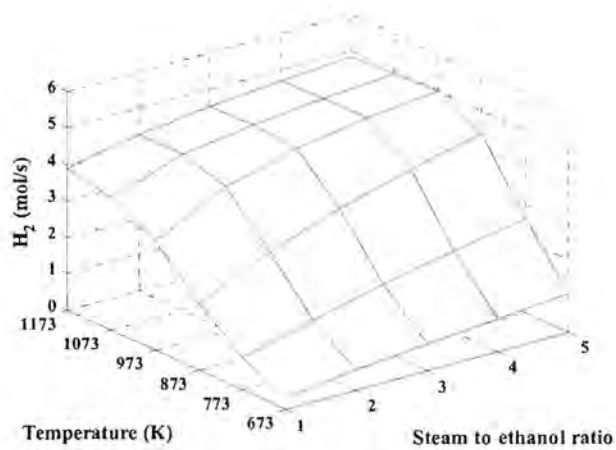
**Fig. 1** Effect of temperature on equilibrium compositions in ethanol steam reforming (steam to ethanol ratio = 3 and atmospheric pressure).



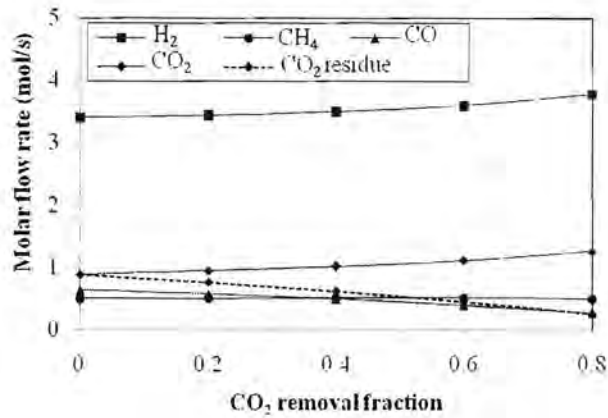
**Fig. 2** Effect of the steam to ethanol ratio on equilibrium compositions in ethanol steam reforming ( $T = 1073$  K and atmospheric pressure).



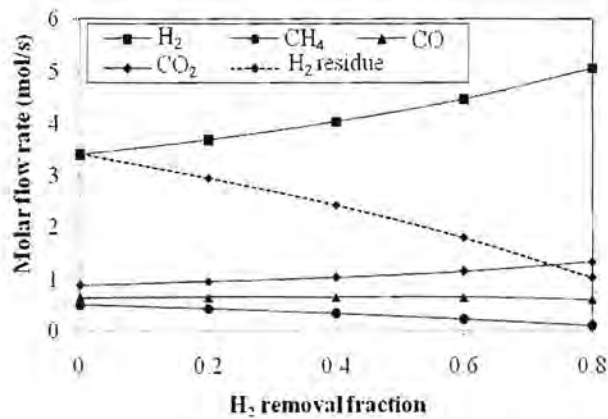
**Fig. 3** Effect of pressure on equilibrium compositions in ethanol steam reforming at steam/ethanol ratio = 3 and  $T = 1073$  K.



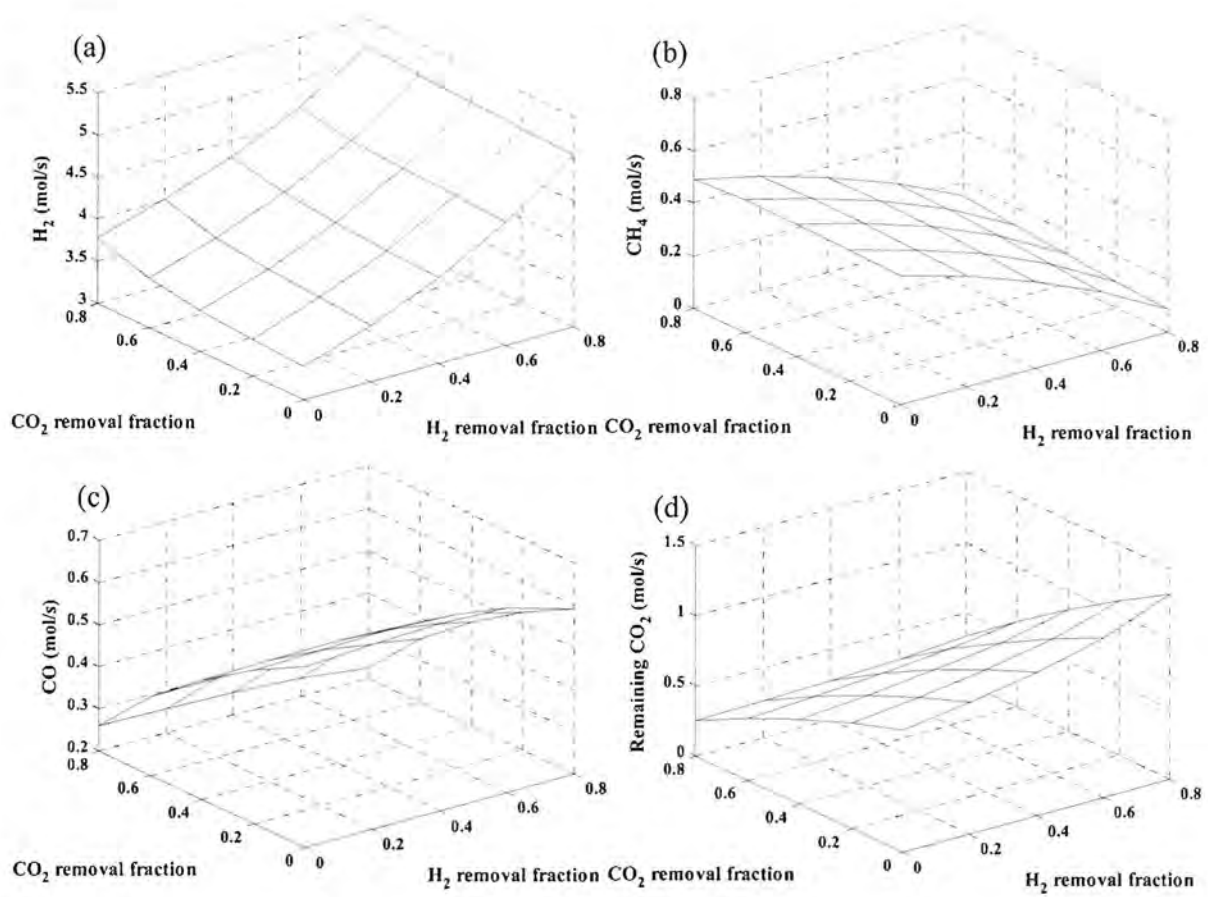
**Fig. 4** Effects of temperature and steam to ethanol ratio on hydrogen production.



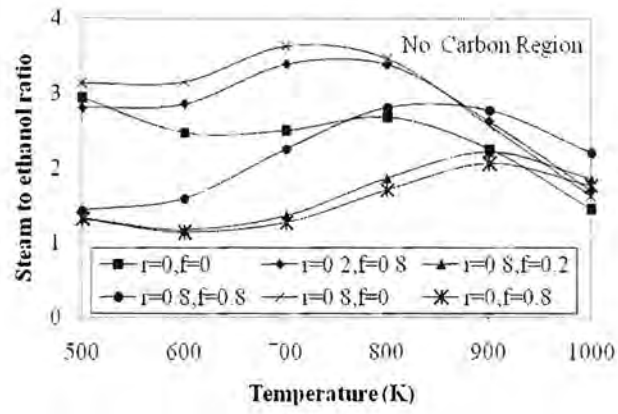
**Fig. 5** Effect of fraction of carbon dioxide removal on ethanol steam reforming ( $T = 873$  K,  $P = 1$  bar, and ethanol to steam ratio = 3).



**Fig. 6** Effect of fraction of hydrogen removal ethanol steam reforming ( $T = 873$  K,  $P = 1$  bar, and ethanol to steam ratio = 3).



**Fig. 7** Effect of the removal fraction of carbon dioxide and hydrogen in the adsorption-membrane hybrid system ( $T = 873$  K,  $P = 1$  bar, and ethanol to steam ratio = 3): (a) hydrogen, (b) methane, (c) carbon monoxide, and (d) remaining carbon dioxide.



**Fig. 8** Effect of fraction of carbon dioxide and hydrogen removal on the requirement of inlet steam to ethanol ratio at different operating temperatures.



## Investigation of a Dual-Bed Autothermal Reforming of Methane for Hydrogen Production

Amornchai Arpornwichanop\*, Manatsanan Wasuleewan, Yaneeporn Patcharavorachot, and Suttichai Assabumrungrat

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand, Amornchai.A@chula.ac.th

This paper presents a performance analysis of a dual-bed autothermal reformer of methane for hydrogen production. The first section of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst is designed for oxidation reaction, whereas the second one involves steam reforming reaction based on Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst. A one dimensional, non-isothermal reactor model was employed to examine the reformer performance regarding important operating conditions such as H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> feed ratio; O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> feed ratio, temperature and location of steam feed. The simulation results indicate that when the dual-bed reformer was operated at the H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> feed ratio of 1.0–2.0 and O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> feed ratio of 0.45–0.60, the methane conversion of 93% and the H<sub>2</sub>/CO product ratio of higher than 2.9 were obtained. In addition, it was found that adding steam at lower temperatures to the steam reforming section of the dual-bed reformer can produce the synthesis gas with a higher H<sub>2</sub>/CO ratio.

### 1. Introduction

Hydrogen is considered a clean and sustainable energy that can be efficiently converted into many useful energy forms. In addition, it is a significant energy source along with the development of a fuel cell technology. Presently, most hydrogen is derived from methane using various reforming methods, i.e., steam reforming, partial oxidation and autothermal reforming. Although a steam reforming provides the highest hydrogen yield compared with the other reforming processes, it involves a highly endothermic reaction, which requires high external heat source. In a partial oxidation process, methane is combusted under a condition of limited oxygen. Although a large energy input is not needed for this process, hydrogen yield is a major concern. Recently, various studies have been conducted to develop an autothermal reforming process by coupling an endothermic steam reforming with an exothermic partial oxidation (Hoang and Chan, 2007; Wang, 2008; De Castro et al., 2010). The heat balance of both the reactions leads to a thermally neutral process and thus a more compact system (Authayanun et al., 2010).

In the autothermal reforming process, a consecutive reaction pathway that a total oxidation of part of fuel is carried out to produce CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, followed by a steam reforming of the remaining fuel with steam, is occurred. Since the oxidation reaction is faster than the reforming reaction, a large temperature gradient in the autothermal reformer is generally observed. The presence of a hot spot in the autothermal reformer

may affect stability and safety of the process and severe catalyst deactivation by sintering and carbon formation (Li et al., 2006). In order to control the reaction temperature, the autothermal reformer should be operated under suitable conditions. Previous investigations showed that the addition of more steam to the autothermal reformer decreases the reformer temperature and increases hydrogen yield because the methane oxidation is less pronounced (Simeone et al., 2008). Considering an operation of the autothermal reactor, Ni-based catalyst is normally employed to catalyze both steam reforming and oxidation reactions. However, the use of different catalysts for each reaction in the autothermal reactor is more effective (Zhu et al., 2004; Li et al., 2006; Meng et al., 2010).

In this work, a performance of the dual-bed autothermal reforming of methane for hydrogen production is analyzed. A non-isothermal, one-dimensional reactor model is used to investigate the reformer performance in terms of methane conversion and H<sub>2</sub>/CO product ratio. The effects of H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> feed ratio, O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> feed ratio and temperature and location of steam feed are examined to determine an optimal condition of the dual-bed autothermal reformer.

## 2. Mathematical model of a dual-bed autothermal reformer

A dual-bed autothermal reformer is generally an adiabatic fixed-bed reactor in which the catalyst bed is divided into two sections, as schematically represented in Figure 1. The first section involves the oxidation reaction based on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, whereas the second one involves the steam reforming reaction based on Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst. The reformer feeds consist of methane, steam and air. Methane is reacted with oxygen to produce carbon dioxide and steam - Eq. (1). Then, the remaining methane and the other gaseous components enter the second catalytic zone, where hydrogen-rich gas is produced via steam reforming and water gas-shift reactions (Eqs. (2)-(4)). In this study, it was assumed that the oxidation section occupies the reactor volume of 10%.

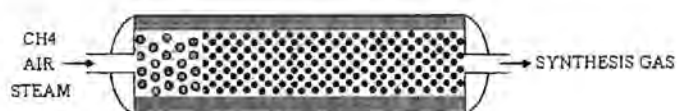
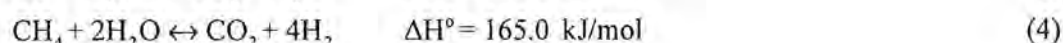
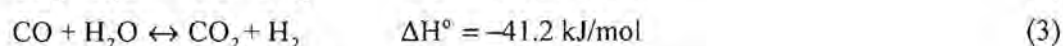
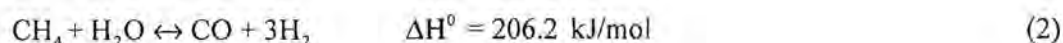
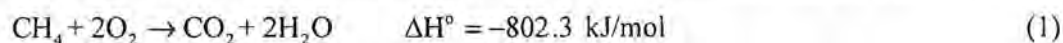


Figure 1: Schematic of a dual-bed autothermal reformer.

A one-dimensional model was employed to investigate the performance of the autothermal reforming of methane in a dual-bed reformer:

Mole balance equations for component  $i$ :

$$\frac{dn_i}{dz} = (1 - \varepsilon) A \rho_{\text{cat}} \sum_{j=1}^4 v_j \eta_j r_{i,j} \quad (5)$$

Energy balance equations:

$$\sum_i n_i C_{p,i} \frac{dT}{dz} = (1 - \varepsilon) A \rho_{\text{cat}} \sum_{j=1}^4 \eta_j r_j (-\Delta H)_j \quad (6)$$

The value of the effectiveness factor ( $\eta_j$ ) of the reactions - Eqs. (1-4) - used to account for a intraparticle transport limitation are 0.05, 0.07, 0.70 and 0.06, respectively (Chan et al., 2005). The kinetic rate expression for the total oxidation, steam reforming and water gas-shift reactions are extracted from Halabi et al. (2008) as shown below:

$$r_1 = \frac{k_{1a} p_{\text{CH}_4} p_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{CH}_4}^{\text{ox}} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{O}_2}^{\text{ox}} p_{\text{O}_2})^2} + \frac{k_{1b} p_{\text{CH}_4} p_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{CH}_4}^{\text{ox}} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{O}_2}^{\text{ox}} p_{\text{O}_2})} \quad (7)$$

$$r_2 = \frac{k_2 / p_{\text{H}_2}^{2.5} (p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}} / K_{\text{eq},2})}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2})^2} \quad (8)$$

$$r_3 = \frac{k_3 / p_{\text{H}_2} (p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2} / K_{\text{eq},3})}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2})^2} \quad (9)$$

$$r_4 = \frac{k_4 / p_{\text{H}_2}^{3.5} (p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2 - p_{\text{H}_2}^4 p_{\text{CO}_2} / K_{\text{eq},4})}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2})^2} \quad (10)$$

Tables 1 and 2 show the Arrhenius kinetic parameters of reaction rate constants and the Van't Hoff parameters for species adsorption used for calculation of reaction rate and equilibrium constants, respectively.

Table 1: Reaction equilibrium constants and Arrhenius kinetic parameters

Reaction	$k_{0j}$ (mol/(kg <sub>cat</sub> s))	$Ea_j$ (kJ/mol)	$K_{0j}$	$H_j$
1	$k_{1,a}$	$8.11 \times 10^5 \text{ bar}^2$	86.00	
	$k_{1,b}$	$6.82 \times 10^5 \text{ bar}^2$	86.00	
2	$k_2$	$1.17 \times 10^{15} \text{ bar}^{0.5}$	240.10	$5.75 \times 10^{12}$ 11476
3	$k_3$	$2.83 \times 10^{14} \text{ bar}^{0.5}$	243.90	$7.24 \times 10^{10}$ -4639
4	$k_4$	$5.43 \times 10^5 \text{ bar}^{-1}$	67.13	$1.26 \times 10^{-2}$ 21646

Table 2: Van't Hoff parameter for species adsorption

	$K_{oi}$	$\Delta H_{\text{ads},i}$ (J/mol)		$K_{oi}$	$\Delta H_{\text{ads},i}$ (J/mol)
$K_{\text{CH}_4}^0$	$1.26 \times 10^{-1} \text{ bar}^{-1}$	-27.23	$K_{\text{CO}}$	$8.23 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$	-70.65
$K_{\text{O}_2}^0$	$7.87 \times 10^{-7} \text{ bar}^{-1}$	-92.80	$K_{\text{H}_2}$	$6.12 \times 10^{-9} \text{ bar}^{-1}$	-82.90
$K_{\text{CH}_4}$	$6.65 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$	-38.28	$K_{\text{H}_2\text{O}}$	$1.77 \times 10^5$	88.68

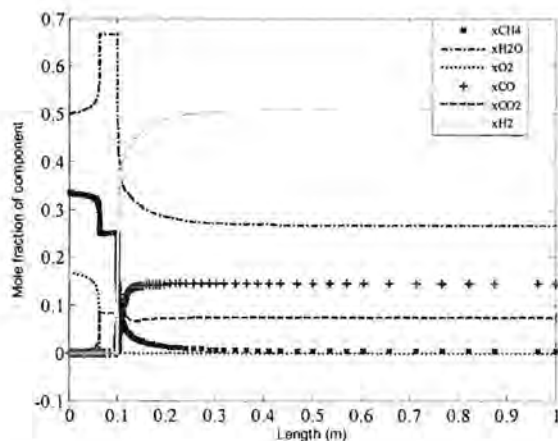


Figure 2: Composition profiles in a dual-bed autothermal reactor at standard conditions.

### 3. Results and discussion

The fixed-bed reformer considered in this work is of cylindrical shape with 0.04 m in diameter and 1 m in length. Under the standard conditions, steam and oxygen are mixed with methane and introduced to the reformer at the temperature of 800 K and the ratios of 1.5 and 0.5, respectively. Figure 2 shows the composition profile of each component in the dual-bed autothermal reformer. In the oxidation section,  $O_2$  is completely reacted with  $CH_4$  and  $H_2O$  and  $CO_2$  are produced. When the product gas passes through the reforming section,  $CH_4$  and  $H_2O$  are rapidly consumed to generate  $H_2$ ,  $CO$  and  $CO_2$ . It is observed that  $H_2$  is more produced due to the water gas-shift reaction. Considering a reformer temperature of the dual-bed reformer, it is found that the temperature increases sharply and reaches to its maximum value of 1692 K in the oxidation section and then drops to 1063 K due to an increase in the methane reforming rate. In comparison with a conventional autothermal reformer, the dual-bed reformer provides a higher maximum temperature, whereas the outlet temperature is identical.

#### 3.1 Effect of $H_2O/CH_4$ feed ratio

A  $H_2O/CH_4$  feed ratio is varied in the range of 1.0-4.0 while an  $O_2/CH_4$  feed ratio is kept constant at 0.5. The results show that the methane conversion decreases but the  $H_2/CO$  product ratio increases with increasing the  $H_2O/CH_4$  feed ratio. When more steam is added to the reformer, the reactor temperature is reduced which in turn leads to lower reforming and oxidation rates. In addition, the equilibrium of the water gas shift reaction moves towards the product side, resulting in a higher  $H_2/CO$  product ratio. This implies that the addition of steam has a key effect on the reforming rates and the temperature of autothermal reactor. However, it can be observed that an increase in the  $H_2O/CH_4$  feed ratio from 1.0 to 2.5 has no impact on the methane conversion. This is because  $O_2$  is more active than steam; thereby, the oxidation reaction is more significant than the reforming reaction. Comparing with a conventional reformer, when operating at the  $H_2O/CH_4$  feed ratio of 1.0-2.5, the dual-bed reformer shows slightly higher

methane conversion and gives the hydrogen-rich gas with a lower  $H_2/CO$  ratio due to the increased reformer temperature. For an operation at the  $H_2O/CH_4$  feed ratio of more than 2.5, the methane conversion and the temperature outlet of the conventional and dual bed reformer decrease with increasing the  $H_2O/CH_4$  ratio because a high amount of steam in feed lowers the oxidation and reforming rates.

### 3.2 Effect of $O_2/CH_4$ feed ratio

In this section, the effect of  $O_2/CH_4$  feed ratio on the reformer performance is studied. The  $H_2O/CH_4$  feed ratio is kept constant at 1.4. The results indicate that when the content of  $O_2$  in the feed stream is higher, the methane conversion increases but the  $H_2/CO$  product ratio decreases. An increase in the  $O_2/CH_4$  feed ratio raises the rate of methane oxidation which in turn increases the reformer temperature and thus, the steam reforming reaction is more pronounced. However, water gas-shift reaction disfavors a high temperature operation, more CO in the product stream remains. Similar result is observed for a convention autothermal reformer.

### 3.3 Effect of steam feed position

Since the addition of steam has a significant effect on the dual-bed autothermal reactor, especially in the steam reforming section. The position of steam feed is investigated here and it is found that adding steam in the oxidation section of the reformer does not affect the methane conversion and the  $H_2/CO$  product ratio. This is because the oxidation reaction dominates the reformer performance in this section. However, the addition of steam in the steam reforming section ( $z = 0.1-0.125$  m) leads to a reduced methane conversion while the  $H_2/CO$  product ratio can be improved due to an increased rate of the water gas shift reaction. At  $z > 0.125$  m, the steam reforming process is completely carried out and thus, the variations in the methane conversion and  $H_2/CO$  product ratio are not observed.

### 3.4 Effect of steam feed temperature

An impact of the steam temperature on the methane conversion and  $H_2/CO$  product ratio is studied. Steam with different temperatures varying between 400 and 800 K is introduced to the reformer at  $z = 0.10$  m. The simulation results show that an increase in the feed temperature of steam rises the reformer temperature. As a result, the oxidation and reforming reaction rates is increased and a higher methane conversion can be observed. By contrast, feeding steam with a higher temperature decreases the  $H_2/CO$  product ratio due to a decreased water gas-shift reaction.

## 4. Conclusions

In this work, a dual-bed autothermal reformer in which two pack beds of  $Pt/Al_2O_3$  and  $Ni/MgAl_2O_4$  is connected in series, to produce hydrogen from methane was investigated by using a one-dimensional model under steady-state and non-isothermal conditions. The simulation results show that the dual-bed autothermal reactor provides higher reactor temperature and methane conversion compared with a conventional fixed-bed reformer. When the dual-bed reactor was operated with the  $H_2O/CH_4$  ratio of 1.0–2.5 and  $O_2/CH_4$  ratio of 0.45–0.60, the methane conversion and  $H_2/CO$  product ratio are more than 93% and 2.9. Adding more steam at the same temperature of feed stream into

the steam reforming section can improve both methane conversion and H<sub>2</sub>/CO product ratio. When steam is added at lower temperatures, it was found that the H<sub>2</sub>/CO product ratio is enhanced even the methane conversion is lower.

## 5. Acknowledgement

Support from the Thailand Research Fund and the National Research University Project of CHE and the Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund (EN280A) is gratefully acknowledged.

## References

- Authayanun, S., Arpornwichanop, A., Paengjuntuek, W. and Assabumrungrat, S., 2010, Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol autothermal reforming for fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 6617-6623.
- Chan, S.H., Hoang, D.L. and Ding, O.L., 2005, Transient performance of an autothermal reformer-A 2-D modeling approach, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48, 4205-4214.
- De Castro J., Rivera-Tinoco R. and Bouallou C., 2010, Hydrogen production from natural gas: Autothermal reforming and CO<sub>2</sub> capture, *Chemical Engineering Transactions*, 21, 163-168.
- Halabi, M.H., de Croon, M.H.J.M., van der Schaaf, J., Cobden, P.D. and Schouten, J.C., 2008, Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer, *Chemical Engineering Journal*, 137, 568-578.
- Hoang, D.L. and Chan, S.H., 2007, Experimental investigation on the effect of natural gas composition on performance of autothermal reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 548-556.
- Li, B., Kado, S., Mukainakano, Y., Nurunnabi, M., Miyao, T., Naito, S., Kunimori, K. and Tomishige, K., 2006, Temperature profile of catalyst bed during oxidative steam reforming of methane over Pt-Ni bimetallic catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 304, 62-71.
- Meng, F., Chen, G., Wang, Y. and Liu, Y., 2010, Metallic Ni monolith-Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dual-bed catalysts for the autothermal partial oxidation of methane to synthesis gas, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 8182-8190.
- Simeone, M., Salemme, L., Scognamiglio, D., Allouis, C. and Volpicelli, G., 2008, Effect of water addition and stoichiometry variations on temperature profiles in an autothermal methane reforming reactor with Ni catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 1252-1261.
- Wang, H.M., 2008, Experimental studies on hydrogen generation by methane autothermal reforming over nickel-based catalyst, *Journal of Power Sources*, 177, 506-511.
- Zhu, J., Rahuman, M.S.M., van Ommen, J.G. and Lefferts, L., 2004, Dual catalyst bed concept for catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas, *Applied Catalysis A: General*, 259, 95-100.

## ประวัติผู้วิจัย

ชื่อหัวหน้าโครงการ

(ภาษาไทย) ..... นายอมรชัย อารมณ์วิชานพ ..... ตำแหน่งทางวิชาการ ..... ผู้ช่วยศาสตราจารย์ .....

(ภาษาอังกฤษ) ..... Mr. Amornchai Arpornwichanop .....

ภาควิชา ..... วิศวกรรมเคมี ..... คณะ/สถาบัน ..... คณะวิศวกรรมศาสตร์ .....

โทรศัพท์ ..... 02 218 6899 ..... โทรสาร ..... 02 218 6877 ..... E-mail ..... Amornchai.A@chula.ac.th .....

ที่อยู่ปัจจุบัน ..... 12 ซ.เจริญกรุง. 1. ถ.เจริญกรุง เขตพระนคร. กรุงเทพฯ. 10200 ..... โทรศัพท์ 02.221.4970 .....

มหาวิทยาลัย	ปริญญา	สาขาวิชา	ปีที่ได้รับ พ.ศ.
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	วิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต	วิศวกรรมเคมี	2546
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต	วิศวกรรมเคมี	2540

ผลงานวิจัยที่พิมพ์เผยแพร่ (ตั้งแต่ปี ค.ศ. 2005)

1. Saebea, D., Arpornwichanop, A., Patcharavorachot, Y. and Assabumrungrat, S. (2011). Adsorption-Membrane Hybrid System for Ethanol Steam Reforming: Thermodynamic Analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* (accepted). (IF-2010 = 4.053)
2. Pairojpiriyakul, T., Kiatkittipong, W., Soottitantawat, A., Arpornwichanop, A., Laosiripojana, N., Wiyaratn, W., Coiset, E. and Assabumrungrat, S. (2011). Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production from Glycerol at Energy Self-Sufficient Conditions. *Canadian Journal of Chemical Engineering* (In press). (IF-2010 = 0.707)
3. Khaodee, W., Wongsakulphasatch, S., Kiatkittipong, W., Arpornwichanop, A., Laosiripojana, N. and Assabumrungrat, S. (2011). Selection of appropriate primary fuel for hydrogen production for different fuel cell types: Comparison between decomposition and steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(13, July), 7696-7706. (IF-2010 = 4.053)
4. Saengchan, A., Kittisupakorn, P., Paengjuntuek, W. and Arpornwichanop, A. (2011). Improvement of Batch Crystallization Control under Uncertain Kinetic Parameters by Model Predictive Control. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17(3, May), 430-438. (IF-2010 = 2.149)

5. Arpornwichanop, A., Wasuleewan, M., Patcharavorachot, Y. and Assabumrungrat, S. (2011). Investigation of a Dual-Bed Autothermal Reforming of Methane for Hydrogen Production. *Chemical Engineering Transaction*, 25, 929-934.
6. Sukwattanajaron, V., Charojrochkul, S., Kiatkittipong, W., Arpornwichanop, A. and Assabumrungrat, S. (2011). Performance of Membrane-Assisted Solid Oxide Fuel Cell System Fuelled by Bioethanol. *Engineering Journal*, 15(2, April), 53-66.
7. Choedkiatsakul, I., Charojrochkul, S., Kiatkittipong, W., Wiyaratn, W., Soottitantawat, A., Arpornwichanop, A., Laosiripojana, N. and Assabumrungrat, S. (2011). Performance Improvement of Bioethanol-Fuelled Solid Oxide Fuel Cell System by Using Pervaporation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(8, April), 5067-5075. (IF-2010 = 4.053)
8. Simasatitkul, L., Sirichamsakunchai, P., Patcharavorachot, Y., Assabumrungrat, S. and Arpornwichanop, A. (2011). Reactive Distillation for Biodiesel Production from Soybean Oil. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28(3, Mar.), 649-655. (IF-2010 = 0.748)
9. Authayanun, S., Arpornwichanop, A., Patcharavorachot, Y., Wiyaratn, W. and Assabumrungrat, S. (2011). Hydrogen Production from Glycerol Steam Reforming for Low and High-Temperature PEMFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(1, Jan.), 267-275. (IF-2010 = 4.053)
10. Patcharavorachot, Y., Brandon, N. P., Paengjuntuek, W., Assabumrungrat, S. and Arpornwichanop, A. (2010). Analysis of Planar Solid Oxide Fuel Cells based on Proton-Conducting Electrolyte. *Solid State Ionics*, 181(35-36, Nov.), 1568-1576. (IF-2010 = 2.491)
11. Piroonlerkgul, P., Kiatkittipong, W., Arpornwichanop, A., Soottitantawat, A., Wiyaratn, W., Laosiripojana, N., Adesina, A.A. and Assabumrungrat, S. (2010). Technical and Economic Study of Integrated System of Solid Oxide Fuel Cell, Palladium Membrane Reactor, and CO<sub>2</sub> Sorption Enhancement Unit. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49(10, Oct.), 1006-1016. (IF-2010 = 1.729)
12. Pairojpiriyakul, T., Kiatkittipong, W., Wiyaratn, W., Soottitantawat, A., Arpornwichanop, A., Laosiripojana, N., Coiset, E. and Assabumrungrat, S. (2010). Effect of Mode of Operation on Hydrogen Production from Glycerol at Thermal Neutral Conditions: Thermodynamic Analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(19, Oct.), 10257-10270. (IF-2010 = 4.053)
13. Assabumrungrat, S., Sonthisanga, P., Kiatkittipong, W., Laosiripojana, N., Arpornwichanop, A., Soottitantawat, A., Wiyaratn, W. and Praserttham, P. (2010). Thermodynamic Analysis



- of Calcium Oxide Assisted Hydrogen Production from Biogas. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(5, Sep.), 785-789. (IF-2010 = 2.149)
14. Chuachuensuk, A., Paengjuntuek, W., Kheawhom, S. and Arpornwichanop, A. (2010). Performance of a Downer-Type Regenerator of Fluid Catalytic Cracking Process. *Computer Aided Chemical Engineering*, 28, 1369-1374.
  15. Patcharavorachot, Y., Paengjuntuek, W., Assabumrungrat, S. and Arpornwichanop, A. (2010). Erratum to "Performance Evaluation of Combined Solid Oxide Fuel Cells with Different Electrolytes" [*International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 9]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(14, July), 7664. (IF-2010 = 4.053)
  16. Authayanun, S., Arpornwichanop, A., Paengjuntuek, W. and Assabumrungrat, S. (2010). Thermodynamic Study of Hydrogen Production from Crude Glycerol Autothermal Reforming for Fuel Cell Applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(13, July), 6617-6623. (IF-2010 = 4.053)
  17. Patcharavorachot, Y., Paengjuntuek, W., Assabumrungrat, S. and Arpornwichanop, A. (2010). Performance Evaluation of Combined Solid Oxide Fuel Cells with Different Electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(9, May), 4301-4310. (IF-2010 = 4.053)
  18. Choedkiatsakul, I., Sintawarayan, K., Prawpipat, T., Soottitantawat, A., Wiyaratn, W., Kiatkittipong, W., Arpornwichanop, A., Laosiripojana, N., Charojrochkul, S. and Assabumrungrat, A. (2010). Performance Assessment of SOFC Systems Integrated with Bio-Ethanol Production and Purification Processes. *Engineering Journal*, 13(4, Feb.), 1-14.
  19. Arpornwichanop, A., Patcharavorachot, Y. and Assabumrungrat, S. (2010). Analysis of a Proton-Conducting SOFC with Direct Internal Reforming. *Chemical Engineering Science*, 65(1, Jan.), 581-589. (IF-2010 = 2.379)
  20. Piroonlerkgul, P., Wiyaratn, W., Soottitantawat, A., Kiatkittipong, W., Arpornwichanop, A., Laosiripojana, N., and Assabumrungrat, S. (2009). Operation Viability and Performance of Solid Oxide Fuel Cell Fuelled by Different Feeds. *Chemical Engineering Journal*, 155(1-2, Dec.), 411-418. (IF-2009 = 2.816)
  21. Arpornwichanop, A., Chalermpanchai, N., Patcharavorachot, Y., Assabumrungrat, S. and Tade, M. (2009). Performance of an Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell with Direct-Internal Reforming of Ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(18, Sep.), 7780-7788. (IF-2009 = 3.945)

22. Boonthamtirawuti, O., Kiatkittipong, W., Arpornwichanop, A., Prasertthdam, P. and Assabumrungrat, S. (2009). Kinetics of Liquid Phase Synthesis of tert-Amyl Ethyl Ether from tert-Amyl Alcohol and Ethanol over Amberlyst 16. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15(4, July), 451-457. (IF-2009 = 1.752) (ScienceDirect Top 25 Hottest Articles, 21<sup>st</sup>, Oct.-Dec. 2009)
23. Arpornwichanop, A. and Shomchoam, N. (2009). Control of Fed-Batch Bioreactors Using an On-Line Optimal Control Approach with Neural Network Estimator. *Neurocomputing*, 72(10-12, June), 2297-2302. (IF-2009 = 1.440)
24. Piroonlerkgul, P., Kiatkittipong, W., Arpornwichanop, A., Soottitantawat, A., Wiyatn, W., Laosiripojana, N., Adesina, A. A. and Assabumrungrat, S. (2009). Integration of Solid Oxide Fuel Cell and Palladium Membrane Reactor: Technical and Economical Analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(9, May), 3894-3907. (IF-2009 = 3.945)
25. Vivanpatarakij, S., Laosiripojana, N., Kiatkittipong, W., Arpornwichanop, A., Soottitantawat, A. and Assabumrungrat, S. (2009). Simulation of Solid Oxide Fuel Systems Integrated with Sequential CaO-CO<sub>2</sub> Capture Unit. *Chemical Engineering Journal*, 147(2-3, April), 336-341. (IF-2009 = 2.816) (ScienceDirect Top 25 Hottest Articles, 21<sup>st</sup>, Jan.-Mar. 2009)
26. Assabumrungrat, S., Ruangrassamee, N., Vivanpatarakij, S., Laosiripojana, N. and Arpornwichanop, A. (2009). Influence of Stack Arrangement on Performance of Multiple-Stack Solid Oxide Fuel Cells with Non-Uniform Potential Operation. *Journal of Power Sources*, 187(1, Feb.), 1-7. (IF-2009 = 3.792)
27. Chamveha, P., Chaichana, K., Chuachuensuk, A., Authayanun, S. and Arpornwichanop, A. (2009). Performance Analysis of a Smelting Reactor for Copper Production Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(3, Feb.), 1120-1125. (IF-2009 = 1.758)
28. Vivanpatarakij, S., Laosiripojana, N., Arpornwichanop, A. and Assabumrungrat, S. (2009). Performance Improvement of Solid Oxide Fuel Cell System by Using Palladium Membrane Reactor with Different Operation Modes. *Chemical Engineering Journal*, 146(1, Jan.), 112-119. (IF-2009 = 2.816)
29. Arpornwichanop, A., Koomsup, K., Kiatkittipong, W., Prasertthdam, P. and Assabumrungrat, S. (2009). Production of n-Butyl Acetate from Dilute Acetic Acid and n-Butanol using Different Reactive Distillation Systems: Economic Analysis. *Journal of the Taiwan Institute*

- of Chemical Engineers*, 40(1, Jan.), 21-28. (IF-2009 = 1.412) (ScienceDirect Top 25 Hottest Articles, 8<sup>th</sup>, July-Sep. 2009 and 5<sup>th</sup>, Jan.-Mar. 2010)
30. Arpornwichanop, A., Koomsup, K. and Assabumrungrat, S. (2008). Hybrid Reactive Distillation Systems for n-Butyl Acetate Production from Dilute Acetic Acid. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14(6, Nov.), 796-803. (IF-2008 = 1.235) (ScienceDirect Top 25 Hottest Articles, 23<sup>rd</sup>, Oct.-Dec. 2009)
  31. Arpornwichanop, A., Wiwattanaporn, C., Authayanun, S. and Assabumrungrat, S. (2008). The Use of Dilute Acetic Acid for Butyl Acetate Production in a Reactive Distillation: Simulation and Control Studies. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(6, Nov.), 1252-1266. (IF-2008 = 0.830)
  32. Authayanun, S., Pothong, W., Saebea, D., Patcharavorachot, Y. and Arpornwichanop, A. (2008). Modeling of an Industrial Fixed Bed Reactor Based on Lumped Kinetic Models for Hydrogenation of Pyrolysis Gasoline. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14(6, Nov.), 771-778. (IF-2008 = 1.235) (ScienceDirect Top 25 Hottest Articles, 10<sup>th</sup>, April-June 2009)
  33. Paengjuntuek, W., Kittisupakorn, P. and Arpornwichanop, A. (2008). On-line Dynamic Optimization Integrated with Generic Model Control of a Batch Crystallizer. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14(4, July), 442-448. (IF-2008 = 1.235)
  34. Paengjuntuek, W., Arpornwichanop, A. and Kittisupakorn, P. (2008). Product Quality Improvement of Batch Crystallizers by a Batch-to-batch Optimization and Nonlinear Control Approach. *Chemical Engineering Journal*, 139(2, June), 344-350. (IF-2008 = 2.813)
  35. Sangtongkitcharoen, W., Vivanpatarakij, S., Laosiripojana, N., Arpornwichanop, A. and Assabumrungrat, S. (2008). Performance Analysis of Methanol-Fueled Solid Oxide Fuel Cell System Incorporated with Palladium Membrane Reactor. *Chemical Engineering Journal*, 138(1-3, May), 436-441. (IF-2008 = 2.813)
  36. Paengjuntuek, W., Kittisupakorn, P. and Arpornwichanop, A. (2008). Optimization and Nonlinear Control of a Batch Crystallization Process. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 39(3, May), 249-256. (IF-2008 = 1.114)
  37. Patcharavorachot, Y., Arpornwichanop, A. and Chuachuensuk, A. (2008). Electrochemical Study of a Planar Solid Oxide Fuel Cell: Role of Support Structures. *Journal of Power Sources*, 177(2, March), 254-261. (IF-2008 = 3.477)

38. Arpornwichanop, A., Kittisupakorn, P., Patcharavorachot, Y. and Mujtaba, I. M. (2008). Model Predictive Control of an Industrial Pyrolysis Gasoline Hydrogenation Reactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14(2, March), 175-181. (IF-2008 = 1.235)
39. Arpornwichanop, A., Sahapatsombud, U., Patcharavorachot, Y. and Assabumrungrat, S. (2008). Hybrid Process of Reactive Distillation and Pervaporation for the Production of Tert-amyl Ethyl Ether. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16(1, Feb.), 100-103. (IF-2008 = 0.572)
40. Paengjuntuek, W., Kittisupakorn, P. and Arpornwichanop, A. (2008). Batch-to-batch Optimization of Batch Crystallization Processes, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16(1, Feb.), 26-29. (IF-2008 = 0.572)
41. Arpornwichanop, A. and Shomchoam, N. (2007). Studies on Optimal Control Approach in a Fed-Batch Fermentation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24(1, Jan.), 11-15. (IF-2007 = 0.747)
42. Arpornwichanop, A., Somrang, Y. and Wiwittanaporn, C. (2007). Influences of Operating Parameters on Reactive Distillation for the Production of Ethyl Acetate: A Simulation Study. *WSEAS Transactions on Computers*, 6(1), 80-86.
43. Assabumrungrat, S., Sangtongkitcharoen, W., Laosiripojana, N., Arpornwichanop, A., Charojrochkul, S. and Prasertthdam, P. (2005). Effects of Electrolyte Type and Flow Pattern on Performance of Methanol-Fueled Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, 148(15, Sep.), 18-23. (IF-2005 = 2.770)
44. Daosud, W., Thitiyasook, P., Arpornwichanop, A., Kittisupakorn, P. and Hussain, M. A. (2005) Neural Network Inverse Model-Based Controller for the Control of a Steel Picking Process. *Computers and Chemical Engineering*, 29(10, Sep.), 2110-2119. (IF-2005 = 1.501)
45. Sahapatsombud, U., Arpornwichanop, A., Assabumrungrat, S., Prasertthdam, P. and Goto, S. (2005). Simulation Studies on Reactive Distillation for Synthesis of tert-Amyl Ethyl Ether. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 22(3, May), 387-392. (IF-2005 = 0.750)