



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำ
โปรตอน que ดำเนินงานด้วยความดันสูงและการรีฟอร์มมิงกลีเซอรอล
ด้วยน้ำเหนือวิกฤต

โดย

ผศ.ดร.ญาณิพร พัชรวรโชติ

พฤษภาคม พ.ศ. 2559

สัญญาเลขที่ TRG5780149

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำ
โปรตอนที่ดำเนินงานด้วยความดันสูงและการรีฟอร์มมิงกลีเซอรอล
ด้วยน้ำเหนือวิกฤต

ผศ.ดร.ญาณิพร พัชรวรโชติ

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และ
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: TRG5780149

ชื่อโครงการ: ระบบรวมของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ดำเนินงานด้วยความดันสูงและการรีฟอร์มมิ่งกลีเซอรอลด้วยน้ำเหนือวิกฤต

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน: ผศ.ดร.ญาณิพร พัชรวรโชติ

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

อีเมล: yaneepon.p@hotmail.com

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

บทคัดย่อ:

โครงการวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษากระบวนการผลิตไฟฟ้าจากระบบรวมของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนกับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ โดยกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนมีบทบาทสำคัญต่อระบบการผลิตไฟฟ้า เพราะยังสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้มากเท่าใด ก็จะทำให้ได้สมรรถนะในการผลิตไฟฟ้ามากตามไปด้วย แม้ว่ากระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำจะให้ร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุดเมื่อเทียบกับกระบวนการอื่นๆ แต่อย่างไรก็ตามแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมักมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เจือปนอยู่เสมอ ดังนั้นในงานนี้จึงแนะนำให้ใช้หน่วยแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง ทั้งการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยาและการแยกแก๊สคาร์บอนได้หลังจากการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง นอกจากนี้การเลือกใช้เชื้อเพลิงก็มีผลสำคัญต่อการนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง ปัจจุบันเชื้อเพลิงสำหรับผลิตแก๊สไฮโดรเจนมีทั้งกลุ่มที่หมุนเวียนไม่ได้ (เช่น มีเทน) และหมุนเวียนได้ (เช่น กลีเซอรอล เอทานอล และแก๊สชีวภาพ) ซึ่งเชื้อเพลิงที่หมุนเวียนได้มีความน่าสนใจในแง่ความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ในโครงการนี้จึงสนใจวิเคราะห์ผลของการใช้เชื้อเพลิงหมุนเวียนที่แตกต่างกันที่มีผลต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน โดยแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนได้ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อหาค่าพารามิเตอร์ที่ไม่ทราบค่า นอกจากแก๊สไฮโดรเจนจะสามารถผลิตได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งแล้ว ยังสามารถผลิตจากเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งซึ่งวิธีดังกล่าวมีเพียงน้ำเป็นสารตั้งต้น ทั้งยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมหากใช้พลังงานไฟฟ้าจากแหล่งพลังงานหมุนเวียน แต่การผลิตไฮโดรเจนจากเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งยังคงมีปัญหาเนื่องจากต้องการพลังงานไฟฟ้าสูงมาก ในงานนี้จึงแนะนำให้ใช้เซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งเพราะสามารถลดความต้องการพลังงานไฟฟ้าจากภายนอกได้

คำหลัก : การผลิตแก๊สไฮโดรเจน กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง เซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็ง การจำลองกระบวนการ

Abstract

Project Code : TRG5780149

Project Title : Integrated system of pressurized proton-conducting SOFC and glycerol supercritical water reforming

Investigator : Asst. Prof. Dr. Yaneeporn Patcharavorachot
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

E-mail Address : yaneepon.p@hotmail.com

Project Period : 2 years

Abstract:

This research aims to study an integrated system of proton-conducting solid oxide fuel cell (SOFC- H^+) and steam reforming process. Reforming process has an important role for power generation because more hydrogen production can produce more electricity. Although steam reforming process can provide the highest hydrogen yield compared with other reforming process, synthesis gas obtained from steam reforming process always contains the high amount of carbon dioxide. Therefore, the carbon dioxide removal unit is applied to steam reforming process in this research. There are two main types of carbon dioxide removal considered: (1) carbon dioxide is captured simultaneously with hydrogen production and (2) carbon dioxide is removed from synthesis gas after reforming process. Moreover, the types of fuel have significant effects on fuel cell. Currently, non-renewable (e.g. methane) and renewable fuels (e.g. glycerol, ethanol and biogas) can be used for hydrogen production. However, the use of renewable fuels has been received much interest due to being environmental friendly fuel. Consequently, effect of different renewable fuel options on a performance of SOFC- H^+ . The electrochemical model of SOFC- H^+ is developed to evaluate the unknown parameter. Besides the reforming process, hydrogen can be produced through solid oxide electrolysis cell (SOEC) which only steam is reactant and is the cleanest method when using electricity produced by renewable energy. However, SOEC still requires the high electrical energy. Thus, the solid oxide fuel-assisted electrolysis cell (SOFEC) is proposed in this research because it can reduce the external electrical energy demand.

Keywords : Hydrogen production, steam reforming, solid oxide fuel cell, solid oxide fuel-assisted electrolysis cell

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
สารบัญ.....	ค
บทที่ 1 Executive Summary	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	8
1.3 ระเบียบวิธีวิจัย	9
1.4 ผลงานที่ได้จากโครงการ.....	10
บทที่ 2 กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่มีการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปพร้อมกับ การทำปฏิกิริยา	12
2.1 วิธีการดำเนินงาน	12
2.2 การตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองกระบวนการ	17
2.3 ผลและการอภิปรายผล	19
บทที่ 3 กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากการรีฟอร์มมิ่งกลีเซอรอลด้วยน้ำเหนือวิกฤตของกลี เซอรอลร่วมกับหน่วยดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์.....	29
3.1 วิธีการดำเนินงาน	29
3.2 การตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองกระบวนการ	35
3.3 ผลและการอภิปรายผล	35
บทที่ 4 ระบบรวมของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนและเครื่องรีฟอร์มเมอร์ แบบไอน้ำที่ใช้เชื้อเพลิงแตกต่างกัน	49
4.1 วิธีการดำเนินงาน	49
4.2 การตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองกระบวนการ	58
4.3 ผลและการอภิปรายผล	59
บทที่ 5 การเปรียบเทียบสมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีการเติม และไม่เติมมีเทน	82
5.1 วิธีการดำเนินงาน	82
5.2 การตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองกระบวนการ	90
5.3 ผลและการอภิปรายผล	91

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 6 สรุปผลการจำลองกระบวนการ	106
6.1 กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่มีการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยา	106
6.2 กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากการรีฟอร์มมิ่งกลีเซอรอลด้วยน้ำเหนือวิกฤตของกลีเซอรอลร่วมกับหน่วยดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์	107
6.3 ระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนและเครื่องรีฟอร์มเมอร์แบบไอน้ำที่ใช้เชื้อเพลิงแตกต่างกัน	108
6.4 การเปรียบเทียบสมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีการเติมและไม่เติมมีเทน	109
เอกสารอ้างอิง.....	111
ภาคผนวก	115
ก. ผลงานวิจัยเรื่อง Performance comparison of solid oxide steam electrolysis cells with/without the addition of methane.....	116
ข. ผลงานวิจัยเรื่อง Hydrogen Production from Glycerol Steam Reforming in Supercritical Water with CO ₂ Absorption Unit	130
ค. ผลงานวิจัยเรื่อง Simulation of Hydrogen Production with In Situ CO ₂ Removal Using Aspen Plus.....	137
ง. ผลงานวิจัยเรื่อง Effect of Different Fuel Options on a Performance of Proton Conducting SOFC	144
จ. ผลงานวิจัยเรื่อง การผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้เชื้อเพลิงหมุนเวียนแตกต่างกันสำหรับการนำไปใช้งานกับเซลล์เชื้อเพลิง	146

บทที่ 1

Executive Summary

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) เป็นอุปกรณ์ที่เปลี่ยนพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยใช้อุณหภูมิสูงในช่วง 800 ถึง 1000 องศาเซลเซียส ทำให้มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าสูงมาก (ประมาณ 50 เปอร์เซ็นต์) เหมาะกับการนำไปใช้ในโรงงานไฟฟ้าทดแทนการผลิตไฟฟ้าแบบดั้งเดิมในปัจจุบัน โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่อิเล็กโทรไลต์มีความสามารถในการนำโปรตอน (Proton-conducting electrolyte: SOFC-H⁺) เริ่มเข้ามามีบทบาทในการศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง ซึ่งข้อดีของการเลือกใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอนก็คือน้ำที่ผลิตจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีจะเกิดทางด้านขั้วแคโทด ทำให้ทางด้านขั้วแอโนดมีปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนสูงขึ้น ส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่าประสิทธิภาพทางทฤษฎีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนมีค่าสูงขึ้นตามไปด้วย เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนมีการใช้แก๊สไฮโดรเจนอย่างสมบูรณ์ ทำให้ไม่จำเป็นต้องมีกระบวนการเผาไหม้แก๊สไฮโดรเจนที่เหลือ (afterburner) ส่งผลให้ระบบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนเป็นระบบที่ง่ายและมีขนาดเล็ก นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนยังมีค่าการนำโปรตอนสูงขึ้นเมื่อดำเนินงานในช่วงอุณหภูมิปานกลาง (300 ถึง 700 องศาเซลเซียส) ซึ่งจะสามารถลดเวลาในการเดินเครื่องได้ [1-2]

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนส่วนใหญ่จะมุ่งเน้นที่จะสังเคราะห์วัสดุที่ใช้ทำอิเล็กโทรไลต์และอิเล็กโทรดชนิดใหม่ๆ [2-5] เพื่อให้มีประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าสูงขึ้น นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยบางส่วนที่หันมาสนใจศึกษาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนโดยใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ [6-8] โดยแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมี (electrochemical model) มีความสำคัญในการพิจารณาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนซึ่งจะนำมาใช้เพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้า กระแสไฟฟ้า และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียทั้ง 3 ชนิด (ได้แก่ ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวล) ยกตัวอย่าง เช่น Jamsak และคณะ [6] ศึกษาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งเมื่อใช้อีทานอลเป็นเชื้อเพลิงโดยพิจารณาผลของชนิดอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ (อิเล็กโทรไลต์ที่นำไอออนและนำโปรตอน) โดยพิจารณาผลของความสูญเสียเนื่องจากการต้านทานไฟฟ้า ความสูญเสียเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี และความสูญเสียอื่นๆ ที่มีต่อเซลล์เชื้อเพลิงด้วย จาก

การศึกษาพบว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออน (Ni-YSZ|YSZ|YSZ-LSM) ให้สมรรถนะที่แท้จริงดีกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน (Pt|SCY|Pt) โดยค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนมีค่าสูงกว่าแบบนำโปรตอนถึง 34 เท่า แต่เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนให้สมรรถนะทางทฤษฎีสูงกว่าแบบนำออกซิเจนไอออน การพัฒนาเซลล์ชนิดนี้จึงไม่จำเป็นต้องลดความต้านทานรวมให้ลงมาเท่ากับค่าความต้านทานที่เกิดขึ้นกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนก็ได้ Ni และคณะ [7] พัฒนาแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีเพื่อศึกษาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้แก๊สมีเทนเป็นเชื้อเพลิงทั้งแบบที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอนและนำออกซิเจนไอออน โดยแบบจำลองที่พัฒนาขึ้นจะพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียทั้ง 3 ชนิด แบบจำลองของดัสต์ถูกนำมาใช้เพื่ออธิบายการถ่ายโอนมวลของแก๊สหลายองค์ประกอบที่เกิดขึ้นภายในอิเล็กโทรดที่มีรูพรุน โดยการเปรียบเทียบการใช้อิเล็กโทรไลต์ที่ต่างชนิดกันอย่างละเอียดนั้นจะทำให้เข้าใจถึงกลไกการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้ง 2 แบบได้เป็นอย่างดี และยังสามารถบ่งชี้แหล่งสำคัญที่ทำให้เกิดค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสีย ซึ่งเป็นข้อมูลที่เป็นประโยชน์ต่อการพัฒนาระบบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งได้ต่อไปในอนาคต Patcharavorachot และคณะ [8] ทำการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนโดยใช้แบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีอย่างละเอียดซึ่งคำนึงถึงศักย์ไฟฟ้าสูญเสียทั้งหมด ได้แก่ ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดจากความต้านทานไฟฟ้า จากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี และจากความแตกต่างของความเข้มข้นของสาร แบบจำลองของฟิคถูกนำมาใช้เพื่ออธิบายการแพร่ของแก๊สในอิเล็กโทรดที่มีรูพรุน ความน่าเชื่อถือของแบบจำลองเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่อิเล็กโทรไลต์มีความสามารถในการนำโปรตอนพัฒนาขึ้นถูกยืนยันความถูกต้องโดยการเปรียบเทียบกับข้อมูลจากผลการทดลองที่รายงานในงานวิจัยที่ผ่านมา

จากการทบทวนงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนยังอยู่ในช่วงพัฒนา ซึ่งจะเห็นว่าการนำเสนอรูปแบบสมการที่เกี่ยวข้องกับการหาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียทั้ง 3 ชนิด ก่อนข้างหลากหลาย ทั้งนี้เนื่องจากแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีจะเกี่ยวข้องกับการปฏิกิริยาเคมีและกระบวนการถ่ายโอนมวลที่มีความซับซ้อนร่วมกับลักษณะทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิง ยิ่งไปกว่านั้นพารามิเตอร์ทางไฟฟ้าเคมีจะขึ้นอยู่กับการดำเนินการดำเนินงาน (เช่น อุณหภูมิ ความดัน และองค์ประกอบของเชื้อเพลิง) และพารามิเตอร์การออกแบบ (เช่น ความหนาของโครงสร้าง ค่าการนำไฟฟ้าและค่าการนำโปรตอนของวัสดุ) ดังนั้นการพัฒนาแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีจึงถือว่าเป็นงานที่มีความสำคัญในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอน

เมื่อพิจารณาการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งโปรตอน พบว่าสามารถทำได้ 2 วิธี คือ (1) กระบวนการรีฟอร์มมิงภายนอก (External reforming: ER-SOFC) และ (2)

กระบวนการรีฟอร์มมิ่งภายใน (Internal reforming: IR-SOFC) แม้ว่าการดำเนินการแบบกระบวนการรีฟอร์มมิ่งภายในจะมีลักษณะที่น่าสนใจ คือไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งภายในจะถูกนำไปใช้ผลิตไฟฟ้าในปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งเป็นการเพิ่มการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นตามหลักสมดุล และยังมีข้อดีในด้านการให้ประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าสูง [10] แต่กระบวนการดังกล่าวก็มีข้อเสียที่สำคัญอยู่ 2 ประการ ประการแรกคือกระบวนการรีฟอร์มมิ่งภายในที่สมบูรณ์อาจก่อให้เกิดการสะสมของคาร์บอนที่ขั้วแอโนดได้ โดยและจากผลงานที่ผู้วิจัยและคณะได้ทำการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอน ที่ดำเนินงานภายใต้สภาวะการเกิดรีฟอร์มมิ่งของแก๊สมีเทนภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรง พบว่ามีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ปรากฏอยู่ในช่องการไหลของเชื้อเพลิงปริมาณสูง (ประมาณ 25 เปอร์เซ็นต์) ซึ่งหากมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์สะสมอยู่ในเซลล์เชื้อเพลิงเป็นเวลานานๆแล้วจะทำให้มีโอกาที่จะเกิดคาร์บอนสะสมขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงดังสมการ $2CO \rightarrow C + CO_2$ โดยคาร์บอนที่เกิดขึ้นนั้นจะทำให้ค่าแอกติวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ส่งผลให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงตามไปด้วย [11] ส่วนประการที่สอง เนื่องจากภายในเซลล์เชื้อเพลิงจะเกิดการรีฟอร์มมิ่งซึ่งเป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อนสูงมาก และเกิดปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งเป็นการคายความร้อนพร้อมกัน จึงทำให้เกิดความแตกต่างของอุณหภูมิภายในเซลล์เชื้อเพลิงค่อนข้างมาก ซึ่งเป็นเหตุทำให้เซลล์เชื้อเพลิงอาจแตกหัก แม้ว่าจะบรรวบรวมระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิ่งภายนอกและเซลล์เชื้อเพลิงจะมีประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าต่ำกว่า แต่เนื่องจากการแยกการทำงานของทั้งสองกระบวนการจึงสามารถควบคุมความร้อนของระบบได้ดี สามารถนำความร้อนที่เหลือจากระบบไปใช้ประโยชน์ต่อได้ ซึ่งอาจจะนำไปสู่การลดพลังงานที่ต้องการในหน่วยเครื่องรีฟอร์มเมอร์ได้ นอกจากนี้ระบบรวมของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถนำไปต่อยอด เพื่อศึกษาการแลกเปลี่ยนความร้อน รวมถึงการควบคุมด้วย

โดยทั่วไปแล้วแก๊สไฮโดรเจนสามารถผลิตได้จากการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน เช่น น้ำมันดิบ แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน เอทานอล เมทานอล แก๊สชีวภาพ และกลีเซอรอล ผ่านกระบวนการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิง (fuel processor) ซึ่งแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงสามารถป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งได้ทันที เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งมีความทนทานต่อสิ่งเจือปนสูง และการดำเนินงานที่อุณหภูมิสูงของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งจะทำให้เชื้อเพลิงที่เหลือสามารถเกิดการเปลี่ยนรูปภายในเซลล์เชื้อเพลิงได้อีกบางส่วน อย่างไรก็ตามจากการทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากสารไฮโดรคาร์บอน ไม่ว่าจะผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการใดก็ตาม จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาเป็นสิ่งเจือปนเสมอ โดยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะทำให้แก๊สไฮโดรเจนเจือจางและมีความบริสุทธิ์ลดลง ส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงจะมีสมรรถนะลดลงด้วย ดังนั้นในงานวิจัยจึงสนใจศึกษากระบวนการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากแก๊สไฮโดรเจน ปัจจุบันมี

เทคโนโลยีที่นำมาใช้ในการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เช่น เทคนิคการดูดซึม (absorption) เทคนิคการดูดซับ (adsorption) เทคนิคไครโอเจนิค (cryogenics) และเทคนิคการเลือกผ่านโดยใช้เมมเบรน (membrane) ซึ่งการเลือกเทคโนโลยีดังกล่าวจะขึ้นอยู่กับลักษณะของแก๊สผสมที่ปล่อยออกมา

สำหรับกระบวนการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากแก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตได้จากเครื่องรีฟอร์มเมอร์จะนิยมใช้เทคนิคการดูดซับและการเทคนิคการดูดซึม โดยเทคนิคการดูดซับจะนิยมใช้ในการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยา ตัวดูดซับที่สามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ในสภาวะที่มีอุณหภูมิสูงคือ แคลเซียมออกไซด์ (Calcium oxide, CaO) โดยแคลเซียมออกไซด์มีข้อดีคือราคาถูกและสามารถหาได้ง่าย [12] การแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยาจะเป็นการรบกวนสมดุลทางเคมีให้เลื่อนไปทางด้านผลิตภัณฑ์ ส่งผลให้ได้ปริมาณไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาลดลงซึ่งเป็นการลดการใช้พลังงาน นอกจากนี้ยังเป็นการรวมการผลิตและการทำให้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์ไว้ในระบบเดียวกันจึงช่วยลดต้นทุนในการผลิต [13-16] โดยงานวิจัยนี้สนใจพัฒนากระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำจากซอฟต์แวร์สำเร็จรูป AspenPlusTM โดยออกแบบและพัฒนาแบบจำลองกระบวนการ จากการใช้แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor model) ในซอฟต์แวร์มาพัฒนา เพื่อใช้เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่มีการดูดซับไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยา (Adsorptive reactor) ซึ่งแบบจำลองที่สร้างขึ้นนี้จะใช้ศึกษาถึงผลที่เกิดขึ้นจากการดึงแยกคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยา และศึกษาตัวแปร (อุณหภูมิและความดันที่ทำปฏิกิริยา อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อไฮโดรคาร์บอนที่ใช้) ที่มีผลต่อปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้และพลังงานที่ใช้ เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดและเป็นแนวทางสำหรับการประยุกต์ใช้กับกระบวนการจริง

นอกจากการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยวิธีการดูดซับแล้ว การแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้เทคนิคการดูดซึมก็มีความน่าสนใจ เพราะเป็นที่นิยมในเชิงพาณิชย์ มีความสะดวกต่อการใช้งานคือสามารถทำงานได้อย่างต่อเนื่องและมีประสิทธิภาพ [17-18] ดังนั้นงานวิจัยในส่วนนี้จึงสนใจกระบวนการดูดซึมโดยใช้มอนอเอทานอลามีน (Monoethanolamine หรือ MEA) มาต่อเข้ากับกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจน โดยกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่น่าสนใจ คือ กระบวนการรีฟอร์มมิ่งกลีเซอรอลด้วยน้ำเหนือวิกฤต เนื่องจากการเติบโตของอุตสาหกรรมผลิตไบโอดีเซล (Biodiesel) ส่งผลให้กลีเซอรอลซึ่งเป็นผลพลอยได้มีปริมาณมากและมีราคาถูก อีกทั้งการใช้น้ำเหนือวิกฤตแทนไอน้ำหรือน้ำที่สภาวะมาตรฐานจะช่วยลดพลังงานในเครื่องปฏิกรณ์และคุณสมบัติเด่นของน้ำเหนือวิกฤตที่สามารถละลายเข้าได้ดีกับสารอินทรีย์ซึ่งมีสมบัติไม่ขั้ว ทำให้ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาของสารลดลง [19-20] และที่สำคัญไฮโดรเจนที่ผลิตได้จะมีความดันสูงซึ่งง่ายต่อการเก็บและนำไปใช้งาน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไฮโดรเจนด้วยวิธีการรีฟอร์มมิ่งด้วยน้ำเหนือวิกฤตจากกลีเซอรอลดิบ โดยพิจารณาปัจจัยที่มีผล

ต่อกระบวนการผลิตไฮโดรเจน และกระบวนการทำให้ไฮโดรเจนมีความบริสุทธิ์ ซึ่งผลจากการศึกษานี้สามารถนำไปใช้ต่อยอดในการศึกษาระบบรวมของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนและการรีฟอร์มมิ่งกลีเซอรอลด้วยน้ำเหนือวิกฤต ซึ่งระบบดังกล่าวมีลักษณะที่น่าสนใจ คือ แก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากการรีฟอร์มมิ่งกลีเซอรอลด้วยน้ำเหนือวิกฤตมีอุณหภูมิสูงจึงสามารถนำมาป้อนเข้าสู่ขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนได้โดยตรง โดยไม่ต้องใช้เครื่องเพิ่มอุณหภูมิ (preheater) และที่น่าสนใจอีกประการคือแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากเครื่องรีฟอร์มเมอร์จะมีความดันสูง และเพื่อลดภาระของเครื่องเปลี่ยนแปลงความดัน เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนจึงควรดำเนินงานภายใต้ความดันสูง (pressurized system) โดยเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนดำเนินงานที่ความดันสูงขึ้น ประสิทธิภาพของระบบก็ถูกคาดหวังว่าจะมีค่ามากขึ้นตามไปด้วย นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ดำเนินงานด้วยความดันสูงยังเหมาะต่อการไปดำเนินงานร่วมกับแก๊สเทอร์ไบน์ (gas turbine) เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นด้วย

เมื่อพิจารณาเชื้อเพลิงที่สามารถใช้ได้กับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งข้างต้นจะเห็นได้ว่าการใช้เชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนที่มาจากแหล่งเชื้อเพลิงหมุนเวียนได้แก่ เอทานอล กลีเซอรอล และแก๊สชีวภาพ มีความน่าสนใจ เนื่องจากเป็นเชื้อเพลิงที่มีปริมาณมากและหาง่ายภายในประเทศ ทั้งยังเป็นเชื้อเพลิงที่ผลิตจากธรรมชาติจึงไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งเอทานอล (Ethanol) สามารถผลิตได้จากวัตถุดิบทางการเกษตรหลายชนิด ทั้งวัตถุดิบประเภทแป้งและน้ำตาล เช่น มันสำปะหลัง ธัญพืช อ้อย และกากน้ำตาล และวัตถุดิบที่เป็นผลพลอยได้จากอุตสาหกรรมเกษตรเช่น กากอ้อย ฟางข้าว และชังข้าวโพด [21] ถือได้ว่าเป็นพลังงานทางเลือกที่ใช้ได้อย่างยั่งยืนเพราะผลิตจากพืชซึ่งสามารถปลูกหมุนเวียนได้ไม่มีวันหมดสิ้น กลีเซอรอล (Glycerol) เป็นผลผลิตพลอยได้จาก 3 กระบวนการหลักคือ การผลิตสบู่ การผลิตกรดไขมันและการผลิตอัลคิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซล ยกตัวอย่างเช่น ในการผลิตไบโอดีเซลจะมีกลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้ประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเมื่อนำมากลั่นแยกเมทานอลออกไปแล้วจะได้เป็นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ [22] แก๊สชีวภาพ (Biogas) เกิดจากกระบวนการย่อยสลายของวัสดุอินทรีย์ ทั้งจากพืช สัตว์หรือแม้แต่ของเสียจากสัตว์ รวมถึงขยะมูลฝอยที่เป็นขยะอินทรีย์ โดยกระบวนการย่อยสลายทั้งหมดเกิดขึ้นจากการทำงานของจุลินทรีย์ชนิดต่าง ๆ ในสภาวะที่ไร้อากาศ ซึ่งแก๊สชีวภาพสามารถเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติถ้ามีสภาพที่เหมาะสมหรือเกิดขึ้นในระบบผลิตแก๊ส โดยมีแก๊สมีเทนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก [23-24]

จากการทบทวนงานวิจัยที่ผ่านมายังไม่พบงานวิจัยใดที่นำเชื้อเพลิงดังกล่าวมาใช้ร่วมกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาผลของการใช้เชื้อเพลิงต่างชนิดที่มีต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน ซึ่งจุดประสงค์ของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนในงานวิจัยนี้ก็เพื่อนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์

เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน ดังนั้นเป้าหมายหลักของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนคือไม่เพียงเพื่อให้ได้แก๊สไฮโดรเจนมากที่สุด แต่ยังเพื่อให้ได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยที่สุดด้วย โดยในงานวิจัยนี้ได้สนใจศึกษากระบวนการผลิตไฟฟ้าจากระบบร่วมระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนและกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ โดยจะทำการพัฒนาแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แบบนำโปรตอน แล้วนำแบบจำลองดังกล่าวมาใช้ในการศึกษาพิจารณาหาสภาวะการดำเนินงานและเชื้อเพลิงที่เหมาะสมสำหรับนำมาใช้ในการผลิตไฟฟ้าด้วยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน

สำหรับกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจน นอกจากจะผลิตจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งแล้ว การผลิตไฮโดรเจนจากน้ำด้วยกระบวนการอิเล็กโทรไลซิส (water electrolysis) ก็เป็นอีกหนึ่งวิธีที่มีความน่าสนใจ เนื่องจากเป็นกระบวนการที่ใช้พลังงานไฟฟ้าในการแยกโมเลกุลของน้ำ เพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งจะได้แก๊สออกซิเจนออกมาด้วย จากหลักการทำงานจะเห็นว่าเป็นกระบวนการดังกล่าวใช้เพียงน้ำเป็นสารตั้งต้น และยังเป็นกระบวนการที่ไม่ก่อให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นแก๊สเรือนกระจกออกสู่สิ่งแวดล้อม เหมือนกระบวนการรีฟอร์มมิ่งที่นิยมใช้อยู่ในปัจจุบัน งานวิจัยนี้สนใจการผลิตไฮโดรเจนจากเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็ง (solid oxide electrolysis cell: SOEC) เนื่องจากสามารถผลิตไฮโดรเจนได้ในอัตราที่สูงกว่าโดยใช้พลังงานไฟฟ้าที่ต่ำกว่าอิเล็กโทรไลเซอร์ที่ดำเนินงานที่อุณหภูมิต่ำ เช่น เซลล์อิเล็กโทรไลเซอร์แบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (proton exchange membrane (PEM) electrolysis cell) และ เซลล์อิเล็กโทรไลเซอร์แบบอัลคาไลน์ (alkaline electrolysis cell) [25]

แม้ว่าการผลิตไฮโดรเจนจากเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งจะมีข้อดีหลายประการ แต่ยังไม่เป็นที่นิยมทางการค้าเพราะมีราคาแพงเนื่องจากเหตุผลหลัก 2 ประการ ประการแรกคือ เซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งดำเนินงานที่อุณหภูมิสูงจึงเลือกใช้วัสดุและตัวเร่งปฏิกิริยาได้ค่อนข้างจำกัด มูลค่าในการก่อสร้างจึงค่อนข้างสูง ส่วนประการที่สองคือ แม้ว่าการดำเนินงานที่อุณหภูมิสูงจะช่วยลดความต้องการพลังงานความร้อนได้ แต่ก็ยังจำเป็นต้องใช้พลังงานทางไฟฟ้าสูงซึ่งก็มีค่าใช้จ่ายเกิดขึ้น ด้วยเหตุนี้จึงมีงานวิจัยหลายฉบับพยายามพัฒนาเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งโดยมุ่งเน้นที่จะลดราคาในการดำเนินงานโดยการลดค่าพลังงานไฟฟ้าที่ใช้ Pham และคณะ [26] เป็นผู้ริเริ่มโอเดียในการลดพลังงานไฟฟ้าโดยการเติมแก๊สธรรมชาติเข้าไปยังขั้วแอโนดของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งเพื่อให้มีเทนทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้เป็นพลังงานไฟฟ้า Martinez-Frias และคณะ [27] ทดลองป้อนแก๊สธรรมชาติเข้าไปยังขั้วแอโนดของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งเซลล์เดี่ยวที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส โดยพบว่าแก๊สมีเทนทำปฏิกิริยากับออกซิเจนผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือออกซิเดชันบางส่วน ทำให้ความต้องการศักย์ไฟฟ้าลดลงถึง 1 โวลต์ เมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งแบบทั่วไป อย่างไรก็ตามพบว่าอาจมีการสะสมของคาร์บอนเกิดขึ้นที่ขั้วแอโนด เมื่อเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิด

ออกไซด์แข็งดำเนินที่อุณหภูมิสูงประมาณ 900 องศาเซลเซียส วิธีการหลีกเลี่ยงการเกิดคาร์บอนสามารถทำได้โดยการป้อนไอน้ำร่วมกับแก๊สมีเทน

จากการทบทวนงานวิจัยที่ผ่านมาข้างต้น ทำให้นักวิจัยนี้สนใจศึกษาเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง (solid oxide fuel-assisted electrolysis cell: SOFEC) โดยของผสมระหว่างแก๊สมีเทนและไอน้ำจะถูกป้อนทางด้านขั้วแอโนดของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็ง ทำให้เกิดปฏิกิริยาฟอर्मมิงด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟ แก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตขึ้นจะทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจน เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและได้กระแสไฟฟ้าออกมา จากหลักการทำงานดังกล่าวจะสังเกตเห็นได้ว่าขั้วแอโนดของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งจะดำเนินงานคล้ายกับขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง Tao และ Virkar [28] พัฒนาขั้วแคโทดสำหรับอุปกรณ์ที่ประกอบไปด้วยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง สำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและกระแสไฟฟ้าจากแก๊สธรรมชาติหรือเชื้อเพลิงทางเลือกอื่นๆ Wang และคณะ [29] พัฒนาวัสดุที่ใช้ทำขั้วอิเล็กโทรดเช่นกัน โดยจะใช้ $\text{Co-CeO}_2\text{-YSZ}$ เป็นขั้วแคโทด และใช้ $\text{Pd-C-CeO}_2\text{-YSZ}$ เป็นขั้วแอโนด เพื่อนำมาใช้แทน Ni/YSZ และเพื่อป้องกันการสะสมของคาร์บอน จากงานวิจัยดังกล่าวจะเห็นได้ว่างานวิจัยส่วนใหญ่มุ่งเน้นที่จะปรับปรุงวัสดุที่นำมาใช้ในเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง และยังไม่มีการศึกษาเกี่ยวกับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง ซึ่งแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เป็นเครื่องมือที่นำมาใช้ในการวิเคราะห์สมรรถนะทางไฟฟ้าที่มีความสัมพันธ์กับการเกิดปฏิกิริยาและถ่ายโอนมวลที่เกิดขึ้นในเซลล์ อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง การพิจารณาศักย์ไฟฟ้าสูญเสียทั้ง 3 ชนิด จะทำให้การทำนายสมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งมีความถูกต้องมากขึ้น โดยแบบจำลองที่ได้จะสามารถนำไปใช้สำหรับการออกแบบและหาสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งได้ ดังนั้นงานวิจัยในส่วนนี้จึงสนใจศึกษาสมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจน โดยจะพิจารณาลักษณะทางไฟฟ้าที่ได้จากแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมี นอกจากนี้จะทำการเปรียบเทียบสมรรถนะระหว่างเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งเพื่อแสดงให้เห็นถึงสมรรถนะที่ดีกว่าของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง นอกจากนี้ยังทำการวิเคราะห์ผลของสภาวะการดำเนินงานที่สำคัญ เช่น ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน สัดส่วนของไอน้ำ อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน ความดัน อัตราการใช้ไอน้ำ และอัตราการใช้เชื้อเพลิงที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง

กล่าวโดยสรุปโครงการวิจัยนี้ประกอบไปด้วยการศึกษาใน 4 เรื่อง ดังนี้

1. กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่มีการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยา
2. กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากการรีฟอร์มมิ่งกลีเซอรอลด้วยน้ำเหนือวิกฤตของกลีเซอรอลร่วมกับหน่วยดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
3. ระบบรวมของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนและเครื่องรีฟอร์มเมอร์แบบไอน้ำที่ใช้เชื้อเพลิงแตกต่างกัน
4. การเปรียบเทียบสมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีการเติมและไม่เติมมีเทน

2. วัตถุประสงค์

- 2.1 เพื่อออกแบบและสร้างแบบจำลองกระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่มีการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยา และศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้
- 2.2 เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไฮโดรเจนด้วยวิธีการรีฟอร์มมิ่งกลีเซอรอลด้วยน้ำเหนือวิกฤต โดยพิจารณาปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการผลิตไฮโดรเจน และกระบวนการทำให้ไฮโดรเจนมีความบริสุทธิ์
- 2.3 เพื่อศึกษากระบวนการผลิตไฟฟ้าจากระบบรวมระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนและกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ โดยพิจารณาผลของการใช้เชื้อเพลิงต่างชนิดกัน
- 2.4 เพื่อสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง สำหรับนำมาใช้ในการเปรียบเทียบสมรรถนะระหว่างเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็ง และศึกษาผลของสภาวะการดำเนินงานที่สำคัญ เช่น ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยน สัดส่วนของไอน้ำ อัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน ความดัน อัตราการใช้ไอน้ำ และอัตราการใช้เชื้อเพลิงที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง

3. ระเบียบวิธีวิจัย

- 3.1 ออกแบบและสร้างแบบจำลองกระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่มีการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยา โดยใช้ซอฟต์แวร์จำลองกระบวนการ AspenPlusTM
- 3.2 ศึกษาหาผลของสภาวะการดำเนินงาน ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อไฮโดรคาร์บอนที่ใช้ และอัตราการป้อนตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่มีต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจน
- 3.3 ออกแบบและสร้างแบบจำลองกระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงกลีเซอรอลด้วยน้ำเหนือวิกฤต โดยใช้ซอฟต์แวร์จำลองกระบวนการ AspenPlusTM
- 3.4 ศึกษาผลของสภาวะการดำเนินงานของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ (อุณหภูมิและความดันในการทำปฏิกิริยา และอัตราส่วนของไอน้ำเหนือวิกฤตต่อกลีเซอรอล) และเครื่องแยกแก๊สของเหลว (อุณหภูมิและความดัน) ที่มีผลต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์
- 3.5 ออกแบบและสร้างแบบจำลองกระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงกลีเซอรอลด้วยน้ำเหนือวิกฤตที่มีการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยสารละลายมอนอเอทานอลามีน โดยใช้ซอฟต์แวร์จำลองกระบวนการ AspenPlusTM
- 3.6 ศึกษาผลของจำนวนชั้นและความดันของหอดูดซับ (absorber tower) ความเข้มข้นของสารละลายมอนอเอทานอลามีน ในการดูดซับ อัตราการป้อนของสารละลายมอนอเอทานอลามีน ที่มีต่อความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในสารละลายมอนอเอทานอลามีน ที่ออกจากหอดูดซับ และเปอร์เซ็นต์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกดูดซับ
- 3.7 ออกแบบและสร้างแบบจำลองกระบวนการแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้ซอฟต์แวร์จำลองกระบวนการ AspenPlusTM
- 3.8 ศึกษาสภาวะการดำเนินงานของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ (เช่น อุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน) ที่มีต่อปริมาณการผลิตแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ น้ำ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และเปรียบเทียบผลของการใช้เชื้อเพลิงแตกต่างกัน 3 ชนิด คือ เอทานอล กลีเซอรอล และแก๊สชีวภาพ
- 3.9 พัฒนาแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนและทำการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการกับผลการทดลอง เพื่อตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองที่พัฒนาขึ้น
- 3.10 สร้างแบบจำลองกระบวนการผลิตไฟฟ้าจากระบบรวมของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนและกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ โดยใช้ซอฟต์แวร์จำลองกระบวนการ AspenPlusTM

- 3.11 ศึกษาสภาวะการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิง (เช่น อุณหภูมิ ความดัน และความหนาแน่นกระแส) ที่มีต่อประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้า

4. ผลงานที่ได้จากโครงการ

จากการได้รับทุนสนับสนุนการทำวิจัยจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ผู้วิจัยมีผลงานที่ได้รับการตอบรับให้ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ (international journal) ที่อยู่ในฐานข้อมูล ISI จำนวน 1 เรื่อง อยู่ในฐานข้อมูล Scopus 2 เรื่อง นอกจากนี้ยังได้เผยแพร่บางส่วนของผลงานวิจัยดังกล่าวในที่ประชุมระดับนานาชาติ (international conference) 1 เรื่อง และเผยแพร่ผลงานในที่ประชุมระดับชาติ (national conference) 1 เรื่อง ดังนี้

4.1 การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ ที่อยู่ในฐานข้อมูล

ISI

เรื่อง Performance comparison of solid oxide steam electrolysis cells with/without the addition of methane

ผู้แต่ง **Yaneeporn Patcharavorachot**, Sirapa Thongdee, Dang Saebea, Suthida Authayanun และ Amornchai Arpornwichanop

ชื่อวารสาร Energy Conversion and Management ฉบับที่ 120 ปีที่ 2016 หน้า 274-286 (IF-2014 = 4.380)

4.2 การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ ที่อยู่ในฐานข้อมูล

Scopus

4.2.1 เรื่อง Hydrogen Production from Glycerol Steam Reforming in Supercritical Water with CO₂ Absorption Unit

ผู้แต่ง **Yaneeporn Patcharavorachot**, Napat Chery-rod, Sirirat Nudchapong, Suthida Authayanun และ Amornchai Arpornwichanop

ชื่อวารสาร Chemical Engineering Transactions ฉบับที่ 39 ปีที่ 2014 หน้า 349-354

4.2.2 เรื่อง Simulation of Hydrogen Production with In Situ CO₂ Removal Using Aspen Plus

ผู้แต่ง Chonnawee Likkasith, Dang Saebea, Amornchai Arpornwichanop, Nirut Piemnernkoom, และ **Yaneeporn Patcharavorachot**

ชื่อวารสาร Chemical Engineering Transactions ฉบับที่ 39 ปีที่ 2014 หน้า 415-420

4.3 การนำเสนอผลงานวิจัยในที่ประชุมวิชาการ ระดับนานาชาติ

เรื่อง Effect of Different Fuel Options on a Performance of Proton Conducting SOFC
ผู้แต่ง Wiphawee Nuthong, Amornchai Arpornwichanop, และ **Yaneeporn Patcharavorachot**

ชื่อการประชุมทางวิชาการ The 5th International Conference on Green and Sustainable Innovation (ICGSI)

สถานที่ประชุม พัทยา จ.ชลบุรี ประเทศไทย เมื่อวันที่ 8-10 พฤศจิกายน พ.ศ. 2558

4.4 การนำเสนอผลงานวิจัยในที่ประชุมวิชาการ ระดับชาติ

เรื่อง การผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้เชื้อเพลิงหมุนเวียนแตกต่างกันสำหรับการนำไปใช้งานกับเซลล์เชื้อเพลิง

ผู้แต่ง วิภาวี หนูทอง และ **ญาณิพร พัชรวรโชติ**

ชื่อการประชุมทางวิชาการ การประชุมวิชาการทางวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ครั้งที่ 11

สถานที่ประชุม จ.ภูเก็ต ประเทศไทย เมื่อวันที่ 19-20 มิถุนายน 2558

โดยรายละเอียดของบทความที่ได้รับการเผยแพร่ แสดงดังภาคผนวก ก-จ

บทที่ 2

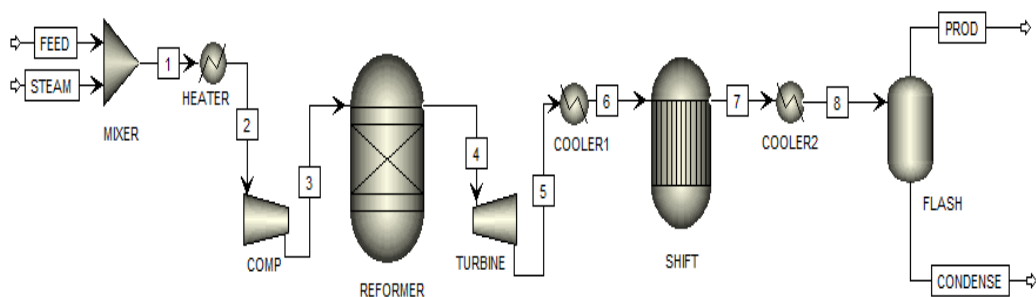
กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่มีการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ออกไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยา

2.1 วิธีการดำเนินงาน

งานวิจัยนี้สนใจออกแบบและจำลองกระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่มีการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์พร้อมกับการทำปฏิกิริยาโดยใช้โปรแกรมจำลองกระบวนการ AspenPlusTM เพื่อศึกษากระบวนการวิเคราะห์ผลของตัวแปรต่างๆ และหาสภาวะดำเนินการที่เหมาะสมที่สุดสำหรับใช้เป็นแนวทางในการประยุกต์ใช้กับกระบวนการจริง ขั้นตอนในการดำเนินงานเริ่มจากการออกแบบและจำลองกระบวนการผลิตไฮโดรเจน ซึ่งกระบวนการที่ออกแบบมี 2 แบบ ได้แก่ กระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ (หัวข้อที่ 2.2.1) และกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ (หัวข้อที่ 2.1.2) โดยแบบจำลองทั้ง 2 แบบจะใช้เปรียบเทียบระหว่าง 2 กระบวนการ เพื่อวิเคราะห์หากระบวนการที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดในการผลิตไฮโดรเจน

2.1.1 กระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ

สำหรับกระบวนการที่ได้ออกแบบเพื่อใช้ในการศึกษาจะประกอบไปด้วยเครื่องปฏิกรณ์ 2 ตัว ได้แก่ เครื่องปฏิกรณ์ที่เกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำเป็นหลักหรือเครื่องรีฟอร์มเมอร์ (Reformer) และเครื่องปฏิกรณ์ที่เกิดปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟเป็นหลักหรือเครื่องชิฟ (Shift reactor) กระบวนการสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.1 จากรูปสารตั้งต้นซึ่งประกอบด้วยมีเทนและไอน้ำจะถูกเพิ่มอุณหภูมิและความดันโดยเครื่อง HEATER และเครื่อง COMP ตามลำดับ เพื่อให้มีสภาวะที่เหมาะสมต่อการทำปฏิกิริยาในเครื่อง REFORMER และต่อจากนั้นจะถูกลดความดันและอุณหภูมิ ก่อนเข้าทำปฏิกิริยาต่อในเครื่อง SHIFT ซึ่งต้องการอุณหภูมิที่ต่ำในการดำเนินการ และสุดท้ายจึงได้ผลิตภัณฑ์ของกระบวนการ รายละเอียดของกระบวนการมีดังต่อไปนี้



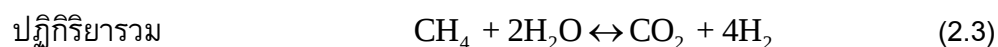
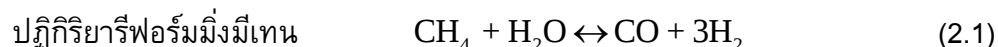
รูปที่ 2.1 กระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำของมีเทนแบบปกติ

2.1.1.1 สารตั้งต้น

สารตั้งต้นของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำจะประกอบไปด้วย มีเทนและไอน้ำ โดยทั่วไปมีเทนเป็นส่วนประกอบหลักของแก๊สธรรมชาติ (มากกว่าร้อยละ 95 โดยโมล) แต่ในปฏิยานุพันธ์นี้สมมติให้มีเทนมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 100 หรือประกอบไปด้วยมีเทนอย่างเดียว สำหรับสภาวะเริ่มต้นของมีเทนประกอบด้วย อัตราการป้อน 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บาร์ สำหรับไอน้ำที่ใช้มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 100 อัตราการป้อน 3 กิโลโมลต่อชั่วโมง อุณหภูมิ 102.1 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บาร์ ซึ่งคิดเป็นอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 สำหรับสภาวะการจำลองกระบวนการเริ่มต้น สารตั้งต้นทั้งสองจะป้อนเข้าสู่ MIXER เพื่อผสม จากนั้นจะถูกเพิ่มอุณหภูมิและความดันใน HEATER และ COMP ตามลำดับ ก่อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ Reformer

2.1.1.2 เครื่องปฏิกรณ์ REFORMER

ภายในเครื่องปฏิกรณ์ Reformer จะมีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้



ใน REFORMER มีปฏิกิริยาเกิดขึ้นหลายปฏิกิริยา ดังนั้นในการจำลองกระบวนการจึงเลือกใช้แบบจำลองเป็น RGibbs สภาวะเริ่มต้นของเครื่อง REFORMER ประกอบด้วยอุณหภูมิ 900 เคลวิน และความดัน 1 บาร์ และช่วงของอุณหภูมิและความดันที่ปรับเปลี่ยนจะเป็น 700 – 1,200 เคลวิน และ 1 – 21 บาร์ ตามลำดับ

2.1.1.3 เครื่องปฏิกรณ์ SHIFT

สารที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่เครื่อง REFORMER จะถูกลดความดันและอุณหภูมิลงที่เครื่อง TURBINE และ COOLER ตามลำดับ ให้เหลือความดัน 1 บาร์ และอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เพื่อทำปฏิกิริยาต่อที่เครื่อง SHIFT ซึ่งเกิดปฏิกิริยาออกเตอร็อกซิไดซ์ (สมการที่ 2.2) เพียงอย่างเดียว แบบจำลองที่ใช้ในการจำลองกระบวนการคือ REquil ในการจำลองกระบวนการมีสภาวะคือ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บาร์

2.1.1.4 เครื่องแยกระหว่างของเหลวและแก๊ส (FLASH)

สารที่ออกจากเครื่อง SHIFT จะถูกลดอุณหภูมิที่ COOLER เพื่อให้ไอน้ำควบแน่นเป็นของเหลว และเกิดการแยกที่แฟลชดรัมหรือ FLASH ซึ่งดำเนินการที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสและความดัน 1 บาร์

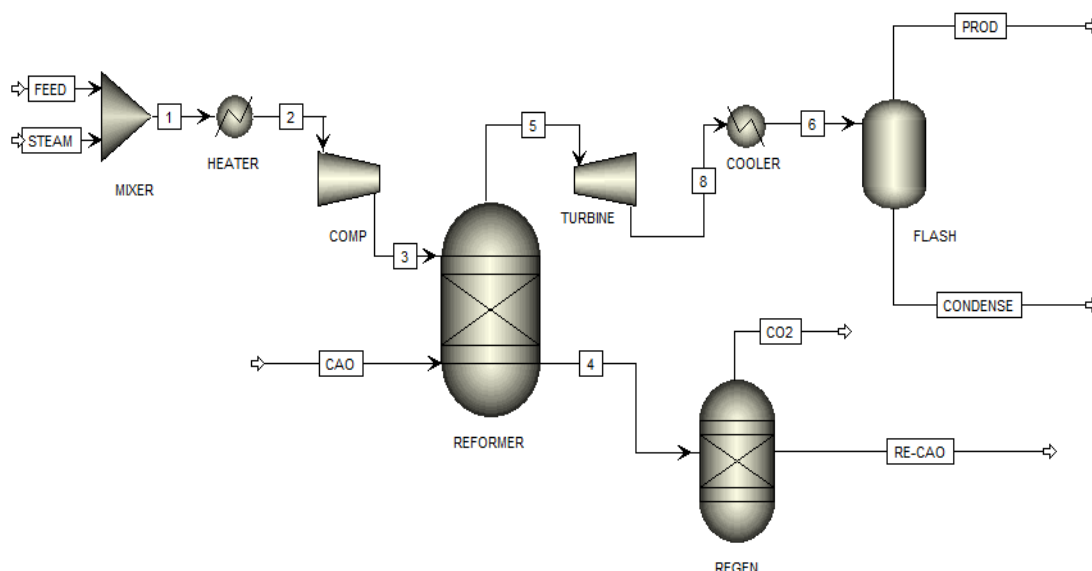
2.1.2 กระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

กระบวนการในส่วนนี้จะมีลักษณะคล้ายกับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ คือ มีเครื่องปฏิกรณ์หลักคือเครื่องปฏิกรณ์ที่เกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ซึ่งที่เครื่องปฏิกรณ์นี้มีความแตกต่างจากเครื่องปฏิกรณ์รีฟอร์มเมอร์แบบปกติคือ มีการเพิ่มตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ เพื่อดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นพร้อมกับการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง นอกจากนี้กระบวนการนี้ไม่มีเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟ เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกดูดซับไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยา โดยแผนภาพกระบวนการแสดงได้ดังรูปที่ 2.2

จากรูปที่ 2.2 สารตั้งต้นคือ มีเทนและไอน้ำจะถูกป้อนเข้าสู่กระบวนการ ผ่านการเพิ่มอุณหภูมิและความดันให้มีความเหมาะสมต่อการทำปฏิกิริยาที่เครื่อง REFORMER โดยที่เครื่องรีฟอร์มเมอร์จะมีการป้อนตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์หรือแคลเซียมออกไซด์เข้ามา และได้ผลิตภัณฑ์จากเครื่องรีฟอร์มเมอร์ แคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จะเข้าสู่หน่วยฟื้นฟูหรือเครื่อง REGEN เพื่อนำแคลเซียมออกไซด์กลับมาใช้ในการดูดซับต่อไป รายละเอียดกระบวนการมีดังนี้

2.1.2.1 สารตั้งต้น

เช่นเดียวกับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ สารตั้งต้นที่ใช้ในการจำลองกระบวนการเหมือนกันคือ มีเทนและไอน้ำ สภาวะเริ่มต้นที่ใช้เหมือนกันสำหรับมีเทน แต่สำหรับไอน้ำในกระบวนการนี้ใช้อัตราการป้อนเป็น 3 กิโลโมลต่อชั่วโมง ดังนั้นจึงเป็นการกำหนดให้อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 เป็นสภาวะเริ่มต้น



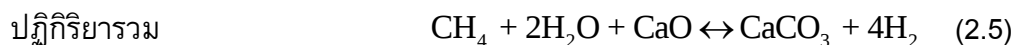
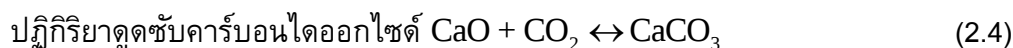
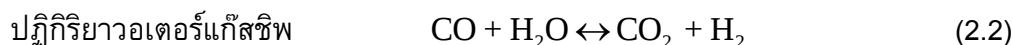
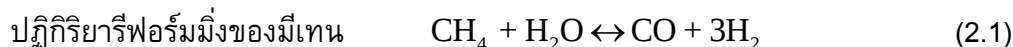
รูปที่ 2.2 กระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำของมีเทนที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

2.1.2.2 ตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

ในการจำลองกระบวนการนี้ ตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์คือแคลเซียมออกไซด์ ซึ่งจะป้อนเข้าสู่กระบวนการที่เครื่อง REFORMER สภาวะเริ่มต้นของตัวดูดซับที่ป้อนคือ อัตราการป้อน 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง อุณหภูมิและความดันเท่ากับ 25 องศาเซลเซียสและ 1 บาร์ตามลำดับ

2.1.2.3 เครื่อง REFORMER

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเครื่อง REFORMER นี้ประกอบด้วย



แบบจำลองที่เลือกใช้ในการจำลองกระบวนการเป็น RGibbs และสภาวะเริ่มต้นของการจำลองกระบวนการประกอบด้วยอุณหภูมิ 900 เคลวินและความดัน 1 บาร์ ช่วงอุณหภูมิและความดันที่ปรับเปลี่ยนคือ 700 – 1,200 เคลวินและ 1-21 บาร์

2.1.2.4 เครื่อง REGEN

เครื่อง REGEN ทำหน้าที่นำแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งจะอยู่ในรูปแคลเซียมคาร์บอเนต กลับมาใช้งานได้อีกครั้ง โดยผ่านการให้ความร้อน แบบจำลองที่ใช้ในการจำลองกระบวนการเป็น RGibbs สำหรับสภาวะที่ดำเนินการของเครื่อง REGEN ประกอบด้วยอุณหภูมิ 1,150 เคลวินและความดัน 1 บาร์

2.1.2.5 เครื่องแยกระหว่างแก๊สและของเหลว (FLASH)

สารที่ออกจากเครื่อง REFORMER จะถูกลดอุณหภูมิและความดันลงเพื่อแยกน้ำออกจากแก๊สผสมเหมือนกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบปกติ เครื่อง FLASH จะดำเนินการที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสและความดัน 1 บาร์

2.1.3 การจำลองกระบวนการ

ปริณูตานิพนธ์นี้ทำการจำลองกระบวนการทั้ง 2 แบบคือ กระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติและที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อศึกษาและวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์จากการวิเคราะห์ตัวแปรต่างๆ ประกอบด้วยอุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนไอน้ำต่อมีเทนที่ป้อน ซึ่งส่งผลต่อปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ วิธีการวิเคราะห์จะใช้วิธีการทำให้ค่าพลังงานอิสระกิบส์มีค่าน้อยที่สุดในการคำนวณปริมาณสารต่างๆ จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น แบบจำลองและสภาวะที่ใช้ในการจำลองกระบวนการสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 2.1 และ 2.2

ตารางที่ 2.1 รายละเอียดของแบบจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติและสภาวะที่ใช้ในการจำลองกระบวนการ

ชื่อหน่วย	แบบจำลองที่ใช้	สภาวะเริ่มต้น	ช่วงสภาวะที่ปรับเปลี่ยน
MIXER	Mixer	-	-
HEATER	Heater	อุณหภูมิ 900 เคลวิน	อุณหภูมิ 700 – 1,200 เคลวิน
COMP	Compr	ความดัน 1 บาร์	ความดัน 1 – 21 บาร์
REFORMER	RGibbs	อุณหภูมิ 900 เคลวิน ความดัน 1 บาร์	อุณหภูมิ 700 – 1,200 เคลวิน ความดัน 1 – 21 บาร์
TURBINE	Compr	ความดัน 1 บาร์	-
COOLER1	Heater	อุณหภูมิ 523.15 เคลวิน	-
SHIFT	REquil	อุณหภูมิ 523.15 เคลวิน ความดัน 1 บาร์	-
COOLER2	Heater	อุณหภูมิ 323.15 เคลวิน	
FLASH	Flash2	อุณหภูมิ 323.15 เคลวิน ความดัน 1 บาร์	-

ตารางที่ 2.2 รายละเอียดของแบบจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และสภาวะที่ใช้ในการจำลองกระบวนการ

ชื่อหน่วย	แบบจำลองที่ใช้	สภาวะเริ่มต้น	ช่วงสภาวะที่ปรับเปลี่ยน
MIXER	Mixer	-	-
HEATER	Heater	อุณหภูมิ 900 เคลวิน	อุณหภูมิ 700 – 1,200 เคลวิน
COMP	Compr	ความดัน 1 บาร์	ความดัน 1 – 21 บาร์
REFORMER	RGibbs	อุณหภูมิ 900 เคลวิน ความดัน 1 บาร์	อุณหภูมิ 700 – 1,200 เคลวิน ความดัน 1 – 21 บาร์
REGEN	RGibbs	อุณหภูมิ 1,150 เคลวิน ความดัน 1 บาร์	-
TURBINE	Compr	ความดัน 1 บาร์	-
COOLER	Heater	อุณหภูมิ 323.15 เคลวิน	-
FLASH	Flash2	อุณหภูมิ 323.15 เคลวิน ความดัน 1 บาร์	-

ในการศึกษาปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ของแต่ละกระบวนการจะพิจารณาเฉพาะข้อมูลเส้นที่ออกจากเครื่อง REFORMER เท่านั้น คือ ข้อมูลเส้นที่ 4 (Stream 4) สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ และข้อมูลเส้นที่ 5 (Stream 5) สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

2.2 การตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองกระบวนการ

เพื่อสำรวจความถูกต้องของแบบจำลองกระบวนการที่สร้างขึ้นด้วยซอฟต์แวร์ AspenPlusTM ในงานวิจัยนี้จึงดำเนินการตรวจสอบความถูกต้องโดยการเปรียบเทียบผลการจำลองกระบวนการที่ได้กับผลการทดลองของ B. Balasubramanian และคณะ (1999) [30] ซึ่งทำการทดลองกระบวนการผลิตไฮโดรเจนด้วยเครื่องปฏิกรณ์ระดับการทดลอง โดยในเครื่องปฏิกรณ์ได้ใส่แคลเซียมออกไซด์เพื่อเป็นตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ สารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลองคือ แก๊สมีเทนและไอน้ำ ส่วนแก๊สไนโตรเจนทำหน้าที่เป็นแก๊สช่วยพา (Carrier gas) เพื่อให้แก๊สมีเทนและไอน้ำไหลไปเข้าเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อทำการทดลองที่สภาวะอุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ความดัน 15 บรรยากาศและอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 4 จะได้ผลการทดลองและผลการจำลองกระบวนการ ดังตารางที่ 2.4 และ 2.5

จากตารางที่ 2.4 จะเห็นได้ว่าผลการจำลองกระบวนการและผลการทดลองจริงในช่วง Prebreakthrough มีค่าใกล้เคียงกันเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะค่าร้อยละโดยโมลของไฮโดรเจนในแก๊สผสม ซึ่งมีความแตกต่างระหว่างค่าที่ได้จากการจำลองกระบวนการและผลการทดลองจริงประมาณร้อยละ 1 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าแบบจำลองนี้สามารถจำลองกระบวนการผลิตไฮโดรเจนแบบที่มีการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาในช่วง Postbreakthrough ผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการมีความแตกต่างจากผลการทดลอง จะเห็นได้จากค่าร้อยละโดยโมลของมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ดังตารางที่ 2.5 ซึ่งสาเหตุนี้อาจจะมาจากการที่แก๊สมีเทนไม่สามารถทำปฏิกิริยาได้อย่างทั่วถึงในเครื่องปฏิกรณ์ ส่งผลให้มีปริมาณมีเทนเหลือเพิ่มขึ้น ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นลดลง และนอกจากนั้นแบบจำลองที่สร้างขึ้นใช้วิธีการทำให้ค่าพลังงานอิสระกิบส์มีค่าน้อยที่สุดในการคำนวณองค์ประกอบที่สมดุล จึงย่อมมีความแตกต่างจากกระบวนการจริง แต่สำหรับค่าร้อยละโดยโมลของไฮโดรเจน ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่สนใจมากที่สุด ผลการจำลองมีค่าใกล้เคียงกับผลการทดลองจริง ดังนั้นแบบจำลองนี้จึงสามารถที่จะนำมาใช้การศึกษาหาสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมที่สุดสำหรับกระบวนการนี้ต่อไปได้

ตารางที่ 2.4 ผลการจำลองกระบวนการและผลการทดลองช่วง Prebreakthrough ของ

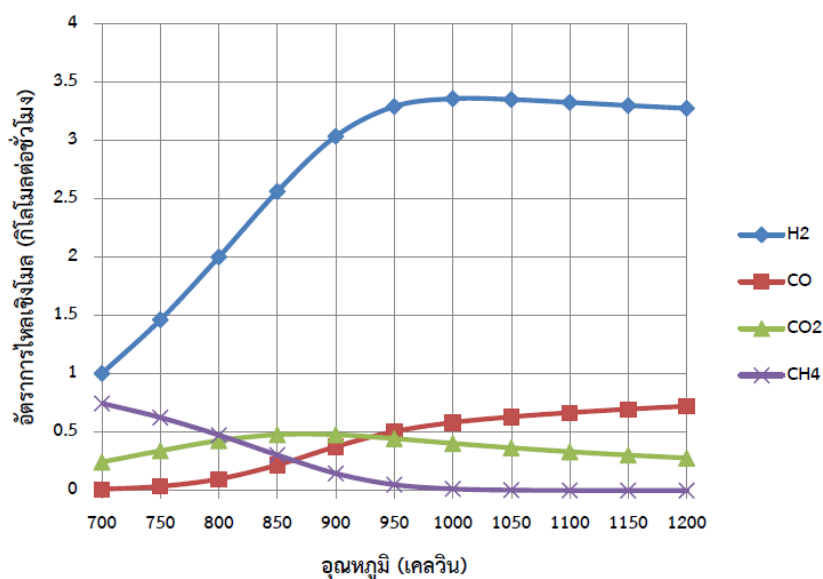
B. Balasubramanian และคณะ [30]

สารองค์ประกอบ	ร้อยละโดยโมล (dry basis)		ร้อยละความแตกต่าง
	ผลการทดลอง	ผลการจำลองกระบวนการ	
ไฮโดรเจน (H_2)	94	95	1.1
มีเทน (CH_4)	5	4.7	6
คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2)	-	-	-

ตารางที่ 2.5 ผลการจำลองกระบวนการและผลการทดลองช่วง Postbreakthrough ของ

B. Balasubramanian และคณะ [30]

สารองค์ประกอบ	ร้อยละโดยโมล (dry basis)		ร้อยละความแตกต่าง
	ผลการทดลอง	ผลการจำลองกระบวนการ	
ไฮโดรเจน (H_2)	63	64.8	2.86
มีเทน (CH_4)	22.5	18	20
คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2)	10	13.3	33



รูปที่ 2.3 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3

2.3 ผลและการอภิปรายผล

2.3.1 การศึกษาหาสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ (Steam methane reforming, SMR)

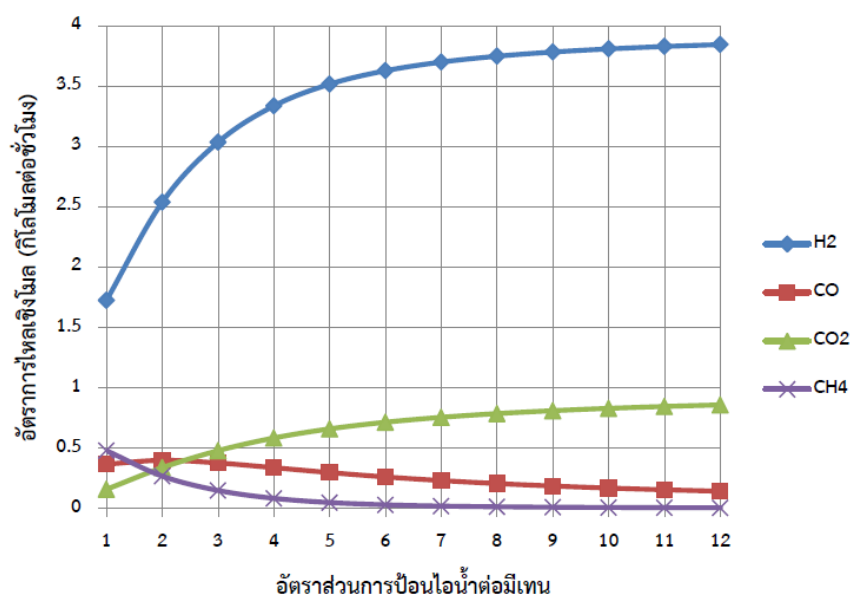
การจำลองกระบวนการในส่วนนี้จะเป็นการจำลองกระบวนการผลิตไฮโดรเจนด้วยวิธีรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ เพื่อศึกษาผลของตัวแปรสภาวะการดำเนินการประกอบด้วย อุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทน ต่อปริมาณและความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ซึ่งจะทำให้ทราบถึงสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมของกระบวนการนี้ สารตั้งต้นของกระบวนการประกอบด้วยมีเทนและไอน้ำ ในการจำลองกระบวนการขั้นต้นกำหนดให้ อัตราการป้อนมีเทนเท่ากับ 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง อัตราการป้อนไอน้ำเท่ากับ 3 กิโลโมลต่อชั่วโมง ซึ่งคิดเป็นอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 อุณหภูมิและความดันของเครื่อง REFORMER เท่ากับ 900 เคลวินและ 1 บาร์ตามลำดับ ผลการจำลองกระบวนการและผลของตัวแปรต่างๆ มีดังนี้

(1) ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการไหลเชิงโมลขององค์ประกอบต่างๆ

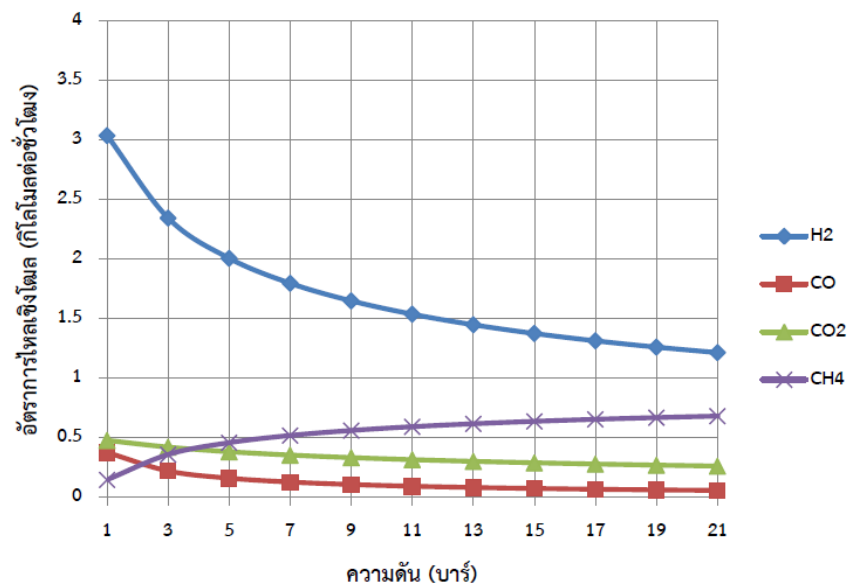
ที่สภาวะเริ่มต้นในการจำลองกระบวนการพบว่ามีเทนได้ทำปฏิกิริยากับไอน้ำเกิดเป็นไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ จากผลการจำลองกระบวนการที่แสดงดังรูปที่ 2.3 พบว่าที่อุณหภูมิของเครื่อง REFORMER เท่ากับ 900 เคลวิน ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้มีค่าประมาณ 3.04 กิโลโมลต่อชั่วโมง เกิดคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ประมาณ 0.38 และ 0.48 กิโลโมลต่อชั่วโมง ตามลำดับ และมีเทนที่เหลือในระบบมีอัตราการไหล 0.14 กิโลโมลต่อชั่วโมง และจากรูปที่ 2.3 ซึ่งแสดงผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่มีต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิของเครื่อง REFORMER จะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้เพิ่มขึ้น เนื่องการปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนซึ่งเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง การเพิ่มอุณหภูมิในช่วง 700 – 1,000 เคลวิน จะทำให้อัตราการไหลเชิงโมลของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก และมีค่าสูงที่สุดเท่ากับ 3.36 กิโลโมลต่อชั่วโมง ณ อุณหภูมิ 1,000 เคลวิน อย่างไรก็ตามจากการจำลองกระบวนการพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่า 1,000 เคลวิน จะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ลดลง ทั้งนี้เป็นเพราะการใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูงเกินไปไม่เหมาะสมต่อปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน จะเห็นได้ว่าปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในระบบเพิ่มขึ้นและคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง แสดงให้เห็นถึงการเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟที่น้อยลง

(2) ผลของอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทน (Steam to methane ratio, S/M) ต่ออัตราการผลิตไฮโดรเจนของสารประกอบต่างๆ

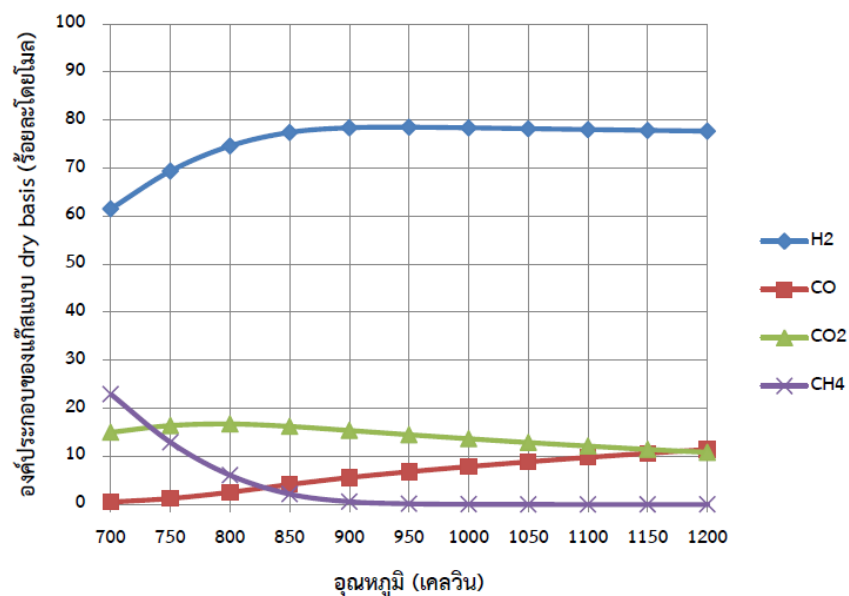
รูปที่ 2.4 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนต่ออัตราการผลิตไฮโดรเจนของสารต่างๆ ในระบบ โดยการเพิ่มอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเป็นการเพิ่มปริมาณไอน้ำซึ่งเป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยา ส่งผลให้สมดุลเคมีถูกรบกวนและเลื่อนไปทางผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาอาร์พอร์มมิ่งและวอเตอร์แก๊สชิฟและเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ จากการจำลองกระบวนการจะเห็นได้ว่า การเพิ่มอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนในช่วง 1 – 6 จะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก แต่การเพิ่มอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนมากกว่า 6 จะทำให้ได้ปริมาณไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นเพียงเป็นปริมาณที่เล็กน้อยเมื่อเทียบกับการเพิ่มในช่วง 1 – 6 โดยการใช้อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนที่มากขึ้นจะเป็นการเพิ่มต้นทุนของกระบวนการผลิต เนื่องจากการเพิ่มอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเป็นการเพิ่มอัตราการผลิตไฮโดรเจนของสารตั้งต้น จึงเป็นการเพิ่มขนาดของเครื่องปฏิกรณ์ และนอกจากนั้นกระบวนการยังต้องการพลังงานความร้อนที่เพิ่มขึ้นในการให้ความร้อนกับไอน้ำที่ถูกป้อนเข้ามาด้วยเช่นกัน อย่างไรก็ตามถ้าพิจารณาถึงปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนที่เหมาะสมคือ 6 สำหรับกระบวนการอาร์พอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบปกติ



รูปที่ 2.4 ผลของอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนต่ออัตราการผลิตไฮโดรเจนของสารต่างๆ ที่อุณหภูมิ 900 เคลวิน และความดัน 1 บาร์



รูปที่ 2.5 ผลของความดันต่ออัตราการผลิตไฮโดรเจนของสารต่างๆ ที่อุณหภูมิ 900 เคลวินและอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3



รูปที่ 2.6 ผลของอุณหภูมิต่อความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 6

(3) ผลของความดันต่ออัตราการไหลเชิงโมลขององค์ประกอบต่าง ๆ

ผลของการเปลี่ยนแปลงความดันที่มีต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ แสดงดังรูปที่ 2.5 ทำให้ทราบว่า การเพิ่มความดันในระบบจะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ลดลง เนื่องจากสมการรวมของปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งและวอเตอร์แก๊สชิฟแสดงให้เห็นว่าจำนวนโมลของทางด้านผลิตภัณฑ์มีมากกว่า การเพิ่มความดันจะทำให้สมดุลเลื่อนไปทางด้านสารตั้งต้น ซึ่งเป็นการยับยั้งการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจน ดังนั้นจึงสรุปได้ว่ากระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำควรดำเนินการที่ความดันต่ำๆ

(4) ความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ

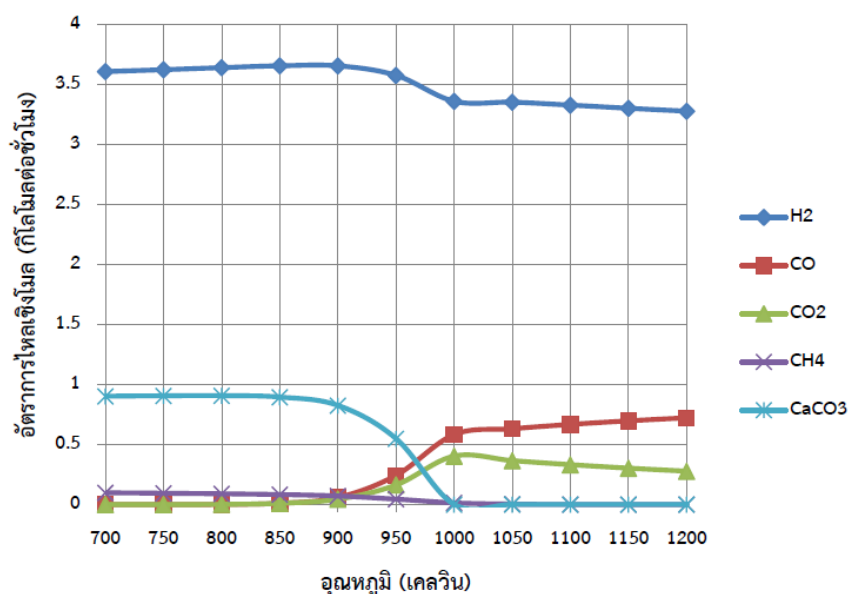
เนื่องจากไฮโดรเจนกำลังได้รับความสนใจในการนำมาใช้ในการผลิตไฟฟ้าผ่านเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นไฮโดรเจนที่ผลิตได้จึงต้องมีความบริสุทธิ์เพียงพอต่อการนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงได้ โดยรูปที่ 2.6 แสดงความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนที่ผลิตได้ (ร้อยละโดยโมลแบบ dry basis) ที่อุณหภูมิต่างๆ จากสภาวะที่เหมาะสมคือ ความดัน 1 บาร์และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 6 ความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนที่ผลิตสูงที่สุดของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแบบปกติมีค่าร้อยละ 78 โดยโมล (dry basis) ที่อุณหภูมิ 950 เคลวิน โดยประกอบไปด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 7 โดยโมล (dry basis) และคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 15 โดยโมล (dry basis) ซึ่งเป็นสารปนเปื้อนทำให้ไม่สามารถนำไปใช้สำหรับการผลิตกระแสไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงได้จะต้องมีกระบวนการทำให้ไฮโดรเจนนี้มีความบริสุทธิ์ที่มากกว่านี้ก่อนจะนำไปใช้ ซึ่งเป็นการเพิ่มต้นทุนในการผลิตเนื่องจากต้องมีการเพิ่มหน่วยเพิ่มความบริสุทธิ์เข้าไปในกระบวนการ

2.3.2 การศึกษาหาสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ (Sorption-enhanced steam methane reforming, SESMR)

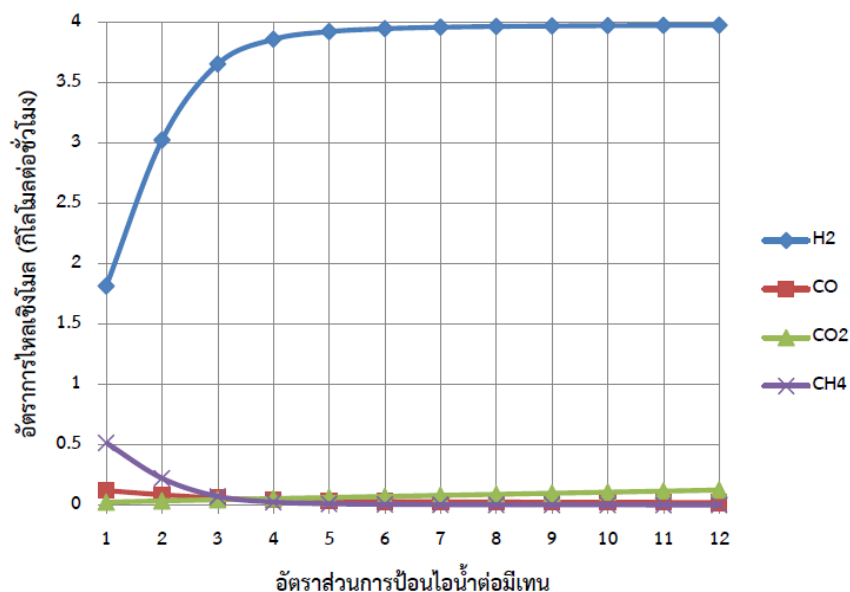
ในกระบวนการส่วนนี้ ได้มีการเพิ่มตัวดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์คือ แคลเซียมออกไซด์ (calcium oxide, CaO) เข้ามาในระบบ ซึ่งแคลเซียมออกไซด์จะทำการดูดซับและแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกไป พร้อมกับการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำ ในการจำลองกระบวนการได้ศึกษาตัวแปรสภาวะที่มีผลต่อปริมาณและความบริสุทธิ์ไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ซึ่งประกอบด้วย อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนที่ป้อน และอัตราการป้อนแคลเซียมออกไซด์ และสำหรับสภาวะของการจำลองกระบวนการขั้นต้นกำหนดให้อัตราการป้อนของมีเทนเท่ากับ 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง อัตราการป้อนแคลเซียมออกไซด์เท่ากับ 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 อุณหภูมิและความดันเริ่มต้นเป็น 900 เคลวิน และ 1 บาร์ตามลำดับ

(1) ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการไหลเชิงโมลขององค์ประกอบต่างๆ

จากสถานะเริ่มต้นของการจำลองกระบวนการพบว่า มีเทนได้ทำปฏิกิริยากับไอน้ำ เกิดสารประกอบระหว่างไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ และในกระบวนการส่วนนี้ได้มีการเพิ่มแคลเซียมออกไซด์เพื่อเป็นตัวดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เข้ามาในระบบ จากรูปที่ 2.7 ซึ่งแสดงผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ จะเห็นได้ว่าในระบบมีแคลเซียมคาร์บอเนตเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของแคลเซียมออกไซด์ ที่สถานะเริ่มต้นคืออุณหภูมิ 900 เคลวิน ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้เท่ากับ 3.65 กิโลโมลต่อชั่วโมง ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์มีปริมาณน้อยมาก เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์ถูกดูดซับไปเป็นการรวมสมดุลปฏิกิริยาอวอเทอร์แก๊สซิฟ ทำให้ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์เหลือน้อยเช่นกัน และปริมาณมีเทนที่เหลือเท่ากับ 0.08 กิโลโมลต่อชั่วโมง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของระบบต่อไปในช่วง 700 – 850 เคลวิน จะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้เพิ่มขึ้น ด้วยเหตุผลเดียวกับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ คือปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ปริมาณไฮโดรเจนสูงที่สุดเท่ากับ 3.66 กิโลโมลต่อชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 850 เคลวิน อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปมากกว่า 850 เคลวิน จะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากแคลเซียมออกไซด์ไม่สามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ ณ อุณหภูมิที่สูง สังเกตได้จากปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตที่ลดลง และปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นในระบบ



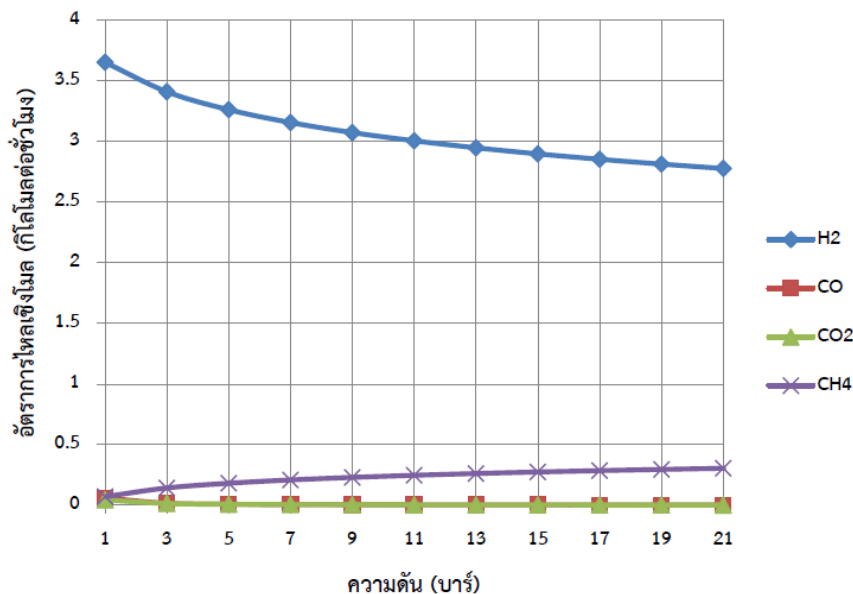
รูปที่ 2.7 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3



รูปที่ 2.8 ผลของอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ ที่อุณหภูมิ 900 เคลวินและความดัน 1 บาร์

(2) ผลของอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนต่ออัตราการไหลเชิงโมลขององค์ประกอบต่างๆ

เช่นเดียวกับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ การเพิ่มอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนจะส่งผลให้สมดุลของปฏิกิริยาเคมีเลื่อนไปทางผลิตภัณฑ์ ทำให้ได้ปริมาณไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.8 ซึ่งเป็นผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ จะเห็นได้ว่าการเพิ่มอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนในช่วง 1 – 5 จะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้เพิ่มขึ้นอย่างมาก การเพิ่มอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนต่อไปยังคงทำให้ปริมาณไฮโดรเจนนั้นเพิ่มขึ้นแต่เล็กน้อย ที่อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 12 ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้มีค่าใกล้เคียงกับ 4 กิโลโมลต่อชั่วโมง ซึ่งเป็นค่าที่สูงที่สุดตามทฤษฎี การเลือกใช้อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนควรพิจารณาถึงปัจจัยด้านอื่น ดังที่ได้กล่าวไว้ในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ อย่างไรก็ตามหากพิจารณาแต่ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนที่เหมาะสมจึงเท่ากับ 5



รูปที่ 2.9 ผลของความดันต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ ที่อุณหภูมิ 900 เคลวินและอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3

(3) ผลของความดันต่ออัตราการไหลเชิงโมลขององค์ประกอบต่างๆ

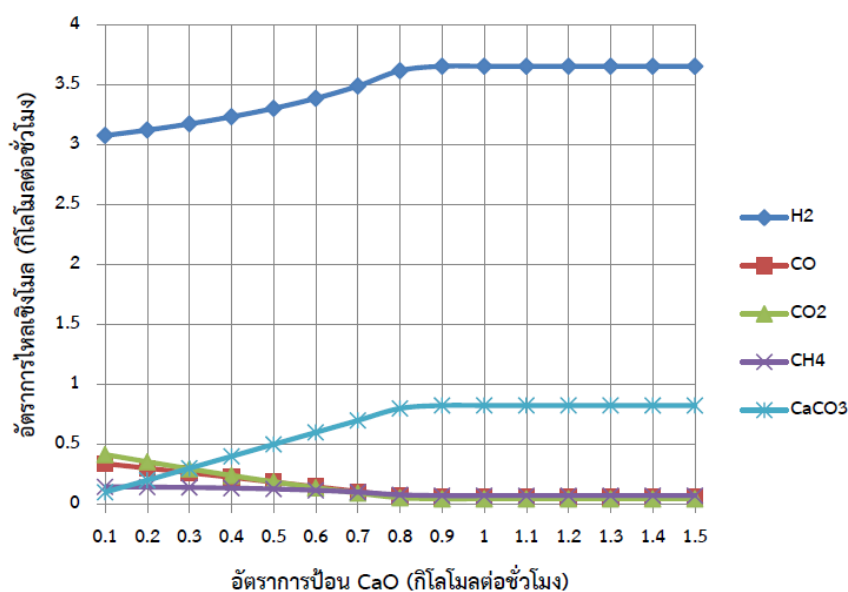
ผลการจำลองกระบวนการในรูปที่ 2.9 มีลักษณะเหมือนกับกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติคือ เมื่อเพิ่มความดันให้กับระบบจะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ลดลงเนื่องจากจำนวนโมลรวมทางด้านผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยารวมมากกว่าสารตั้งต้น การเพิ่มความดันจึงทำให้สมดุลเลื่อนกลับมาทางสารตั้งต้น ผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนจึงลดลง ดังนั้นความดันต่ำจึงเหมาะสมกับกระบวนการนี้

(4) ผลของอัตราป้อนแคลเซียมออกไซด์ต่ออัตราการไหลเชิงโมลขององค์ประกอบต่างๆ

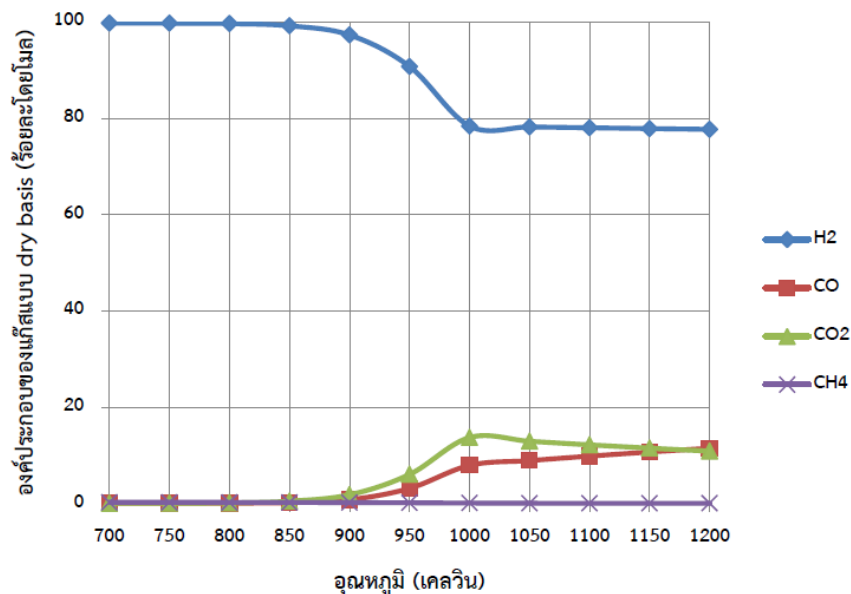
จากสภาวะเริ่มต้น กำหนดให้อัตราการป้อนแคลเซียมออกไซด์เท่ากับ 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง เนื่องจากเป็นค่าที่ถูกกำหนดตามปฏิกิริยาจากสมการที่ (2.2) และ (2.4) ซึ่งเมื่อเปลี่ยนอัตราการป้อนแคลเซียมออกไซด์ จะได้ผลดังแสดงในรูปที่ 2.10 คือ การเพิ่มอัตราการป้อนแคลเซียมออกไซด์จะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้เพิ่มขึ้น จนมีค่าสูงที่สุดเมื่ออัตราการป้อนมีค่าเท่ากับ 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง การเพิ่มอัตราการป้อนมากกว่านี้จะไม่ทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้นั้นเพิ่มขึ้น เนื่องจากไม่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เหลือสำหรับการดูดซับ ซึ่งสังเกตได้จากปริมาณแคลเซียมออกไซด์ที่คงที่ในช่วงอัตราการป้อนแคลเซียมออกไซด์เท่ากับ 1 – 1.5 กิโลโมลต่อชั่วโมง

(5) ความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ถือเป็นสิ่งเจือปนส่วนมากในไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ดังนั้นการเพิ่มตัวดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปในระบบจะช่วยทำให้ไฮโดรเจนที่ผลิตได้มีความบริสุทธิ์มากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.11 ความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนที่ผลิตได้มีค่ามากกว่าร้อยละ 99 โดยโมล (dry basis) ณ อุณหภูมิ 700 – 850 เคลวิน ซึ่งมีความบริสุทธิ์สูง สามารถนำไปใช้ผลิตไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงได้โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ เป็นข้อได้เปรียบเมื่อเทียบกับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติที่ต้องการหน่วยเพิ่มความบริสุทธิ์ให้กับไฮโดรเจน ดังนั้นจึงเป็นการลดต้นทุนให้กับกระบวนการผลิต



รูปที่ 2.10 ผลของอัตราการป้อนแคลเซียมออกไซด์ต่ออัตราการไหลเชิงโมลของสารต่างๆ โดยอุณหภูมิ 900 เคลวิน ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3



รูปที่ 2.11 ผลของอุณหภูมิต่อความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ที่ความดัน 1 บาร์ และอัตราการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3

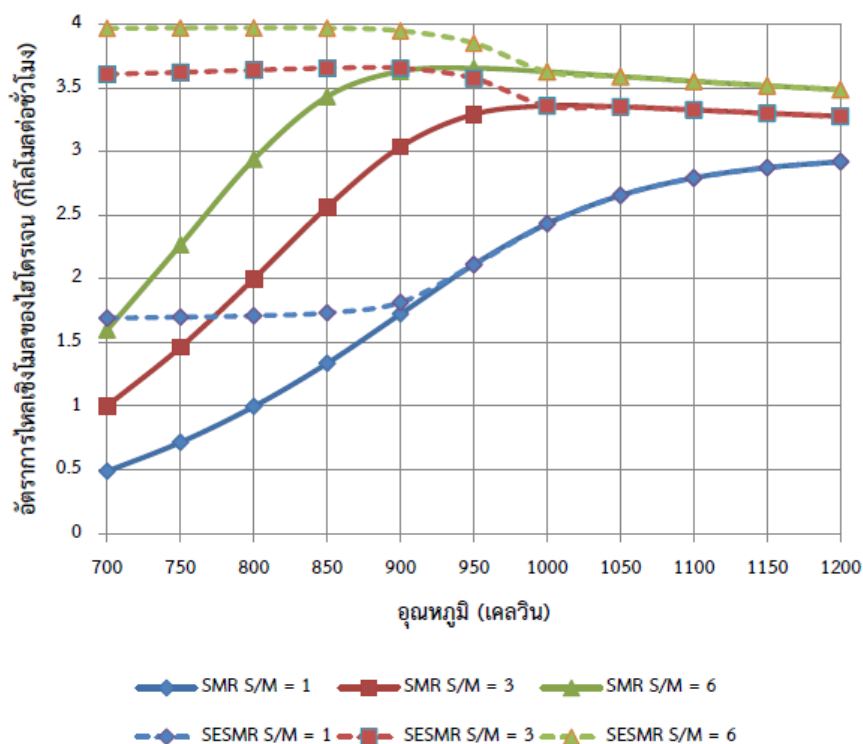
2.3.3 การเปรียบเทียบระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติและที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

ในหัวข้อที่ 2.3.1 และ 2.3.2 เป็นการวิเคราะห์ผลของตัวแปรสภาวะการดำเนินการต่อปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ของแต่ละกระบวนการ สำหรับการหาสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมที่สุด ซึ่งสภาวะดังกล่าวจะใช้เป็นข้อมูลในการวิเคราะห์เปรียบเทียบระหว่างสองกระบวนการ เพื่อสรุปว่าการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์พร้อมกับการทำปฏิกิริยาสามารถปรับปรุงกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำได้

ผลการจำลองกระบวนการระหว่างสองกระบวนการสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.12 ซึ่งในการเปรียบเทียบนี้ ตัวแปรที่จะนำมาใช้การศึกษาจะประกอบไปด้วยอุณหภูมิและอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทน เนื่องจากเป็นตัวแปรที่มีผลมากต่อปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ส่วนความดันสำหรับกระบวนการทั้งสองถูกกำหนดให้เท่ากับ 1 บาร์ เพราะความดันต่ำนั้นเหมาะสมกับทั้งสองกระบวนการ

จากผลการจำลองกระบวนการพบว่ากระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะมีช่วงอุณหภูมิหนึ่งที่ทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้มีจำนวนที่มากกว่า โดยที่อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนเท่ากับ 3 ในช่วงอุณหภูมิ 700 – 1,000 เคลวิน พบว่ากระบวนการที่มีการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะสามารถผลิตไฮโดรเจนได้มากกว่าและใช้

อุณหภูมิที่ต่ำกว่าด้วยเช่นกัน เช่นที่อุณหภูมิเท่ากับ 700 เคลวินกระบวนการแบบปกติสามารถผลิตไฮโดรเจนได้ประมาณ 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง ในขณะที่กระบวนการที่มีการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สามารถผลิตได้ประมาณ 3.6 กิโลโมลต่อชั่วโมง ซึ่งแตกต่างกันอย่างมาก อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปมากกว่า 1,000 เคลวิน จะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตจากทั้งสองกระบวนการนั้นมีค่าเท่ากัน เนื่องจากแคลเซียมออกไซด์ไม่สามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ที่อุณหภูมิสูง กระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จึงมีลักษณะเป็นเหมือนกระบวนการปกติ ดังแสดงตามรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการไหลเชิงโมลของไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากกระบวนการทั้งสองแบบที่อัตราการป้อนไอน้ำต่อมีเทนแตกต่างกันและความดัน 1 บาร์

บทที่ 3

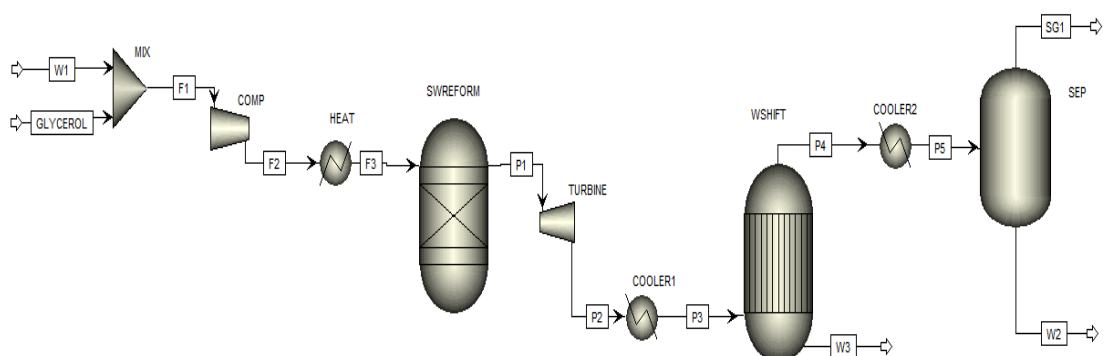
กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากการรีฟอร์มมิ่งกลีเซอรอลด้วยน้ำ เหนือวิกฤตของกลีเซอรอลร่วมกับหน่วยดูดซึมแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์

3.1 วิธีการดำเนินงาน

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกลีเซอรอลโดยใช้การจำลองกระบวนการด้วยซอฟต์แวร์สำเร็จรูป Aspen Plus ซึ่งขั้นตอนในการดำเนินงานเริ่มจากการออกแบบกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกลีเซอรอลโดยใช้เครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเหนือวิกฤต (หัวข้อที่ 3.1.1) แต่เนื่องจากแก๊สสังเคราะห์ที่ได้ยังมีปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เจือปนอยู่มาก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้เทคนิคการดูดซึมด้วยสารละลายมोनอเอทานอลามีน (Monoethanolamine หรือ MEA) เพื่อให้ได้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น (หัวข้อที่ 3.1.2)

3.1.1 กระบวนการผลิตไฮโดรเจนด้วยกลีเซอรอล

กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกลีเซอรอลประกอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์หลัก 2 เครื่องปฏิกรณ์ คือ เครื่องปฏิกรณ์ที่เกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเหนือวิกฤต ซึ่งต่อไปจะเรียกว่าเครื่องรีฟอร์มเมอร์ และเครื่องปฏิกรณ์ที่เกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ (Water gas-shift reactor) ซึ่งต่อไปจะเรียกเครื่องปฏิกรณ์แบบชิฟ โดยแผนภาพกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนแสดงดังรูปที่ 3.1



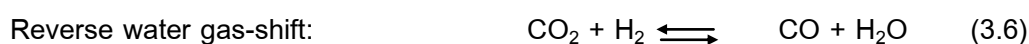
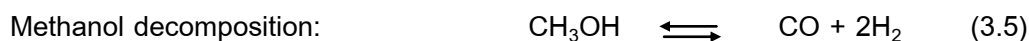
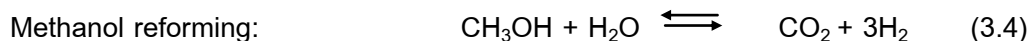
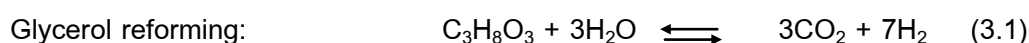
รูปที่ 3.1 แบบจำลองกระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากกลีเซอรอล

3.1.1.1 สารตั้งต้น

สารตั้งต้นที่ป้อนเข้าสู่กระบวนการประกอบไปด้วย 2 ส่วน คือ กลีเซอรอลดิบและไอน้ำเหนือวิกฤต โดยทั่วไปแล้วกลีเซอรอลดิบจะประกอบด้วยสิ่งเจือปนหลายชนิด เช่น เมทานอลหรือเอทานอล น้ำ และตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ในงานวิจัยนี้จะสมมติให้กลีเซอรอลดิบได้มาจากการบำบัดเบื้องต้น (pretreatment) เพื่อลดผลกระทบที่จะเกิดขึ้นกับอุปกรณ์ ดังนั้นกลีเซอรอลดิบที่พิจารณาในงานวิจัยนี้จะประกอบด้วยกลีเซอรอล 80 และเมทานอล 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งป้อนเข้าสู่กระบวนการด้วยอัตราการไหลเท่ากับ 100 กิโลโมลต่อชั่วโมง อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ ในขณะที่ไอน้ำเหนือวิกฤตจะถูกป้อนที่อัตราการไหล 9900 กิโลโมลต่อชั่วโมง ซึ่งคิดเป็นอัตราส่วนระหว่างไอน้ำเหนือวิกฤตต่อกลีเซอรอล (S/G) เท่ากับ 99 โดยน้ำที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 240 บรรยากาศ จะป้อนรวมเข้ากับกลีเซอรอลในเครื่องผสมโดยใช้แบบจำลอง Mixer จากนั้นกระแสของแก๊สสารป้อนจะถูกเพิ่มความดันและเพิ่มอุณหภูมิบางส่วน ก่อนถูกส่งไปทำปฏิกิริยาในเครื่องรีฟอร์มเมอร์

3.1.1.2 เครื่องปฏิกรณ์ที่เกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเหนือวิกฤต (Reformer)

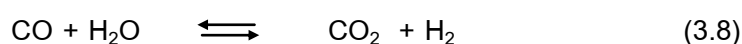
เมื่อสารตั้งต้นถูกป้อนเข้าสู่เครื่องรีฟอร์มเมอร์ ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งจะเกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์ โดยปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ จะแสดงดังสมการ



โดยในการศึกษาจะมีการปรับเปลี่ยนสภาวะการดำเนินการของเครื่องปฏิกรณ์ ในช่วงอุณหภูมิ 500 ถึง 1,000 องศาเซลเซียส และความดัน 200 ถึง 300 บรรยากาศ ซึ่งจะส่งผลต่อเศษส่วนโมลของไฮโดรเจนที่ผลิตได้

3.1.1.3 เครื่องปฏิกรณ์ที่เกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ (Water gas-shift reactor)

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเครื่องรีฟอร์มเมอร์จะถูกลดความดันด้วยเครื่องลดความดันจนมีความดันเท่ากับ 1.4 บรรยากาศ และทำให้เย็นลงจนมีอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส แล้วส่งไปยังเครื่องปฏิกรณ์แบบชิฟซึ่งเป็นเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ คือแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ทำปฏิกิริยากับน้ำได้เป็นแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการ



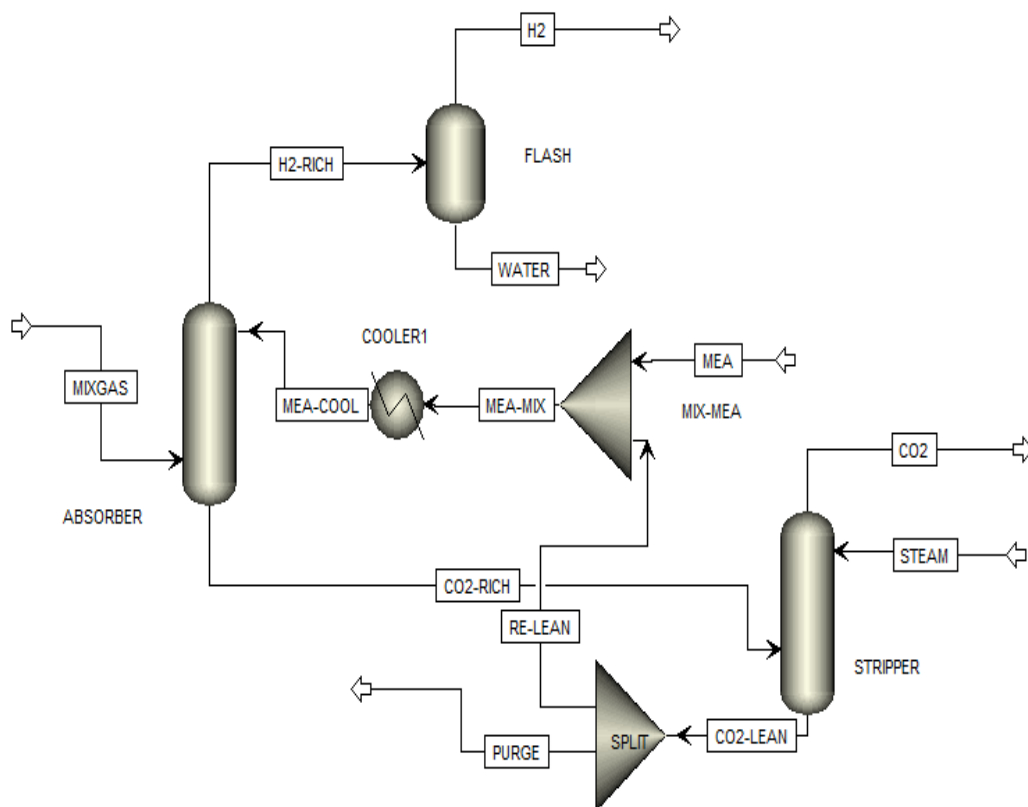
เครื่องปฏิกรณ์แบบชิฟจะดำเนินการที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส

3.1.1.4 เครื่องแยกแก๊ส-ของเหลว (Gas-Liquid separator)

แก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์แบบชิฟจะส่งเข้าไปยังเครื่องแยก เพื่อแยกผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการผลิตไฮโดรเจนซึ่งเป็นของผสมออกจากกันออกเป็น 2 ส่วน โดยของเหลวที่ได้คือน้ำ จะออกทางด้านล่างของเครื่องแยก ส่วนแก๊สจะประกอบไปด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจน จะออกทางด้านบนของเครื่องแยก ซึ่งเครื่องแยกแก๊ส-ของเหลวจะดำเนินการที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

3.1.2 กระบวนการดูดซึมคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยสารละลายมोनอเอทานอลามีน

กระบวนการทำไฮโดรเจนให้บริสุทธิ์หลังจากการผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยจะแยกเอาสิ่งเจือปนคือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ออกจากแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ซึ่งจะใช้สารละลายมोनอเอทานอลามีนเป็นตัวดูดซึมและสามารถนำไปฟื้นฟูสภาพเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยแผนภาพกระบวนการทำไฮโดรเจนให้บริสุทธิ์แสดง ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 แบบจำลองกระบวนการทำไฮโดรเจนให้บริสุทธิ์ด้วยสารละลาย Monoethanolamin

3.1.2.1 แก๊สผสม

แก๊สที่นำมาผ่านกระบวนการดูดซึมคาร์บอนไดออกไซด์เป็นแก๊สผสมซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการผลิตไฮโดรเจน ได้แก่ แก๊สไฮโดรเจน 75 เปอร์เซ็นต์โดยโมล และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 25 เปอร์เซ็นต์โดยโมล มีอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ความดัน 20 บรรยากาศเข้าสู่หอดูดซึม (Absorber tower)

3.1.2.2 หอดูดซึม (Absorber tower)

แก๊สผสมถูกป้อนเข้าหอดูดซึมทางด้านล่างเพื่อดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยสารละลายมอนอเอทานอลามีนเข้มข้น 25 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ซึ่งป้อนเข้าสู่หอดูดซึมแบบไหลสวนทางกันทางด้านบนของหอดูดซึมซึ่งหอดูดซึมมีจำนวนชั้นเท่ากับ 3 ชั้น ดำเนินการภายใต้ความดัน 10 บรรยากาศ สารละลายมอนอเอทานอลามีนจะดูดซึมคาร์บอนไดออกไซด์แล้วผ่านออกมาทางด้านล่างหอดูดซึม เรียกว่า CO₂ RICH ซึ่งจะส่งไปยังหอคายซับ (Stripper tower) เพื่อแยกเอาสารละลายมอนอเอทานอลามีนกลับมาใช้ใหม่ ส่วนแก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์จะออกทางด้านบนของหอดูดซึมแล้วเข้าหอแยกน้ำ (Flash drum) ก่อนถูกนำไปเก็บยังถังเก็บ

3.1.2.3 Flash drum

ทำหน้าที่แยกน้ำออกจากแก๊สไฮโดรเจนก่อนนำไปเก็บยัง Storage

3.1.2.4 Stripper

ทำหน้าที่แยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากสารละลายมอนอเอทานอลามีน เพื่อนำสารละลายมอนอเอทานอลามีนกลับมาใช้ใหม่ ซึ่งจะถูกนำไปรวมกับสารละลายมอนอเอทานอลามีนที่ถูกป้อนใหม่ โดยดำเนินการภายใต้ความดัน 1.4 บรรยากาศ จำนวนชั้นเท่ากับ 6 ชั้น

3.1.3 วิธีการจำลองกระบวนการ

งานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของการผลิตไฮโดรเจนจากกลีเซอรอลด้วยรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเหนือวิกฤต โดยใช้ซอฟต์แวร์สำเร็จรูป Aspen Plus โดยองค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงที่สภาวะสมดุล จะคำนวณมาจากวิธีการหาค่าพลังงานอิสระของกิบส์ที่ต่ำที่สุด (Minimization Gibbs free energy) โดยใช้แบบจำลองของเครื่องรีฟอร์มเมอร์เป็น RGibbs Model ในการจำลองกระบวนการผลิตไฮโดรเจนจะใช้สมการทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Equation of State) แบบ Soave - Redliche - Kwong โดยงานวิจัยนี้จะศึกษาผลของอัตราส่วนของไอน้ำเหนือวิกฤตต่อกลีเซอรอล อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ความดันในสภาวะการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิง และสภาวะการดำเนินงานของเครื่องแยกแก๊ส-ของเหลวที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ โดยคำจำกัดความของเศษส่วนโมลของไฮโดรเจนและอัตราส่วนไอน้ำเหนือวิกฤตต่อกลีเซอรอล แสดงดังสมการ

เศษส่วนโมลของไฮโดรเจน คือ

$$\text{เศษส่วนโมลของไฮโดรเจน} = \frac{\text{จำนวนโมลของไฮโดรเจน}}{\text{จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด}}$$

อัตราส่วนไอน้ำเหนือวิกฤตต่อกลีเซอรอล (S/G) คือ

$$\text{อัตราส่วนไอน้ำเหนือวิกฤตต่อกลีเซอรอล} = \frac{\text{อัตราการไหลเชิงโมลของไอน้ำเหนือวิกฤต}}{\text{อัตราการไหลเชิงโมลของกลีเซอรอล}}$$

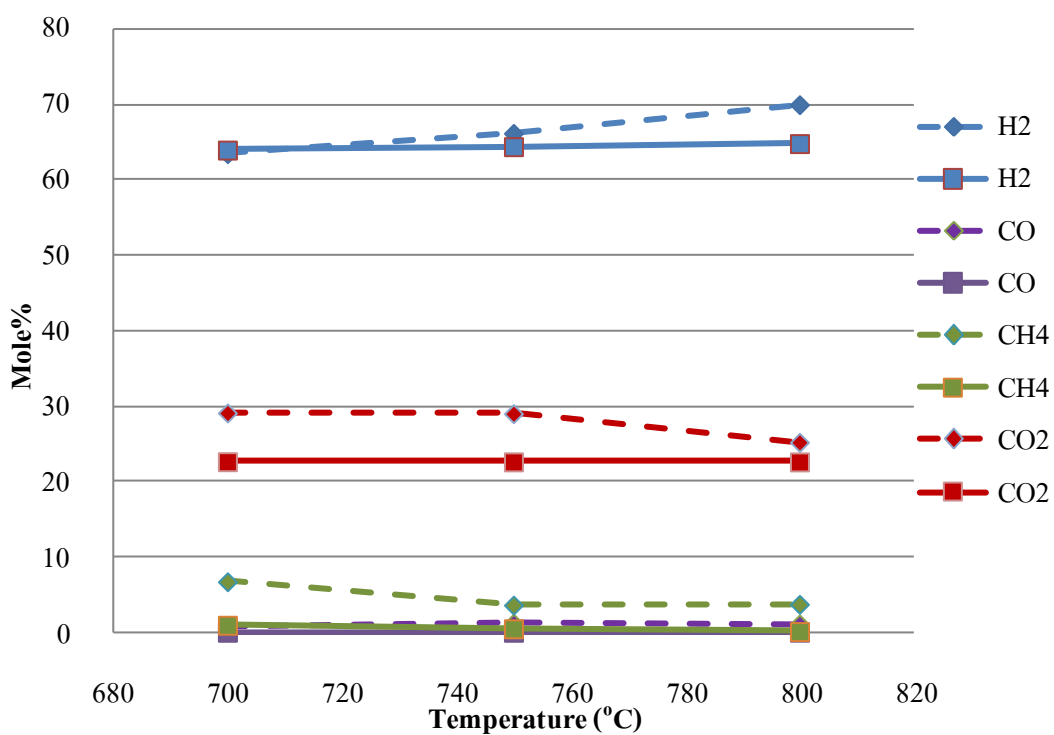
เมื่อได้ผลิตภัณฑ์มาจากการการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเหนือวิกฤตแล้ว จะทำการศึกษาการทำให้ไฮโดรเจนบริสุทธิ์โดยใช้กระบวนการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยสารละลายมอนอเอทานอลามีน (MEA) ซึ่งจะใช้วิธีทางเทอร์โมไดนามิกส์แบบ electrolyte–NRTL โดยในส่วนนี้จะทำการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายมอนอเอทานอลามีนที่ใช้ในการดูดซึม จำนวนชั้นและความดันของหอดูดซึม และอัตราการป้อนของสารละลายมอนอเอทานอลามีนที่มีต่อความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในสารละลายมอนอเอทานอลามีนที่ออกจากหอดูดซึม และเปอร์เซ็นต์การดูดซึมของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ตารางที่ 3.1 และตารางที่ 3.2 เป็นตารางสรุปแบบจำลองที่ใช้ในการศึกษา รวมทั้งยังแสดงสภาวะการดำเนินงานที่สภาวะมาตรฐาน (Standard Condition) และช่วงการดำเนินงานที่สนใจศึกษา

ตารางที่ 3.1 แบบจำลองของกระบวนการและสภาวะการดำเนินงานที่ใช้ในการศึกษาการผลิตไฮโดรเจนจากกลีเซอรอลด้วยรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเหนือวิกฤต

Code	Unit Model	Standard Condition	Operational range
COMP	Compressor	-	200 – 300 atm
HEAT	Heater	-	500 – 1,000 °C
SWREFORM	RGibbs Reactor	500 °C	500 – 1,000 °C
		240 atm.	200 – 300 atm
TURBINE	Turbine	1.4 atm	-
COOLER1	Heater	200 °C	-
WSHIFT	REquil Reactor	200 °C	-
		1.4 atm	-
COOLER2	Heater	60 °C	-
SEP	Flash Separator	60 °C	0 -60 °C
		1.4 atm	1.4 – 50 atm

ตารางที่ 3.2 แบบจำลองของกระบวนการและสภาวะการดำเนินงานที่ใช้ในการศึกษา
กระบวนการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยสารละลายเมทานอลามีน

Code	Unit Model	Standard Condition
ABSORBER	Rad Frac Columns	Equilibrium stage = 3
		10 atm
FLASH	Flash Separator	0 °C
		10 atm
STRIPPER	Stripper	Equilibrium stage = 6
		1.4 atm
COOLER1	Heater	Change Temp. 101 to 25 ⁰ C
SPLIT	SSplit	Split fraction 0.2
MIX-MEA	Mixer	-



รูปที่ 3.3 ผลการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการ (เส้นทึบ) กับผลที่ได้จากการทดลองกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเหนือวิกฤตซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ru/Al₂O₃ (เส้นประ) โดยดำเนินการที่ความดัน 240 บรรยากาศ

3.2 การตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองกระบวนการ

เพื่อเป็นการยืนยันความน่าเชื่อถือของการจำลองกระบวนการโดยใช้ซอฟต์แวร์สำเร็จรูป Aspen Plus งานวิจัยนี้ได้ทำการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการและผลที่ได้จากการทดลองของ Adam J. Byrd และคณะ [31] ซึ่งศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกลีเซอรอล ด้วยวิธีการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเหนือวิกฤตบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ จากการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการและผลที่ได้จากการทดลองพบว่าภายใต้สภาวะการดำเนินงานเดียวกัน ผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการและผลที่ได้จากการทดลองมีความใกล้เคียงกันมาก ดังแสดงในรูปที่ 3.3 ซึ่งจะเห็นได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีเศษส่วนโมลที่ใกล้เคียงกันทั้งแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สมีเทน

3.3 ผลและการอภิปรายผล

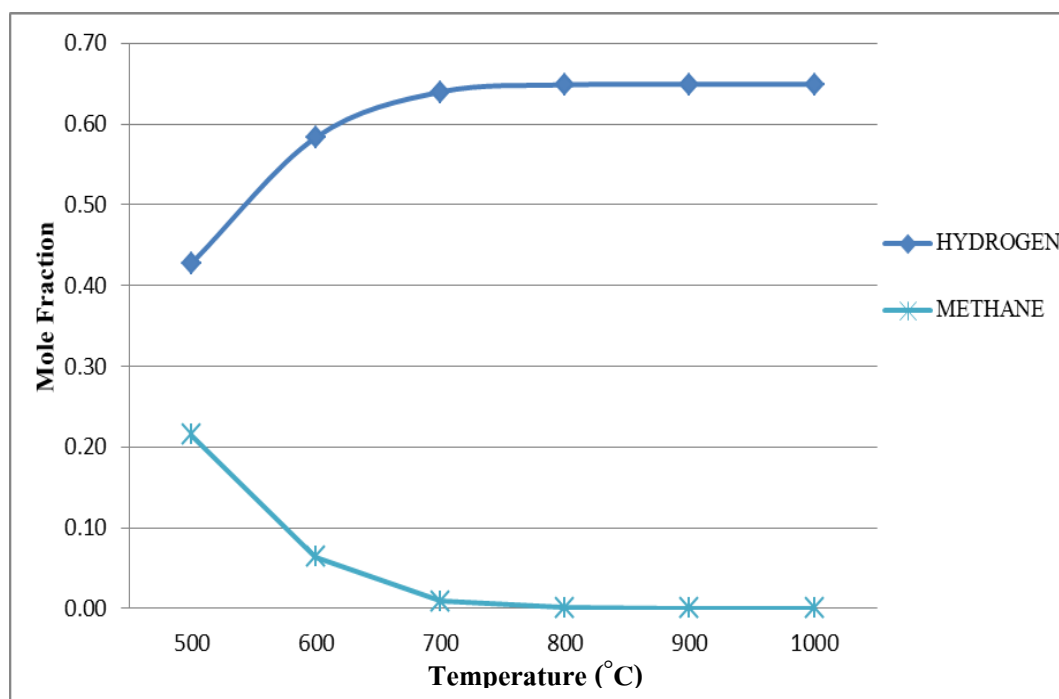
3.3.1 การผลิตไฮโดรเจนจากกลีเซอรอลที่ใช้วิธีการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเหนือวิกฤต

ในการจำลองกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกลีเซอรอลโดยใช้ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเหนือวิกฤตมีสารตั้งต้นคือกลีเซอรอลดิบและไอน้ำเหนือวิกฤต โดยกลีเซอรอลดิบจะประกอบด้วยกลีเซอรอล 80 เปอร์เซ็นต์ และเมทานอล 20 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ซึ่งป้อนเข้าสู่กระบวนการด้วยอัตราการไหลเท่ากับ 100 กิโลโมลต่อชั่วโมง อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ ในขณะที่ไอน้ำเหนือวิกฤตจะถูกป้อนที่อัตราการไหล 9,900 กิโลโมลต่อชั่วโมง ซึ่งคิดเป็นอัตราส่วนระหว่างไอน้ำเหนือวิกฤตต่อกลีเซอรอล (S/G) เท่ากับ 99 โดยไอน้ำเหนือวิกฤตมีอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 240 บรรยากาศ โดยผลที่นำมาวิเคราะห์คือผลิตภัณฑ์ที่ออกทางด้านบนเครื่องแยกแก๊ส-ของเหลว

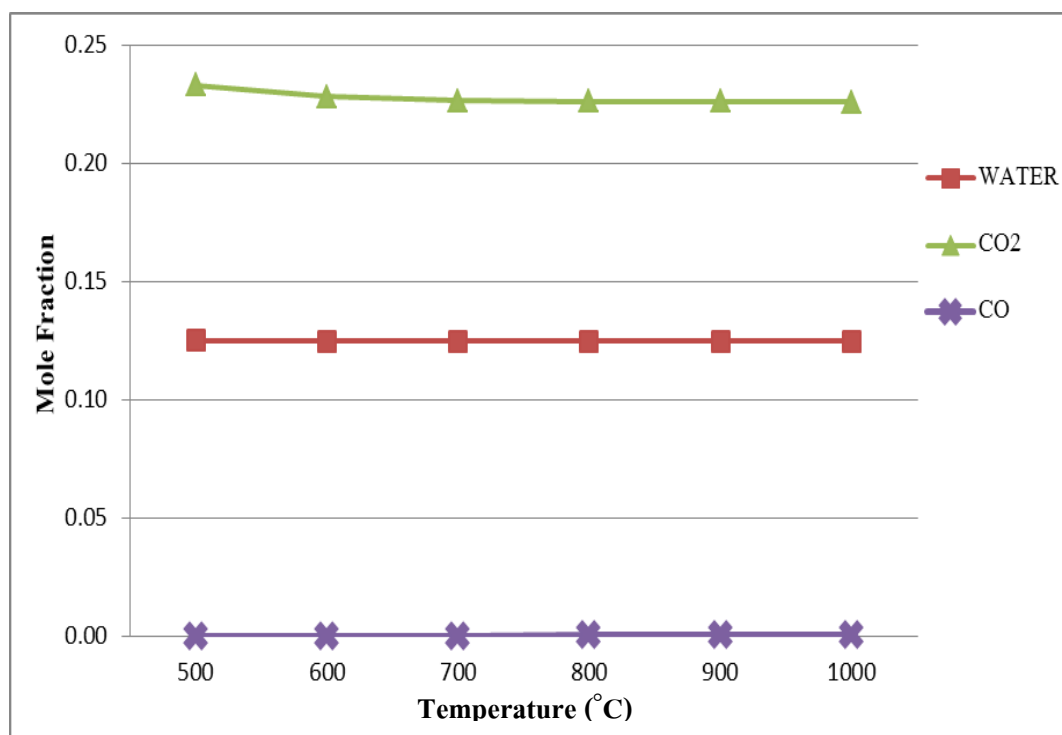
จากการจำลองกระบวนการภายใต้สภาวะการดำเนินงานมาตรฐาน (ตารางที่ 3.1) พบว่าแก๊สผลิตภัณฑ์ประกอบไปด้วยไอน้ำ 12.48 เปอร์เซ็นต์ แก๊สไฮโดรเจน 42.73 เปอร์เซ็นต์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 23.29 เปอร์เซ็นต์ และแก๊สมีเทน 21.49 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งจากผลการจำลองกระบวนการจะเห็นว่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล (glycerol conversion) มีค่าประมาณ 100 เปอร์เซ็นต์

(1) ผลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเหนือวิกฤต

รูปที่ 3.4 แสดงผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการดำเนินงาน (อุณหภูมิของเครื่องทำความร้อนและเครื่องรีฟอร์มเมอร์) ที่มีต่อเศษส่วนโมลของแก๊สผลิตภัณฑ์ จากการจำลองกระบวนการพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการดำเนินงานจะส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มสูงขึ้นเรื่อยๆ จาก 42.73 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จนกระทั่งค่าเริ่มคงที่ประมาณ 65 เปอร์เซ็นต์โดยโมล เมื่อมีอุณหภูมิตั้งแต่ 800 องศาเซลเซียส ขึ้นไป



(a)



(b)

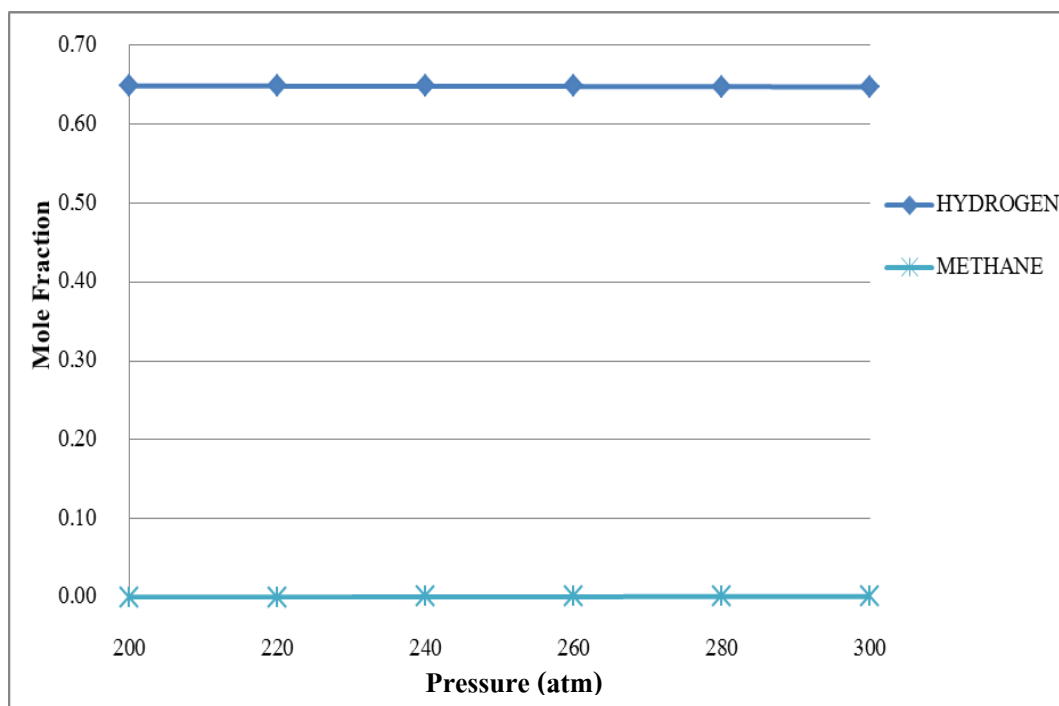
รูปที่ 3.4 ผลการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการดำเนินงาน (อุณหภูมิของเครื่องทำความร้อนและเครื่องรีฟอร์มเมอร์) ที่มีต่อเศษส่วนโมลของแก๊สผลิตภัณฑ์ (a) แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สมีเทน และ (b) ไอน้ำ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

เนื่องจากเมื่อภายในเครื่องทำความร้อนและเครื่องปฏิกรณ์มีอุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นจะทำให้ปฏิกิริยาไกลซีเซอรอลรีฟอร์มมิ่งซึ่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนสามารถเลื่อนไปยังด้านผลิตภัณฑ์มากขึ้นส่งผลให้ได้เศษส่วนโมลของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มสูงขึ้นตามไปด้วย แต่จากการจำลองกระบวนการจะสังเกตเห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการดำเนินงานสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส เศษส่วนโมลของแก๊สไฮโดรเจนนั้นมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากจนเกือบคงที่ (65 เปอร์เซ็นต์โดยโมล) ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเหนือวิกฤตซึ่งเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้และจะถูกจำกัดสมดุลทางเคมีที่อุณหภูมินี้ อย่างไรก็ตามจากการศึกษาจะเห็นว่าแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้มีจำนวนแก๊สไฮโดรเจน 6 โมล ต่อการใช้ไกลซีเซอรอล 1 โมล ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่า stoichiometric ของปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง (7 โมล) นอกจากนี้จากการจำลองกระบวนการยังสังเกตเห็นว่าการดำเนินงานที่อุณหภูมิสูงขึ้น จะได้แก๊สมีเทนลดลง เพราะเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นทำให้เกิดการผันกลับของปฏิกิริยามีเทนเนชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน เกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจนมากขึ้น

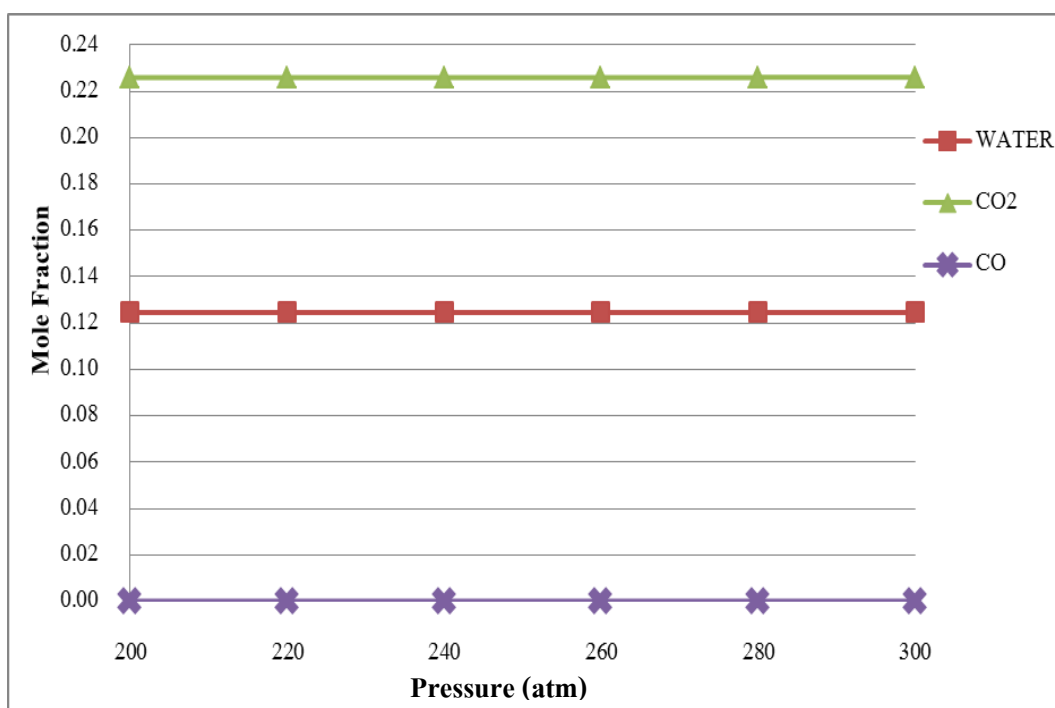
(2) ผลของความดันในการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเหนือวิกฤต

จากผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการดำเนินงานจะเห็นว่าที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการดำเนินงานฉะนั้นจึงเลือกใช้อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ในการศึกษาผลของความดัน โดยรูปที่ 3.5 แสดงผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงความดันการดำเนินงาน (ความดันของเครื่องอัดและเครื่องรีฟอร์มเมอร์) ที่มีต่อเศษส่วนโมลของแก๊สผลิตภัณฑ์ จากการจำลองกระบวนการพบว่า การเพิ่มความดันจะส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณแก๊สไฮโดรเจนเปลี่ยนแปลงลดลงน้อยมากเกือบคงที่ประมาณ 65 เปอร์เซ็นต์โดยโมล

เนื่องจากที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเหนือวิกฤตซึ่งเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้และถูกจำกัดสมดุลทางเคมี เมื่อเพิ่มความดันจึงมีผลเพียงเล็กน้อยต่อการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งในการเกิดปฏิกิริยานั้นทั้งสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ล้วนอยู่ในสถานะแก๊สทั้งสิ้นและจากสมการที่ (3.1) จะเห็นว่าสารผลิตภัณฑ์นั้นมีจำนวนโมลมากกว่าทำให้เมื่อเพิ่มความดันจะเกิดการรบกวนสมดุล จึงเกิดปฏิกิริยาผันกลับขึ้นเพื่อลดจำนวนโมลให้เข้าสู่สมดุลอีกครั้งตามหลักของเลอชาเตอลิเยร์ โดยจะพบว่าแก๊สไฮโดรเจนที่ได้ลดลงส่วนแก๊สมีเทนมีปริมาณมากขึ้น

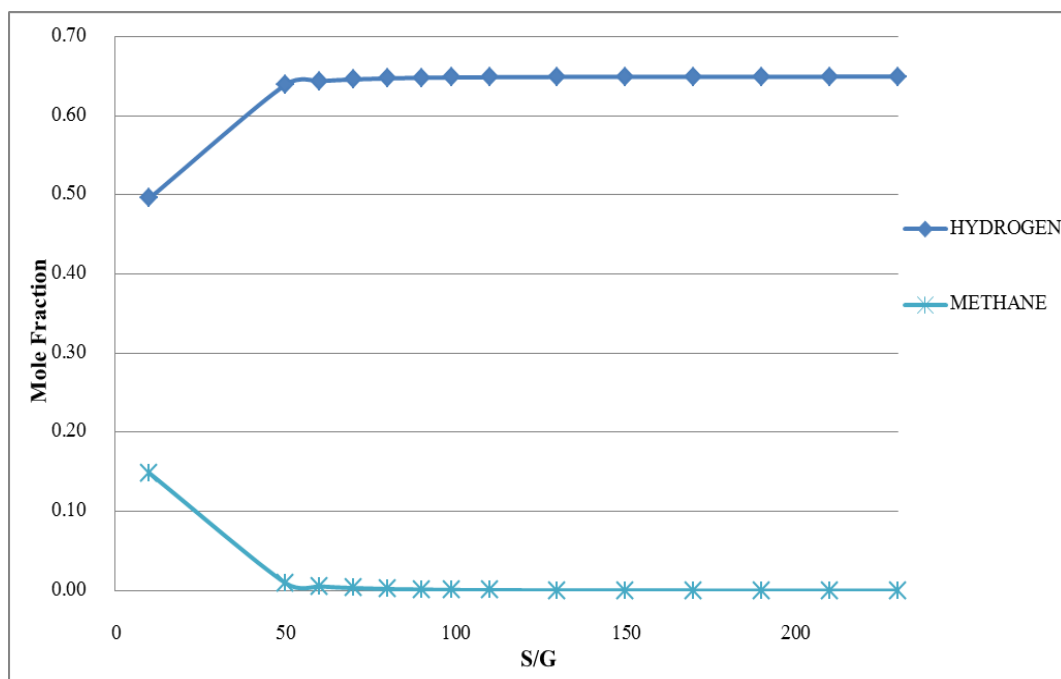


(a)

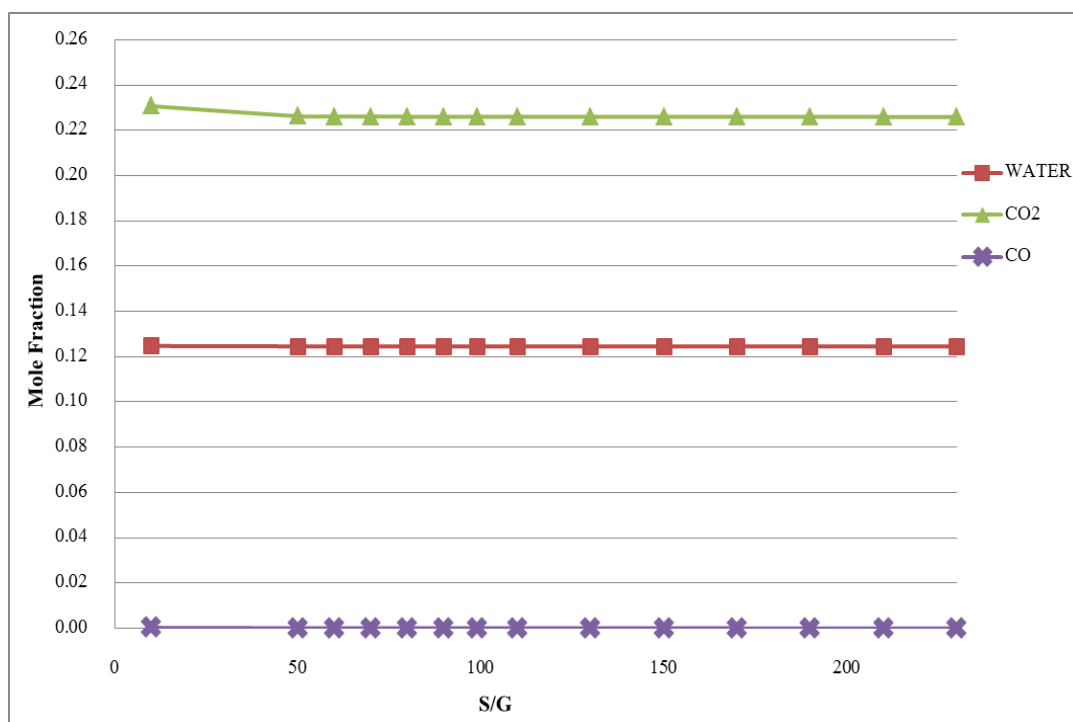


(b)

รูปที่ 3.5 แสดงผลการเปลี่ยนแปลงความดันการดำเนินงาน (ความดันของเครื่องอัดและและเครื่องรีฟอร์มเมอร์) ที่มีต่อเศษส่วนโมลของแก๊สผลิตภัณฑ์ (a) แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สมีเทน และ (b) ไอน้ำ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์



(a)



(b)

รูปที่ 3.6 ผลการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของไอน้ำเหนือวิกฤตต่อกลีเซอรอลดิบที่มีต่อเศษส่วนโมลของแก๊สผลิตภัณฑ์ (a) แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สมีเทน และ (b) ไอน้ำ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

(3) ผลของอัตราส่วนไอน้ำเหนือวิกฤตต่อกลีเซอรอลดิบ

จากผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความดันในการดำเนินงานพบว่าที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 230 บรรยากาศ เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุด จึงเลือกที่สภาวะนี้ในการศึกษาผลของอัตราส่วนของไอน้ำเหนือวิกฤตต่อกลีเซอรอลดิบ โดยรูปที่ 3.6 แสดงผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของไอน้ำเหนือวิกฤตต่อกลีเซอรอลดิบที่มีต่อเศษส่วนโมลของแก๊สผลิตภัณฑ์ พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนไอน้ำเหนือวิกฤตต่อกลีเซอรอลดิบมีผลทำให้แก๊สผลิตภัณฑ์มีเศษส่วนโมลของแก๊สไฮโดรเจนมากขึ้นและแก๊สมีเทนลดลงจนกระทั่งเกือบคงที่เมื่ออัตราส่วนไอน้ำเหนือวิกฤตต่อกลีเซอรอลดิบเท่ากับ 90 จะได้เศษส่วนโมลของแก๊สไฮโดรเจนประมาณ 65 เปอร์เซ็นต์โดยโมล และเศษส่วนโมลของแก๊สมีเทนประมาณ 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ส่วนเศษส่วนโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ

การเพิ่มอัตราส่วนของไอน้ำเหนือวิกฤตต่อกลีเซอรอลดิบหมายถึงการเพิ่มปริมาณไอน้ำเหนือวิกฤตซึ่งเป็นสารตั้งต้นเข้าไปยังกระบวนการดังนั้นเมื่ออัตราส่วนของไอน้ำเหนือวิกฤตต่อกลีเซอรอลดิบเพิ่มขึ้น สมดุลปฏิกิริยา กลีเซอรอลรีฟอร์มมิง ปฏิกิริยาเมทานอลรีฟอร์มมิง และปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟจะเลื่อนไปทางผลิตภัณฑ์มากขึ้นจึงทำให้แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้มีเศษส่วนโมลของแก๊สไฮโดรเจนมากขึ้น และจากการที่มีไอน้ำเหนือวิกฤตมากขึ้นทำให้เกิดการผันกลับของปฏิกิริยามีเทนเนชันทำให้แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้มีเศษส่วนโมลของแก๊สมีเทนลดลง

(4) ผลของสภาวะการดำเนินงานของเครื่องแยกแก๊ส-ของเหลว

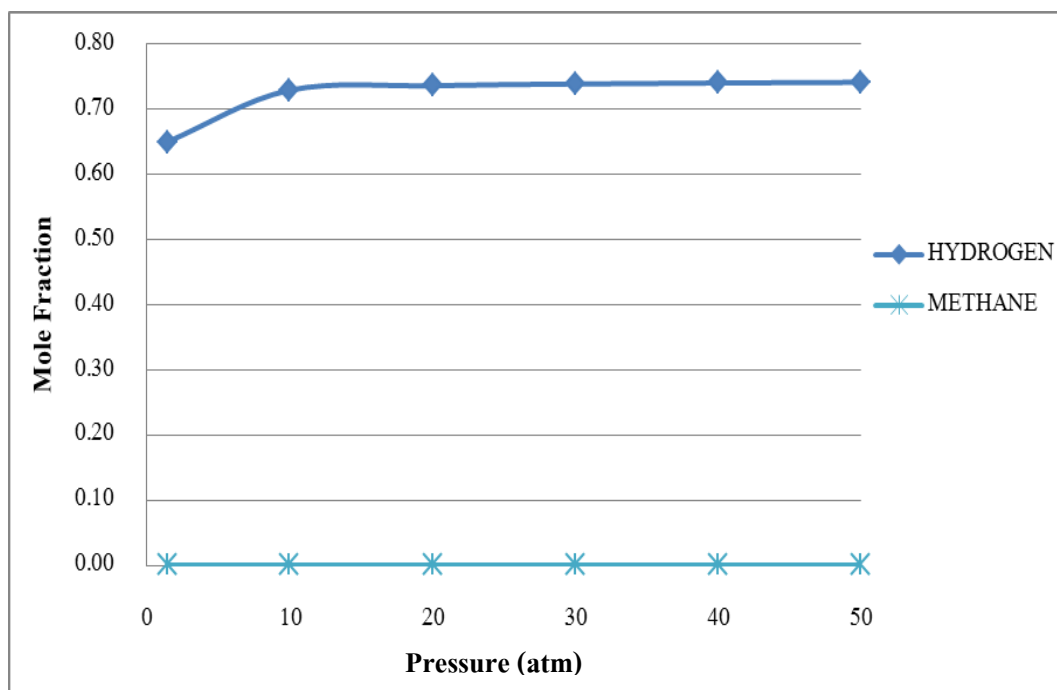
จากผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงสภาวะการดำเนินงานในการเกิดปฏิกิริยา คือ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนของไอน้ำเหนือวิกฤตต่อกลีเซอรอลดิบ พบว่าภายใต้สภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมคืออุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 230 บรรยากาศ อัตราส่วนไอน้ำเหนือวิกฤตต่อกลีเซอรอลดิบ 90 สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ 65 เปอร์เซ็นต์โดยโมลเท่านั้น ดังนั้นเพื่อที่จะปรับปรุงกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนในงานวิจัยนี้ จึงสนใจศึกษาผลของสภาวะการดำเนินงานของเครื่องแยกแก๊ส-ของเหลว โดยรูปที่ 3.7 แสดงผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงความดันของเครื่องแยกแก๊ส-ของเหลวที่มีต่อเศษส่วนโมลของแก๊สผลิตภัณฑ์พบว่า เมื่อเพิ่มความดันให้กับเครื่องแยกแก๊ส-ของเหลว ทำให้สามารถแยกน้ำออกจากแก๊สผสมได้มากขึ้น จึงทำให้เศษส่วนโมลของไอน้ำในแก๊สผสมลดลง เป็นผลให้เศษส่วนโมลของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้น เมื่อความดันเพิ่มขึ้นจนกระทั่งมีค่าเท่ากับ 20 บรรยากาศ จะทำให้ความสามารถในการแยกน้ำออกเริ่มคงที่ โดยจะเหลือเศษส่วนโมลของไอน้ำอยู่ประมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยโมล และมีเศษส่วนโมลของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ประมาณ 74 เปอร์เซ็นต์โดยโมล และ 25 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ตามลำดับ เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิของเครื่องแยกแก๊ส-ของเหลวคงที่ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส การเพิ่มความดันทำให้น้ำที่อยู่ในรูปของไอน้ำเกิดการควบแน่นได้มาก

ขึ้น จึงทำให้น้ำอยู่ในเฟสของเหลวมากขึ้นจึงสามารถแยกน้ำออกจากแก๊สผลิตภัณฑ์ได้มากขึ้น จนถึงความดันหนึ่งซึ่งไม่สามารถควบแน่นไปได้มากกว่านี้เนื่องจากการสมดุลของเฟสของเหลวและไอ

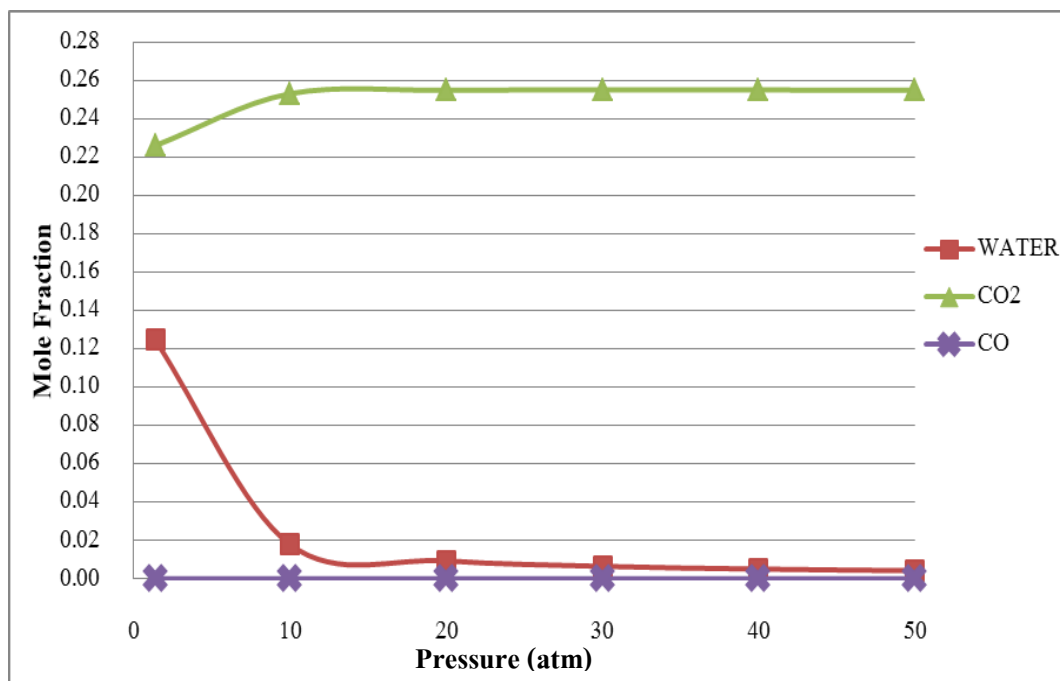
รูปที่ 3.8 แสดงผลการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการดำเนินงานเครื่องแยกแก๊ส-ของเหลวที่มีต่อเศษส่วนโมลของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่มีต่อเศษส่วนโมลของแก๊สผลิตภัณฑ์ พบว่าเมื่อลดอุณหภูมิภายในเครื่องแยกแก๊สของเหลว สามารถแยกน้ำออกจากแก๊สผสมได้มากขึ้น จึงทำให้เศษส่วนโมลของน้ำในแก๊สผลิตภัณฑ์ลดลง เป็นผลให้เศษส่วนโมลของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้น เมื่ออุณหภูมิลดลงจนถึง 20 องศาเซลเซียส จะทำให้ความสามารถในการแยกน้ำออกเริ่มคงที่ โดยจะเหลือเศษส่วนโมลของน้ำอยู่ประมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยโมล และมีเศษส่วนโมลของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ประมาณ 73 เปอร์เซ็นต์โดยโมล และ 24 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ตามลำดับ เนื่องจากเมื่อความดันคงที่ที่ 1.4 บรรยากาศ การลดอุณหภูมิทำให้น้ำที่อยู่ในรูปของไอเกิดการควบแน่นได้มากขึ้น จึงทำให้น้ำอยู่ในเฟสของเหลวมากขึ้นจึงสามารถแยกน้ำออกจากแก๊สผสมได้เพิ่มมากขึ้น หากลดอุณหภูมิต่ำกว่า 20 องศาเซลเซียส ก็ไม่สามารถควบแน่นไปได้มากกว่านี้เนื่องจากการสมดุลของเฟสของเหลวและไอ

จากผลการศึกษาสภาวะการดำเนินงานของการเกิดปฏิกิริยาและการแยกน้ำออกเพื่อให้แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้มีเศษส่วนโมลของแก๊สไฮโดรเจนสูง พบว่าสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาภายในเครื่องรีฟอร์มเมอร์คืออุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 230 บรรยากาศ เนื่องจากให้แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ประกอบด้วยเศษส่วนโมลของแก๊สไฮโดรเจน 65 เปอร์เซ็นต์โดยโมล แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 23 เปอร์เซ็นต์โดยโมล และไอน้ำ 12 เปอร์เซ็นต์โดยโมล จากนั้นจะถูกแยกน้ำออกจากแก๊สโดยเครื่องแยกแก๊ส-ของเหลวพบว่าสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมคืออุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และความดัน 20 บรรยากาศ จะได้แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ประกอบด้วยเศษส่วนโมลของแก๊สไฮโดรเจน 74 เปอร์เซ็นต์โดยโมล แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 25 เปอร์เซ็นต์โดยโมล และแก๊สอื่นๆ 1 เปอร์เซ็นต์โดยโมล

อย่างไรก็ตามจากการศึกษากระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนข้างต้นพบว่าแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์ของแก๊สไฮโดรเจนไม่เพียงพอต่อการนำไปใช้ทั้งในอุตสาหกรรมและในห้องทดลอง จึงนำแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ทำให้บริสุทธิ์โดยกระบวนการดูดซึมคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยสารละลายมอนอเอทานอลามีน เพื่อให้ได้แก๊สผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนสูงเพียงพอกับการนำไปใช้ประโยชน์ต่อไป

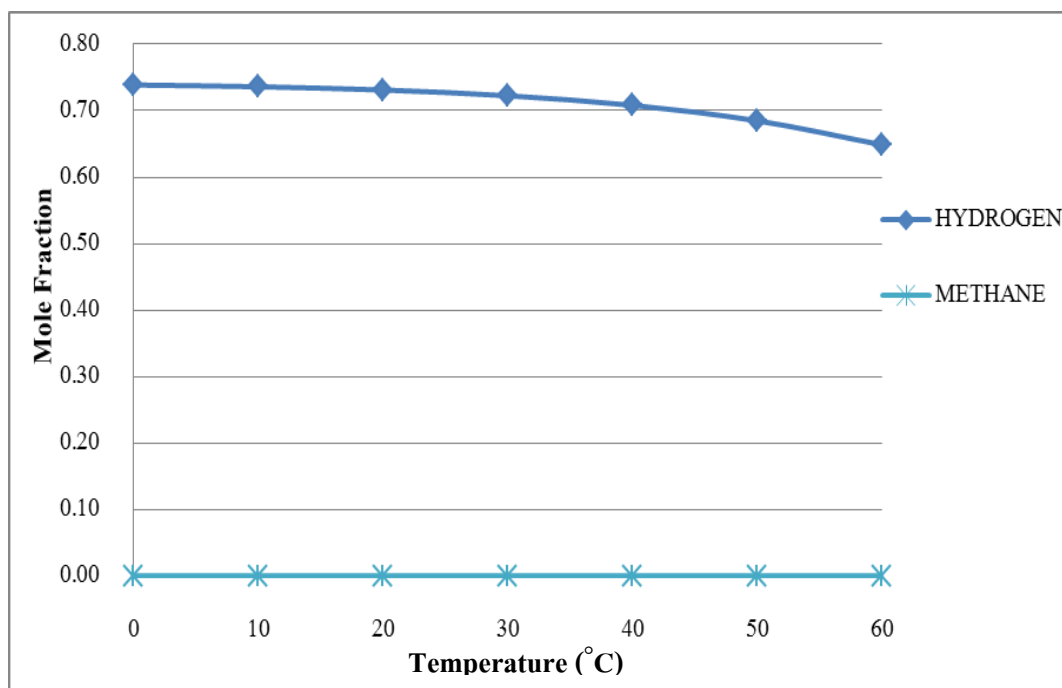


(a)

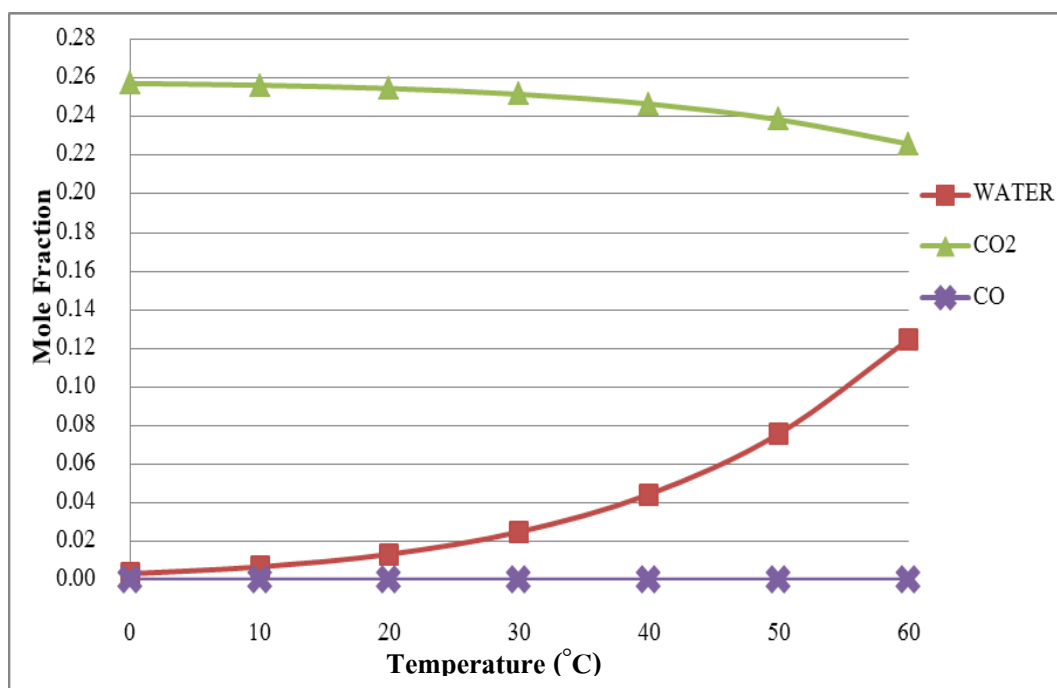


(b)

รูปที่ 3.7 ผลการเปลี่ยนแปลงความดันการดำเนินงานเครื่องแยกแก๊ส-ของเหลวที่มีต่อเศษส่วนโมลของแก๊สผลิตภัณฑ์ (a) แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สมีเทน และ (b) ไอน้ำ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์



(a)



(b)

รูปที่ 3.8 ผลการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการดำเนินงานเครื่องแยกแก๊ส-ของเหลว ที่มีต่อเศษส่วนโมลของแก๊สผลิตภัณฑ์ (a) แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สมีเทน และ (b) ไอน้ำ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

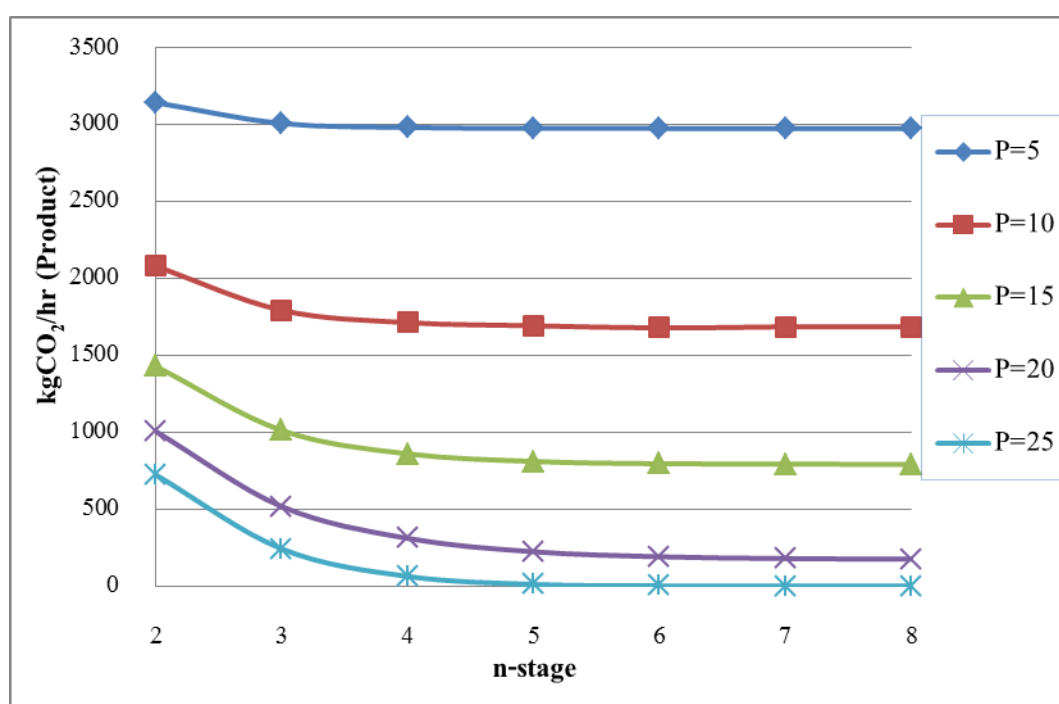
3.3.2 การทำไฮโดรเจนให้บริสุทธิ์โดยใช้สารละลายมอนอเอทานอลามีน

จากกระบวนการผลิตไฮโดรเจนจะได้แก๊สผสมซึ่งมีส่วนประกอบหลักคือ แก๊สไฮโดรเจน ปริมาณ 74 เปอร์เซ็นต์โดยโมล และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปริมาณ 25 เปอร์เซ็นต์โดยโมล และแก๊สอื่นๆอีก 1 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ซึ่งจะเห็นได้ว่าในผลิตภัณฑ์ยังมี แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เจือปนอยู่มาก ในโครงการวิจัยนี้จึงสนใจเพิ่มกระบวนการดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากแก๊สผสมด้วยการใช้สารละลายมอนอเอทานอลามีน ซึ่งแก๊สผสมที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเหนือวิกฤต (หัวข้อ 3.3.2) จะถูกป้อนด้วยอัตราการไหล 706 กิโลโมลต่อชั่วโมง ความดัน 20 บรรยากาศ อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เข้าที่หอดูดซึม (absorber tower) ชั้นที่ 3 โดยหอดูดซึมมีจำนวน 3 ชั้น ดำเนินงานด้วยความดัน 10 บรรยากาศ และป้อนสารละลายมอนอเอทานอลามีนความเข้มข้น 25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในทิศสวนทาง (counter current) กับแก๊สผสมเข้าชั้นที่ 1 ปริมาณ 4,000 กิโลกรัมต่อชั่วโมง อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความดัน 1.4 บรรยากาศ โดยผลที่จะนำมาศึกษาจะนำมาจากสายที่ออกจากหอดูดซึม ทั้งสองสายเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมและการกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ให้ได้ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในผลิตภัณฑ์ให้ 10- 50 ppm ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้ [32] ในกระบวนการมีการนำสารละลายมอนอเอทานอลามีน กลับมาใช้ใหม่ ต้องใช้หอคายซับ (stripper tower) โดยจะใช้จำนวนชั้น 6 ชั้น อัตราการป้อนไอน้ำ 10,000 กิโลกรัมต่อชั่วโมง อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส และความดัน 1.4 บรรยากาศ

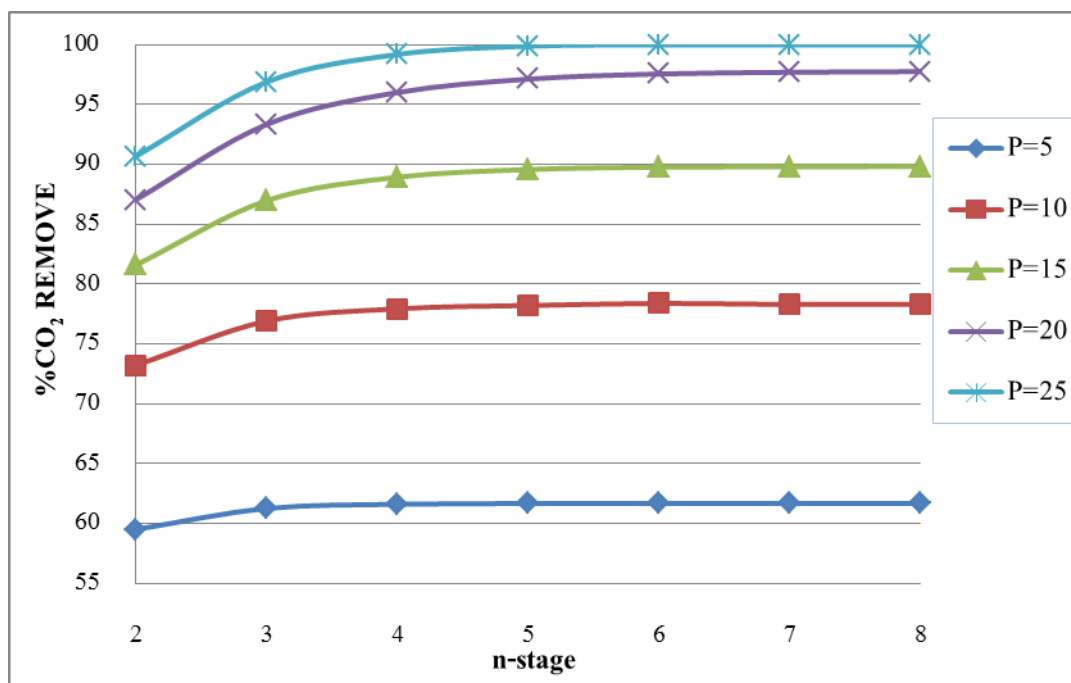
(1) ผลของจำนวนชั้นและความดันของหอดูดซึม (absorber tower)

รูปที่ 3.9 และ 3.10 แสดงผลการเปลี่ยนแปลงจำนวนชั้นและความดันของหอดูดซึมที่มีผลต่อปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกดูดซึมในแก๊สผลิตภัณฑ์ และเปอร์เซ็นต์การดูดซึมของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ตามลำดับ จากผลการจำลองกระบวนการพบว่า ที่ความดันคงที่ เมื่อจำนวนชั้นของหอดูดซึมเพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในผลิตภัณฑ์ลดน้อยลง หรือมีการดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีมากขึ้น เนื่องจากในหอดูดซึมมีการทำปฏิกิริยาระหว่างสารละลายมอนอเอทานอลามีนกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ การเพิ่มจำนวนชั้นทำให้มีการสัมผัสกันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และสารละลายมอนอเอทานอลามีนมากขึ้น แต่จากการจำลองกระบวนการจะสังเกตเห็นได้ว่าเมื่อหอดูดซึมมีจำนวนชั้นมากกว่า 5 ชั้น ปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกดูดซึมจะมีค่าคงที่ ทั้งนี้เป็นเพราะความดันไอของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีค่ามากกว่าสารละลายมอนอเอทานอลามีน ทำให้เกิดจุดสมดุลระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับสารละลายมอนอเอทานอลามีน จึงไม่เกิดการถ่ายเทมวลหรือการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้น และเมื่อพิจารณาผลของความดัน พบว่าการเพิ่มความดันจะมีผลทำให้ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในผลิตภัณฑ์ลดน้อยลงหรือมีการดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีมากขึ้น เพราะการใช้ความดันสูงๆจะทำให้เกิดความแตกต่างของความดันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และสารละลายมอนอเอทานอลามีน ซึ่งทำให้เป็นแรงขับเคลื่อน (driving force) ของสารทั้งสองสัมผัสและถ่ายเทมวลกันได้ดียิ่งขึ้น จึงเป็นผลให้

เกิดการดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น หลังจากศึกษาสภาวะที่เหมาะสมพบว่า ที่จำนวนชั้นเท่ากับ 5 และความดันที่ 20 บรรยากาศ เป็นสภาวะที่เหมาะสม เพราะสายป้อนที่ได้มาจากกระบวนการผลิตไฮโดรเจนมีความดัน 20 บรรยากาศ เป็นความดันที่เท่ากับความดันในหอดูดซึม จึงไม่เป็นการเพิ่มสภาวะการดำเนินงานของอุปกรณ์ และเมื่อเปรียบเทียบกับการดำเนินงานที่ความดัน 25 บรรยากาศ แล้วพบว่า แม้การดำเนินงานที่ความดัน 25 บรรยากาศจะให้เปอร์เซ็นต์การดูดซึมที่ดีกว่า แต่ในความเป็นจริงในการออกแบบหอดูดซึมถ้าใช้ความดันสูงเกินไปก็จะไปเพิ่มค่าใช้จ่ายในส่วนของการออกแบบหอดูดซึม ดังนั้นโครงการวิจัยนี้จึงเลือกสภาวะการดำเนินของหอดูดซึมที่ความดัน 20 บรรยากาศ และจำนวนชั้นเท่ากับ 5 ชั้น ซึ่งจะได้แก๊สผลิตภัณฑ์ประกอบด้วย แก๊สไฮโดรเจน 99.1 เปอร์เซ็นต์โดยโมล แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เจือปน 0.9 เปอร์เซ็นต์โดยโมล



รูปที่ 3.9 ผลการเปลี่ยนแปลงจำนวนชั้นและความดันของหอดูดซึมที่มีต่อปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เหลือในแก๊สไฮโดรเจน



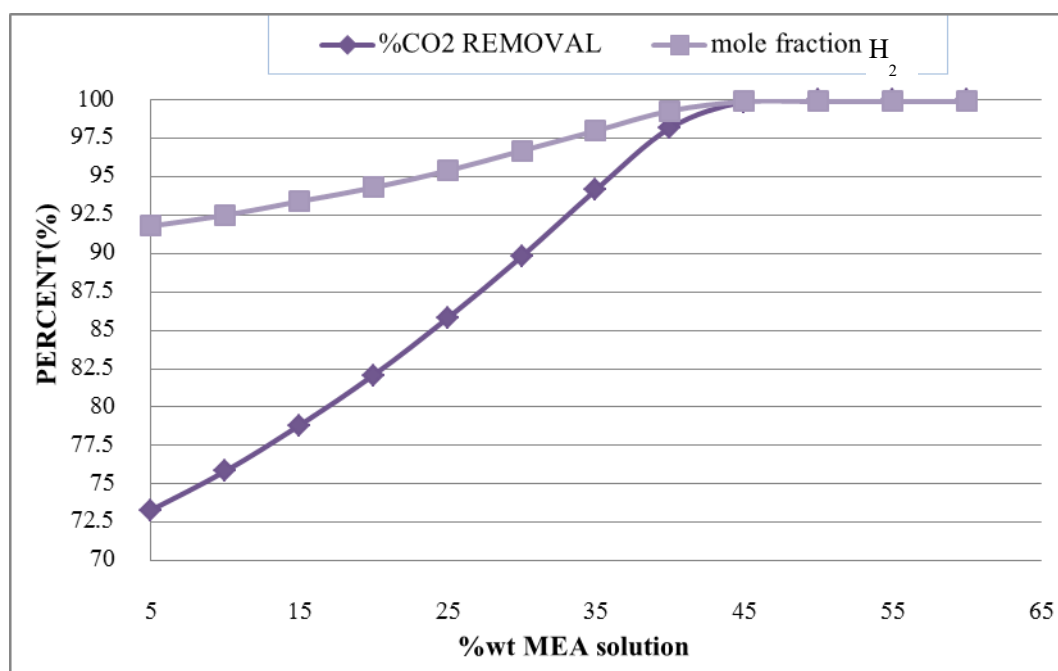
รูปที่ 3.10 ผลการเปลี่ยนแปลงจำนวนชั้นและความดันของหอดูดซึมที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากแก๊สไฮโดรเจน

(2) ผลของความเข้มข้นของสารละลายมอนอเอทานอลามีน

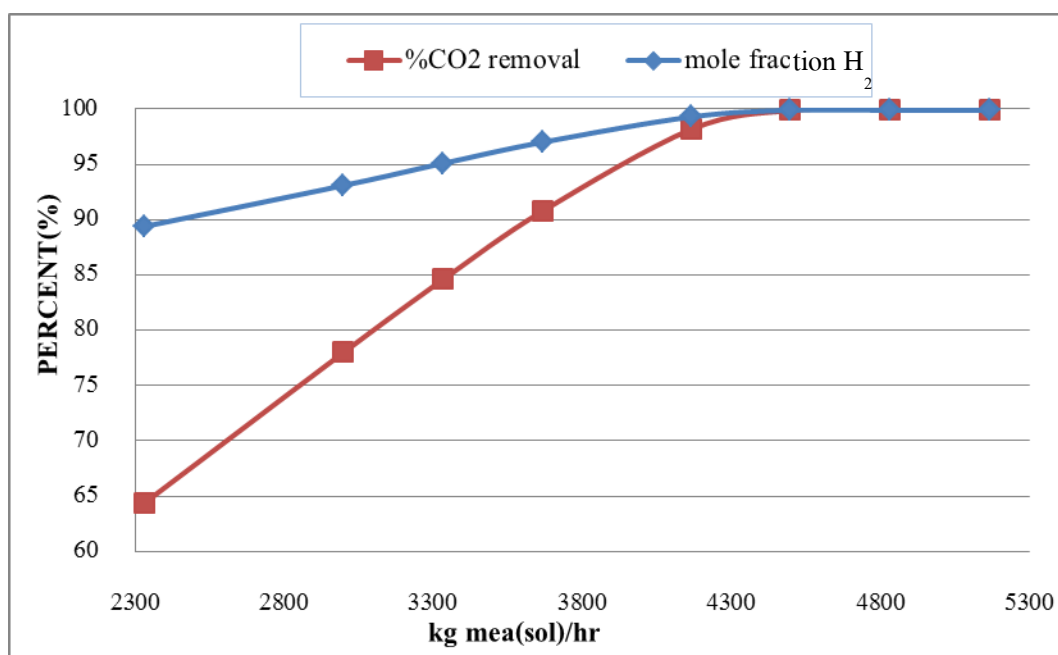
ในการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายมอนอเอทานอลามีน จะเลือกใช้สภาวะการดำเนินงานของหอดูดซึมที่ได้จากการศึกษาในหัวข้อที่แล้วคือ จำนวนชั้นและความดันของหอดูดซึมมีค่าเท่ากับ 5 ชั้น และ 20 บรรยากาศ ตามลำดับ และความเข้มข้นของสารละลายมอนอเอทานอลามีนจะถูกปรับเปลี่ยนอยู่ในช่วง 5 ถึง 60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก รูปที่ 3.11 แสดงผลการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายมอนอเอทานอลามีนที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์การดูดซึมคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายมอนอเอทานอลามีนเพิ่มขึ้นจะทำให้เปอร์เซ็นต์การดูดซึมคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นตามไปด้วย เนื่องจากการเพิ่มปริมาณสารละลายมอนอเอทานอลามีนจะไปเพิ่มตัวดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้สามารถดูดซึมคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากขึ้น จากผลการจำลองกระบวนการพบว่าการใช้สารละลายมอนอเอทานอลามีน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะทำให้สามารถดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ถึง 99.9 เปอร์เซ็นต์ หรือมีปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เจือปนอยู่ 50 ppm ทำให้ได้แก๊สไฮโดรเจนมีความบริสุทธิ์ถึง 99.99 เปอร์เซ็นต์โดยโมล

แต่อย่างไรก็ตามสารละลายมอนอเอทานอลามีนเป็นสารเคมีที่สามารถกัดกร่อนเครื่องปฏิกรณ์ได้ ดังนั้นถ้าเลือกใช้ความเข้มข้นที่สูงเกินไปจะทำให้อายุการใช้งานของเครื่องปฏิกรณ์ลดลง ในโครงการวิจัยนี้จึงเลือกความเข้มข้นของสารละลายมอนอเอทานอลามีน 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งจะให้ค่าเปอร์เซ็นต์การดูดซึมคาร์บอนไดออกไซด์ที่ 98 เปอร์เซ็นต์ และมี

ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนอยู่ที่ 99.3 เปอร์เซ็นต์โดยโมล แต่จะมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เจือปนอยู่ในผลิตภัณฑ์เท่ากับ 0.6 เปอร์เซ็นต์โดยโมล



รูปที่ 3.11 ผลการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายมोनอเอทานอลามีนที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์การดูดซึมคาร์บอนไดออกไซด์และเปอร์เซ็นต์โมลของแก๊สไฮโดรเจน



รูปที่ 3.12 แสดงผลการเปลี่ยนแปลงอัตราการป้อนสารละลายมोनอเอทานอลามีนที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การดูดซึมคาร์บอนไดออกไซด์และโมลของแก๊สไฮโดรเจน

(3) ผลของอัตราการป้อนของสารละลายมอนอเอทานอลามีน

รูปที่ 3.12 แสดงผลการเปลี่ยนแปลงอัตราการป้อนสารละลายมอนอเอทานอลามีนที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การดูดซึมคาร์บอนไดออกไซด์และความบริสุทธิ์ของแก๊สไฮโดรเจน จากผลการจำลองกระบวนการพบว่า เมื่อเพิ่มอัตราการป้อนของสารละลายมอนอเอทานอลามีนจะมีผลทำให้เปอร์เซ็นต์การดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มอัตราการป้อนของสารละลายมอนอเอทานอลามีนจะทำให้เกิดการถ่ายเทมวลระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับสารละลายมอนอเอทานอลามีนกันได้ดียิ่งขึ้น โดยถ้าใช้อัตราการป้อนสารละลายมอนอเอทานอลามีนที่ $4,834 \text{ kg}_{\text{measol}}/\text{hr}$ ($1,934 \text{ kg}_{\text{mea}}/\text{hr} + 2,900 \text{ kg}_{\text{water}}/\text{hr}$) จะสามารถดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ถึง 99.98 เปอร์เซ็นต์ หรือมีปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เจือปนอยู่ในผลิตภัณฑ์เพียง 50 ppm เท่านั้น ซึ่งปริมาณการเจือปนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ดังกล่าวเป็นค่าที่ยอมรับได้ในเชิงการค้า ทำให้ได้ความบริสุทธิ์ของแก๊สไฮโดรเจนมากถึง 99.99 เปอร์เซ็นต์โดยโมล

จากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการทำให้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ โดยกำหนดให้เปอร์เซ็นต์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เจือปนในแก๊สไฮโดรเจนที่ยอมรับได้ 10-50 ppm พบว่าจำนวนชั้นของหอดูดซึมเท่ากับ 5 ความดันของหอดูดซึมเท่ากับ 20 บรรยากาศ อัตราการป้อนสารละลายมอนอเอทานอลามีนเท่ากับ $4,834 \text{ kg}_{\text{measol}}/\text{hr}$ ที่ความเข้มข้นสารละลายมอนอเอทานอลามีนเท่ากับ 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นสภาวะที่ทำให้สามารถดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ถึง 99.98 เปอร์เซ็นต์ จะให้แก๊สไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เจือปนอยู่เพียง 50 ppm ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้ในเชิงการค้า

บทที่ 4

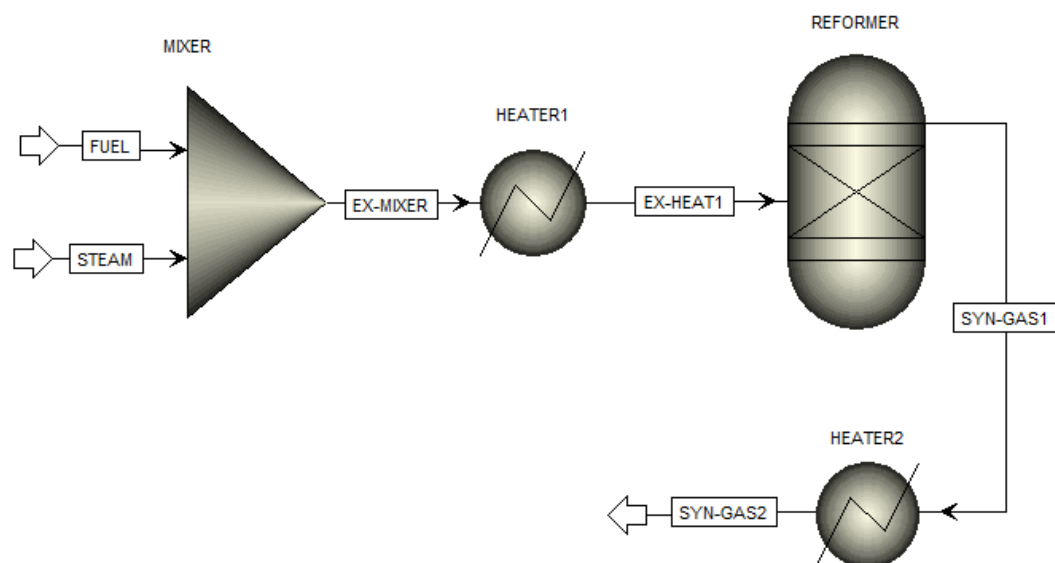
ระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนและ เครื่องรีฟอร์มเมอร์แบบไอน้ำที่ใช้เชื้อเพลิงแตกต่างกัน

4.1 วิธีการดำเนินงาน

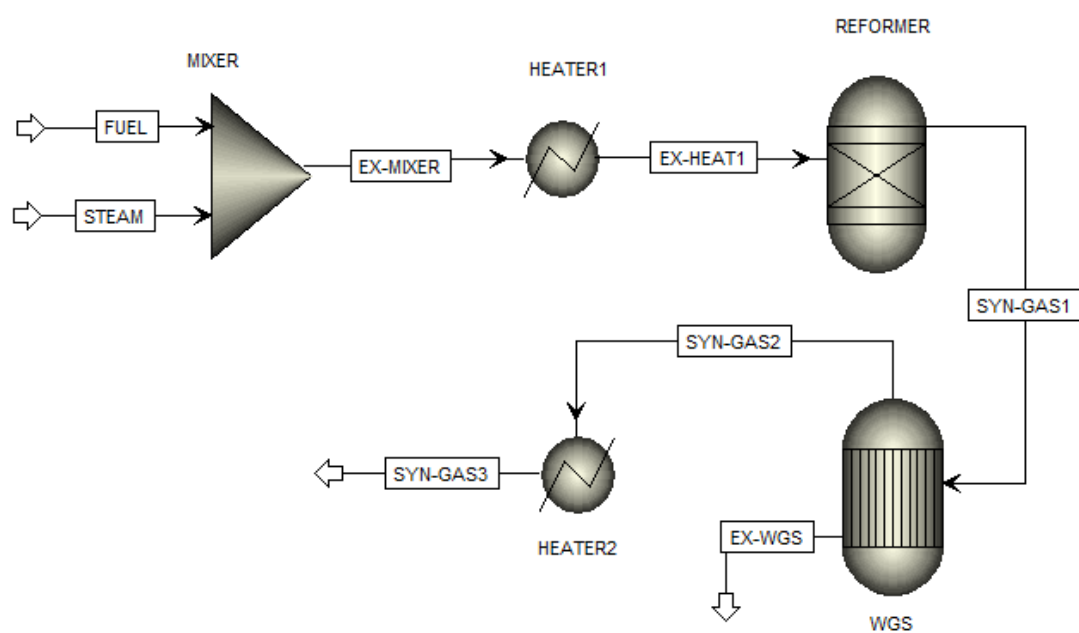
ในการสร้างแบบจำลองกระบวนการผลิตไฟฟ้าจากระบบร่วมระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนและกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ สามารถแบ่งการจำลองกระบวนการออกเป็น 2 ส่วน คือส่วนของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ และส่วนของการผลิตไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง โดยส่วนของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ จะแสดงรายละเอียดในหัวข้อที่ 4.1.1 ส่วนหัวข้อที่ 4.1.2 จะแสดงในส่วนของการผลิตไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง และส่วนหัวข้อที่ 4.1.3 จะแสดงวิธีการจำลองกระบวนการ

4.1.1 การผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ

ในการศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของเชื้อเพลิงทั้ง 3 ชนิด จะป้อนไอน้ำที่อัตราการไหลเท่ากับ 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง ในขณะที่เชื้อเพลิงเอทานอล กลีเซอรอล และแก๊สชีวภาพมีอัตราการไหลเท่ากับ 0.5 0.333 และ 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง ตามลำดับ โดยคิดเป็นอัตราส่วนโดยโมลของไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 1 การดำเนินงานเริ่มจากการนำไอน้ำ (STEAM) และเชื้อเพลิง (FUEL) มาผสมกันในเครื่องผสม (MIXER) จากนั้นนำไปเพิ่มอุณหภูมิโดยเครื่องทำความร้อน (HEATER1) เพื่อให้ได้อุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิในกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง หลังจากนั้นก็ส่งเข้าเครื่องรีฟอร์มเมอร์ (REFORMER) เพื่อเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ และจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สสังเคราะห์ แผนภาพของกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำแสดงดังรูปที่ 4.1 ส่วนรูปที่ 4.2 เป็นแผนภาพของกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำที่มีการติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์ที่เกิดปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สชิฟ (Water gas-shift reactor, WGS) ซึ่งแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งจะถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ออกเตอร์แก๊สชิฟ (WGS) เพื่อทำการกำจัดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และส่งผลให้มีปริมาณแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น โดยสภาวะการดำเนินงานของแต่ละหน่วยปฏิบัติการเป็นไปดังตารางที่ 4.1



รูปที่ 4.1 แผนภาพกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ



รูปที่ 4.2 แผนภาพกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำที่มีการติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟ

ตารางที่ 4.1 สภาวะการดำเนินงานของกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ

หน่วยปฏิบัติการ	แบบจำลอง	สภาวะการดำเนินงานมาตรฐาน	ช่วงสภาวะการดำเนินงานที่ศึกษา
MIXER	MIXER	-	-
HEATER1	HEATER	473 K	-
REFORMER	RGIBBS	1,073 K, 1 bar	673-1,273 K
WGS	REQUIL	473 K, 1 bar	473-673 K
HEATER2	HEATER	773 K	-

การผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำจะทำการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) การติดตั้งและไม่ติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิพ และอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิพ ที่มีต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและผลของพลังงาน โดยสมการของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนแสดงดังสมการที่ (4.1) ซึ่งอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนนี้จะส่งผลต่อค่าร้อยละผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์ (Percent yield) ซึ่งจะแสดงดังสมการที่ (4.2) ส่วนการหาค่าพลังงานความร้อนของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ จะสามารถคำนวณได้จากสมการสมดุลพลังงาน (Energy balance equation) ดังสมการที่ (4.3)

$$\text{อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน} = \frac{\text{อัตราส่วนโดยโมลของไอน้ำ}}{\text{อะตอมของคาร์บอนในการป้อนเข้าเครื่องรีฟอร์มเมอร์}} \quad (4.1)$$

$$\text{ร้อยละผลได้} = \frac{\text{ผลผลิตจริง}}{\text{ผลผลิตตามทฤษฎี}} \times 100 \quad (4.2)$$

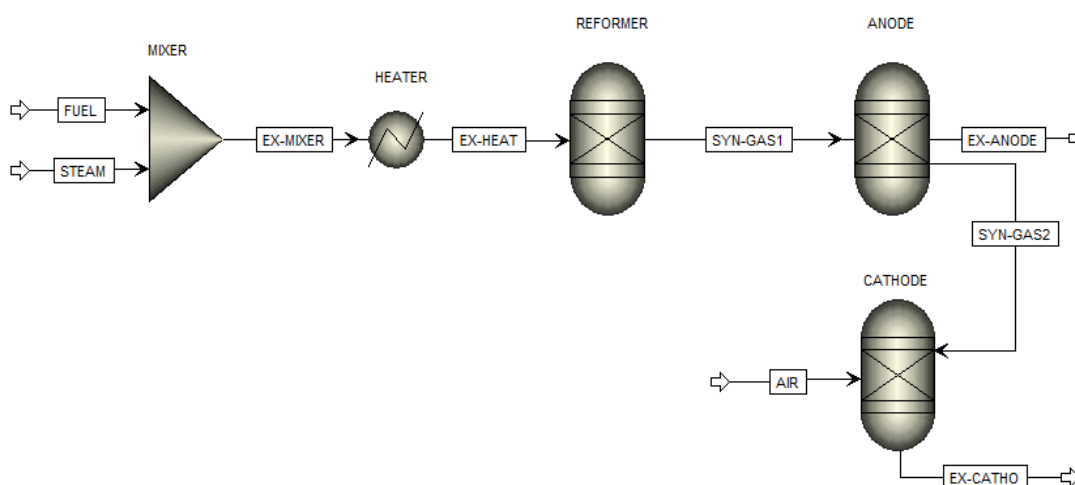
$$Q_{SR} = \left(\sum_i \dot{n}_{i,r}^{\text{out}} \dot{h}_{i,r}^{\text{out}} \right) - \left(\sum_i \dot{n}_{i,r}^{\text{in}} \dot{h}_{i,r}^{\text{in}} \right) \quad (4.3)$$

โดย $\dot{n}_{i,r}$ คืออัตราการไหลเชิงโมลของสาร i และ $\dot{h}_{i,r}$ คือเอนทาลปีของสาร i

4.1.2 การผลิตไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

จากผลการศึกษาการดำเนินงานของกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำพบว่า เมื่อเพิ่มเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟเข้าไปยังกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ส่งผลให้เชื้อเพลิงทุกชนิดสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งการเพิ่มขึ้นของแก๊สไฮโดรเจนนี้มีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับค่าใช้จ่ายที่ต้องเสียไปจากการติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์เข้าไปในกระบวนการอีก 2 หน่วยปฏิบัติการ คือ เครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟ และเครื่องทำความร้อน เนื่องจากการที่เครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟต้องติดตั้งต่อจากเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่มีดำเนินงานที่อุณหภูมิสูง จึงทำให้ในกระบวนการดังกล่าวต้องลดอุณหภูมิที่เครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟนี้ และยังต้องเพิ่มการติดตั้งเครื่องทำความร้อนเพื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิสำหรับส่งแก๊สสังเคราะห์เข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง ด้วยเหตุนี้จึงอาจทำให้กระบวนการดังกล่าวไม่คุ้มทุนทางเศรษฐกิจ ดังนั้นในงานวิจัยในส่วนนี้จึงเลือกที่จะไม่มีติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟในกระบวนการผลิตไฟฟ้าจากระบบรวมระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนและกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ

ในส่วนของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งจะประกอบไปด้วย 2 ส่วนหลัก คือ ขั้วแคโทดและขั้วแอโนด โดยสารตั้งต้นที่ป้อนเข้าสู่กระบวนการของเซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วย 2 ส่วน คือ แก๊สสังเคราะห์และอากาศ ซึ่งในกระบวนการผลิตไฟฟ้าจะเริ่มดำเนินการจากนำแก๊สสังเคราะห์ (SYN-GAS1) ที่ได้จากกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำในส่วนแรกมาป้อนเข้าสู่ขั้วแอโนด (ANODE) ส่วนอากาศ (AIR) จะถูกป้อนเข้าสู่ขั้วแคโทด (CATHODE) จากนั้นจะนำแก๊สไฮโดรเจนจากขั้วแอโนดป้อนเข้าสู่ขั้วแคโทดเพื่อทำปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีกับแก๊สออกซิเจน ได้ผลผลิตเป็นกระแสไฟฟ้าและน้ำออกมา โดยแผนภาพของกระบวนการผลิตไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแสดงดังรูปที่ 4.3 และสภาวะการดำเนินงานของกระบวนการผลิตไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแสดงดังตารางที่ 4.2

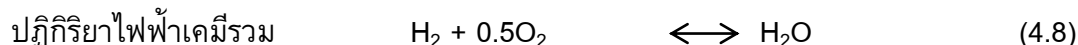
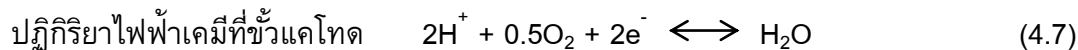
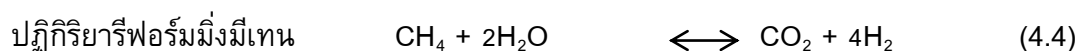


รูปที่ 4.3 แผนภาพกระบวนการผลิตไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

ตารางที่ 4.2 สภาวะการดำเนินงานของกระบวนการผลิตไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

หน่วยปฏิบัติการ	แบบจำลอง	สภาวะการดำเนินงาน มาตรฐาน	ช่วงสภาวะการ ดำเนินงานที่ศึกษา
MIXER	MIXER	-	-
HEATER	HEATER	473 K	-
REFORMER	RGIBBS	1,073 K, 1 bar	673-1,273 K
ANODE	RGIBBS	973 K, 1 bar	773-973 K
CATHODE	RGIBBS	973 K, 1 bar	773-973 K

การจำลองกระบวนการเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง จะใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิด RGibbs เป็นแบบจำลองของขั้วแอโนดและขั้วแคโทด เนื่องจากแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำยังมีแก๊สมีเทนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เหลืออยู่ ดังนั้นที่ขั้วแอโนดจึงจะเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำจากแก๊สมีเทนและปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟ ทำให้ที่ขั้วแอโนดมีปริมาณแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้น โดยแก๊สไฮโดรเจนจะเข้าทำปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีกับแก๊สออกซิเจนที่ขั้วแคโทด โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนดแสดงดังสมการที่ (4.4) ถึง (4.6) ส่วนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแคโทดจะแสดงดังสมการที่ (4.7)



อย่างไรก็ตามในโปรแกรม Aspen Plus ไม่สามารถจำลองการถ่ายโอนไอออนได้ ดังนั้นจึงแทนการเกิดปฏิกิริยาครึ่งเซลล์เป็นปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีรวม (สมการที่ (4.8)) ซึ่งจะเกิดขึ้นที่ขั้วแคโทด (CATHODE)

4.1.3 วิธีการจำลองกระบวนการ

การสร้างแบบจำลองกระบวนการผลิตไฟฟ้าจากระบบรวมระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนและกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ โดยจะทำการจำลองระบบรวมดังกล่าวโดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป Aspen Plus เพื่อวิเคราะห์หาสภาวะการดำเนินงานและเชื้อเพลิงที่เหมาะสมสำหรับนำมาใช้ในการผลิตไฟฟ้าด้วยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน ในส่วนของกระบวนการการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำจะเริ่มจากการ

กำหนดสภาวะการดำเนินงานของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ (อุณหภูมิและความดันในการดำเนินงานของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน) เพื่อใช้ในการคำนวณองค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง โดยจะใช้วิธีการหาค่าพลังงานอิสระของกิบส์ที่ต่ำที่สุด (Gibbs free energy minimization) แบบจำลองของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่ใช้คือ RGibbs และใช้สมการ Soave-Redlich-Kwong (SRK) ซึ่งเป็นสมการสภาวะ (Equation of state) ทางเทอร์โมไดนามิกส์ สำหรับการคำนวณหาอัตราการผลิตไฮโดรเจนของแก๊สผลิตภัณฑ์ (แก๊สไฮโดรเจน แก๊สมีเทน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ) ที่ได้จากกระบวนการดังกล่าว โดยแก๊สผลิตภัณฑ์เหล่านี้จะกลายเป็นพารามิเตอร์ขาเข้าสำหรับการคำนวณสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง

ในส่วนของการจำลองกระบวนการเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งจะต้องทำการกำหนดสภาวะการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (อุณหภูมิและความดันในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิง และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า) และกำหนดคุณสมบัติของวัสดุและโครงสร้างของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (เช่น ความหนาของขั้วไฟฟ้าและอิเล็กโทรไลต์ สมบัติการแพร่ของแก๊สที่ขั้วไฟฟ้า และความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยน เป็นต้น) ซึ่งจะสามารถคำนวณสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงได้จากแบบจำลองที่สร้างขึ้นในโปรแกรม Aspen Plus ร่วมกับสมการทางไฟฟ้าเคมี (สมการที่ (4.9) ถึงสมการที่ (4.21)) โดยจะต้องเขียนสมการดังกล่าวในรูปแบบ FORTRAN ใน Calculator block ซึ่งเป็นฟังก์ชันที่อยู่ในโปรแกรม Aspen Plus ตารางที่ 4.3 แสดงค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการจำลองกระบวนการ

- (1) ศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎี (Reversible cell voltage หรือ Theoretical open-circuit potential, E^{OCV}) ซึ่งประจุไฟฟ้าจะขับเคลื่อนรอบวงจรไฟฟ้า สำหรับระบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนจะสามารถแสดงได้สมการนี้

$$E^{OCV} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2O(ca)}}{P_{H_2(an)} P_{O_2(ca)}^{0.5}} \right) \quad (4.9)$$

โดยที่ E^0 คือคือศักย์ไฟฟ้าที่ความดันบรรยากาศ (Standard pressure) ซึ่งเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิที่สภาวะดำเนินงาน ดังสมการ

$$E^0 = 1.253 - 2.4516 \times 10^{-4} T(K) \quad (4.10)$$

- (2) ศักย์ไฟฟ้าในการดำเนินงานหรือศักย์ไฟฟ้าจริง (The operation cell voltage หรือ Actual fuel cell voltage, V) จะมีค่าน้อยกว่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีเสมอ เนื่องจากเกิดความต้านทานภายในและการสูญเสียศักย์ไฟฟ้าภายในเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งสามารถแสดงได้ดังสมการนี้

$$V = E^{OCV} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (4.11)$$

- (3) ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (Activation overpotential, η_{act}) เกิดจากผลของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีบริเวณพื้นผิวของขั้วอิเล็กโทรด เมื่อสารที่เข้าทำปฏิกิริยามีพลังงานสูงกว่าพลังงานกระตุ้น จะทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ซึ่งสามารถหาได้จากสมการของ Butler-Volmer ดังนี้

$$\eta_{act} = \eta_{act,anode} + \eta_{act,cathode} \quad (4.12)$$

$$\eta_{act,anode} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{i}{2i_{0,anode}} + \sqrt{\left(\frac{i}{2i_{0,anode}} \right)^2 + 1} \right) \quad (4.13)$$

$$\eta_{act,cathode} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{i}{2i_{0,cathode}} + \sqrt{\left(\frac{i}{2i_{0,cathode}} \right)^2 + 1} \right) \quad (4.14)$$

- (4) ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า (Ohmic overpotential, η_{ohm}) เกิดจากค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าที่เกิดจากการไหลของไอออนภายในอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งสามารถแสดงได้ในเทอมของคุณสมบัติของอิเล็กโทรไลต์ ตามกฎของโอห์ม (Ohm 's law) ดังสมการ

$$\eta_{ohm} = i \frac{\tau_{electrolyte}}{\sigma_{electrolyte}} \quad (4.15)$$

- (5) ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความแตกต่างของความเข้มข้นของสาร (Concentration overpotential, η_{conc}) เกิดจากการที่เชื้อเพลิงถูกใช้ไปอย่างรวดเร็วในการปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีบริเวณพื้นผิวระหว่างขั้วอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ ทำให้ความเข้มข้นหรือความดันของเชื้อเพลิงลดลง จึงทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความแตกต่างของความเข้มข้นของสาร ดังสมการ

$$\eta_{conc} = \eta_{conc,anode} + \eta_{conc,cathode} \quad (4.16)$$

$$\eta_{conc,anode} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2(an)}}{p_{H_2(an)}^I} \right) \quad (4.17)$$

$$\eta_{conc,cathode} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\left(\frac{p_{O_2(ca)}}{p_{O_2(ca)}^I} \right)^2 \frac{p_{H_2O(ca)}^I}{p_{H_2O(ca)}} \right) \quad (4.18)$$

โดยค่า $p_{H_2(an)}^I$ $p_{O_2(ca)}^I$ และ $p_{H_2O(ca)}^I$ คือค่าคือค่าความดันย่อยของแก๊สไฮโดรเจนที่ผิวสัมผัสระหว่างขั้วแอโนดและอิเล็กโทรไลต์ และความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนและน้ำที่ผิวสัมผัสระหว่างขั้วแคโทดและอิเล็กโทรไลต์ ตามลำดับ ซึ่งหาได้จากสมการดังนี้

$$p_{H_2}^I = P - \left(P - p_{H_2(an)} \right) \exp \left(\frac{iRT \tau_{anode}}{2FD_{a,eff} P} \right) \quad (4.19)$$

$$p_{O_2}^I = p_{O_2(ca)} - \left(\frac{iRT \tau_{cathode}}{2FD_{c,eff}} \right) \quad (4.20)$$

$$p_{H_2O}^I = p_{H_2O(ca)} + \left(\frac{iRT \tau_{cathode}}{4FD_{c,eff}} \right) \quad (4.21)$$

ในการพิจารณาสมรรถนะของระบบร่วระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนและกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ เมื่อกำหนดความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจะสามารถคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าต่อหนึ่งเซลล์เชื้อเพลิง (voltage per cell) ได้ จากนั้นก็จะสามารถคำนวณหาค่ากำลังไฟฟ้าต่อหนึ่งเซลล์เชื้อเพลิง (power per cell) ได้ ดังสมการ

$$Pw = iV \quad (4.22)$$

นอกจากนี้การพิจารณาสมรรถนะของระบบร่วระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนและกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ยังสามารถหาได้จากสมการประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง (SOFC electrical efficiency, η_{SOFC}) ดังสมการที่ (4.23)

$$\eta_{SOFC} = \frac{iVLW}{\left(\dot{n}CH_{4,in} LHV_{CH_4} + \dot{n}H_{2,in} LHV_{H_2} + \dot{n}CO_{in} LHV_{CO} \right)} \times 100\% \quad (4.23)$$

ขณะที่การคำนวณค่าพลังงานความร้อนของระบบร่วระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนและกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ จะสามารถหาได้จากสมดุลพลังงานรอบ ๆ เซลล์เชื้อเพลิง ดังสมการนี้

$$Q_{SOFC} = \left[\left(\sum_i \dot{n}_{i,an}^{in} \dot{h}_{i,an}^{in} \right) + \left(\sum_i \dot{n}_{i,ca}^{in} \dot{h}_{i,ca}^{in} \right) \right] - \left[\left(\sum_0 \dot{n}_{i,an}^{out} \dot{h}_{i,an}^{out} \right) + \left(\sum_0 \dot{n}_{i,ca}^{out} \dot{h}_{i,ca}^{out} \right) \right] - Pw \quad (4.24)$$

โดย $\dot{n}_i$ คืออัตราการไหลเชิงโมลขาเข้าและออกของสาร i ผ่านเซลล์เชื้อเพลิง และ $\dot{h}_i$ คือเอนทาลปีขาเข้าและออกของการเกิดของสาร i ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ

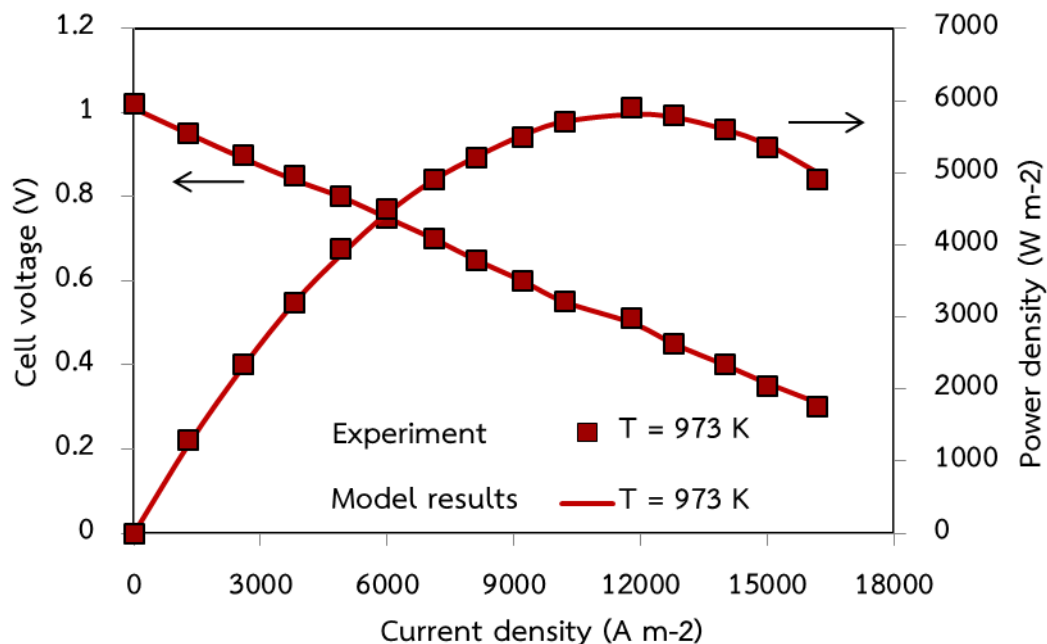
ตารางที่ 4.3 ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการจำลองกระบวนการ

Parameters	Value
Reformer	
Temperature (T_{ref} , K)	1,073
Pressure (P_{ref} , bar)	1
S / C	1
SOFC	
Temperature (T_{SOFC} , K)	973
Pressure (P_{SOFC} , bar)	1
Current density (i , A/m^2)	10,000
Cell length (L , m)	0.4
Cell width (W , m)	0.1
Faraday's constant (F , C/mol)	9.65×10^4
Anode thickness (τ_{anode} , μm)	500
Cathode thickness (τ_{cathode} , μm)	50
Electrolyte thickness ($\tau_{\text{electrolyte}}$, μm)	20
Anode diffusion coefficient ($D_{\text{a,eff}}$, m^2/s)	1.05×10^{-4}
Cathode diffusion coefficient ($D_{\text{c,eff}}$, m^2/s)	4.49×10^{-5}
Electrolyte protonic conductivity ($\sigma_{\text{electrolyte}}$, $1/\Omega\text{m}$)	$\frac{4.47 \times 10^3}{T} \exp\left(\frac{-1,892}{T}\right)$
Lower heating value of CH_4 (LHV_{CH_4} , kJ/mol)	801.6
Lower heating value of H_2 (LHV_{H_2} , kJ/mol)	240.2
Lower heating value of CO (LHV_{CO} , kJ/mol)	305.2
Lower heating value of ethanol ($LHV_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$, kJ/mol)	1,239.7
Lower heating value of glycerol ($LHV_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3}$, kJ/mol)	1,472

4.2 การตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองกระบวนการ

เนื่องจากในปัจจุบันการศึกษาเกี่ยวกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนยังไม่แพร่หลายเหมือนเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออน ดังนั้นแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนยังมีอยู่อย่างจำกัด ซึ่งส่งผลให้ค่าพารามิเตอร์บางตัว เช่น ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนที่ขั้วอิเล็กโทรด (electrode exchange current density, $i_{0, \text{electrode}}$) จึงไม่มีรายงานในเอกสารวิชาการ ดังนั้นผลที่ได้จากการใช้แบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน (สมการที่ (4.9) ถึงสมการที่ (4.21)) จะถูกนำมาเปรียบเทียบกับผลการทดลอง เพื่อหาพารามิเตอร์ที่ไม่ทราบค่า โดยการทดลองที่นำมาเปรียบเทียบเป็นการทดลองของ Hou, J. และคณะ [33] โดยวัสดุที่ใช้ทำขั้วแอโนด อิเล็กโทรไลต์ และขั้วแคโทดคือ NiO-BZCY BZCY และ LNO-LNF ซึ่งมีความหนาเท่ากับ 1,000 20 และ 20 ไมโครเมตร ตามลำดับ เชื้อเพลิงเข้าประกอบด้วย แก๊สไฮโดรเจน 97 เปอร์เซ็นต์โดยโมล น้ำ 3 เปอร์เซ็นต์โดยโมล และอากาศ 21 เปอร์เซ็นต์โดยโมล โดยสภาวะการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงคืออุณหภูมิ 973 เคลวิน และความดัน 1 บาร์ นอกจากนั้นยังได้หาค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่จำเป็นต้องใช้ในสมการไฟฟ้าเคมี ได้แก่ ค่าการนำโปรตอนของอิเล็กโทรไลต์ซึ่งได้มาจากการวิจัยของ Ding, H. และคณะ [34] และสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สทางด้านขั้วแอโนดและขั้วแคโทดซึ่งถูกอธิบายโดยสัมประสิทธิ์การแพร่แบบ ordinary และ Knudsen diffusions [8,33] ซึ่งค่าดังกล่าวได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.3

รูปที่ 4.4 แสดงผลการเปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ได้จากการจำลองกระบวนการและผลจากการทดลอง ที่อุณหภูมิ 973 เคลวิน จากผลการศึกษาพบว่าผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการจะมีค่าตรงกันกับค่าที่ได้จากการทดลองก็ต่อเมื่อค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนของขั้วแอโนดและขั้วแคโทดมีค่าเท่ากับ 12,000 และ 9,000 แอมแปร์ต่อตารางเมตร ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าที่ได้จากการจำลองกระบวนการและผลจากการทดลอง พบว่าค่า R^2 ของทั้งค่าศักย์ไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้ามีค่าเท่ากับ 0.999



รูปที่ 4.4 ผลการเปรียบเทียบผลการจำลองกระบวนการกับผลจากการทดลองของ Hou, J. และคณะ [33] ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า ที่อุณหภูมิ 973 เคลวิน ความดัน 1 บาร์

4.3 ผลและการอภิปรายผล

4.3.1 ผลของสภาวะการดำเนินงานของเครื่องรีฟอร์มเมอร์

ในการจำลองกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำโดยใช้สภาวะการดำเนินงานมาตรฐานตามตารางที่ 4.1 ซึ่งได้ทำการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน การติดตั้งและไม่ติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟ และอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟ ที่มีต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจน และผลของพลังงาน โดยพบว่าการใช้เชื้อเพลิงต่างชนิดกันจะทำให้ได้ปริมาณของแก๊สผลิตภัณฑ์ต่างกันออกไป

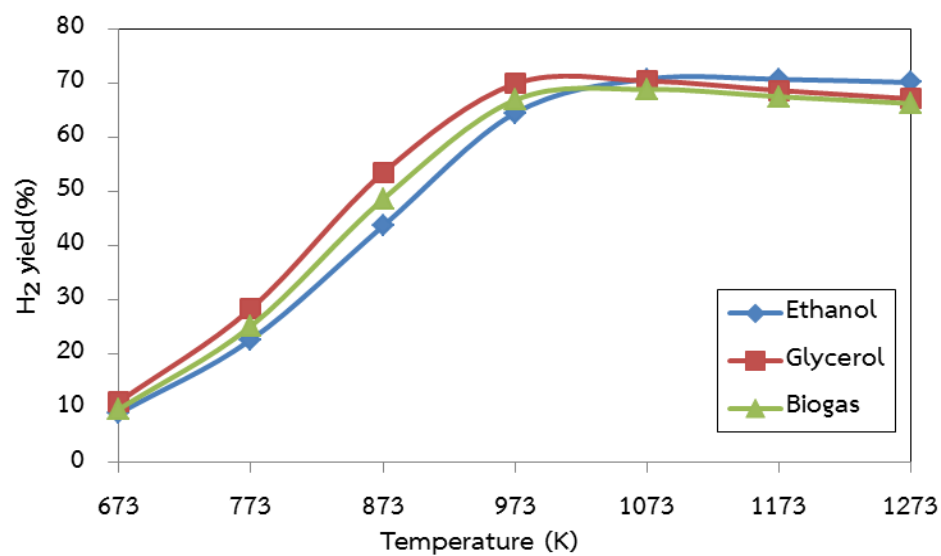
(1) ผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์

รูปที่ 4.5 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่มีต่อร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจน ในการศึกษาจะทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิตั้งแต่ 673 ถึง 1,273 เคลวิน ในขณะที่สภาวะการดำเนินงานของหน่วยปฏิบัติการอื่น ๆ มีค่าคงที่ จากรูปที่ 4.2 (ก) จะเห็นได้ว่าแนวโน้มของการใช้เชื้อเพลิงแต่ละชนิดมีความคล้ายคลึงกัน กล่าวคือเมื่ออุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์มีค่าเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้มากขึ้น เนื่องจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิสูง จึงทำให้เชื้อเพลิง

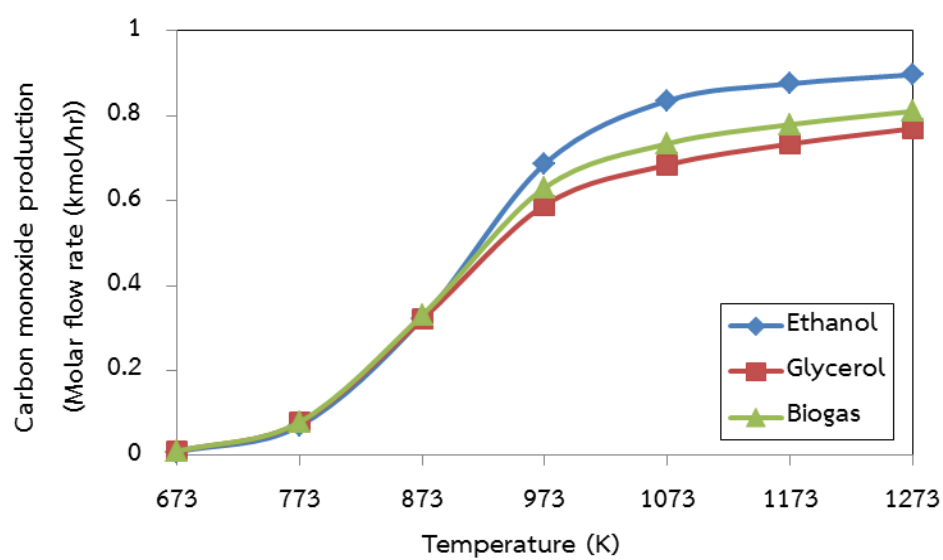
หมุนเวียนสามารถเปลี่ยนไปเป็นแก๊สไฮโดรเจนได้มากขึ้น จากการจำลองกระบวนการพบว่าเอทานอลเป็นเชื้อเพลิงที่ให้อยู่ผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนได้มากที่สุด ที่อุณหภูมิ 1,073 เคลวิน โดยสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ 70.68 เปอร์เซ็นต์ ตามมาด้วยกลีเซอรอล และแก๊สชีวภาพ โดยสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้สูงที่สุดเท่ากับ 70.35 และ 68.80 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 973 และ 1,073 เคลวิน ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่มีต่ออัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ในรูปที่ 4.5 (ข) พบว่าเมื่ออุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้การใช้เชื้อเพลิงทุกชนิดสามารถผลิตแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้มากขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์เพิ่มขึ้นก็จะทำให้ปฏิกิริยาเลื่อนไปข้างหน้า ส่งผลให้เกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้มากขึ้น จากการจำลองกระบวนการพบว่าเอทานอลเป็นเชื้อเพลิงที่ให้อัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุด ตามมาด้วยแก๊สชีวภาพ และกลีเซอรอล ตามลำดับ

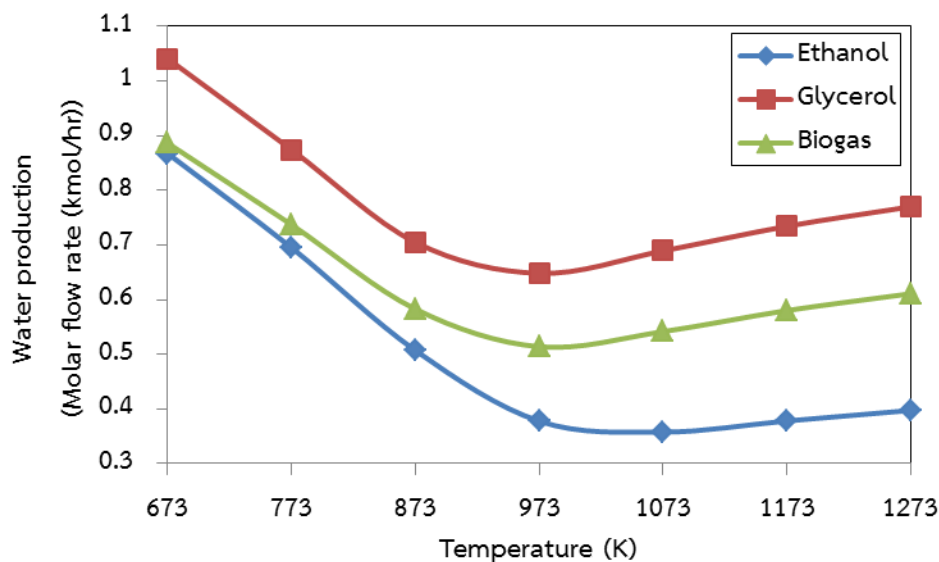
นอกจากนี้ยังพิจารณาผลของอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่มีต่ออัตราการไหลเชิงโมลของน้ำ ในรูปที่ 4.5 (ค) พบว่าเมื่ออุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้น้ำที่เกิดจากการป้อนเข้าไปทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งมีค่าลดลงจนถึงอุณหภูมิหนึ่ง ซึ่งคืออุณหภูมิที่น้ำสามารถเปลี่ยนเป็นแก๊สไฮโดรเจนได้ในปริมาณมากที่สุด สามารถสังเกตได้จากรูปที่ 4.5 (ก) จึงทำให้เหลือน้ำในปริมาณน้อย ณ อุณหภูมินั้น ๆ ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ ซึ่งอาจถูกจำกัดสมดุลทางเคมีที่อุณหภูมินั้น ๆ จากนั้นปริมาณน้ำเพิ่มมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์เพิ่มขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาเกิดการย้อนกลับ ส่งผลให้มีอัตราการไหลเชิงโมลของน้ำมากขึ้น เมื่อพิจารณาอัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ในรูปที่ 4.5 (ง) พบว่าการใช้เชื้อเพลิงทุกชนิดมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจนถึงอุณหภูมิ 773 เคลวิน จากนั้นก็มีค่าลดลง เนื่องจากถูกจำกัดโดยสมดุลทางเคมีที่อุณหภูมินั้น ๆ จากการจำลองกระบวนการพบว่ากลีเซอรอลเป็นเชื้อเพลิงที่ให้อัตราการไหลเชิงโมลของน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มากที่สุด ตามมาด้วยแก๊สชีวภาพ และเอทานอล ตามลำดับ



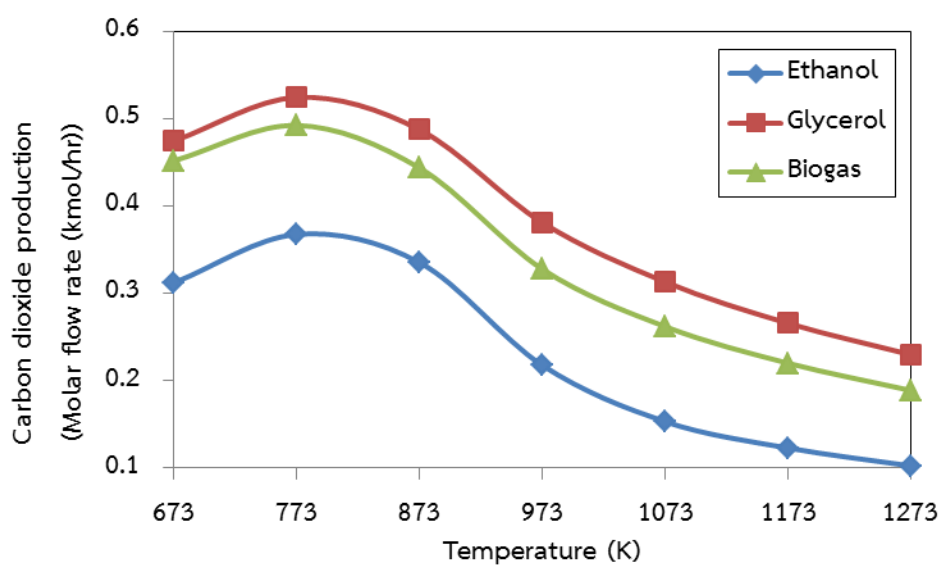
(n)



(o)



(ค)



(ง)

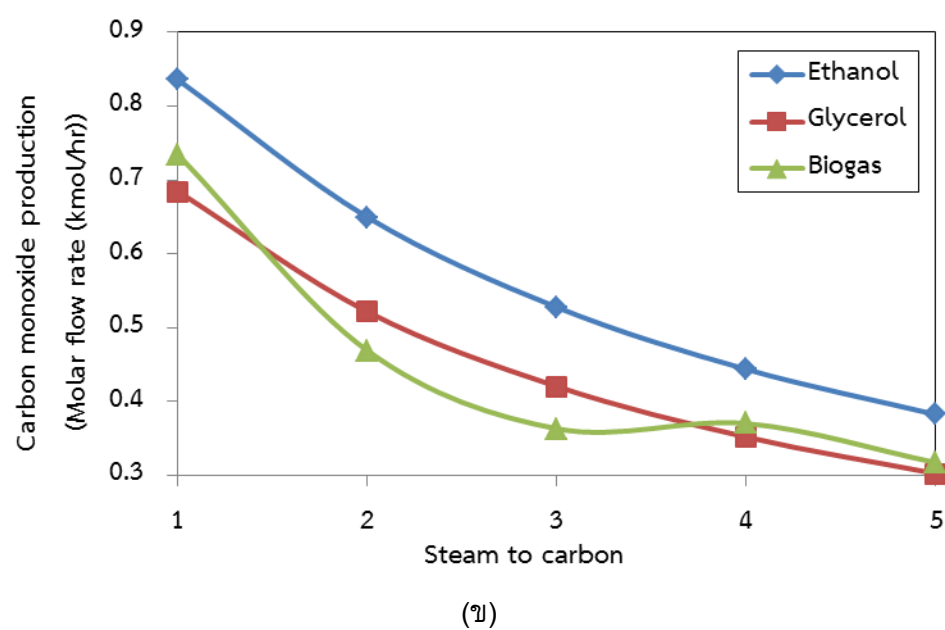
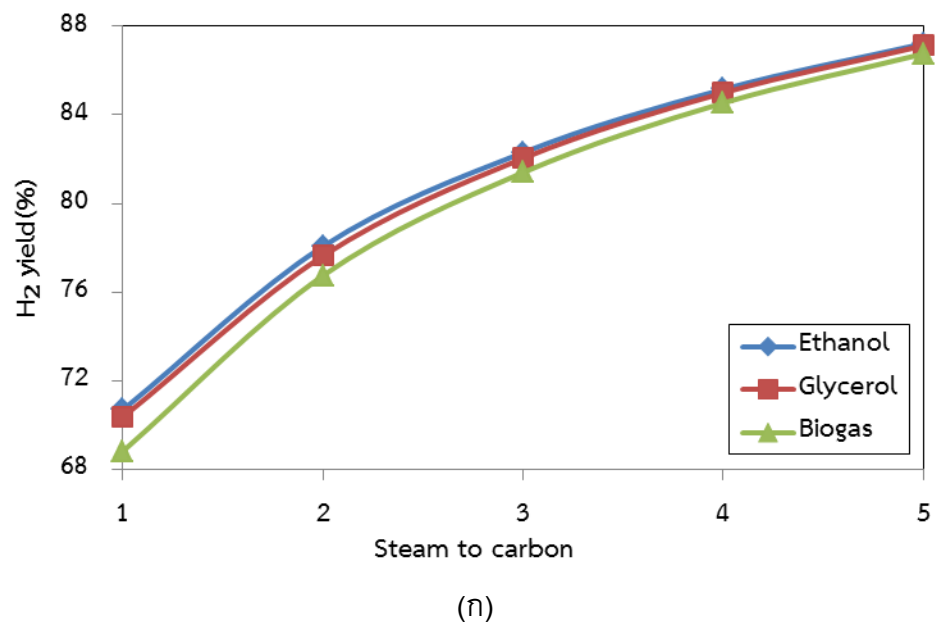
รูปที่ 4.5 ผลของอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่มีต่อแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 1 และความดัน 1 บาร์: (ก) ร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจน (ข) อัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (ค) อัตราการไหลเชิงโมลของน้ำ และ (ง) อัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

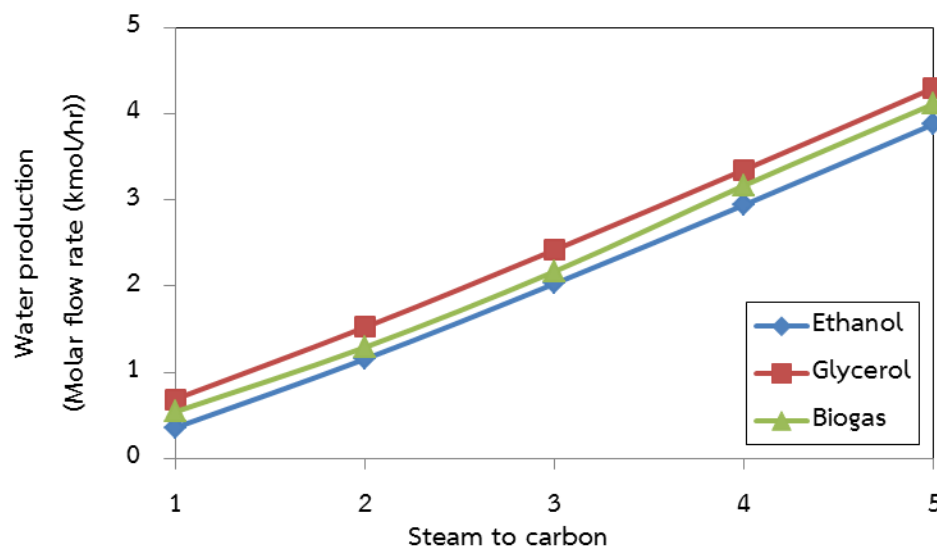
(2) ผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน

ในการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน จะทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนตั้งแต่ 1 ถึง 5 โดยกำหนดสภาวะการดำเนินงานของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งที่อุณหภูมิ 1,073 เคลวิน และสภาวะการดำเนินงานอื่น ๆ คงที่ดังตารางที่ 4.1 โดยผลการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนที่มีต่อร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนแสดงดังในรูปที่ 4.6 (ก) ซึ่งจะสังเกตเห็นได้ว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนจะช่วยให้ได้ร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นในส่วนของไอน้ำในกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง ส่งผลให้เชื้อเพลิงสามารถเปลี่ยนไปเป็นแก๊สไฮโดรเจนมากขึ้น จากการจำลองกระบวนการพบว่าเอทานอลเป็นเชื้อเพลิงที่ให้ร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุด ตามมาด้วยกลีเซอรอล และแก๊สชีวภาพ ตามลำดับ

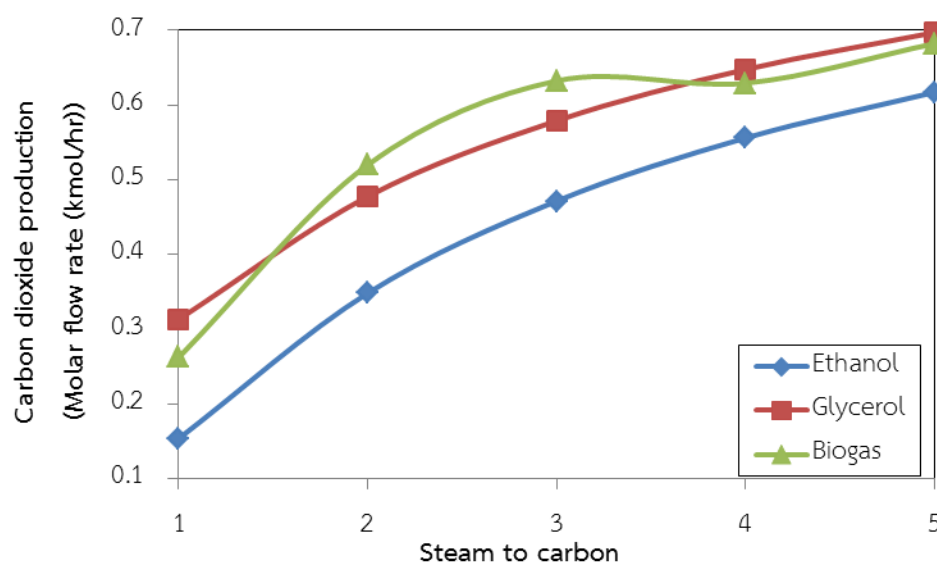
นอกจากนี้การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนจะช่วยยับยั้งการเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง เนื่องจากการเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นในส่วนของไอน้ำ แต่ไม่ได้เพิ่มในส่วนของเชื้อเพลิง ส่งผลให้ไอน้ำสามารถเปลี่ยนไปเป็นแก๊สไฮโดรเจน แต่ไม่สามารถเปลี่ยนเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ จึงทำให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีปริมาณเท่าเดิม และเนื่องด้วยอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนที่เพิ่มขึ้น ทำให้ระบบมีปริมาณรวมมากขึ้น ขณะที่แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ยังคงมีปริมาณเท่าเดิม จึงส่งผลให้อัตราการไหลเชิงโมลของน้ำลดลง ในรูปที่ 4.2 (ข) จากการจำลองกระบวนการพบว่าเอทานอลเป็นเชื้อเพลิงที่ให้อัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุดตามมาด้วยแก๊สชีวภาพ และกลีเซอรอล ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนที่มีต่ออัตราการไหลเชิงโมลของน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ในรูปที่ 4.6 (ค)-(ง) พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนจะช่วยให้มีอัตราการไหลเชิงโมลของน้ำเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นในส่วนของไอน้ำมากขึ้น และยังส่งผลให้มีอัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนที่เพิ่มขึ้น ทำให้สามารถเปลี่ยนไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนมากขึ้น จากการจำลองกระบวนการ พบว่ากลีเซอรอลเป็นเชื้อเพลิงที่ให้อัตราการไหลเชิงโมลของน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มากที่สุด ตามมาด้วยแก๊สชีวภาพ และเอทานอล ตามลำดับ





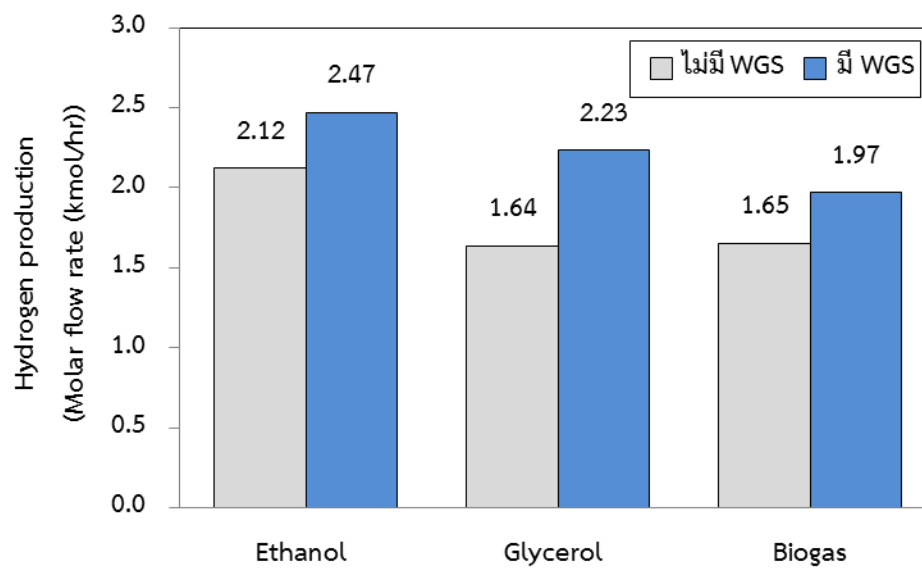
(ค)



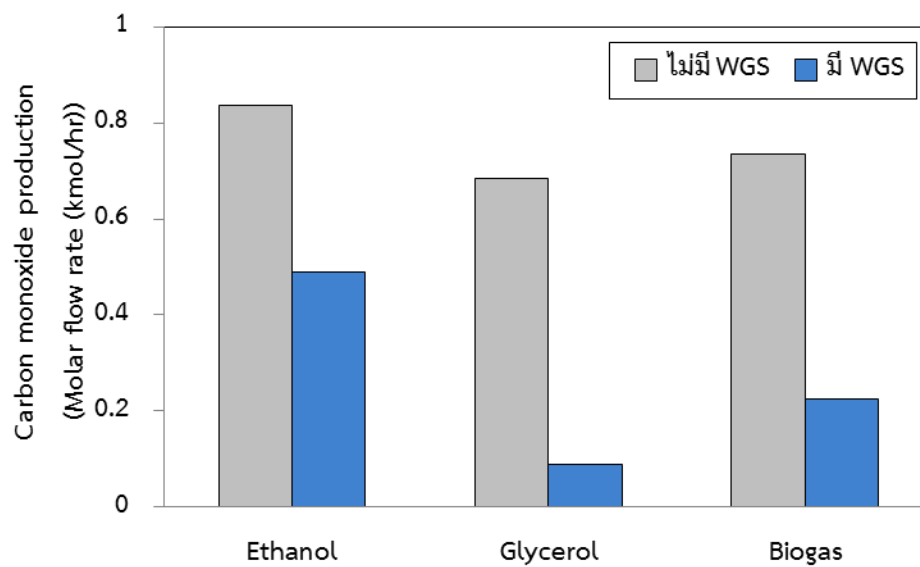
(ง)

รูปที่ 4.6 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่มีต่อแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 1,073 เคลวิน และความดัน 1 บาร์: (ก) ร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจน (ข) อัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (ค) อัตราการไหลเชิงโมลของน้ำ และ (ง) อัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

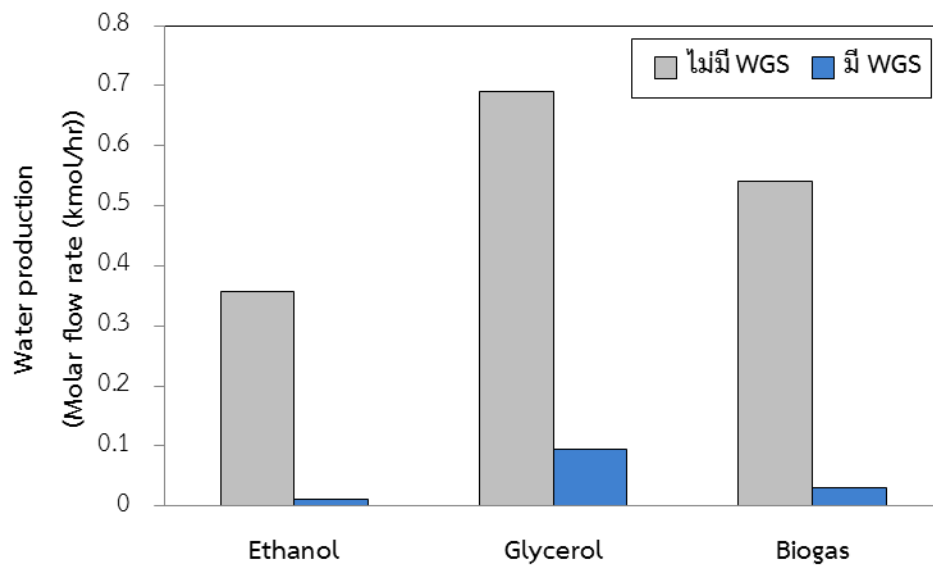
(3) ผลของการติดตั้งและไม่ติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์ไฮโดรเจนแก๊สชีวภาพ



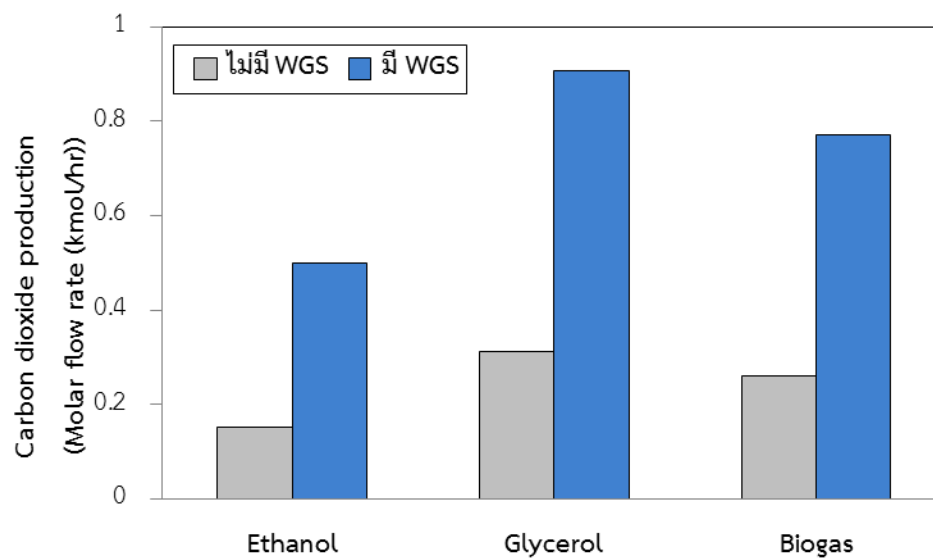
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

รูปที่ 4.7 ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากเชื้อเพลิงแต่ละชนิด เมื่อมีการติดตั้งวอเตอร์แก๊สชิฟและไม่ติดตั้งวอเตอร์แก๊สชิฟ ที่อุณหภูมิ 1,073 เคลวิน ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 1: (ก) อัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สไฮโดรเจน (ข) อัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (ค) อัตราการไหลเชิงโมลของน้ำ และ (ง) อัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

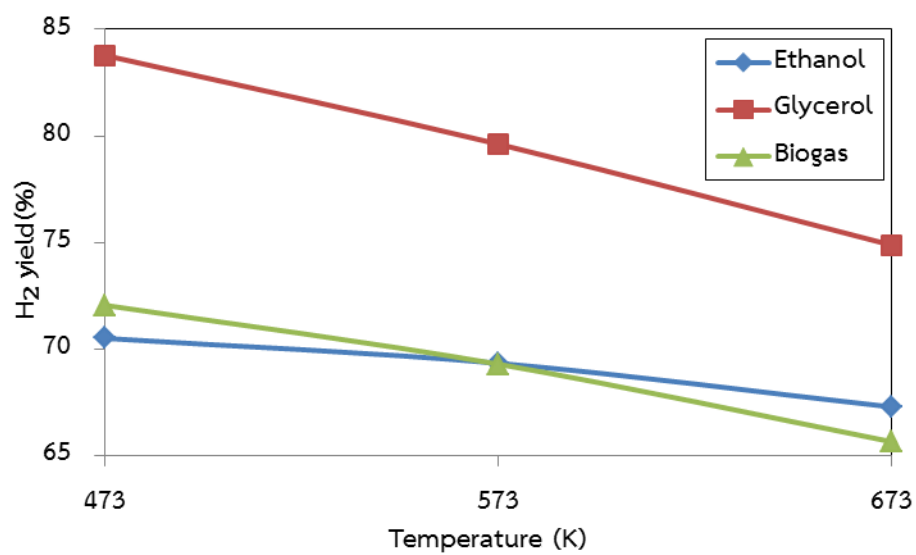
จากการเปรียบเทียบร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากเชื้อเพลิงแต่ละชนิด ในการดำเนินงานแบบที่มีและไม่มีการติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิพ ในกรณีที่พิจารณาอัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สไฮโดรเจน (รูปที่ 4.7 (ก)) พบว่าเมื่อเพิ่มเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิพเข้าไปยังกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ส่งผลให้ได้อัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น ซึ่งเชื้อเพลิงที่ให้อัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สไฮโดรเจนมากที่สุด เมื่อมีการติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิพ ก็คือ เอทานอล ตามมาด้วยกลีเซอรอล และแก๊สชีวภาพ ตามลำดับ ส่วนเชื้อเพลิงที่ให้อัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สไฮโดรเจนมากที่สุด เมื่อไม่มีการติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิพ ก็คือ เอทานอล ตามมาด้วยแก๊สชีวภาพ และกลีเซอรอล ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ น้ำ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้จากเชื้อเพลิงแต่ละชนิด ในการดำเนินงานแบบที่มีและไม่มีการติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิพ ดังรูปที่ 4.7 (ข)-(ง) พบว่าเมื่อเพิ่มเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิพเข้าไปยังกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำจะทำให้มีอัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำน้อยลง และมีอัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิพจะทำการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำไปเป็นแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ส่งผลให้มีปริมาณแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มากขึ้น ส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำจะมีปริมาณน้อยลง ซึ่งปฏิกิริยานี้จะช่วยในการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ตัวอันตรายต่อการเร่งปฏิกิริยา จากการจำลองกระบวนการพบว่ากลีเซอรอลเป็นเชื้อเพลิงที่ให้อัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยที่สุด ตามมาด้วยแก๊สชีวภาพ และเอทานอล ตามลำดับ ส่วนเชื้อเพลิงที่ให้อัตราการไหลเชิงโมลของน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์น้อยที่สุด ก็คือ เอทานอล แก๊สชีวภาพ และกลีเซอรอล ตามลำดับ

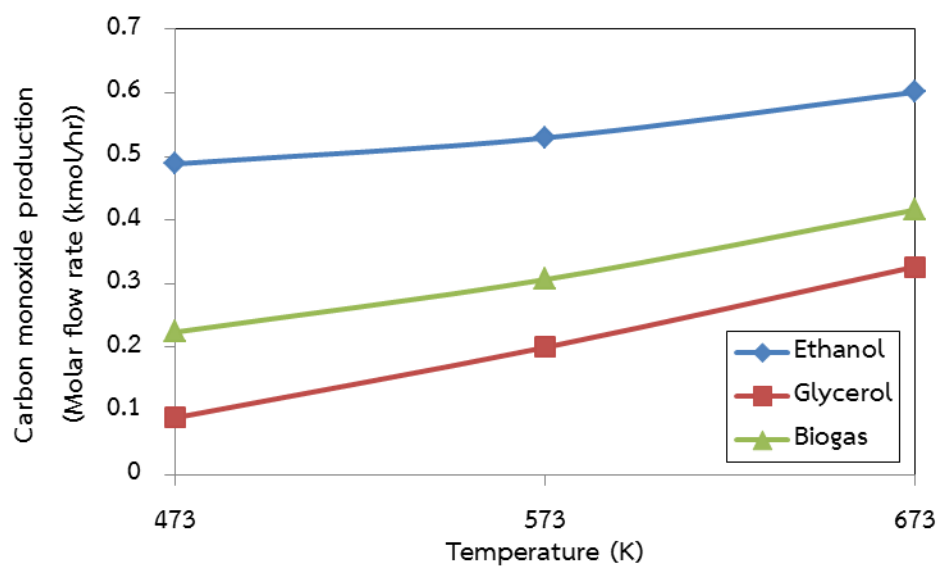
(4) ผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิพ

รูปที่ 4.8 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิพที่มีต่อปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์ เมื่อทำการเพิ่มเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิพในกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจน ในการศึกษาจะทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิพตั้งแต่ 473 ถึง 673 เคลวิน โดยกำหนดอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์มีค่าเท่ากับ 1,073 เคลวิน และสภาวะการดำเนินงานอื่น ๆ คงที่ดังตารางที่ 4.1 จากรูปที่ 4.8 (ก) จะเห็นได้ว่า เมื่ออุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิพเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้การใช้เชื้อเพลิงทุกชนิดสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้น้อยลง เนื่องจากปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิพเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนจึงไม่เหมาะกับการดำเนินงานที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นการดำเนินงานที่อุณหภูมิ 473 เคลวิน จึงสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้สูงที่สุด โดยเชื้อเพลิงที่ให้ร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนมากที่สุดคือ กลีเซอรอล เนื่องจากมีปริมาณน้ำและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เหลือมากพอที่จะสามารถเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิพได้อีกครั้ง โดยปฏิกิริยาดังกล่าวจะทำการเปลี่ยนน้ำและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ไปเป็น

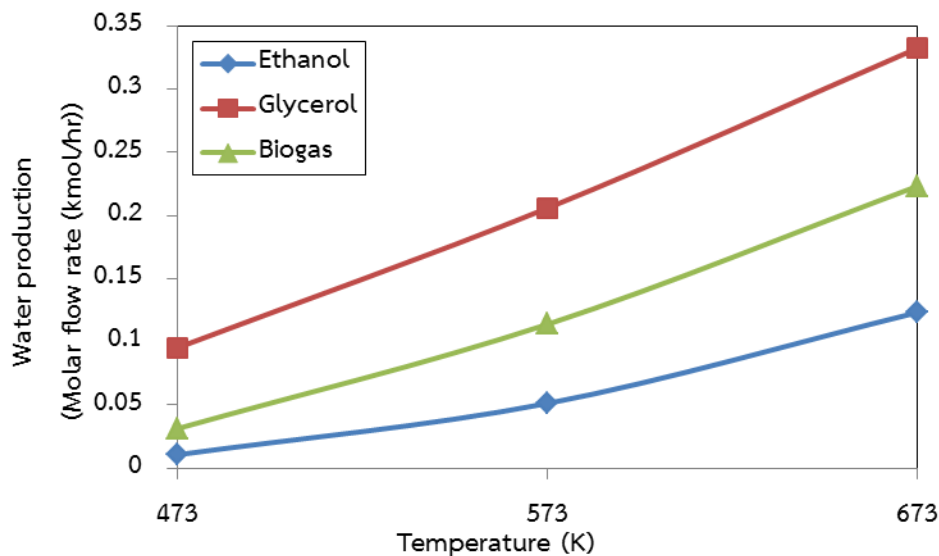
แก๊สไฮโดรเจน ส่งผลให้มีปริมาณแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้น ตามมาด้วยแก๊สชีวภาพ และเอทานอล ตามลำดับ



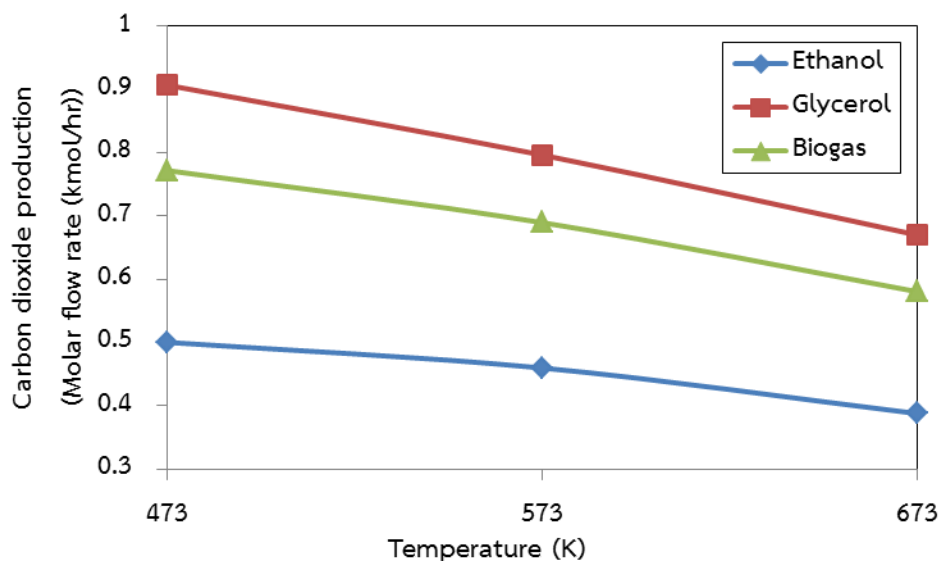
(ก)



(ข)



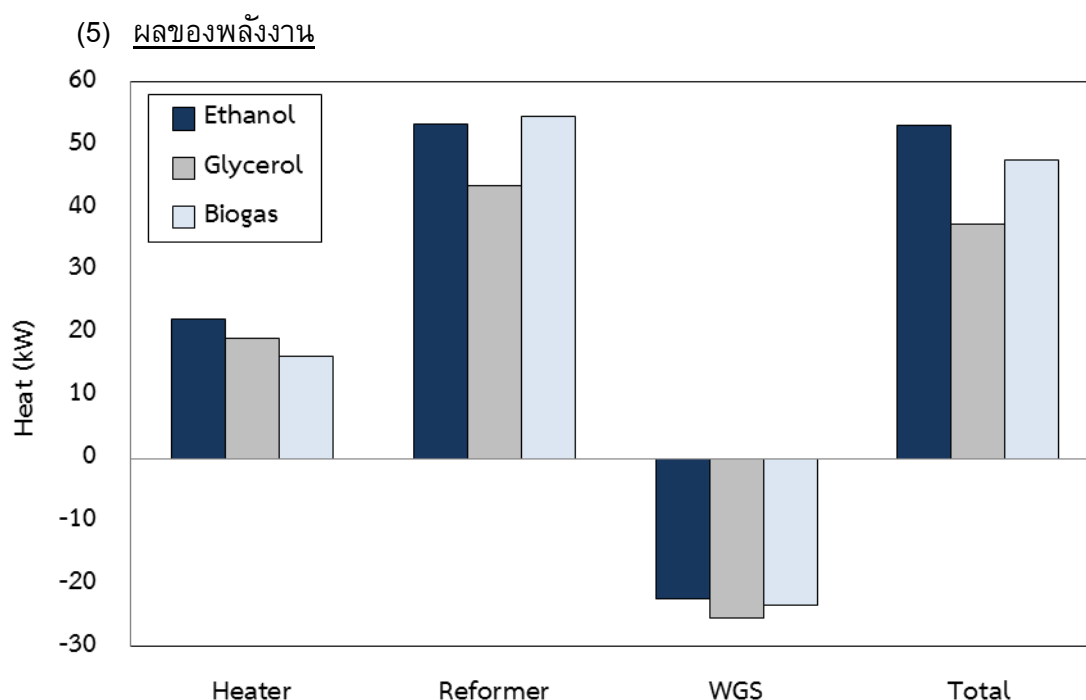
(ค)



(ง)

รูปที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟที่มีต่อปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ 1,073 เคลวิน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 1 และความดัน 1 บาร์: (ก) ร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจน (ข) อัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (ค) อัตราการไหลเชิงโมลของน้ำ และ (ง) อัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

เมื่อพิจารณาผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟที่มีต่ออัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ น้ำ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ในรูปที่ 4.8 (ข)-(ง) พบว่าเมื่ออุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟเพิ่มขึ้นจะทำให้มีอัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำเพิ่มมากขึ้น และมีอัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาอวอเตอร์แก๊สชิฟเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนแบบผันกลับได้ ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปยังด้านสารตั้งต้น ส่งผลให้เกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับน้ำมากขึ้น และมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์น้อยลง จากการจำลองกระบวนการพบว่าเอทานอลเป็นเชื้อเพลิงที่ให้อัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุด ตามมาด้วยแก๊สชีวภาพ และกลีเซอรอล ตามลำดับ ส่วนเชื้อเพลิงที่ให้อัตราการไหลเชิงโมลของน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มากที่สุดคือ กลีเซอรอล แก๊สชีวภาพ และเอทานอลตามลำดับ



รูปที่ 4.9 ผลของพลังงานในแต่ละหน่วยปฏิบัติการสำหรับระบบการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากเชื้อเพลิงแต่ละชนิด ที่อุณหภูมิ 1,073 เคลวิน ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 1

ในการวิเคราะห์ผลของพลังงานจะทำการเปรียบเทียบพลังงานในแต่ละหน่วยปฏิบัติการสำหรับกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากเชื้อเพลิงแต่ละชนิด จากรูปที่ 4.9 จะเห็นได้ว่าเครื่องรีฟอร์มเมอร์เป็นหน่วยปฏิบัติการที่ต้องการพลังงานมากที่สุด เนื่องจากกระบวนการรีฟอร์ม

มึงด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน จึงจำเป็นต้องใช้พลังงานสูงมากในการเกิดปฏิกิริยา ตามมาด้วยเครื่องทำความร้อน ส่วนเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟเป็นหน่วยปฏิบัติการที่มีการปลดปล่อยพลังงานออกมา เนื่องจากปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน เมื่อพิจารณาพลังงานที่ต้องการในเครื่องรีฟอร์มเมอร์พบว่า แก๊สชีวภาพเป็นเชื้อเพลิงที่ต้องการพลังงานมากที่สุด ตามมาด้วยเอทานอล และกลีเซอรอล ตามลำดับ ส่วนเชื้อเพลิงที่ต้องการพลังงานมากที่สุดสำหรับเครื่องทำความร้อนก็คือ เอทานอล กลีเซอรอล และแก๊สชีวภาพ ตามลำดับ สำหรับเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟ พบว่ากลีเซอรอลเป็นเชื้อเพลิงที่มีการปลดปล่อยพลังงานออกมามากที่สุดตามมาด้วยแก๊สชีวภาพ และเอทานอล ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาพลังงานทั้งหมด พบว่าเอทานอลเป็นเชื้อเพลิงที่ต้องการพลังงานมากที่สุด ตามมาด้วยแก๊สชีวภาพ และกลีเซอรอล ตามลำดับ

(6) ผลของพลังงานสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมของเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ

จากผลการจำลองกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ สามารถสรุปสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมของการใช้เชื้อเพลิงแต่ละชนิดได้ดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 สภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมของการใช้เชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ สำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจน

พารามิเตอร์	เอทานอล		กลีเซอรอล		แก๊สชีวภาพ	
สภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสม						
อุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ (เคลวิน)	1,073		973		1,073	
อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน	5		5		5	
อุณหภูมิของเครื่องวอเตอร์แก๊สชิฟ (เคลวิน)	473		473		473	
	ไม่มี WGS	WGS	ไม่มี WGS	WGS	ไม่มี WGS	WGS
องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ (อัตราการไหลเชิงโมล)						
แก๊สไฮโดรเจน	2.62	3.00	2.03	2.33	2.08	2.40
แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์	0.38	0.004	0.30	0.002	0.32	0.003

น้ำ	3.88	3.50	4.30	4.00	4.12	3.80
แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์	0.62	1.00	0.70	1.00	0.68	1.00

4.3.2 ผลของสภาวะการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

จากผลการศึกษาสภาวะการดำเนินงานของกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ พบว่าที่ความดัน 1 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 5 และอุณหภูมิ 1,073 เคลวิน เป็นสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมที่สุดสำหรับเชื้อเพลิงทั้ง 3 ชนิด ซึ่งจากนิยามของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน เมื่อกำหนดให้ค่าดังกล่าวมีค่าเท่ากัน จะมีความหมายว่า น้ำที่ป้อนเข้ามายังเครื่องรีฟอร์มมิงมีค่าเท่ากันแต่ปริมาณเชื้อเพลิงจะแตกต่างกันขึ้นกับจำนวนของคาร์บอนในแต่ละเชื้อเพลิง แต่ในการศึกษาสมรรถนะของระบบรวมระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนและกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเชื้อเพลิงทั้ง 3 ชนิด เพื่อที่จะสามารถทำการเปรียบเทียบสมรรถนะของระบบรวมที่ใช้เชื้อเพลิงทั้ง 3 ชนิดได้ จะมีการปรับเปลี่ยนสภาวะการดำเนินงานของอัตราการใช้เชื้อเพลิงให้เท่ากัน โดยให้อัตราการใช้เชื้อเพลิงทั้ง 3 ชนิด มีค่าเท่ากัน คือ 1 กิโลโมลต่อชั่วโมง โดยกำหนดให้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อเชื้อเพลิงยังคงมีค่าเท่ากับ 5 นอกจากนี้จะพิจารณากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่ไม่มีการติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟ เนื่องจากต้องเพิ่มการติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์เข้าไปในกระบวนการอีก 2 หน่วยปฏิบัติการ (เครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟ และเครื่องทำความร้อน) ขณะที่เครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นเพียง 10 เปอร์เซ็นต์ จึงทำให้กระบวนการดังกล่าวอาจจะไม่คุ้มทุนทางเศรษฐกิจ

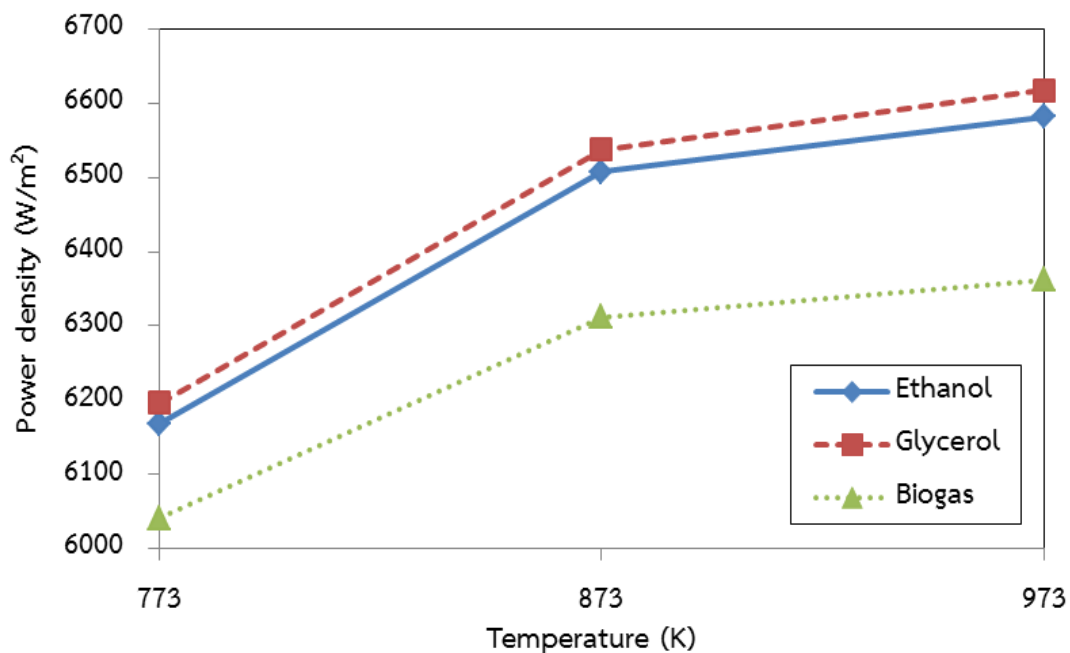
ตารางที่ 4.5 แสดงสภาวะการดำเนินงานมาตรฐานของการผลิตแก๊สสังเคราะห์ โดยใช้เชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ และองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ สำหรับการจำลองกระบวนการผลิตไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน จะใช้สภาวะการดำเนินงานมาตรฐานดังตารางที่ 4.2 คือ อุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง 973 เคลวิน ความดัน 1 บาร์ และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10,000 แอมแปร์ต่อตารางเมตร จากนั้นจะทำการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง ความดันของเซลล์เชื้อเพลิง และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ที่มีผลต่อกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง และประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง และผลของพลังงาน

ตารางที่ 4.5 สภาวะการดำเนินงานมาตรฐานของการผลิตแก๊สสังเคราะห์ โดยใช้เชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ และองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการจำลองกระบวนการ

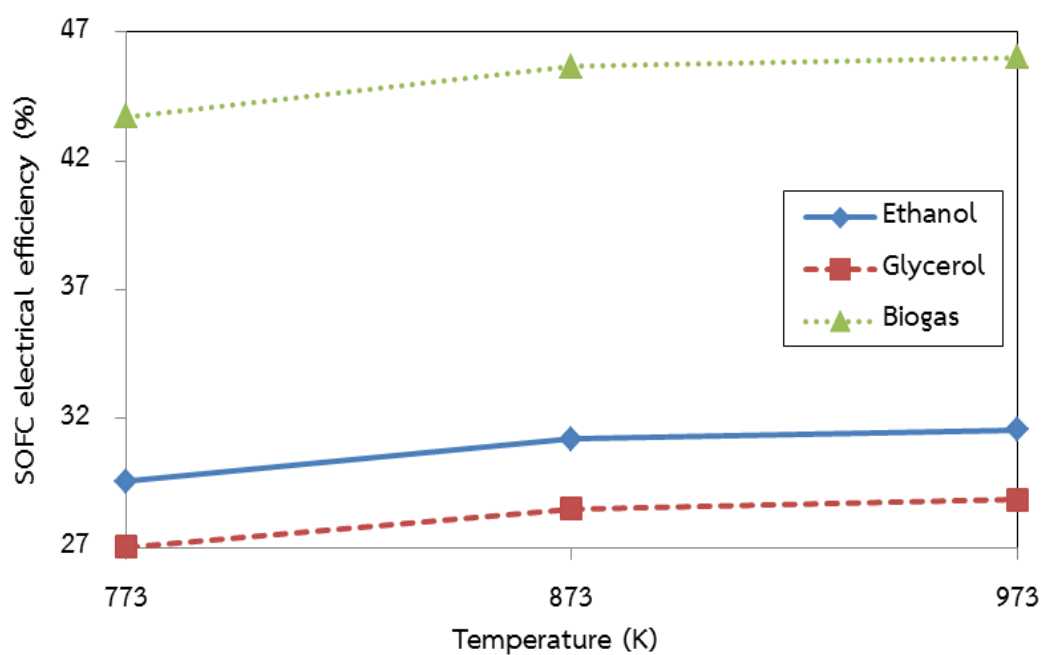
พารามิเตอร์	เอทานอล	กลีเซอรอล	แก๊สชีวภาพ
สภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสม			
อุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ (เคลวิน)	1,073	1,073	1,073
ความดันของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ (บาร์)	1	1	1
อัตราการไหลเชิงโมล (กิโลโมลต่อชั่วโมง)	1	1	1
อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อเชื้อเพลิง	5	5	5
องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ (อัตราการไหลเชิงโมล, กิโลโมลต่อชั่วโมง)			
แก๊สไฮโดรเจน	2.6165	3.0453	1.041
แก๊สมีเทน	1.86×10^{-4}	9.74×10^{-5}	3.98×10^{-5}
แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์	0.3827	0.4542	0.1588

(1) ผลของอุณหภูมิในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน

รูปที่ 4.10 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน ในการศึกษาจะทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิตั้งแต่ 773 ถึง 973 เคลวิน ในขณะที่สภาวะการดำเนินงานของหน่วยปฏิบัติการอื่น ๆ มีค่าคงที่ จากรูปที่ 4.10 (ก) และ (ข) พบว่าเมื่ออุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงสูงขึ้น ส่งผลให้กำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าสูงขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงจะสามารถเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีได้ดีขึ้น ส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีสูงขึ้น และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียลดลง โดยค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่มีค่าลดลงมากที่สุดคือ ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า ตามมาด้วยศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ช้าแอโนดและช้าแคโทด ส่วนค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความแตกต่างของความเข้มข้นของสารจะมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ดังนั้นจึงส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงสูงขึ้น และเมื่อค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงสูงขึ้นจะส่งผลให้ค่ากำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเพิ่มขึ้นตามไปด้วย



(ก)



(ข)

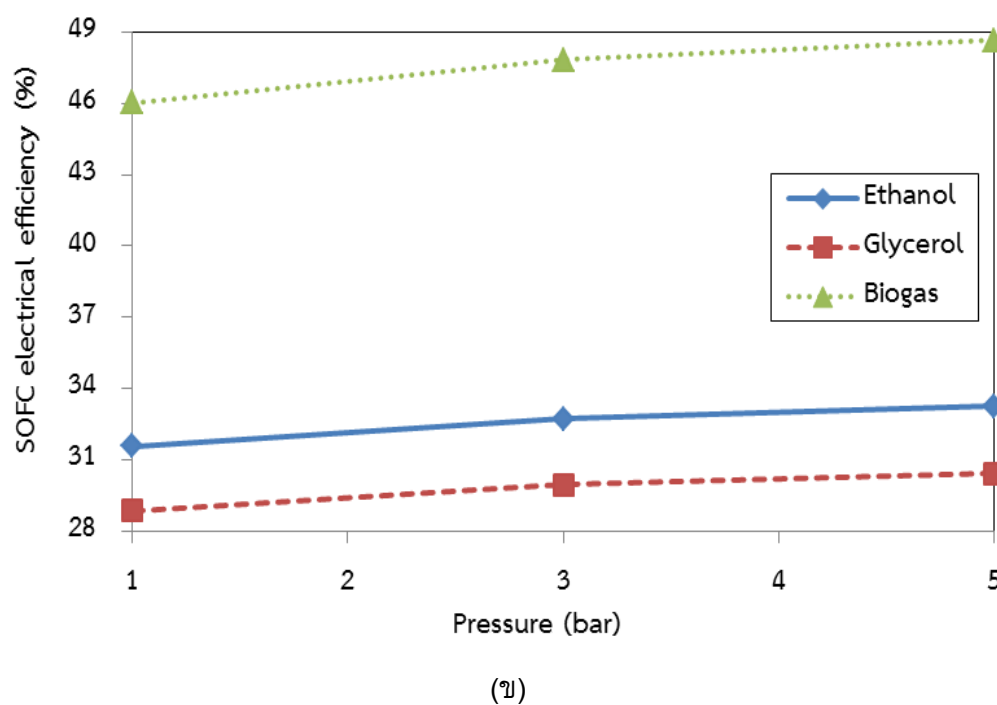
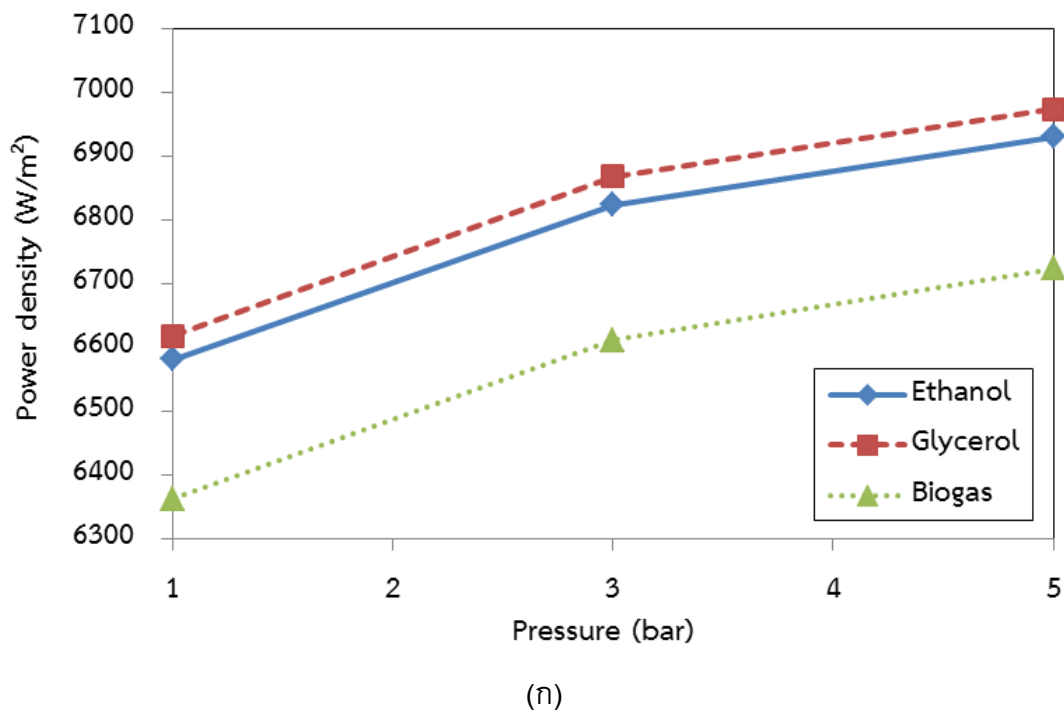
รูปที่ 4.10 ผลของอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อเชื้อเพลิงเท่ากับ 5 และความดัน 1 บาร์: (ก) กำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง และ (ข) ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

เมื่อพิจารณาความแตกต่างของการใช้เชื้อเพลิงทั้ง 3 ชนิด พบว่า ภายใต้สภาวะการดำเนินงาน ณ อุณหภูมิหนึ่งๆ เชื้อเพลิงกลีเซอรอลจะผลิตแก๊สไฮโดรเจนออกมาปริมาณมากที่สุด ตามมาด้วยเอทานอล และ แก๊สชีวภาพ ตามลำดับ ซึ่งจากการจำลองกระบวนการพบว่าค่ากำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงในระบบรวมที่ใช้เชื้อเพลิงกลีเซอรอลจะมีค่ามากที่สุด ตามมาด้วยเอทานอล และ แก๊สชีวภาพ ตามลำดับ (รูปที่ 4.10 (ก)) ทั้งนี้เนื่องจากผลของแก๊สไฮโดรเจนที่เข้าไปยังเซลล์เชื้อเพลิง เมื่อแก๊สไฮโดรเจนเข้าไปยังเซลล์เชื้อเพลิงมากกว่าจะทำให้ได้ค่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีมากขึ้น ค่าศักย์ไฟฟ้าซึ่งแปรผันตรงกับค่ากำลังไฟฟ้าจึงมีค่ามากขึ้นตามไปด้วย นอกจากนี้แก๊สไฮโดรเจนที่มีปริมาณมากขึ้นจะสามารถแพร่จากทางเข้าไปยังผิวสัมผัสระหว่างขั้วแอโนดและอิเล็กโทรไลต์ (anode-electrolyte interface) ง่ายขึ้น จึงส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความแตกต่างของความเข้มข้นของสารมีค่าลดลง จากการจำลองกระบวนการพบว่า กลีเซอรอลเป็นเชื้อเพลิงที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงสูงที่สุด ตามมาด้วยเอทานอล และ แก๊สชีวภาพ ตามลำดับ

นอกจากนี้ผลจากการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่าเชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงสูงที่สุดคือ แก๊สชีวภาพ เอทานอล และกลีเซอรอล ตามลำดับ (รูปที่ 4.10 (ข)) เนื่องจากแก๊สชีวภาพเป็นเชื้อเพลิงที่มีการป้อนแก๊สเข้าไปยังเซลล์เชื้อเพลิง (แก๊สไฮโดรเจน แก๊สมีเทน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์) ในปริมาณน้อย (ตารางที่ 4.5) เมื่อเทียบกับการผลิตกระแสไฟฟ้า จึงส่งผลให้แก๊สชีวภาพมีประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงสูงที่สุด

(2) ผลของความดันในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน

รูปที่ 4.11 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงความดันของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน ในการศึกษาจะทำการเปลี่ยนแปลงความดันตั้งแต่ 1 ถึง 5 บาร์ ในขณะที่สภาวะการดำเนินงานของหน่วยปฏิบัติการอื่น ๆ มีค่าคงที่ จากรูปที่ 4.8 (ก) และ (ข) พบว่าเมื่อความดันของเซลล์เชื้อเพลิงเพิ่มขึ้น ส่งผลให้กำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าสูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มความดันจะส่งผลให้ความดันย่อยของแก๊สไฮโดรเจนที่ช่องทางเข้าของเชื้อเพลิง และแก๊สออกซิเจนที่ช่องทางเข้าของอากาศเพิ่มขึ้น ทำให้ได้ค่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีสูงขึ้น นอกจากนี้เมื่อความดันสูงขึ้น ความดันย่อยของทั้งไฮโดรเจน ออกซิเจน และน้ำจะมีค่ามากขึ้น จะทำให้สามารถแพร่จากทางเข้าไปยังบริเวณที่ทำปฏิกิริยาหรือผิวสัมผัสระหว่างขั้วอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ (electrode-electrolyte interface) ดีขึ้น ส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความแตกต่างของความเข้มข้นของสารมีค่าลดลง ดังนั้นจึงส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงสูงขึ้น และยังส่งผลให้ค่ากำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง และประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเพิ่มขึ้นอีกด้วย



รูปที่ 4.11 ผลของความดันของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อเชื้อเพลิงเท่ากับ 5 และอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง 973 เคลวิน: (ก) กำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง และ (ข) ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

โดยแนวโน้มของค่ากำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงของการใช้เชื้อเพลิงทั้ง 3 ชนิดจะเหมือนในกรณีการศึกษาผลอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งจากการจำลองกระบวนการพบว่า กลีเซอรอลเป็นเชื้อเพลิงที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงสูงที่สุด ตามมาด้วยเอทานอล และแก๊สชีวภาพ ตามลำดับ ส่วนเชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงสูงที่สุดคือ แก๊สชีวภาพ เอทานอล และกลีเซอรอล ตามลำดับ

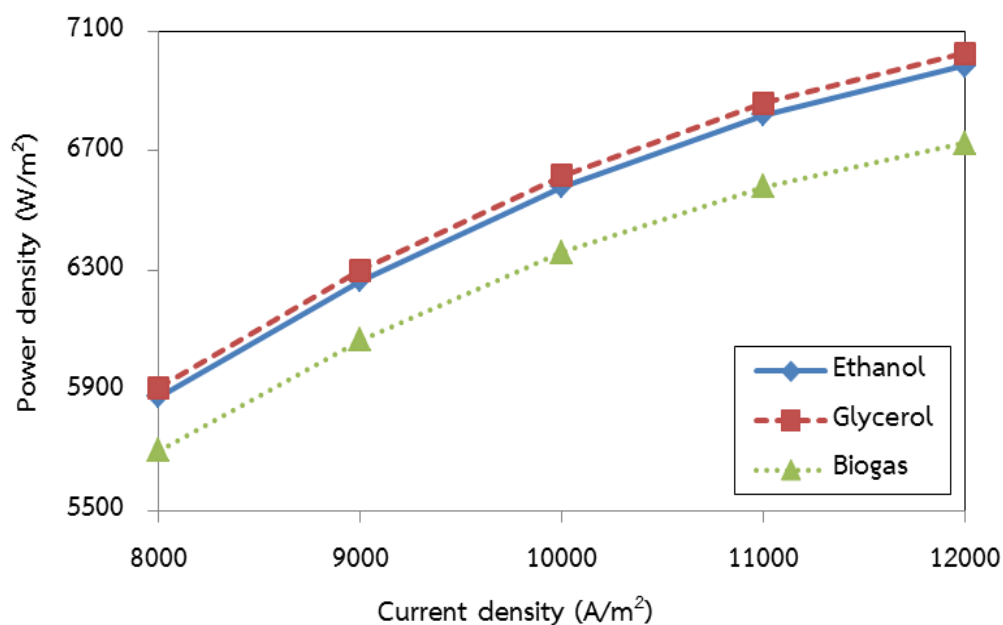
(3) ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า

รูปที่ 4.12 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน ในการศึกษาจะทำการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าตั้งแต่ 8,000 ถึง 12,000 แอมแปร์ต่อตารางเมตร ในขณะที่สภาวะการดำเนินงานของหน่วยปฏิบัติการอื่น ๆ มีค่าคงที่ จากรูปที่ 4.12 (ก) พบว่าเมื่อความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น กำลังไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น แต่การเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียทั้ง 3 ชนิด คือค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความแตกต่างของความเข้มข้นของสาร จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า จากการจำลองกระบวนการพบว่า กลีเซอรอลเป็นเชื้อเพลิงที่มีค่ากำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงสูงที่สุด ตามมาด้วยเอทานอล และแก๊สชีวภาพ ตามลำดับ ซึ่งการที่ค่ากำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าเพิ่มขึ้นตามไปด้วย (รูปที่ 4.12 (ข))

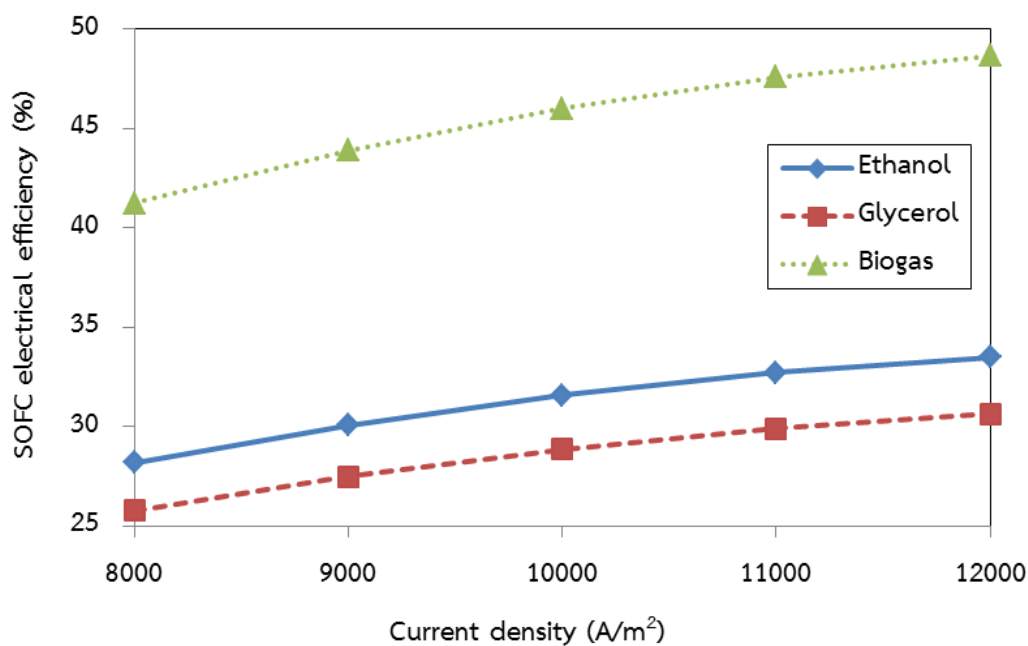
(4) ผลของพลังงาน

ในการวิเคราะห์ผลของพลังงานจะทำการเปรียบเทียบพลังงานในกระบวนการผลิตไฟฟ้าที่ได้จากเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ โดยใช้สภาวะการดำเนินงานที่อุณหภูมิของเครื่องทำความร้อน 473 เคลวิน อุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ 1,073 เคลวิน อุณหภูมิของหัวแอโนด 973 เคลวิน อุณหภูมิของหัวแคโทด 973 เคลวิน และความดัน 1 บาร์ เมื่อพิจารณาผลของพลังงานของการจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำและการจำลองกระบวนการเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน โดยในส่วนของการจำลองกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำจะประกอบไปด้วยหน่วยปฏิบัติการเครื่องทำความร้อน และเครื่องรีฟอร์มเมอร์ พบว่าการจำลองกระบวนการดังกล่าวจะมีความต้องการพลังงาน เนื่องจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ขณะที่การจำลองกระบวนการเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนจะมีปลดปล่อยพลังงานออกมาเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน จากการจำลองกระบวนการพบว่า กลีเซอรอลเป็นเชื้อเพลิงที่มีความต้องการพลังงานและมีการปลดปล่อยพลังงานออกมามากที่สุด ตามมาด้วยเอทานอล และแก๊สชีวภาพ ตามลำดับ และเมื่อทำการวิเคราะห์ถึงผลรวมพลังงานของระบบรวมของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน และกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (รูปที่ 4.13) พบว่า การดำเนินงานของเชื้อเพลิงทุกชนิดเป็น

ระบบที่มีความต้องการพลังงาน โดยกลีเซอรอลจะมีความต้องการพลังงานมากที่สุด ตามมาด้วยเอทานอล และแก๊สชีวภาพ ตามลำดับ



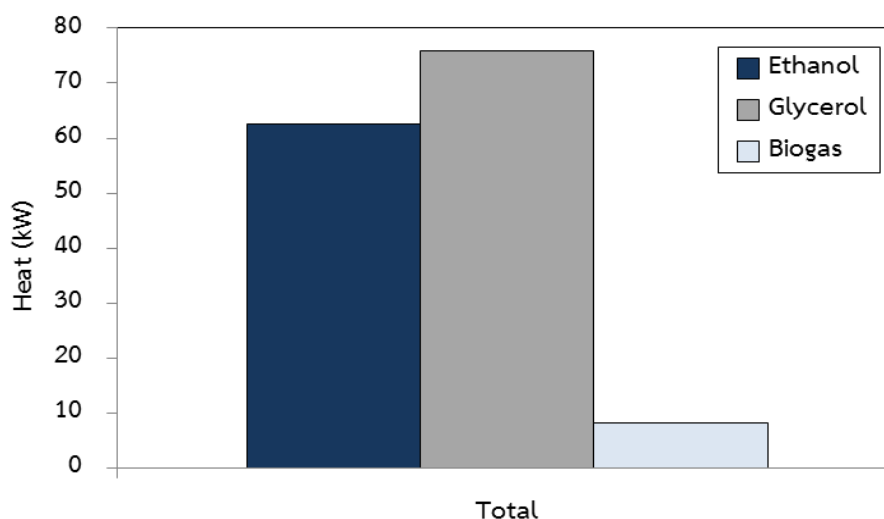
(ก)



(ข)

รูปที่ 4.12 ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน ที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อเชื้อเพลิงเท่ากับ 5 อุณหภูมิ

ของเซลล์เชื้อเพลิง 973 เคลวิน และความดัน 1 บาร์: (ก) กำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง และ (ข) ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง



รูปที่ 4.13 ผลรวมพลังงานของระบบรวมของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนและกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำที่ได้จากเชื้อเพลิงแต่ละชนิด

ตารางที่ 4.6 สภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน และสมรรถนะทางไฟฟ้าของระบบรวมเมื่อใช้เชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ

พารามิเตอร์	เอทานอล	กลีเซอรอล	แก๊สชีวภาพ
สภาวะการดำเนินงาน			
อุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง (เคลวิน)	973	973	
ความดันของเซลล์เชื้อเพลิง (บาร์)	5	5	973
ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (แอมแปร์ต่อตารางเมตร)	12,000	12,000	5 12,000
สมรรถนะทางไฟฟ้า	7437.33	7487.39	
กำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง (วัตต์ต่อตารางเมตร)	35.67	25.66	7177.2
	62.61	75.8	51.92
ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง (เปอร์เซ็นต์)			8.16
ผลรวมพลังงานของระบบรวม (กิโลวัตต์)			

(5) สภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมของเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ

จากผลการจำลองกระบวนการผลิตไฟฟ้าจากระบบรวมระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน สามารถสรุปสภาวะการดำเนินงานเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนเมื่อใช้เชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ ได้ดังตารางที่ 4.6 นอกจากนี้ตารางที่ 4.6 ยังแสดงผลของสมรรถนะทางไฟฟ้าของระบบรวมเมื่อใช้เชื้อเพลิงต่างชนิดกันด้วย

บทที่ 5

การเปรียบเทียบสมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็ง แบบที่มีการเติมและไม่เติมมีเทน

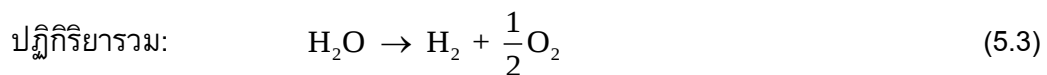
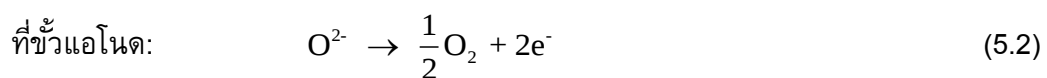
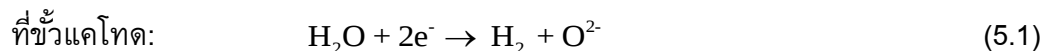
5.1 วิธีการดำเนินงาน

หัวข้อที่ 5.1.1 แสดงการดำเนินงานของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง ในขณะที่หัวข้อที่ 5.1.2 จะแสดงแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง ส่วนหัวข้อที่ 5.1.3 จะแสดงพารามิเตอร์ที่เป็นตัวบ่งชี้สมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง

5.1.1 การดำเนินงานของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง

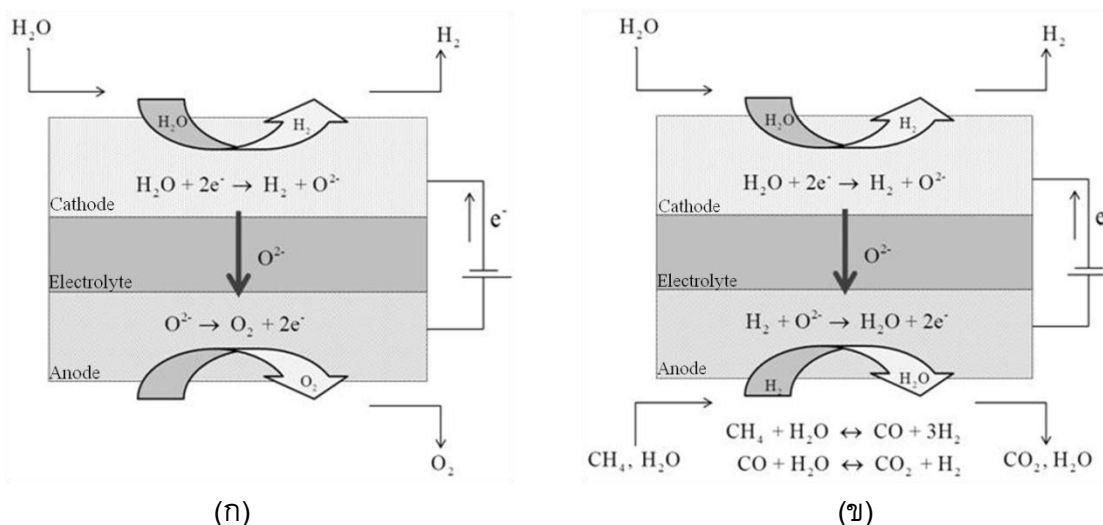
5.1.1.1 การดำเนินงานของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็ง

รูปที่ 5.1 (ก) แสดงการดำเนินงานของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจน ไอน้ำจะถูกป้อนเข้าทางด้านขั้วแคโทดและแพร่เข้าสู่รูพรุนของขั้วแคโทด จากนั้นไอน้ำจะถูกทำให้แตกตัวโดยกระแสไฟฟ้าซึ่งจะได้โมเลกุลของไฮโดรเจนและออกซิเจนไอออน (สมการที่ (5.1)) ณ พื้นผิวระหว่างขั้วแคโทดและอิเล็กโทรไลต์ หลังจากนั้นออกซิเจนไอออนจะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังขั้วแอโนดและจะถูกออกซิไดซ์ได้ออกมาเป็นโมเลกุลของแก๊สออกซิเจน (สมการที่ (5.2)) ปฏิกิริยารวมในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนผ่านเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็ง แสดงดังสมการที่ (5.3)



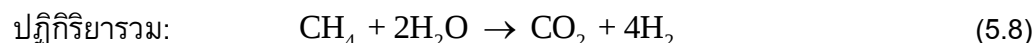
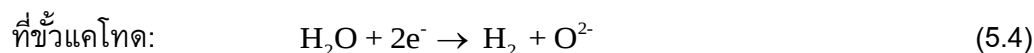
5.1.1.2 การดำเนินงานของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง

การดำเนินงานของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนแสดงดังรูปที่ 5.1 (ข) เช่นเดียวกับเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็ง ไอน้ำถูกป้อนเข้ามายังขั้วโทดและถูกรีดิวซ์เป็นแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนไอออน (สมการที่ (5.4)) ในกรณีของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งแก๊สผสมระหว่างมีเทนและไอน้ำจะถูกป้อนเข้าสู่ขั้วแอโนด ซึ่งเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของมีเทนด้วยไอน้ำ (สมการที่ (5.5)) และปฏิกิริยา



รูปที่ 5.1 แผนภาพของกระบวนการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจาก (ก) เซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็ง และ (ข) เซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง

เตอร์แก๊สซิฟ (สมการที่ (5.6)) สามารถเกิดขึ้นได้ที่พื้นผิวของขั้วแอโนด แก๊สไฮโดรเจนที่เกิดจาก 2 ปฏิกิริยาดังกล่าว จะแพร่เข้าสู่ขั้วแอโนดและทำปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออนที่เคลื่อนที่มาจากขั้วแคโทดเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า (สมการที่ (5.7))



5.1.2 แบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง

แบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีนำมาใช้ในการทำนายค่าศักย์ไฟฟ้าของ เซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง โดยสมมติฐานที่ใช้คือ (1) การดำเนินงานที่สภาวะคงตัว (2) กระบวนการแบบไม่มีการสูญเสียความร้อน (3) ไม่มีความดันลด (4) แก๊สทุกชนิดมีพฤติกรรมแบบแก๊สในอุดมคติ และ (5) มีเพียงแก๊สไฮโดรเจนเท่านั้นที่ถูกออกซิไดซ์และถูกรีดิวซ์ที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด

5.1.2.1 แบบจำลองของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็ง

เซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งต้องกักพลังงานไฟฟ้าจากภายนอกเพื่อแยกโมเลกุลของน้ำให้เป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน พลังงานไฟฟ้างี้จะแสดงในเทอมของความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ป้อนเข้า (power density input) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากค่าศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ดังสมการ

$$P_{SOEC} = JV_{SOEC} \quad (5.9)$$

โดยที่ P_{SOEC} คือความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (W m^{-2}) J คือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (A m^{-2}) และ V_{SOEC} คือค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็ง (V)

ค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิด (open-circuit voltage) สามารถคำนวณได้จากสมการของเนิร์นส์ โดยค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งหมายถึงค่าศักย์ไฟฟ้าที่น้อยที่สุดที่ต้องการในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \right] \quad (5.10)$$

โดยที่ E คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิด (V) E^0 คือ ค่าศักย์ศักย์ไฟฟ้าที่สภาวะความดันมาตรฐาน (V) R คือค่าคงที่ของแก๊ส ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) T คืออุณหภูมิในการดำเนินงาน (K) F คือค่าคงที่ของฟาราเดย์ (C mol^{-1}) และ P_{H_2} , P_{O_2} และ P_{H_2O} คือ ความดันย่อยของแก๊สไฮโดรเจน แก๊สออกซิเจนและไอน้ำ ตามลำดับ (bar)

เมื่อเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งดำเนินงาน ค่าศักย์ไฟฟ้าที่แท้จริง (ค่าศักย์ไฟฟ้า) จะมีค่ามากกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดเนื่องจากมีค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเกิดขึ้น ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าที่แท้จริงแสดงดังสมการ

$$V_{SOEC} = E + \eta_{conc} + \eta_{act} + \eta_{ohm} \quad (5.11)$$

ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล (η_{conc}) เป็นค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดจากการถ่ายโอนมวลขององค์ประกอบของแก๊สในขั้วอิเล็กโทรด ความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะมีค่าลดลงเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาในขั้วอิเล็กโทรด ดังนั้นความต้านทานการแพร่ของแก๊สในขั้วอิเล็กโทรดจะปรากฏขึ้นอย่างชัดเจน ความเข้มข้นหรือความดันของแก๊สที่พื้นผิวระหว่างขั้วอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์จะมีความแตกต่างกับช่องการไหลของแก๊ส โดยค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวลสามารถเขียนได้ดังสมการ

$$\eta_{conc,ca} = \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{H_2,ca}^{TPB} P_{H_2O,ca}}{P_{H_2,ca} P_{H_2O,ca}^{TPB}} \right] \quad (5.12)$$

$$\eta_{conc,an} = \frac{RT}{2F} \ln \left[\left(\frac{P_{O_2,an}^{TPB}}{P_{O_2,an}} \right)^{0.5} \right] \quad (5.13)$$

โดยตัวห้อย “ca” และ “an” หมายถึง ขั้วแคโทดและขั้วแอโนด ตามลำดับ are the cathode และ anodeตามลำดับ และตัวก “TPB” หมายถึงขอบเขตที่ขั้วอิเล็กโทรด อิเล็กโทรไลต์ และแก๊สสัมผัสกัน หรือเรียกอีกอย่างว่าพื้นผิวระหว่างขั้วอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งเป็นบริเวณที่ปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีเกิดขึ้น ความดันของแก๊สไฮโดรเจน ($P_{H_2}^{TPB}$) และ ไอน้ำ ($P_{H_2O}^{TPB}$) พื้นผิวระหว่างขั้วอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (5.14) ถึง (5.15) [35]

$$P_{H_2,ca}^{TPB} = P_{H_2,ca} + \frac{RTJ\tau_{ca}}{D_{ca}^{eff} 2F} \quad (5.14)$$

$$P_{H_2O,ca}^{TPB} = P_{H_2O,ca} - \frac{RTJ\tau_{ca}}{D_{ca}^{eff} 2F} \quad (5.15)$$

โดยที่ τ_{ca} คือความหนาของขั้วแคโทด (m) และ D_{ca}^{eff} คือสัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผล (effective diffusivity coefficient) ของก๊าซที่ด้านขั้วแคโทด ($m^2 s^{-1}$) ซึ่งสามารถอธิบายโดยสัมประสิทธิ์การแพร่แบบ ordinary และ Knudsen diffusions [35] ดังสมการ

$$D_{ca}^{eff} = \left(\frac{P_{H_2O,ca}}{P} \right) D_{H_2}^{eff} + \left(\frac{P_{H_2,ca}}{P} \right) D_{H_2O}^{eff} \quad (5.16)$$

สัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผลขององค์ประกอบ A (D_A^{eff}) สามารถคำนวณได้จาก

$$\frac{1}{D_A^{eff}} = \frac{\xi}{\varepsilon} \left(\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{Ak}} \right) \quad (5.17)$$

โดยที่ ξ คือความคดเคี้ยวของขั้วอิเล็กโทรด ε คือความพรุนของขั้วอิเล็กโทรด D_{AB} คือสัมประสิทธิ์การแพร่ของสาร 2 ชนิด ($m^2 s^{-1}$) และ D_{Ak} คือสัมประสิทธิ์การแพร่แบบ Knudsen ของสารชนิด A ($m^2 s^{-1}$)

เนื่องจากมีเพียงแก๊สออกซิเจนเกิดขึ้นทางด้านขั้วแอโนด ดังนั้นความดันของแก๊สออกซิเจนที่พื้นผิวระหว่างขั้วอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ ($P_{O_2}^{TPB}$) จะเกิดจากความแตกต่างของความดันในขั้วแอโนด และแก๊สออกซิเจนจะถูกถ่ายโอนในขั้วอิเล็กโทรดโดยวิธีการแพร่ผ่าน (permeation) แทนการแพร่กระจาย (diffusion) แก๊สออกซิเจนที่พื้นผิวระหว่างขั้วอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ สามารถหาได้จาก

$$P_{O_2,an}^{TPB} = \sqrt{P_{O_2,an}^2 + \left(\frac{JRT\mu\tau_{an}}{2FB_g} \right)} \quad (5.18)$$

โดยที่ μ คือความหนืดพลศาสตร์ของแก๊สออกซิเจน ($kg m^{-1} s^{-1}$) ซึ่งเป็นฟังก์ชันของ temperature และ B_g คือความสามารถในการแพร่ของสาร ซึ่งหาได้จากความสัมพันธ์ของ Kozeny–Carman ดังสมการ

$$B_g = \frac{\varepsilon^3}{72\xi(1-\varepsilon)^2} (2r)^2 \quad (5.19)$$

ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (η_{act}) เป็นค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดจากค่าไดเนติกของปฏิกิริยาที่ขั้วอิเล็กโทรด สมการของ Butler-Volmer (สมการที่ (5.20)) ถูกนำมาใช้เพื่ออธิบายค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี

$$J = J_{0,i} \left[\exp\left(\frac{2(1-\alpha)F\eta_{act,i}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-2\alpha F\eta_{act,i}}{RT}\right) \right], i = ca, an \quad (5.20)$$

โดยที่ $J_{0,i}$ คือความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนของขั้วอิเล็กโทรด ($A m^{-2}$) และ α สัมประสิทธิ์การถ่ายเทประจุ โดยปกติจะมีค่าเท่ากับ 0.5 ค่าความหนาแน่นกระแสแลกเปลี่ยนของขั้วอิเล็กโทรดแสดงดังสมการ

$$J_{0i} = \frac{RT}{2F} k_i \exp\left[\frac{-E_i}{RT}\right], i = ca, an \quad (5.21)$$

โดยที่ k_i คือ pre-exponential factor ($\Omega^{-1} m^{-2}$) และ E_i คือ พลังงานกระตุ้น ($J mol^{-1}$)

ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า (η_{ohm}) เป็นค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดจากความต้านทานการไหลของไอออนและการนำอิเล็กตรอนในอิเล็กโทรไลต์และขั้วอิเล็กโทรดตามลำดับ ซึ่งจะมีค่าขึ้นกับความหนาและค่าการนำ (ไฟฟ้าหรือไอออน) ขององค์ประกอบของเซลล์ ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าซึ่งเป็นไปตามกฎของโอห์ม สามารถแสดงได้ดังสมการ

$$\eta_{ohm} = J \left(\frac{\tau_{ca}}{\sigma_{ca}} + \frac{\tau_{ele}}{\sigma_{ele}} + \frac{\tau_{an}}{\sigma_{an}} \right) \quad (5.22)$$

$$\sigma_{ele} = 33.4 \times 10^3 \exp\left(\frac{-10.3 \times 10^3}{T}\right) \quad (5.23)$$

โดยที่ τ และ σ คือความหนาและค่าการนำ (ไฟฟ้าหรือไอออน) ขององค์ประกอบของเซลล์ตามลำดับ.

จากแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมี อัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีสามารถประเมินค่าได้จากสมการที่ (5.24) ซึ่งเป็นไปตามกฎของฟาราเดย์

$$R_{ele} = \frac{J}{2F} \quad (5.24)$$

โดยที่ R_{ele} คืออัตราการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ($mol s^{-1} m^{-2}$).

5.1.2.2 แบบจำลองของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์

เช่นเดียวกันกับเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็ง ใอน้ำถูกแตกโมเลกุลกลายเป็นแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน เมื่อมีการใส่กระแสไฟฟ้าเข้าไปยัง เซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง สมการที่ (5.9) ถูกนำมาใช้ในการคำนวณหาความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ต้องป้อนเข้า แต่เนื่องจากรูปแบบของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งนั้น ประกอบไปด้วยขั้วแคโทดของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งและขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์จึงสามารถคำนวณได้จากค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง โดยค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งหมายถึงค่าศักย์ไฟฟ้าที่น้อยที่สุดที่ต้องการในการผลิตแก๊สไฮโดรเจน ส่วนในกรณีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง ค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดหมายถึงค่าศักย์ไฟฟ้าที่มากที่สุดที่สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้ เนื่องจากมีค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเกิดขึ้น ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์จะมีค่าต่ำกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง แต่จะมีค่ามากกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็ง ตามลำดับ โดยเมื่อการทำงานของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์เป็นการดำเนินการร่วมกันระหว่างเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง ดังนั้นแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งจึงถูกนำมาใช้สำหรับเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์

สำหรับเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง ค่าศักย์ไฟฟ้า (V_{SOFC}) มาจากการรวมกันของค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง ซึ่งสามารถแจกแจงได้ดังสมการ

$$V_{SOFC} = V_{SOEC} - V_{SOFC} \quad (5.25)$$

$$V_{SOFC} = (E_{SOEC} + \eta_{loss,SOEC}) - (E_{SOFC} - \eta_{loss,SOFC}) \quad (5.26)$$

$$V_{SOFC} = \left(E_{SOEC}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{H_2,ca} P_{O_2,an}^{0.5}}{P_{H_2O,ca}} \right] + \eta_{loss,SOEC} \right) - \left(E_{SOFC}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{H_2,an} P_{O_2,ca}^{0.5}}{P_{H_2O,an}} \right] - \eta_{loss,SOFC} \right) \quad (5.27)$$

โดยที่ V_{SOEC} และ V_{SOFC} คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (V) ตามลำดับ E_{SOEC} และ E_{SOFC} ค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (V) ตามลำดับ

$\eta_{loss,SOEC}$ และ $\eta_{loss,SOFC}$ คือค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (V) ตามลำดับ.

เนื่องจากทั้งเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งมีค่าค่าศักย์ไฟฟ้าที่สภาวะความดันมาตรฐานเหมือนกัน จึงสมการละพจน์ E_{SOEC}^0 และ E_{SOFC}^0 ในสมการที่ (5.27) ได้ ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (5.28)

$$V_{SOFC} = \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{H_2,ca} P_{H_2O,an}}{P_{H_2O,ca} P_{H_2,an}} \right] + \eta_{conc} + \eta_{act} + \eta_{ohm} \quad (5.28)$$

ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล (η_{conc}) สามารถหาได้จาก

$$\eta_{conc,ca} = \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{H_2,ca}^{TPB} P_{H_2O,ca}}{P_{H_2,ca} P_{H_2O,ca}^{TPB}} \right] \quad (5.29)$$

$$\eta_{conc,an} = \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{H_2O,an}^{TPB} P_{H_2,an}}{P_{H_2O,an} P_{H_2,an}^{TPB}} \right] \quad (5.30)$$

เมื่อสมมติว่าปฏิกิริยาเกิดที่พื้นผิวระหว่างขั้วอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ ดังนั้น $P_{H_2,ca}^{TPB}$ และ $P_{H_2O,ca}^{TPB}$ สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (5.14) และ (5.15) ตามลำดับ ความดันของแก๊สไฮโดรเจนและไอน้ำที่พื้นผิวระหว่างขั้วแอโนดและอิเล็กโทรไลต์ สามารถคำนวณได้จาก

$$P_{H_2,an}^{TPB} = P_{H_2,an} - \frac{RTJ\tau_{an}}{D_{an}^{eff} 2F} \quad (5.31)$$

$$P_{H_2O,an}^{TPB} = P_{H_2O,an} + \frac{RTJ\tau_{an}}{D_{an}^{eff} 2F} \quad (5.32)$$

โดยที่ D_{an}^{eff} สัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผล (effective diffusivity coefficient) ของแก๊สด้านขั้วแอโนด ($m^2 s^{-1}$)

ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งสามารถคำนวณโดยใช้สมการเหมือนกับกรณีเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็ง (สมการที่ (5.20) ถึง (5.21)) แต่พารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณจะขึ้นกับวัสดุของขั้วอิเล็กโทรด.

เนื่องจากไม่มีข้อมูลทางด้านไคเนติกซึ่งขึ้นกับชนิดของวัสดุที่ใช้ ในงานนี้จึงใช้แบบจำลองภาวะสมดุลในการทำนายการเกิดปฏิกิริยาอาร์พอร์มมิงด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟ โดยค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาอาร์พอร์มมิงด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟ แสดงดังสมการ

$$K_{eq,SR} = 1.0267 \times 10^{10} \exp(-0.2513Z^4 + 0.3665Z^3 + 0.5810Z^2 - 27.134Z + 3.2770) \quad (5.33)$$

$$K_{eq,WGS} = \exp(-0.2935Z^3 + 0.6351Z^2 + 4.1788Z + 0.3196) \quad (5.34)$$

$$Z = \frac{1000}{T} - 1 \quad (5.35)$$

โดยที่ $K_{eq,SR}$ และ $K_{eq,WGS}$ คือ ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาอาร์ฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาอวเทอร์แก๊สซิฟ ซึ่งนำมาจากงานของ Haberman และ Young [36]

5.1.3 สมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง

เพื่อประเมินสมรรถนะทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง จำเป็นต้องกำหนดขนาดของเซลล์ คุณสมบัติของวัสดุ สภาวะการดำเนินงานขาเข้า (เช่น อุณหภูมิ ความดัน และองค์ประกอบของแก๊ส) และอัตราการไหลโดยโมลของแก๊ส โดยอัตราการไหลโดยโมลของแก๊สจะหาได้ก็ต่อเมื่อมีการกำหนดอัตราการใช้อิน้ำที่ขั้วแคโทดและอัตราการใช้ออกไซด์ที่ขั้วแอโนดของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง ดังสมการที่ (5.36) และ (5.37) ตามลำดับ

$$U_{steam} = \frac{JLW}{2F \dot{N}_{H_2O,in}} \quad (5.36)$$

$$U_{fuel} = \frac{JLW}{2F \dot{N}_{CH_4,in}} \quad (5.37)$$

โดยที่ U_{steam} และ U_{fuel} คือ อัตราการใช้อิน้ำและอัตราการใช้ออกไซด์แข็ง ตามลำดับ L และ W คือ ความยาวและความกว้างของเซลล์ (m) ตามลำดับ และ $\dot{N}_{H_2O,in}$ และ $\dot{N}_{CH_4,in}$ คือ อัตราการไหลขาเข้าของไอน้ำ และมีเทน (mol s^{-1}) ตามลำดับ.

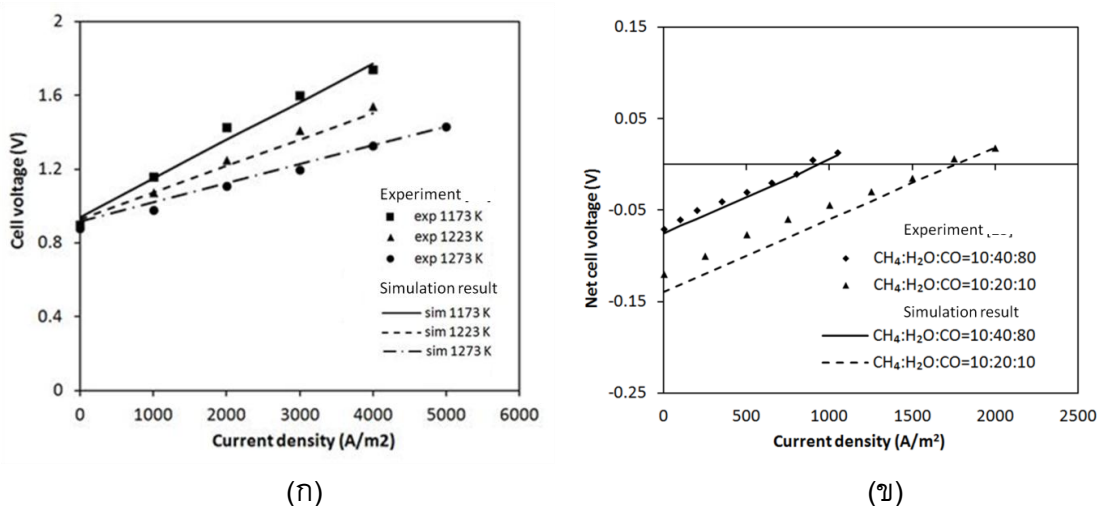
สมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งสามารถแสดงในรูปของความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (P_{SOFC}) และประสิทธิภาพทางพลังงาน ดังสมการ

$$\mathcal{E}_{SOFC} = \frac{LHV_{H_2} \dot{N}_{H_2,out} + LHV_{CO} \dot{N}_{CO,out}}{IV + \sum LHV_{fuel} \dot{N}_{fuel,in}}, V > 0 \quad (5.38)$$

$$\mathcal{E}_{SOFC} = \frac{LHV_{H_2} \dot{N}_{H_2,out} + LHV_{CO} \dot{N}_{CO,out} + IV}{\sum LHV_{fuel} \dot{N}_{fuel,in}}, V < 0 \quad (5.39)$$

โดยที่ $LHV_{H_2}, LHV_{CO}, LHV_{fuel}$ คือค่า lower heating value ของแก๊สไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และ เชื้อเพลิง ตามลำดับ (J mol^{-1}) $\dot{N}_{H_2,out}, \dot{N}_{CO,out}, \dot{N}_{fuel,in}$ คืออัตราการไหลขาออกของแก๊สไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์ และอัตราการไหลขาเข้าของเชื้อเพลิง (mol s^{-1}) ตามลำดับ และ I คือ กระแสไฟฟ้า (A)

5.2 การตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองกระบวนการ



รูปที่ 5.2 การเปรียบเทียบระหว่างผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการและผลที่ได้จากการทดลองสำหรับ (ก) เซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็ง และ (ข) แบบจำลองของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง

5.2.1 แบบจำลองของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็ง

เพื่อให้แน่ใจว่าแบบจำลองที่นำเสนอข้างต้นสามารถใช้ในการทำนายสมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็ง ดังนั้นผลที่ได้จากแบบจำลองของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจะถูกนำมาเปรียบเทียบกับข้อมูลที่ได้จากการทดลองของ Momma และคณะ [37] โดยองค์ประกอบของก๊าซที่ขั้วแคโทดประกอบด้วยไอน้ำ 60 เปอร์เซ็นต์ และแก๊สไฮโดรเจน 40 เปอร์เซ็นต์ ความหนาของขั้วแคโทด อิเล็กโทรไลต์ และขั้วแอโนด ที่ทำจาก Ni-YSZ YSZ และ LSM-YSZ มีค่าเท่ากับ 100 1000 และ 100 ไมโครเมตร ตามลำดับ รูปที่ 5.2 (ก) แสดงการเปรียบเทียบของค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งที่ได้จากแบบจำลองและข้อมูลการทดลองที่อุณหภูมิในการดำเนินงานต่างๆ ซึ่งจะเห็นว่าผลที่ได้จากแบบจำลองมีค่าใกล้เคียงกับข้อมูลการทดลอง

5.2.2 แบบจำลองของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง

ผลที่ได้จากแบบจำลองของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งถูกนำมาเปรียบเทียบกับผลการทดลองของ Wang และคณะ [38] โดยในการทดลองนี้ได้ใช้เซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 973 เคลวิน แก๊สที่ป้อนเข้าที่ขั้วแคโทดประกอบไปด้วยอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อแก๊สไฮโดรเจน (H₂O/H₂) เท่ากับ 13 และความดันของไอน้ำเท่ากับ 0.57 บรรยากาศ โดยอิเล็กโทรไลต์ YSZ มีความหนา 50 ไมโครเมตร ซึ่งอยู่ตรงกลางระหว่างขั้วอิเล็กโทรดที่มีความหนา 15 และ 300 ไมโครเมตร เพื่อให้แบบจำลอง

สามารถเปรียบเทียบกันได้ จำเป็นต้องใช้ pre-exponential factor = $854 \times 10^9 \Omega^{-1} \text{m}^{-2}$ เป็นตัวแปรปรับ รูปที่ 5.2 (ข) แสดงการเปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากแบบจำลองและการทดลองที่องค์ประกอบของแก๊สที่ขั้วแอโนดต่างๆ ($\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2 = 10:40:80$ และ $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2 = 10:20:10$) ซึ่งจะเห็นได้ว่าผลที่ได้จากการจำลองมีค่าตรงกันกับการทดลอง

5.3 ผลและการอภิปรายผล

ในหัวข้อนี้จะแสดงผลการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจน และเพื่อแสดงข้อดีของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง สมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งจะถูกเปรียบเทียบกับ เซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็ง บทบาทของโครงสร้างรองรับและผลของสถานะการดำเนินงาน (ได้แก่ องค์ประกอบของแก๊สขาเข้า อุณหภูมิ ความดัน และอัตราการใช้อิโน้และเชื้อเพลิง) จะถูกศึกษาโดยใช้แบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง

พารามิเตอร์ขาเข้าของแบบจำลองและสถานะการดำเนินงานเริ่มต้นที่ใช้ในการจำลองกระบวนการถูกรวบรวมไว้ในตารางที่ 5.1 และ 5.2 ตามลำดับ โดยปกติแล้วในเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งวัสดุที่ใช้สำหรับขั้วแคโทด อิเล็กโทรไลต์ และขั้วแอโนด คือ Ni-YSZ YSZ และ LSM-YSZ ตามลำดับ ในกรณีของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง วัสดุที่ใช้สำหรับขั้วแอโนดถูกเปลี่ยนเป็น Ni-YSZ

ตารางที่ 5.1 พารามิเตอร์ขาเข้าสำหรับการจำลองกระบวนการของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์

Parameters	Value
Cathode pre-exponential factor, k_{ca}	$654 \times 10^9 \Omega^{-1} \text{m}^{-2}$
Cathode activation energy, E_{ca}	$140 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$
Cathode electric conductivity, σ_{ca}	$80 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$
<i>For the SOEC</i>	
Anode pre-exponential factor, k_{an}	$235 \times 10^9 \Omega^{-1} \text{m}^{-2}$
Anode activation energy, E_{an}	$137 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$
Anode electric conductivity, σ_{an}	$8.4 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$

ตารางที่ 5.1 พารามิเตอร์เข้าสำหรับการจำลองกระบวนการของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์ (ต่อ)

Parameters	Value
<i>For the SOFEC</i>	
Anode pre-exponential factor, k_{an}	$654 \times 10^9 \Omega^{-1} m^{-2}$
Anode activation energy, E_{an}	$140 \times 10^3 J \cdot mol^{-1}$
Anode electric conductivity, σ_{an}	$80 \times 10^3 \Omega^{-1} m^{-1}$
Electrode porosity, ε	0.3
Electrode tortuosity, ξ	6
Average pore radius, r	0.5 ไมโครเมตร
Cathode thickness, τ_{ca}	500 ไมโครเมตร
Electrolyte thickness, τ_{ele}	10 ไมโครเมตร
Anode thickness, τ_{an}	50 ไมโครเมตร
<i>For comparison of support structures</i>	
<i>For cathode-supported cell</i>	
Cathode thickness, τ_{ca}	500 ไมโครเมตร
Electrolyte thickness, τ_{ele}	50 ไมโครเมตร
Anode thickness, τ_{an}	50 ไมโครเมตร
<i>For electrolyte-supported cell</i>	
Cathode thickness, τ_{ca}	50 ไมโครเมตร
Electrolyte thickness, τ_{ele}	500 ไมโครเมตร
Anode thickness, τ_{an}	50 ไมโครเมตร
<i>For anode-supported cell</i>	
Cathode thickness, τ_{ca}	50 ไมโครเมตร
Electrolyte thickness, τ_{ele}	50 ไมโครเมตร
Anode thickness, τ_{an}	500 ไมโครเมตร

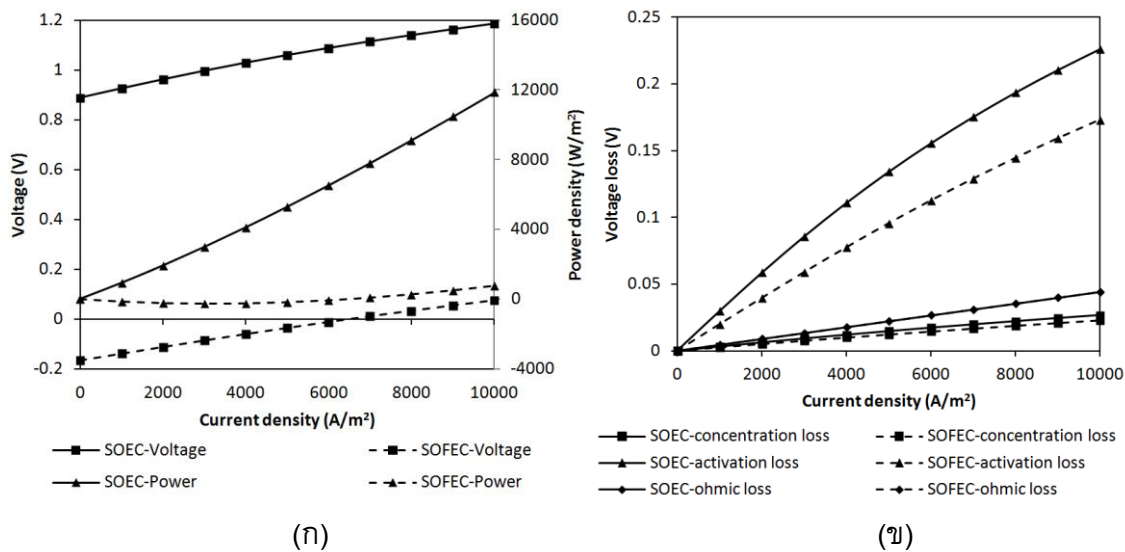
ตารางที่ 5.2 สภาวะการดำเนินงานเริ่มต้นที่ใช้ในการจำลองกระบวนการของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิง

Parameters	Value
Operating temperature, T	1073 K
Operating pressure, P	1 bar
Average ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า, J	7000 A/m ²
Steam utilization at cathode	0.8
Fuel utilization at anode	0.8
Cathode stream inlet composition	10 mol% H ₂ , 90 mol% H ₂ O
<i>For the SOEC</i>	
Anode stream inlet composition	100 mol% O ₂
<i>For the SOFEC</i>	
Anode stream inlet composition	S/C = 2

5.3.1 การเปรียบเทียบระหว่างเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง

จากการดำเนินงานของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งจะเห็นได้ว่าเซลล์ทั้งสองชนิดมีการดำเนินงานเหมือนกันที่ขั้วโทด แต่จะมีความแตกต่างกันที่ขั้วแอโนด สำหรับเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็ง มีเพียงแก๊สออกซิเจนเพียงชนิดเดียวที่อยู่ด้านขั้วแอโนด ในขณะที่แก๊สผสมระหว่างมีเทนและไอน้ำถูกป้อนเข้ามายังขั้วแอโนดของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง รูปที่ 5.3 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งในเทอมของค่าศักย์ไฟฟ้า ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสีย และอัตราการไหลของแก๊สที่ทางเข้าและทางออก จากรูปที่ 5.3 (ก) จะเห็นได้ว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งมีค่าต่ำกว่า เซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งประมาณ 1 โวลต์ และมีค่าเป็นลบที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในช่วง 0 ถึง 7000 แอมแปร์ต่อตารางเมตร ซึ่งหมายถึงในช่วงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้างกล่าว เซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์ ไม่จำเป็นต้องใช้กระแสไฟฟ้าจากภายนอกในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากการดำเนินงานดังกล่าวจะเห็นได้ว่าเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนพร้อม ๆ กับการผลิตกระแสไฟฟ้า นอกจากนี้ยังเห็นได้ว่าที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0 เซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งสามารถดำเนินงานได้โดยไม่ต้องการกระแสไฟฟ้าจากภายนอก และไม่มีการผลิตกระแสไฟฟ้าขึ้น เมื่อพิจารณาความหนาแน่น

กำลังไฟฟ้าในรูปที่ 5.3 (ก) จะพบว่าเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งต้องการกำลังไฟฟ้าป้อนเข้าน้อยกว่าเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งอย่างชัดเจน การกำเนิดกำลังไฟฟ้าสูงที่สุดจะอยู่ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 3000 แอมแปร์ต่อตารางเมตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเป็นลบ เซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งจะสามารถลดความต้องการพลังงานไฟฟ้าจากภายนอกได้ถึง 100 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็ง ซึ่งหมายความว่าเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งไม่เพียงแต่ดำเนินงานโดยไม่ต้องการพลังงานไฟฟ้าจากภายนอกแล้วยังสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้ด้วย ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเป็นบวก เซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งสามารถลดความต้องการพลังงานไฟฟ้าจากภายนอกได้ถึง 90 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็ง รูปที่ 5.3 (ข) แสดงการเปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียระหว่างเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ ผลจากการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียหลัก ตามมาด้วยค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า และ ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล ในกรณีของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวลมีความแตกต่างจากเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งเนื่องจากการใช้วัสดุคนละชนิดกันและองค์ประกอบของแก๊สเข้าด้านซ้ายและขวาต่างกัน ตารางที่ 5.3 แสดงผลการเปรียบเทียบของค่าที่ได้ระหว่าง เซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 7000 แอมแปร์ต่อตารางเมตร โดยอัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจะขึ้นกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพียงอย่างเดียว ดังนั้นอัตราการไหลโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งจะมีค่าเท่ากับที่ได้จากเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็ง ดังแสดงในรูปที่ 5.3 (ค) จากผลการจำลองกระบวนการสามารถสรุปได้ว่าเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งมีประสิทธิภาพที่ดีกว่าเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งในทอมนของพลังงานไฟฟ้าที่ใช้



รูปที่ 5.3 การเปรียบเทียบระหว่างเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ (ก) ค่าศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (ข) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสีย และ (ค) อัตราการไหลของแก๊สที่ทางเข้าและทางออก

ตารางที่ 5.3 การเปรียบเทียบของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งและเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 7,000 แอมแปร์ต่อตารางเมตร

	SOEC	SOFEC
Current density (A/m^2)	7000	7000
Net cell voltage (V)	1.11	0.01
Power density (W/m^2)	7801	81
Concentration overpotential (V)	0.0198	0.0168
Activation overpotential (V)	0.1752	0.1291
Ohmic loss (V)	0.031	0.031
Hydrogen production rate (mol/s)	0.00145	0.00145
Steam inlet flow rate at cathode (mol/s)	0.00181	0.00181
Methane inlet flow rate at anode (mol/s)	0	0.00045

5.3.2 ผลของขนาดของเซลล์

(1) ผลของโครงสร้างรองรับ

การเปรียบเทียบสมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้โครงสร้างรองรับที่แตกต่างกัน (ได้แก่ การใช้ขั้วแอโนด ขั้วแคโทด และอิเล็กโทรไลต์เป็นโครงสร้างรองรับ) แสดงดังรูปที่ 5.4 (ก) ซึ่งจะเห็นได้ว่าเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นโครงสร้างรองรับต้องการกำลังไฟฟ้าสูงกว่าเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นโครงสร้างรองรับ จากรูปที่ 5.4 (ข) สมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นโครงสร้างรองรับจะถูกควบคุมโดยค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าเพราะชั้นอิเล็กโทรไลต์มีความหนาแน่นมากที่สุด รูปที่ 5.4 (ค) แสดงให้เห็นความแตกต่างของค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวลในแต่ละโครงสร้างรองรับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าด้านขั้วแอโนดของเซลล์ที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับมีค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวลสูงกว่าด้านของขั้วแคโทดของเซลล์ที่ใช้ขั้วแคโทดเป็นโครงสร้างรองรับ ทั้งนี้เนื่องจากการถ่ายโอนของแก๊สลดอุณหภูมิของขั้วอิเล็กโทรดมีผลสำคัญต่อค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล แก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาออกเตอรแกซิฟด้านขั้วแอโนดของเซลล์ที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับจะแพร่เข้าไปยังพื้นผิวเพื่อทำปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีได้ยากกว่าการแพร่ของไอน้ำที่ขั้ว

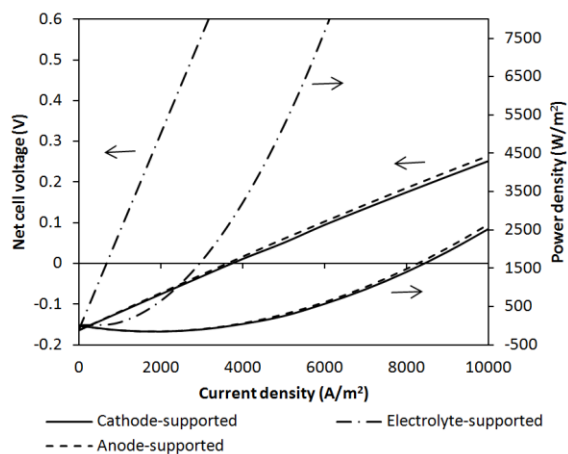
แคโทดของเซลล์ที่ใช้ขั้วแคโทดเป็นโครงสร้างรองรับ นอกจากนี้ด้านแอโนดของเซลล์ที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับยังมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ต่ำกว่าที่ด้านแคโทดของเซลล์ที่ใช้ขั้วแคโทดเป็นโครงสร้างรองรับ ดังนั้นความเข้มข้นของไอออนที่พื้นผิวและที่ช่องการไหลจึงมีความแตกต่างกันอย่างชัดเจน ซึ่งความแตกต่างนี้ส่งผลให้ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวลมีค่าสูงขึ้น อย่างไรก็ตาม ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวลมีค่าค่อนข้างน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียอื่นๆ โดยผลการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่าค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับมีค่าสูงกว่าที่ใช้ขั้วแคโทดเป็นโครงสร้างรองรับเล็กน้อย ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าการใช้ขั้วแคโทดเป็นโครงสร้างรองรับเป็นการออกแบบที่เหมาะสมที่สุดสำหรับเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง

(2) ผลของความหนาของขั้วแคโทด

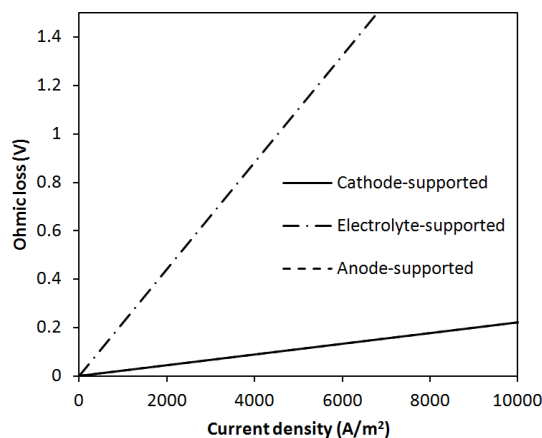
ความหนาของขั้วแคโทดถูกปรับเปลี่ยนเป็น 100 500 และ 1000 ไมโครเมตร โดยที่ความหนาของอิเล็กโทรไลต์และขั้วแอโนดมีค่าคงที่เท่ากับ 10 และ 50 ไมโครเมตร ตามลำดับ รูปที่ 5.5 (ก) แสดงค่าศักย์ไฟฟ้าและค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าซึ่งเป็นฟังก์ชันของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความหนาของขั้วแคโทดต่างๆ ผลการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่าสมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งมีค่าลดลงเมื่อความหนาของขั้วแคโทดเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการแพร่ของแก๊สจากช่องการไหลของขั้วแคโทดไปยังพท์ผิวระหว่างขั้วแคโทดและอิเล็กโทรไลต์เป็นไปได้ยากขึ้นเมื่อขั้วแคโทดมีความหนาเพิ่มขึ้น ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวลจึงมีค่าเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 5.5 (ข)

(3) ผลของความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์

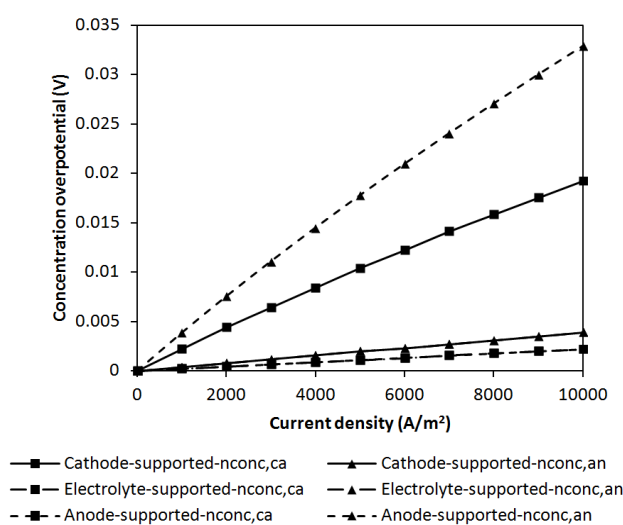
ผลของการเปลี่ยนแปลงความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์ (10 30 และ 50 ไมโครเมตร) ที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งแบบที่ใช้ขั้วแคโทดเป็นโครงสร้างรองรับแสดงดังรูปที่ 5.6 โดยที่ความหนาของขั้วแคโทดและขั้วแอโนดมีค่าเท่ากับ 500 และ 50 ไมโครเมตร ตามลำดับ จากรูปที่ 5.6 (ก) จะเห็นได้ว่าความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์มีผลสำคัญต่อสมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง ซึ่งพบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมากตามการเพิ่มความหนาของชั้นอิเล็กโทรไลต์ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวสามารถอธิบายได้จากการเพิ่มขึ้นของค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 5.6 (ข) จากผลการจำลองกระบวนการสามารถบ่งชี้ได้ว่าเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งแบบที่ใช้ขั้วแคโทดเป็นโครงสร้างรองรับควรสร้างด้วยชั้นอิเล็กโทรไลต์บางๆ



(ก)

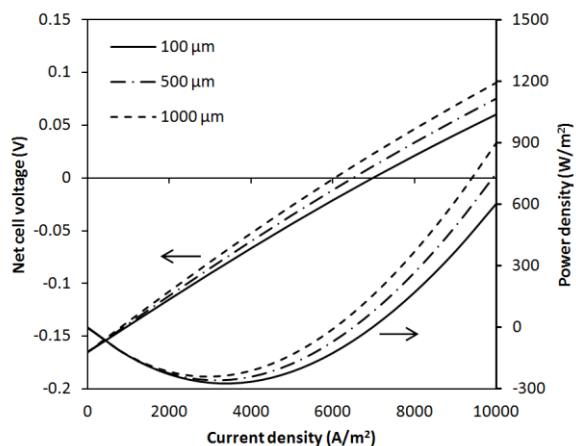


(ข)

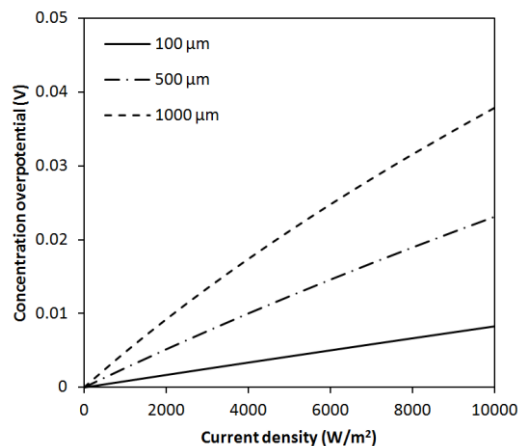


(ค)

รูปที่ 5.4 การเปรียบเทียบสมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้โครงสร้างรองรับที่แตกต่างกัน (ก) ค่าศักย์ไฟฟ้าสุทธิและค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (ข) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า และ (ค) ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล

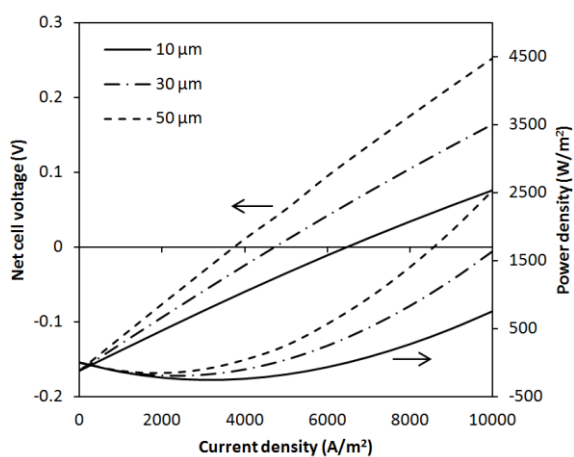


(ก)

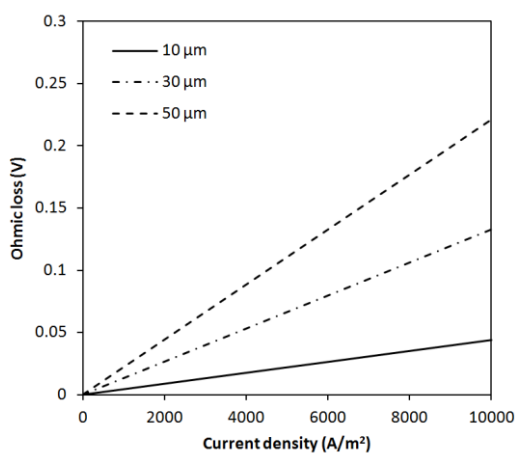


(ข)

รูปที่ 5.5 ผลของความหนาของขั้วแคโทดที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนต่างๆ (ก) ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า และ (ข) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล

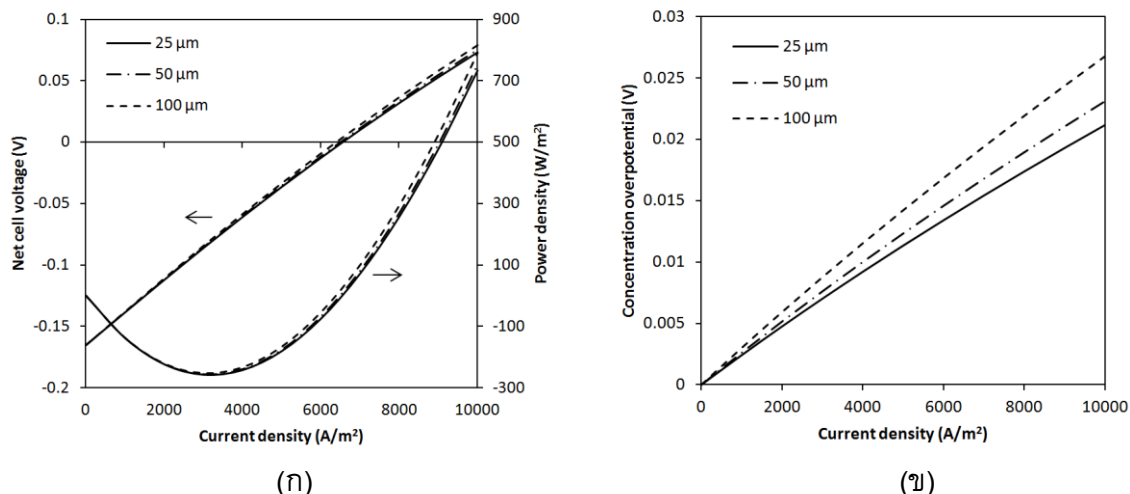


(ก)



(ข)

รูปที่ 5.6 ผลของความหนาของอิเล็กโทรไลต์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนต่างๆ (ก) ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า และ (ข) ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า



รูปที่ 5.7 ผลของความหนาของขั้วแอโนดที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนต่างๆ (ก) ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า และ (ข) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล

(4) ผลของความหนาของขั้วแอโนด

รูปที่ 5.7 (ก) แสดงค่าศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งแบบที่ใช้ขั้วแคโทดเป็นโครงสร้างรองรับที่ความหนาของขั้วแอโนดต่างๆ (25 50 และ 100 ไมโครเมตร) โดยที่ความหนาของขั้วแคโทดและอิเล็กโทรไลต์มีค่าเท่ากับ 500 และ 10 ไมโครเมตรตามลำดับ การเพิ่มความหนาของขั้วแอโนดจะมีผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าเพียงเล็กน้อย โดยการเพิ่มความหนาของขั้วแอโนดจะเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล ดังรูปที่ 5.7 (ข)

จากการศึกษาผลของความหนาขององค์ประกอบของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง สามารถสรุปได้ว่าความหนาของขั้วแคโทด อิเล็กโทรไลต์ และขั้วแอโนดที่เหมาะสม คือ 500 10 และ 50 ไมโครเมตร ตามลำดับ โดยค่าดังกล่าวจะถูกใช้ในการศึกษาในหัวข้อถัดไป

5.3.3 ผลขององค์ประกอบของแก๊สขาเข้า

(1) ผลของสัดส่วนของไอน้ำ

สำหรับการดำเนินงานของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง ไอน้ำจะถูกป้อนเข้าทางด้านขั้วแคโทดร่วมกับแก๊สมีเทนเพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจน อย่างไรก็ตามจำเป็นต้องป้อนแก๊สไฮโดรเจนเข้าไปยังขั้วแคโทดด้วยเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของนิเกิลบนขั้วอิเล็กโทรด ในการศึกษาผลขององค์ประกอบของแก๊สขาเข้าที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง เศษส่วนของไอน้ำที่ขั้วแคโทดจะถูกปรับเปลี่ยนในช่วง 0.5 ถึง 0.9 โดยที่อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนยังคงมีค่าคงที่เท่ากับ 2 จากรูปที่ 5.8 (ก) พบว่าเมื่อ

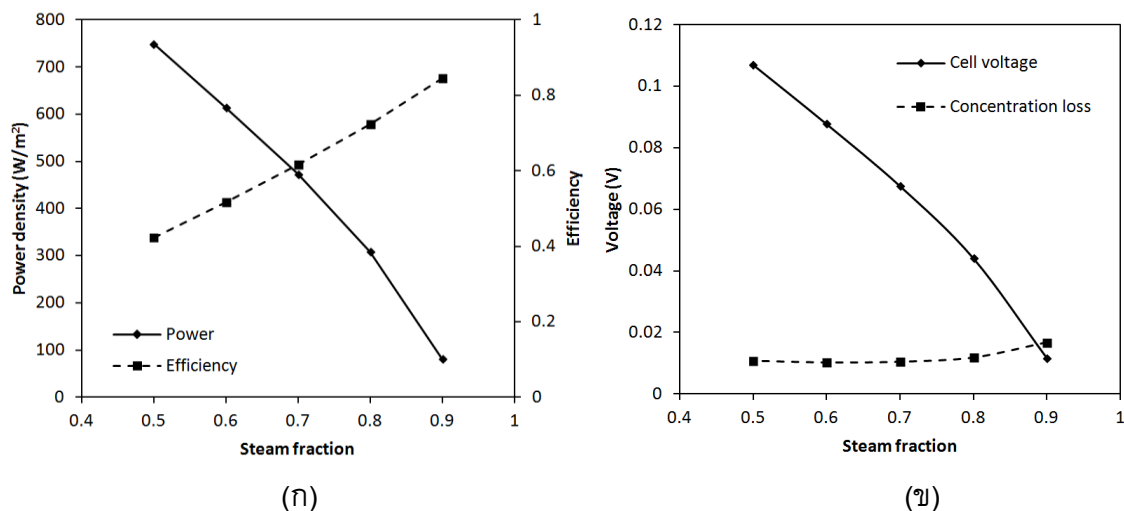
ปริมาณของไอน้ำเพิ่มมากขึ้น ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ใช้จะมีค่าลดลงในขณะที่ประสิทธิภาพมีค่าเพิ่มขึ้น แม้ว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวลจะมีค่าเพิ่มขึ้น เพราะการเกิดการยับยั้งการแพร่ของแก๊สไปยังพื้นผิว ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าจึงมีค่าลดลงตามการเพิ่มเศษส่วนโมลของไอน้ำ (รูปที่ 5.8 (ข)) ทั้งนี้เนื่องจากเศษส่วนโมลของไอน้ำที่เพิ่มขึ้นทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งลดลงตามสมการที่ (5.10) ซึ่งค่าดังกล่าวเป็นค่าที่ควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้าซึ่งสัมพันธ์กับค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า

(2) ผลของอัตราส่วนของไอน้ำต่อคาร์บอน

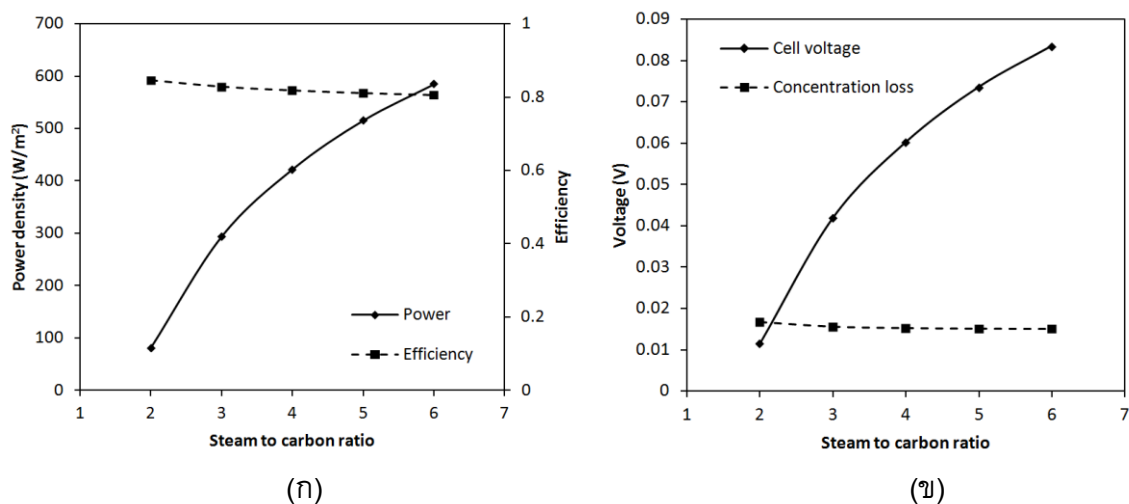
ไอน้ำจะถูกป้อนเข้าที่ด้านแอโนดของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดคาร์บอนบนวัสดุของขั้วอิเล็กโทรด ดังนั้นอัตราส่วนของไอน้ำต่อคาร์บอนจึงเป็นอีกปัจจัยที่มีความสำคัญต่อสมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง อัตราส่วนของไอน้ำต่อคาร์บอนถูกปรับเปลี่ยนในช่วง 2 ถึง 6 ในขณะที่เศษส่วนโมลของไอน้ำที่ด้านแคโทดถูกกำหนดให้มีค่าคงที่ที่ 0.9 จากรูปที่ 5.9 (ก) ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ใช้มีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนของไอน้ำต่อคาร์บอน เนื่องจากการผลิตของแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนดของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งลดลง ซึ่งในขณะที่ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้ามีค่าสูงขึ้น ค่าประสิทธิภาพกลับมามีค่าลดลงเล็กน้อยเพราะอัตราการไหลโดยโมลของเชื้อเพลิงมีค่าสูงขึ้นเมื่ออัตราส่วนของไอน้ำต่อคาร์บอนมีค่าเพิ่มขึ้น จากรูปที่ 5.9 (ข) เมื่ออัตราส่วนของไอน้ำต่อคาร์บอนมีค่าเพิ่มขึ้น ค่าศักย์ไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเพราะการเพิ่มขึ้นของค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิด ส่วนค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวลจะมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย

5.3.4 ผลของความดันในการดำเนินงาน

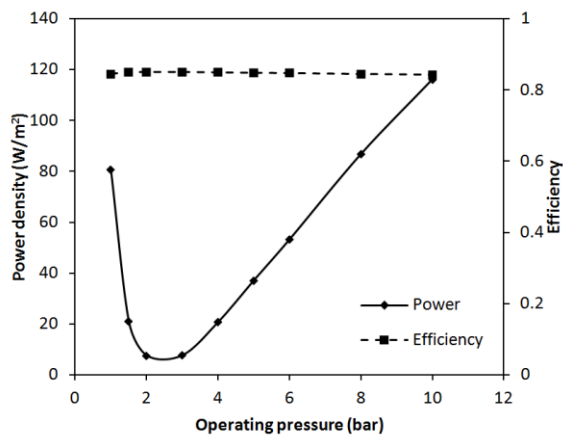
ในการศึกษานี้ ความดันในการดำเนินงานจะถูกปรับเปลี่ยนในช่วง 1 ถึง 10 บาร์ จากผลการจำลองกระบวนการดังแสดงในรูปที่ 5.10 (ก) จะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพมีแนวโน้มที่จะคงที่เมื่อเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งดำเนินงานที่ความดันสูงขึ้น ในขณะที่ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ใช้สามารถแบ่งออกเป็น 2 ช่วง ช่วงแรกค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ใช้จะมีค่าลดลงในช่วงความดันตั้งแต่ 1 ถึง 3 บาร์ และจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มจาก 3 ถึง 10 บาร์ ปรากฏการณ์ดังกล่าวสามารถอธิบายได้จากการเปลี่ยนแปลงของค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวลดังแสดงในรูปที่ 5.10 (ข) การเปลี่ยนแปลงความจาก 1 ถึง 3 บาร์ จะทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวลลดลงเป็นสำคัญ หลังจากนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวลจะลดลงเพียงเล็กน้อย ในขณะที่ค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งยังคงมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ดังนั้นค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าจึงมีค่าเพิ่มขึ้นในช่วงหลัง



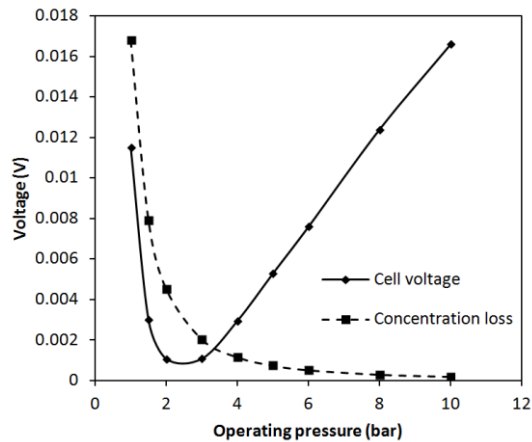
รูปที่ 5.8 ผลของสัดส่วนของไอน้ำที่ด้านแคโทดของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งที่มีต่อ (ก) ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและค่าประสิทธิภาพ และ (ข) ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล



รูปที่ 5.9 ผลของอัตราส่วนของไอน้ำต่อคาร์บอนขาเข้าที่ด้านแอโนดของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งที่มีต่อ (ก) ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและค่าประสิทธิภาพ และ (ข) ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล

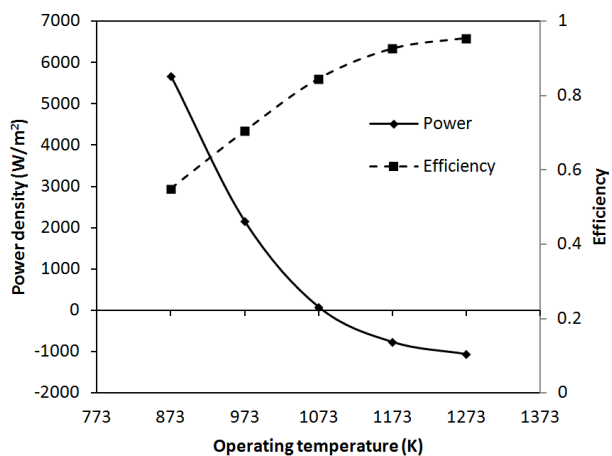


(ก)

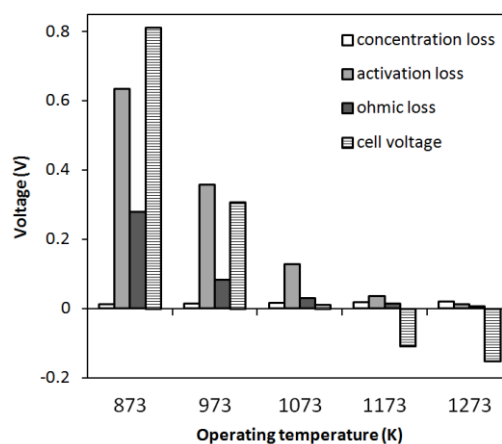


(ข)

รูปที่ 5.10 ผลของความดันในการดำเนินการดำเนินงานที่มีต่อ (ก) ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและค่าประสิทธิภาพ และ (ข) ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล



(ก)



(ข)

รูปที่ 5.11 ผลของอุณหภูมิในการดำเนินการดำเนินงานที่มีต่อ (ก) ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและค่าประสิทธิภาพ และ (ข) ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียชนิดต่างๆ

5.3.5 ผลของอุณหภูมิในการดำเนินงาน

อุณหภูมิในการดำเนินงานซึ่งถูกปรับเปลี่ยนจาก 873 ถึง 1,273 เคลวิน เป็นพารามิเตอร์สำคัญที่มีผลกระทบต่อสมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็ง จากรูปที่ 5.11 (ก) จะเห็นได้ค่าค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ใช้มีค่าลดลงและประสิทธิภาพมีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและปฏิกิริยารีดอกซ์ด้วยไอออนน้ำที่ขั้วแอโนดเกิดได้เร็วขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น นอกจากนี้การลดลงของพลังงานไฟฟ้าที่ต้องการยังเกิดขึ้นเมื่อเซลล์ดำเนินงานที่อุณหภูมิสูงขึ้นตามหลักทางเทอร์โมไดนามิกส์ของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็ง รูปที่ 5.11 (ข) แสดงผลของอุณหภูมิในการดำเนินงานที่มีต่อค่าศักย์ไฟฟ้าและค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียแต่ละชนิด จากการศึกษาพบว่าเมื่อ เซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งดำเนินงานที่อุณหภูมิสูงขึ้น ค่าศักย์ไฟฟ้า ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า ลดลงอย่างชัดเจน ในขณะที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวลเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เพราะความดันย่อยของแก๊สที่พื้นผิว ดังนั้นการดำเนินงานที่อุณหภูมิสูงจะสามารถปรับปรุงสมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งได้

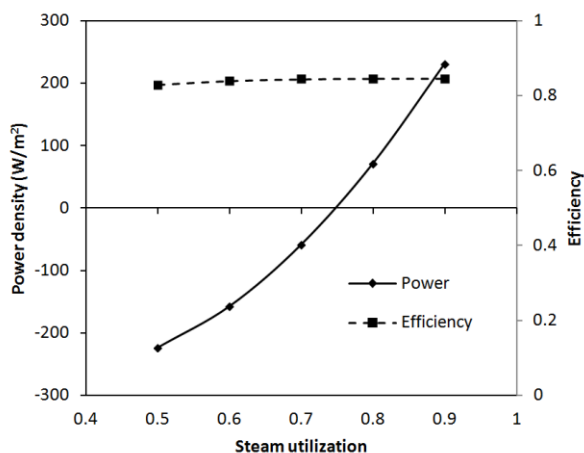
5.3.6 ผลของอัตราการใช้ไอน้ำ

ผลของอัตราการใช้ไอน้ำที่ขั้วแคโทดของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งแสดงดังรูปที่ 5.12 อัตราการใช้ไอน้ำถูกปรับเปลี่ยนในช่วง 0.5 ถึง 0.9 และอัตราการใช้เชื้อเพลิงให้มีค่าคงที่ที่ 0.8 จากผลการจำลองกระบวนการดังรูปที่ 5.12 (ก) พบว่าการเพิ่มอัตราการใช้ไอน้ำจะทำให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าเพิ่มขึ้นค่อนข้างมาก ในขณะที่ปัจจัยดังกล่าวมีผลต่อค่าประสิทธิภาพเพียงเล็กน้อย โดยการใช้ไอน้ำในปริมาณสูงจะทำให้เกิดการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทดเพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียชนิดอื่น ๆ มีค่าเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 5.12 (ข)

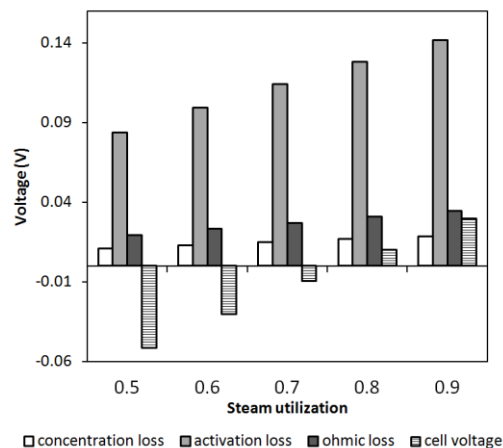
5.3.7 ผลของอัตราการใช้เชื้อเพลิง

รูปที่ 5.13 แสดงผลของอัตราการใช้เชื้อเพลิงที่ขั้วแอโนดของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งที่มีต่อค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า ค่าประสิทธิภาพ ค่าศักย์ไฟฟ้า และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียชนิดต่าง ๆ อัตราการใช้เชื้อเพลิงที่ขั้วแอโนดจะถูกปรับเปลี่ยนในช่วง 0.5 ถึง 0.9 ในขณะที่อัตราการใช้ไอน้ำที่ขั้วแคโทดกำหนดให้มีค่าคงที่เท่ากับ 0.8 ผลการจำลองกระบวนการบ่งชี้ว่าค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและประสิทธิภาพจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอัตราการใช้เชื้อเพลิง (รูปที่ 5.13 (ก)) เนื่องจากการเพิ่มอัตราการใช้เชื้อเพลิงจะเพิ่มอัตราการผลิตแก๊สไฮโดรเจนทางด้านขั้วแอโนด ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าและค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียแต่ละชนิดจึงมีค่าเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ รูปที่ 5.13 (ข) จากผลการจำลองกระบวนการจะสังเกตเห็นได้ว่าอัตราการใช้เชื้อเพลิงจะมีผลสำคัญต่อสมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์

แข็งเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราการใช้อิโนน้ำเนื่องจากการป้อนเชื้อเพลิงเข้าทางขั้วแอโนดจะสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้มากขึ้น

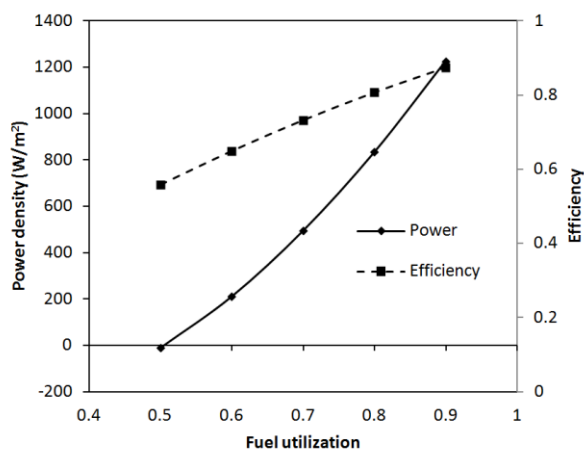


(ก)

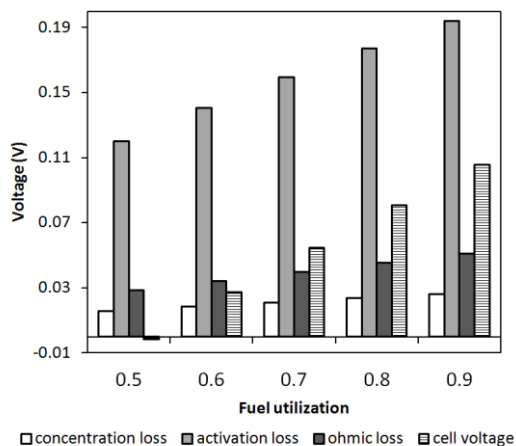


(ข)

รูปที่ 5.12 ผลของอัตราการใช้อิโนน้ำที่ขั้วแคโทดของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งที่มีต่อ (ก) ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและค่าประสิทธิภาพ และ (ข) ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียชนิดต่างๆ



(ก)



(ข)

รูปที่ 5.13 ผลของอัตราการใช้เชื้อเพลิงที่ขั้วแอโนดของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งที่มีต่อ (ก) ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและค่าประสิทธิภาพ และ (ข) ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียชนิดต่างๆ

บทที่ 6

สรุปผลการจำลองกระบวนการ

ในโครงการวิจัยนี้ประกอบไปด้วยการศึกษาใน 4 เรื่อง ซึ่งแต่ละเรื่องสามารถสรุปได้ดังนี้

6.1 กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่มีการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยา

จากการจำลองกระบวนการเพื่อศึกษาหาสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปพร้อมกับการทำปฏิกิริยา ผลการจำลองกระบวนการพบว่า ช่วงอุณหภูมิที่สามารถผลิตไฮโดรเจนได้ปริมาณสูงจะอยู่ระหว่าง 700 ถึง 900 เคลวิน โดยอุณหภูมิที่สามารถผลิตไฮโดรเจนได้สูงที่สุดคือ 850 เคลวิน ซึ่งน้อยกว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบปกติ (1,000 เคลวิน) อยู่ 150 เคลวิน อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิของระบบสูงกว่า 900 เคลวิน ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้จะลดลง เนื่องจากตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์หรือแคลเซียมออกไซด์ ไม่สามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 900 เคลวิน ส่งผลให้กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์สามารถผลิตไฮโดรเจนได้เท่ากับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบปกติ ในช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 900 เคลวิน ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการนี้อยู่ในช่วง 700 ถึง 900 เคลวิน

สำหรับผลของความดัน จากผลการจำลองกระบวนการพบว่า ความดันที่เหมาะสมสำหรับทั้งสองกระบวนการคือ ความดันต่ำ เนื่องจากจำนวนโมลรวมของสารตั้งต้นมีค่าน้อยกว่าผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ซึ่งตามหลักของเลอชาเตอลิเอร์ การเพิ่มความดันจะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ลดลง

จากการศึกษาผลของอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนที่ใช้ ผลการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนส่งผลมากต่อปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ เนื่องจากการเป็นการทำให้สมดุลของปฏิกิริยาเลื่อนไปทางด้านผลิตภัณฑ์ อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทน ที่เหมาะสมคือ 6 และ 5 สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติและที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ตามลำดับ เนื่องจากการเพิ่มอัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อไปจะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้เพิ่มขึ้นในปริมาณที่เล็กน้อย ซึ่งเมื่อเทียบกับพลังงานที่ต้องใช้เพิ่มขึ้นในกระบวนการแล้วถือว่าไม่มีประสิทธิภาพ

ข้อได้เปรียบของกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์คือความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนที่ผลิตได้ จากผลการจำลองกระบวนการพบว่า ความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนมีค่ามากกว่าร้อยละ 99 โดยโมล (dry basis) และสามารถผลิตได้ ณ อุณหภูมิ 700 ถึง 900 เคลวิน โดยมีความบริสุทธิ์สูง เมื่อเทียบกับไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงมีเทนด้วยไอน้ำแบบปกติ ซึ่งเท่ากับร้อยละ 78 โดยโมล (dry basis) และ

สามารถผลิตได้ที่อุณหภูมิ 950 เคลวิน จะเห็นได้ว่ากระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จะสามารถผลิตไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่าและใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่าในการผลิต

จากผลการจำลองกระบวนการและวิเคราะห์ผลสามารถสรุปได้ว่ากระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำที่มีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ สามารถผลิตไฮโดรเจนได้ในปริมาณที่มากกว่ากระบวนการแบบปกติ ดำเนินการที่อุณหภูมิต่ำกว่าและใช้อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อมีเทนที่ต่ำกว่า ซึ่งเป็นการลดต้นทุนในการผลิตได้ นอกจากนั้นความบริสุทธิ์ของไฮโดรเจนที่ผลิตได้มีความบริสุทธิ์สูงกว่ามาก

6.2 กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากการรีฟอร์มมิ่งกลีเซอรอลด้วยน้ำเหนือวิกฤตของกลีเซอรอลร่วมกับหน่วยดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

จากผลการศึกษาสภาวะการดำเนินงานของกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกลีเซอรอลโดยใช้ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเหนือวิกฤต พบว่าการดำเนินงานของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งคือที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และความดัน 230 บรรยากาศ ส่วนสารตั้งต้นที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้ได้แก๊สผลิตภัณฑ์ที่มีเศษส่วนโมลของแก๊สไฮโดรเจนมากที่สุดคือที่อัตราส่วนไอน้ำเหนือวิกฤตต่อกลีเซอรอลดิบเท่ากับ 90 ซึ่งจะให้แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน 65 เปอร์เซ็นต์โดยโมล แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 23 เปอร์เซ็นต์โดยโมล และไอน้ำ 12 เปอร์เซ็นต์โดยโมล จากนั้นเพื่อให้แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์ของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้นจึงทำการแยกน้ำออกจากแก๊สจากผลการศึกษาสภาวะการดำเนินงานของเครื่องแยกแก๊ส-ของเหลว พบว่าที่สภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมคืออุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และความดัน 20 บรรยากาศ ซึ่งจะให้แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน 74 เปอร์เซ็นต์โดยโมล แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 25 เปอร์เซ็นต์โดยโมล และแก๊สอื่นๆ 1 เปอร์เซ็นต์โดยโมล แต่แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังคงมีความบริสุทธิ์ของแก๊สไฮโดรเจนไม่เพียงพอต่อการนำไปใช้ประโยชน์ต่างๆ จึงนำแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ทำให้บริสุทธิ์โดยกระบวนการดูดซึมคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยสารละลายมอนอเอทานอลามีน

จากผลการศึกษาสภาวะการดำเนินงานของกระบวนการดูดซึมคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยสารละลายมอนอเอทานอลามีนพบว่าจากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการทำให้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์โดยกำหนดให้ เปอร์เซ็นต์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เจือปนในแก๊สไฮโดรเจนที่ยอมรับได้คือ 10-50 ppm พบว่าจำนวนชั้นของหอดูดซึมเท่ากับ 5 ความดันของหอดูดซึมเท่ากับ 20 บรรยากาศ อัตราการป้อนสารละลายมอนอเอทานอลามีนเท่ากับ $4,834 \text{ kg}_{\text{measol}}/\text{hr}$ ($1,934 \text{ kg}_{\text{mea}}/\text{hr} + 2,900 \text{ kg}_{\text{water}}/\text{hr}$) ที่ความเข้มข้นสารละลายมอนอเอทานอลามีนเท่ากับ 40 เปอร์เซ็นต์ จะให้แก๊สไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เจือปนอยู่ 50 ppm โดยภายใต้สภาวะการดำเนินงานดังกล่าวสามารถดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ถึง 99.98 เปอร์เซ็นต์

6.3 ระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนและเครื่องรีฟอร์มเมอร์แบบไอน้ำที่ใช้เชื้อเพลิงแตกต่างกัน

จากการจำลองกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำพบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ จะส่งผลให้เชื้อเพลิงทุกชนิดสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้มากขึ้น โดยเอทานอลเป็นเชื้อเพลิงที่ให้ร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนมากที่สุด ตามมาด้วยกลีเซอรอล และแก๊สชีวภาพ ตามลำดับ เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน พบว่าเชื้อเพลิงทุกชนิดสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจน น้ำ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากขึ้น และเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้น้อยลง ในกรณีที่เพิ่มเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟ พบว่าเชื้อเพลิงทุกชนิดสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้เพิ่มขึ้น ในขณะที่ได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำลดลง โดยแนวโน้มการผลิตแก๊สผลิตภัณฑ์เหล่านี้ของทั้งสองกรณีจะเหมือนกับในกรณีที่มีการเพิ่มอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟจะทำให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนลดลง และเมื่อทำการวิเคราะห์พลังงาน พบว่าเครื่องรีฟอร์มเมอร์เป็นหน่วยปฏิบัติการที่ต้องการพลังงานมากที่สุด โดยแก๊สชีวภาพเป็นเชื้อเพลิงที่ต้องการพลังงานมากที่สุด ตามมาด้วย เอทานอล และกลีเซอรอล ตามลำดับ แต่เมื่อพิจารณาพลังงานทั้งหมด พบว่าเอทานอลเป็นเชื้อเพลิงที่ต้องการพลังงานมากที่สุด ตามมาด้วยแก๊สชีวภาพ และกลีเซอรอล ตามลำดับ โดยสภาวะการดำเนินงานของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำที่เหมาะสมที่สุดของการใช้เชื้อเพลิงทั้ง 3 ชนิด มีค่าเท่ากัน คือ ที่อุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ 1,073 เคลวิน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 5 และอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟ 473 เคลวิน

ในการศึกษาสมรรถนะการผลิตไฟฟ้าจากระบบร่วมของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนและกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ จะพิจารณาจากประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าและพลังงานความร้อนของระบบการผลิตไฟฟ้าของแต่ละเชื้อเพลิง ผลการจำลองกระบวนการพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิ ความดัน และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน จะส่งผลให้ได้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า และประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง เพิ่มขึ้น โดยเมื่อพิจารณาผลของการใช้เชื้อเพลิงต่างชนิดกัน ร่วมกับการปรับเปลี่ยนสภาวะการดำเนินงาน ได้ผลการจำลองกระบวนการไปในแนวโน้มเดียวกันว่า การใช้เชื้อเพลิงกลีเซอรอลจะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงที่สุด ตามมาด้วยเอทานอล และแก๊สชีวภาพ ตามลำดับ ขณะที่แก๊สชีวภาพเป็นเชื้อเพลิงที่ให้ค่าประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงสูงที่สุด ตามมาด้วยเอทานอล และกลีเซอรอล ตามลำดับ โดยสภาวะการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่เหมาะสมที่สุดของการใช้เชื้อเพลิงทั้ง 3 ชนิด มีค่าเท่ากัน คือ ที่อุณหภูมิ 973 เคลวิน ความดัน 5 บาร์ และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 12,000 แอมแปร์ต่อตารางเมตร ในการจำลองกระบวนการยังทำการวิเคราะห์พลังงานในกระบวนการผลิตไฟฟ้าที่ได้จากเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ พบว่าการดำเนินงานของการจำลองกระบวนการรี

ฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำจะมีความต้องการพลังงาน ขณะที่การดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนจะมีการปลดปล่อยพลังงานออกมา โดยกลีเซอรอลเป็นเชื้อเพลิงที่มีความต้องการพลังงานและมีการปลดปล่อยพลังงานออกมากที่สุด ตามมาด้วยเอทานอล และแก๊สชีวภาพ ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาพลังงานรวมทั้งระบบรวม พบว่าเชื้อเพลิงทุกชนิดเป็นระบบที่มีความต้องการพลังงาน โดยกลีเซอรอลจะมีความต้องการพลังงานมากที่สุด ตามมาด้วยเอทานอล และแก๊สชีวภาพ ตามลำดับ

จากผลการจำลองกระบวนการสามารถสรุปได้ว่า แก๊สชีวภาพเป็นเชื้อเพลิงที่เหมาะสมสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนมากที่สุด เนื่องจากมีค่าประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงสูงที่สุด และยังเป็นเชื้อเพลิงที่มีความต้องการพลังงานในระบบน้อยที่สุด นอกจากนี้ยังพบว่าแก๊สชีวภาพมีปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ทางออกของเซลล์เชื้อเพลิงน้อยที่สุดอีกด้วย

6.4 การเปรียบเทียบสมรรถนะของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีการเติมและไม่เติมมีเทน

เซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งประยุกต์มาจากเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งโดยการเติมแก๊สมีเทนทางด้านขั้วแอโนด และเพื่อป้องกันการเกิดคาร์บอนบนขั้วอิเล็กโทรด ไอน้ำจะถูกป้อนเข้าสู่ขั้วแอโนด ดังนั้นด้านแอโนดของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งจึงมีลักษณะเหมือนด้านแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง ซึ่งมีการผลิตกำลังไฟฟ้าไปยังเซลล์อิเล็กโทรไลซิส ในงานวิจัยนี้ได้ทำการพัฒนาแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งซึ่งพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียทั้ง 3 ชนิด (ได้แก่ ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาเคมี ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวล ผลการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสุทธิของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งมีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งประมาณ 1 โวลต์ ในขณะที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสุทธิมีค่าเป็นลบ พลังงานไฟฟ้าที่ต้องการของเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งมีค่าลดลง 100 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับเซลล์อิเล็กโทรไลซิสชนิดออกไซด์แข็งแบบทั่วไป ส่วนในกรณีที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสุทธิเป็นบวกจะสามารถลดลงได้ 90 เปอร์เซ็นต์ ผลการจำลองกระบวนการพบว่าเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งสามารถผลิตได้ทั้งแก๊สไฮโดรเจนและกระแสไฟฟ้าเมื่อค่าศักย์ไฟฟ้าสุทธิเป็นลบ และจะสามารถผลิตได้เพียงแก๊สไฮโดรเจนเมื่อค่าศักย์ไฟฟ้าสุทธิเป็นบวก

ในการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์ พบว่าการออกแบบเซลล์อิเล็กโทรไลซิสที่มีเชื้อเพลิงช่วยชนิดออกไซด์แข็งโดยขั้วแคโทดเป็นโครงสร้างรองรับจะเหมาะสมที่สุด นอกจากนี้ผลการจำลองกระบวนการยังบ่งชี้ว่าความต้อการพลังงานไฟฟ้าจะสามารถลดลงได้โดยการเพิ่มสัดส่วนของไอน้ำที่ด้านขั้วแคโทด การเพิ่มความดันในการดำเนินงานในช่วง 1 ถึง 3 บาร์ การเพิ่ม

อุณหภูมิในการดำเนินงาน การลดอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนที่ขั้วแอโนด การลดอัตราการใช้ไอน้ำ และการลดอัตราการใช้เชื้อเพลิง

เอกสารอ้างอิง

- [1] Demin, A., Tsiakaras, P., Sobyenin, V., and Hramova, S., Thermodynamic analysis of a methane fed SOFC system based on a protonic conductor. Solid State Ionics 152–153 (2002) : 555– 560.
- [2] Epifanio, A., Fabbri, E., Bartolomeo, E.D., Licoccia, S., and Traversa, E., Design of $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ Protonic Conductor to Improve Electrochemical Performance in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs). Fuel Cells 1 (2008) : 69-76.
- [3] Taherparvar, H., Kilner, J.A., Baker, R.T., and Sahibzada, M., Effect of humidification at anode and cathode in proton-conducting SOFCs. Solid State Ionics 162– 163 (2003) : 297– 303.
- [4] Potter, A.R., and Baker, R.T., Impedance studies on $\text{Pt}|\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3|\text{Pt}$ under dried and humidified air, argon and hydrogen. Solid State Ionics 177 (2006) : 1917–1924.
- [5] Ranran, P., Yan, W., Lizhai, Y., and Zongqiang, M., Electrochemical properties of intermediate-temperature SOFCs based on proton conducting Sm-doped BaCeO_3 electrolyte thin film. Solid State Ionics 177 (2006) : 389-393.
- [6] Jamsak, W., Assabumrungrat, S., Douglas, P.L., Laosiripojana, N., Suwanwarangkul, R., Charojrochkul, S., and Croiset, E., Performance of ethanol-fuelled solid oxide fuel cells : Proton and oxygen ion conductors. Chemical Engineering Journal 133 (2007) : 187–194.
- [7] Ni, M., Leung, D.Y.C., and Leung, M.K.H., Modeling of methane fed solid oxide fuel cells: Comparison between proton conducting electrolyte and oxygen ion conducting electrolyte. Journal of Power Sources 183 (2008) : 133-142.
- [8] Patcharavorachot, Y., Brandon, N.P., Paengjuntuek, W., Assabumrungrat, S., and Arpornwichanop, A., Analysis of planar solid oxide fuel cells based on proton-conducting electrolyte. Solid State Ionics 181 (2010) : 1568–1576.
- [10] Aguiar, P., Adjiman, C.S., and Brandon, N.P., Anode-supported intermediate-temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I : Model-based steady-state performance. Journal of Power Sources 138 (2004) : 120-136.

- [11] Arpornwichanop, A., Patcharavorachot, Y., and Assabumrungrat, S., Analysis of a proton-conducting SOFC with direct internal reforming. *Chemical Engineering Science* 65 (2010) : 581-589.
- [12] Barelli L., Bidini G., Gallorini L. and Servili S., Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review. *Energy* 33 (2008) : 554-570.
- [13] Chen Z., Po F., Grace J.R. and Lim C.J., Elnasshanie S., Mahecha-Botero A., Rakib M., Shirasaki Y. and Yasuda I., Sorbent-enhanced/membrane assisted steam methane reforming. *Chemical Engineering Science* 63 (2008) : 170-182.
- [14] Saebea D., Arpornwichanop A., Patcharavorachot Y. and Assabumrungrat S., Adsorption-membrane hybrid system for ethanol steam reforming: Thermodynamic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) : 14428-14434.
- [15] Wang X., Wang N. and Wang L., Hydrogen production by sorption enhanced steam reforming of propane: A thermodynamic investigation. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) : 466-472.
- [16] Balasubramanian B., Lopez Ortiz A., Kaytakoglu S. and Harrison D.P., Hydrogen from methane in a single-step process. *Chemical Engineering Science* 54 (1999) : 3543-3552.
- [17] Mofarahi M., Khojasteh Y., Khaledi H. and Farahnak A., Design of CO₂ absorption plant for recovery of CO₂ from flue gases of gas turbine. *Energy* 33 (2008) : 1311–1319.
- [18] Moioli S. and Pellegrini L.A., Regeneration Section of CO₂ Capture Plant by MEA Scrubbing with a Rate-Based Model. *Chemical Engineering Transactions* 32 (2013) : 1849-1854.
- [19] Francisco Javier, G.O., Pedro, O., Ana, S. and Sebastian, G., Experimental study of the supercritical water reforming of glycerol without the addition of a catalyst. *Energy* 56 (2013) : 193-206.
- [20] Francisco Javier, G.O., Pedro, O., Ana, S. and Sebastian, G., Optimization of power and hydrogen production from glycerol by supercritical water reforming. *Chemical Engineering Journal* 218 (2013) : 309 – 318.
- [21] Silva, A.L. and Müller, I.L., Thermodynamic study on glycerol-fuelled intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) with different electrolytes.

International Journal of Hydrogen Energy 35 (2011) : 5580-5593.

- [22] Pandya, J.D., Ghosh, K.K. and Rastogi, S.K., A phosphoric acid fuel cell coupled with biogas. Energy 13 (1988) 383-388.
- [23] Alves, H.J., Junior, C.B., Niklevicz, R.R. and Frigo, E.P., Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. International Journal of hydrogen energy 38 (2010): 5215-5225.
- [24] Papurello, D., Schuhfried, E., Lanzini A. and Romano, A., Proton transfer reaction-mass spectrometry as a rapid inline tool for filter efficiency of activated charcoal in support of the development of Solid Oxide Fuel Cells fueled with biogas. Fuel Processing Technology 130 (2015) : 78-86.
- [25] Ni, M., Leung, M.K.H. and Leung, D.Y.C., Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC). International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) : 2337-2354.
- [26] Pham, A., Wallman, H. and Glass, R.S., Natural gas-assisted steam electrolyzer. US Patent. No. 6051125, The Regents of the University of California (Oakland, CA), The United States, 2000.
- [27] Martinez-Frias, J., Pham, A. Q. and Aceves, S.M., A natural gas-assisted steam electrolyzer for high-efficiency production of hydrogen. International Journal of Hydrogen Energy 28 (2003) : 483-490.
- [28] Tao, G. and Virkar, A., A Reversible Planar Solid Oxide Fuel-Assisted Electrolysis Cell and Solid Oxide Fuel Cell for Hydrogen and Electricity Production Operating on Natural Gas Biogas, in Progress Report for the DOE Hydrogen Program, 2006 : 24-28.
- [29] Wang, W., Vohs, J. and Gorte, R., Hydrogen Production Via CH_4 and CO Assisted Steam Electrolysis. Topics in Catalysis 46 (2007) : 380-385.
- [30] Balasubramanian B., Lopez Ortiz A., Kaytakoglu S. and Harrison D.P., Hydrogen from methane in a single-step process. Chemical Engineering Science 54 (1999) : 3543-3552.
- [31] Byrd, A.J., Pant, K.K. and Gupta, R.B., Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. Fuel 87 (2008) : 2956-2960.
- [32] Fleshman, J.D., Chapters 6.1: FW HYDROGEN PRODUCTION, Handbook of Petroleum Refining Processes, Third Edition.

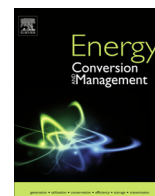
- [33] Hou, J., Zhu, Z., Qian, J. and Liu, W., A new cobalt-free proton-blocking composite cathode $\text{La}_2\text{NiO}_4\text{-LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ for $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ based solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 264 (2014) : 67-75
- [34] Ding, H., Lin, B., Fang, D., Dong, Y. and Wang, S., $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ proton-conducting electrolyte prepared by gel-casting for low-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds* 474 (2009) : 364-369.
- [35] Chan, S.H., Khor, K.A. and Xia, Z.T., A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. *Journal of Power Sources* 93 : (2001) 130-140.
- [36] Haberman, B. A. and Young, J. B., Three-dimensional simulation of chemically reacting gas flows in the porous support structure of an integrated-planar solid oxide fuel cell. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47 (2004) : 3617-3629.
- [37] Momma, A., Kaga, Y., Takano, K., Nozaki, K., Negishi, A., Kato, K., Kato, T., Inagaki, T., Yoshida, H., Hoshino, K., Yamada, M., Akbay, T. and Akikusa, J., Experimental investigation of anodic gaseous concentration of a practical seal-less solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources* 145 (2005) : 169-177.
- [38] Wang, W., Gorte, R.J. and Vohs, J.M., Analysis of the performance of the electrodes in a natural gas assisted steam electrolysis cell. *Chemical Engineering Science* 63 (2008) : 765-769.

ภาคผนวก

ผลงานที่ได้รับการเผยแพร่

ภาคผนวก ก.

ผลงานวิจัยเรื่อง Performance comparison of solid oxide steam electrolysis cells with/without the addition of methane ตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ ชื่อวารสาร Energy Conversion and Management ฉบับที่ 120 ปีที่ 2016 หน้า 274-286 ที่อยู่ในฐานข้อมูล ISI (IF-2014 = 4.380)



Performance comparison of solid oxide steam electrolysis cells with/without the addition of methane



Yaneeporn Patcharavorachot^a, Sirapa Thongdee^b, Dang Saebea^c, Suthida Authayanun^d, Amornchai Arpornwicheanop^{b,*}

^a Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^b Computational Process Engineering Research Unit, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

^c Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Burapha University, Chonburi 20131, Thailand

^d Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Srinakharinwirot University, Nakorn Nayok 26120, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 January 2016

Received in revised form 28 March 2016

Accepted 27 April 2016

Keywords:

Solid oxide electrolysis cell

Hydrogen production

Methane

Modeling

Theoretical analysis

ABSTRACT

Hydrogen is considered a clean energy carrier for the future. At present, the production of hydrogen via a solid oxide electrolysis cell is of interest because water is the only reactant used; however, hydrogen production through electrolysis technology is still costly due to high electrical energy consumption. To reduce this energy demand, an addition of methane to the anode side of the solid oxide electrolysis cell, where it behaves like the anode side of the solid oxide fuel cell and generates heat and electricity to accomplish the electrolysis process, is one interesting method. In this study, modeling of the solid oxide fuel-assisted electrolysis cell is performed based on an electrochemical model to analyze the performance of the electrolyzer with/without the addition of methane in terms of the power input and the energy efficiency. In addition, the effect on the electrolyzer cell by key operating parameters, such as current density, steam fraction, steam-to-carbon ratio, temperature, pressure, steam utilization and fuel utilization, is presented. The simulation analysis shows that the performance of the solid oxide fuel-assisted electrolysis cell is higher than that of conventional solid oxide electrolysis cell, as it requires a lower power input. Furthermore, it is possible to run the solid oxide fuel-assisted electrolysis cell without an external electrical energy input.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Currently, hydrogen is considered as a carrier of clean and sustainable energy. Hydrogen can be used in a combustion device without greenhouse gas emission, it is used as a reactant in many industries such as the hydrogenation process [1], and it can be used in a fuel cell for producing electrical energy and thermal energy [2]. To date, hydrogen is mainly produced via the thermochemical process from fossil fuels [3–5]; however, because of the depletion and the environmental problem of fossil fuels [6], the renewable and sustainable processes have received more attention. Water electrolysis via the electrochemical process is one of promising processes for hydrogen production because it uses only water as a reactant. This water electrolysis, which uses electricity to decompose water into hydrogen and oxygen, is the cleanest method when using electricity produced by nuclear energy or renewable

energy [7]. Among various types of electrolysis cells, the solid oxide electrolysis cell (SOEC) has received considerable attention because its high temperature operation (700–1000 °C) leads to lower electrical energy consumption and higher reaction kinetics compared with low temperature electrolysis cells (alkaline and proton exchange membrane). Furthermore, heat generation is a by-product in the SOEC because of voltage losses (activation overpotential, concentration overpotential and ohmic loss), and it can be used as a heat source for steam fed into the SOEC [8].

As mentioned above, the SOEC is an attractive process for hydrogen production; however, it is expensive for competition in the market due to two main reasons. Firstly, high temperature SOEC has materials and catalyst limitations that lead to a high fabrication cost. Secondly, although thermal energy demand can replace electrical energy demand with high temperature operation of SOEC, the SOEC still requires high electrical energy consumption; this in turn creates a high electricity cost. Although, the SOEC is not used commercially to produce hydrogen, improvement and development of the SOEC is still necessary and interesting [9]. Many of the recent efforts in SOEC development have been devoted

* Corresponding author.

E-mail address: Amornchai.A@chula.ac.th (A. Arpornwicheanop).

Nomenclature

D_{AB}	molecular binary diffusion coefficient ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	R_{ele}	electrochemical reaction rate ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
$D_{A,k}$	Knudsen diffusion coefficient of species A ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	T	temperature (K)
$D_{\text{an}}^{\text{eff}}$	effective diffusivity of the gas mixtures at the anode side ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	U_{steam}	steam utilization
$D_{\text{ca}}^{\text{eff}}$	effective diffusivity of the gas mixtures at the cathode side ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	U_{fuel}	fuel utilization
E	open-circuit voltage (V)	V_{SOEC}	cell voltage of the SOEC (V)
E^0	potential at standard pressure (V)	V_{SOFC}	cell voltage of the SOFC (V)
E_i	activation energy of the electrode (J mol^{-1})	W	cell width (m)
F	Faraday's constant (C mol^{-1})		
J	current density (A m^{-2})		
$J_{0,i}$	electrode exchange current density (A m^{-2})		
k_i	pre-exponential factor of the electrode ($\Omega^{-1} \text{m}^{-2}$)		
$K_{\text{eq,SR}}$	equilibrium constants of steam reforming reaction		
$K_{\text{eq,WGS}}$	equilibrium constants of water–gas shift reaction		
L	cell length (m)		
LHV_i	lower heating value of component i at inlet		
n	number of electrons participating in the electrochemical reaction		
$\dot{N}_{i,\text{in}}$	inlet flow rate of gas component i (mol s^{-1})		
P	pressure (Pa)		
P_{H_2}	partial pressure of hydrogen (Pa)		
$P_{\text{H}_2\text{O}}$	partial pressure of steam (Pa)		
P_{O_2}	partial pressure of oxygen (Pa)		
$P_{\text{H}_2}^{\text{TPB}}$	partial pressure of hydrogen at triple-phase boundary (Pa)		
$P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{TPB}}$	partial pressure of steam at triple-phase boundary (Pa)		
$P_{\text{O}_2}^{\text{TPB}}$	partial pressure of oxygen at triple-phase boundary (Pa)		
P_{SOEC}	power density of SOEC (W m^{-2})		
P_{SOFC}	power density of SOFC (W m^{-2})		
R	gas constant ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)		

Greek letters

α	transfer coefficient
$\varepsilon_{\text{SOFC}}$	efficiency of SOFC (%)
ε	electrode porosity
η_{act}	activation overpotential (V)
η_{conc}	concentration overpotential (V)
η_{ohm}	ohmic loss (V)
σ_{an}	electrical conductivity of the anode ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$)
σ_{ca}	electrical conductivity of the cathode ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$)
σ_{ele}	ionic conductivity of the electrolyte ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$)
τ_{an}	anode thickness (m)
τ_{ca}	cathode thickness (m)
τ_{ele}	electrolyte thickness (m)
ζ	electrode tortuosity

Subscripts

an	anode
ca	cathode

Superscripts

TPB	triple-phase boundary
-----	-----------------------

to reduce its operating costs by a decrease in SOEC electricity consumption. Pham et al. [10] first came up with the idea to reduce electrical energy by adding a natural gas such as methane to react with oxygen at the anode side of the SOEC. In addition, Martinez-Frias et al. [11] proposed a novel and high-efficiency SOEC. In their experiment, natural gas is fed into the anode side of single SOEC at 700 °C. It was found that natural gas reacts with oxygen produced in the anode side through partial oxidation or total oxidation, which causes a voltage reduction as much as 1 V compared with conventional SOEC. However, they found that carbon deposition on the anode material can occur when the SOEC operates at high temperature (900 °C). Avoidance of carbon deposition can be achieved by feeding steam with natural gas at the anode.

Apart from this, the solid oxide fuel-assisted electrolysis cell (SOFC) has been the focus of much research. The mixture of methane and steam is fed to the anode side of the SOEC, followed by the steam reforming of methane and water–gas shift reaction. Hydrogen produced is further reacted with oxygen; thus, the electrochemical reaction occurs and leads to electricity production. It can be implied that the anode side of SOEC works like the anode side of solid oxide fuel cell (SOFC). Tao and Virkar [12] developed the cathode materials for use in hybrid electrochemical devices (SOFC/SOEC/SOFC) that comprise the SOFC and the SOFC for co-production of hydrogen and electricity directly from distributed natural gas or alternative fuels. Wang et al. [13] also developed electrode materials, which are a Co–CeO₂–YSZ cathode and a Pd–C–CeO₂–YSZ anode, to replace Ni/YSZ electrodes and inhibit the carbon deposition that occurs from methane at high operating temperature. Moreover, Luo et al. [14] studied the performance of the SOFC fueled by carbon monoxide and methane based on

experimentation and elementary reaction modeling. It was found that the performance of CH₄-SOFC is higher than that of CO-SOFC. The mechanism shows that methane is not electrochemically oxidized directly but converted into carbon monoxide and hydrogen first through a steam reforming reaction and then followed by electrochemical oxidation and hydrogen production. As a consequence, the SOFC can produce not only hydrogen at the cathode but also generate electricity at the anode.

From above literatures, it can be observed that many previous studies have focused on improving the materials of SOFC. An investigation into SOFC based on mathematical modeling, which is required to characterize the SOFC electrical performance related to reaction and mass transport processes that occurs in the SOFC, has been limited. Luo et al. [14] proposed an elementary reaction kinetic model of SOFC coupling with heterogeneous elementary reactions and electrochemical reactions. The proposed model was calibrated and validated with the experimental data and the predicted polarization curves agreed well with the experimental data. Although, the SOFC model is commonly governed by the conservation equations and electrochemical reaction, an electrochemical model of the SOFC describing the conversion of electrical power to hydrogen plays an important role in characterizing the electrical performance of SOFC. The inclusion of all voltage losses (i.e., activation, ohmic and concentration losses) in the electrochemical model results in a more accurate prediction of the SOFC, and it could lead to a more optimal operating condition and design of SOFC.

In this study, the performance of SOFC for hydrogen production is investigated by considering its electrical characteristics obtained from a detailed an electrochemical model. The perfor-

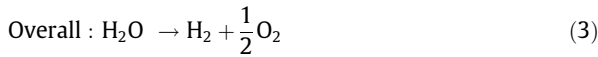
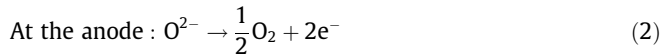
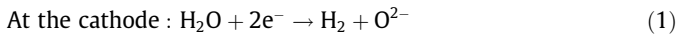
mance comparison between SOFEC and SOFC is performed to clarify the outstanding features of SOFEC. Furthermore, the effect of key operating parameters such as current density, steam fraction, steam-to-carbon ratio, temperature, pressure, steam utilization and fuel utilization on the SOFEC performance is analyzed.

2. Mathematical model

2.1. SOEC/SOFEC operation

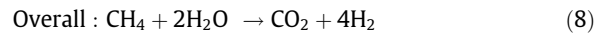
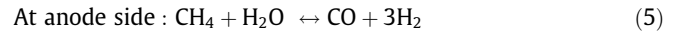
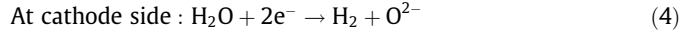
2.1.1. SOEC operation for hydrogen production

Fig. 1a demonstrates the operation of SOEC for hydrogen production. Steam is fed into the cathode channel and diffuses into the porous cathode. Then, steam is decomposed by electrical energy to form hydrogen and oxygen ions (Eq. (1)) at the triple-phase boundary (TPB). After that, oxygen ions are transported through the electrolyte to the porous anode and oxidized to form oxygen gas (Eq. (2)). The overall reaction for hydrogen production via SOEC is shown in Eq. (3).



2.1.2. SOFEC operation for hydrogen production

The SOFEC operation for hydrogen production is shown in Fig. 1b. Like SOEC, steam is fed into the cathode channel and reduced into hydrogen and oxygen ions (Eq. (4)). In case of SOFEC, the mixture of methane and steam is fed into the anode channel and allow methane steam reforming (Eq. (5)) and water–gas shift reactions (Eq. (6)) to be carried out on the anode surface. It is noted that a high steam-to-carbon ratio fed into the anode channel is needed to avoid carbon deposition on the electrode surface, resulting in the degradation of electrode materials [11,15]. Hydrogen produced from these reactions is diffused to the porous anode and reacts with the oxygen ions traveling from the cathode to produce electricity (Eq. (7)). It can therefore be observed that the SOFEC operation is the same as the SOEC at the cathode side and the SOFC at the anode side.



2.2. SOEC/SOFEC electrochemical model

In this work, an electrochemical model is considered to predict the cell potential of SOEC and SOFEC. The assumptions used for modeling are as follows: (1) steady-state operation, (2) adiabatic process, (3) no pressure drop, (4) ideal gas behavior for all gases and (5) only hydrogen that can be electrochemically oxidized and reduced at the anode and cathode, respectively. It is noted that the model presented in this work is based on a macro-level model, because the reactions occur at the electrode–electrolyte interface [16]. Although the model is developed from the basic assumptions, it can be used to predict the effect of structural and operational parameters on the cell performance and is suitable for a preliminary design phase of the electrolysis cell.

2.2.1. SOEC model

The SOEC demands external electrical energy for decomposing steam into hydrogen and oxygen. Electrical energy (power density input) can be calculated from cell voltage and current density (Eq. (9)).

$$P_{\text{SOEC}} = JV_{\text{SOEC}} \quad (9)$$

where P_{SOEC} is the power density (W m^{-2}), J is a current density (A m^{-2}) and V_{SOEC} is the cell voltage of the SOEC (V).

The open-circuit voltage (OCV), which is an ideal voltage of the SOEC, can be calculated from the Nernst equation (Eq. (10)). The OCV for the SOEC means the minimum voltage required to produce hydrogen.

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{0.5}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right] \quad (10)$$

where E is the open-circuit voltage (V), E^0 is the potential at standard pressure (V), R is the gas constant ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T is the operating temperature (K), F is the Faraday's constant (C mol^{-1}),

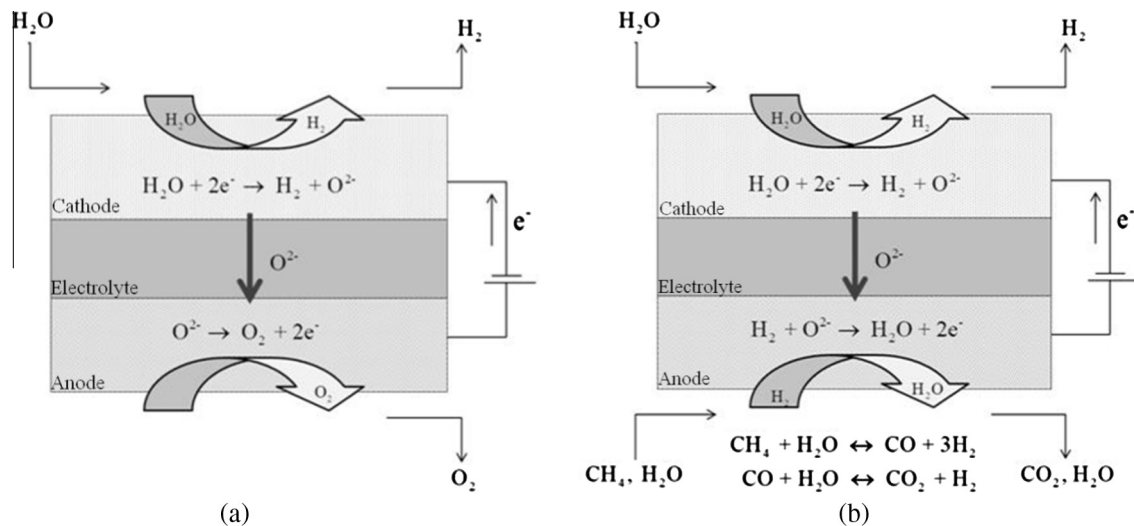


Fig. 1. Schematic diagram of hydrogen production from: (a) SOEC and (b) SOFEC.

and P_{H_2} , P_{O_2} and P_{H_2O} are the partial pressures (bar) of hydrogen, oxygen and steam, respectively.

When the SOEC is operated, the cell voltage is higher than the OCV because of the voltage losses as expressed in Eq. (11).

$$V_{SOEC} = E + \eta_{conc} + \eta_{act} + \eta_{ohm} \quad (11)$$

These voltage losses will be described as follows:

The concentration overpotential (η_{conc}) is caused by the mass transport of components in the porous electrode. The concentration of reactants is reduced because of reactions in the electrodes; therefore, gas diffusion resistance in the electrode has obviously occurred. The concentration or pressure of gases at the TPB is also different from that at the bulk flow. The concentration overpotential can be written as:

$$\eta_{conc,ca} = \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{H_2,ca}^{TPB} P_{H_2O,ca}^{TPB}}{P_{H_2,ca} P_{H_2O,ca}} \right] \quad (12)$$

$$\eta_{conc,an} = \frac{RT}{2F} \ln \left[\left(\frac{P_{O_2,an}^{TPB}}{P_{O_2,an}} \right)^{0.5} \right] \quad (13)$$

where the subscripts “ca” and “an” are the cathode and anode, respectively, and the superscript TPB is the triple-phase boundary where the electrochemical reaction has occurred. Pressure of hydrogen ($P_{H_2}^{TPB}$) and steam ($P_{H_2O}^{TPB}$) at the TPB can be calculated from the one-dimensional diffusion equation for equimolar counter-current mass transfer (Eqs. (14) and (15)) [17].

$$P_{H_2,ca}^{TPB} = P_{H_2,ca} + \frac{RT\tau_{ca}}{D_{ca}^{eff}2F} \quad (14)$$

$$P_{H_2O,ca}^{TPB} = P_{H_2O,ca} - \frac{RT\tau_{ca}}{D_{ca}^{eff}2F} \quad (15)$$

where τ_{ca} is the cathode thickness (m) and D_{ca}^{eff} is an effective diffusivity of the gas mixtures at the cathode side ($m^2 s^{-1}$) that can be explained by ordinary and Knudsen diffusions [17] as expressed in Eq. (16).

$$D_{ca}^{eff} = \left(\frac{P_{H_2O,ca}}{P} \right) D_{H_2}^{eff} + \left(\frac{P_{H_2,ca}}{P} \right) D_{H_2O}^{eff} \quad (16)$$

The effective diffusivity of the A component (D_A^{eff}) can be calculated as follows:

$$\frac{1}{D_A^{eff}} = \frac{\xi}{\varepsilon} \left(\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{Ak}} \right) \quad (17)$$

where ξ is an electrode tortuosity, ε is an electrode porosity, D_{AB} is the molecular binary diffusion coefficient ($m^2 s^{-1}$), and D_{Ak} is Knudsen diffusion coefficient of species A ($m^2 s^{-1}$).

Only oxygen occurs at the anode; therefore, the pressure of oxygen at the TPB ($P_{O_2}^{TPB}$) causes a pressure gradient in the anode, and oxygen is transported in the electrode by permeation instead of diffusion. The oxygen pressure at the TPB (Eq. (18)) is solved from the oxygen flux using Darcy's law [18].

$$P_{O_2,an}^{TPB} = \sqrt{P_{O_2,an}^2 + \left(\frac{JRT\mu\tau_{an}}{2Fb_g} \right)^2} \quad (18)$$

where μ is the dynamic viscosity of oxygen ($kg m^{-1} s^{-1}$), which is a function of temperature [19], and b_g is the flow permeability, which can be determined by the Kozeny–Carman relationship.

$$b_g = \frac{\varepsilon^3}{72\xi(1-\varepsilon)^2} (2r)^2 \quad (19)$$

The activation overpotential (η_{act}) is the voltage loss from kinetics of the reaction at the electrodes. The Butler–Volmer equation

(Eq. (20)) is used to describe the activation overpotential, which is related to the charge transfer of the reaction.

$$J = J_{0,i} \left[\exp \left(\frac{2(1-\alpha)F\eta_{act,i}}{RT} \right) - \exp \left(\frac{-2\alpha F\eta_{act,i}}{RT} \right) \right], \quad i = ca, an \quad (20)$$

where $J_{0,i}$ is the electrode exchange current density ($A m^{-2}$), and α represents the transfer coefficient (usually taken to be 0.5). The exchange current density, which is the kinetic parameter used to determine the local electrode current density at open-circuit voltage, can be expressed as:

$$J_{0i} = \frac{RT}{2F} k_i \exp \left[\frac{-E_i}{RT} \right], \quad i = ca, an \quad (21)$$

where k_i is the pre-exponential factor ($\Omega^{-1} m^{-2}$) and E_i is the activation energy ($J mol^{-1}$).

The ohmic loss (η_{ohm}) is caused by the resistance of ions and electron conduction through the electrolyte and the electrode, respectively, and depends on configuration and cell conduction. Ohmic loss that obeys Ohm's law can be expressed by

$$\eta_{ohm} = J \left(\frac{\tau_{ca}}{\sigma_{ca}} + \frac{\tau_{ele}}{\sigma_{ele}} + \frac{\tau_{an}}{\sigma_{an}} \right) \quad (22)$$

$$\sigma_{ele} = 33.4 \times 10^3 \exp \left(\frac{-10.3 \times 10^3}{T} \right) \quad (23)$$

where τ and σ are the thickness and conductivity of each cell component, respectively.

From electrochemical model, hydrogen production rate of the electrochemical reaction can be evaluated from Eq. (24). It is based on Faraday's law as:

$$R_{ele} = \frac{J}{2F} \quad (24)$$

where R_{ele} is the rate of electrochemical reaction ($mol s^{-1} m^{-2}$).

2.2.2. SOFEC model

Like the SOEC, steam is decomposed into hydrogen and oxygen when the external electricity is applied to SOFEC. Eq. (9) is used to compute the power density input. Because the SOFEC configuration is composed of the cathode side of the SOEC and the anode side of the SOFC, the SOFEC cell voltage is calculated from SOEC and SOFC voltages. As mentioned above, the OCV of the SOEC means the minimum voltage required to produce hydrogen. In the case of the SOFC, the OCV means the maximum voltage that can produce electricity. Due to irreversible losses, the cell voltage of the SOFEC is lower and higher than the OCV of SOFC and the SOEC, respectively. When the SOFEC is used with a SOEC coupled to a SOFC, the electrochemical model of the SOEC and the SOFC are used to evaluate the electrochemical model for the SOFEC.

For the SOFEC, the cell voltage (V_{SOFEC}) comes from the combination of SOEC and SOFC voltage that can be derived as:

$$V_{SOFEC} = V_{SOEC} - V_{SOFC} \quad (25)$$

$$V_{SOFEC} = (E_{SOEC} + \eta_{loss,SOEC}) - (E_{SOFC} - \eta_{loss,SOFC}) \quad (26)$$

$$V_{SOFEC} = \left(E_{SOEC}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{H_2,ca} P_{O_2,an}^{0.5}}{P_{H_2O,ca}} \right] + \eta_{loss,SOEC} \right) - \left(E_{SOFC}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{H_2,an} P_{O_2,ca}^{0.5}}{P_{H_2O,an}} \right] - \eta_{loss,SOFC} \right) \quad (27)$$

where V_{SOEC} and V_{SOFC} are the cell voltage of the SOEC and the SOFC (V), respectively, E_{SOEC} and E_{SOFC} are the OCV of the SOEC and SOFC (V), respectively, $\eta_{loss,SOEC}$ and $\eta_{loss,SOFC}$ are the irreversible losses of the SOEC and SOFC (V), respectively.

Because of the same standard potential between the SOEC and SOFC, E_{SOEC}^0 and E_{SOFC}^0 presented in Eq. (27) can be neglected. Thus, the cell voltage of the SOFEC can be calculated from Eq. (28).

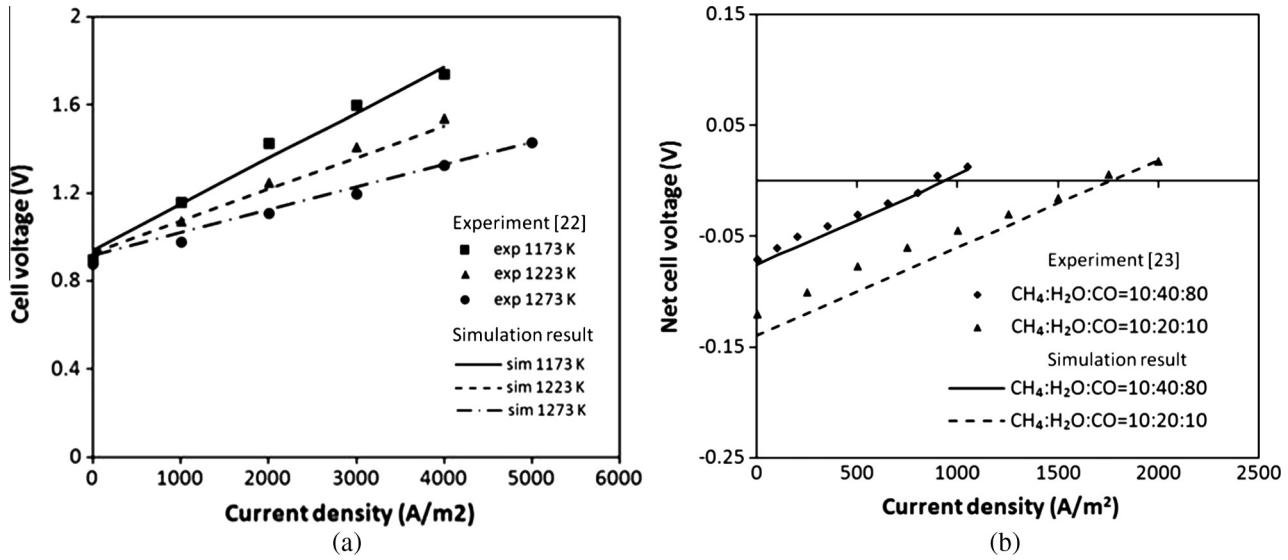


Fig. 2. Comparison between model predictions and experimental results for: (a) SOEC and (b) SOFEC.

Table 1
Model input parameters of the SOFEC for hydrogen production.

Parameters	Value
Cathode pre-exponential factor, k_{ca}	$654 \times 10^9 \Omega^{-1} \text{m}^{-2}$
Cathode activation energy, E_{ca}	$140 \times 10^3 \text{J mol}^{-1}$
Cathode electric conductivity, σ_{ca}	$80 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$
For the SOEC	
Anode pre-exponential factor, k_{an}	$235 \times 10^9 \Omega^{-1} \text{m}^{-2}$
Anode activation energy, E_{an}	$137 \times 10^3 \text{J mol}^{-1}$
Anode electric conductivity, σ_{an}	$8.4 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$
For the SOFEC	
Anode pre-exponential factor, k_{an}	$654 \times 10^9 \Omega^{-1} \text{m}^{-2}$
Anode activation energy, E_{an}	$140 \times 10^3 \text{J mol}^{-1}$
Anode electric conductivity, σ_{an}	$80 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$
Electrode porosity, ϵ	0.3
Electrode tortuosity, ξ	6
Average pore radius, r	0.5 μm
Cathode thickness, τ_{ca}	500 μm
Electrolyte thickness, τ_{ele}	10 μm
Anode thickness, τ_{an}	50 μm
For comparison of support structures	
For cathode-supported cell	
Cathode thickness, τ_{ca}	500 μm
Electrolyte thickness, τ_{ele}	50 μm
Anode thickness, τ_{an}	50 μm
For electrolyte-supported cell	
Cathode thickness, τ_{ca}	50 μm
Electrolyte thickness, τ_{ele}	500 μm
Anode thickness, τ_{an}	50 μm
For anode-supported cell	
Cathode thickness, τ_{ca}	50 μm
Electrolyte thickness, τ_{ele}	50 μm
Anode thickness, τ_{an}	500 μm

Table 2
Operating conditions of the SOFEC for hydrogen production.

Parameters	Value
Operating temperature, T	1073 K
Operating pressure, P	1 bar
Average current density, J	7000 A/m ²
Steam utilization at cathode	0.8
Fuel utilization at anode	0.8
Cathode stream inlet composition	10 mol% H ₂ , 90 mol% H ₂ O
For the SOEC	
Anode stream inlet composition	100 mol% O ₂
For the SOFEC	
Anode stream inlet composition	S/C = 2

It is assumed that these reactions take place at the electrode–electrolyte interface. $P_{H_2,ca}^{TPB}$ and $P_{H_2O,ca}^{TPB}$ can be computed from Eqs. (14) and (15), respectively. Pressure of hydrogen and steam at the anode–electrolyte interface (at the TPB) can be calculated from the one-dimensional diffusion equation for equimolar counter-current mass transfer as follows [17]:

$$P_{H_2,an}^{TPB} = P_{H_2,an} - \frac{RTJ\tau_{an}}{D_{an}^{eff}2F} \quad (31)$$

$$P_{H_2O,an}^{TPB} = P_{H_2O,an} + \frac{RTJ\tau_{an}}{D_{an}^{eff}2F} \quad (32)$$

where D_{an}^{eff} is an effective diffusivity of the anode ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), which can be calculated from Eqs. (16) and (17) for the anode gases.

The activation overpotential and ohmic loss of the SOFEC can be calculated the same as the SOEC (Eqs. (20) and (21)), but parameters for calculation are dependent on the materials of the electrodes.

As no kinetic information depending on the cell material has been found in the literature, the equilibrium model is considered in this work. Sánchez et al. [20] investigated the methane steam reforming and water gas shift reaction equilibrium model to check if it was proper for use as a zeroth dimensional model at the anode channel of the SOFEC. Thus, the SOFEC anode channel can be evaluated by the equilibrium model the same as the SOFC. The equilibrium constant for the steam reforming and water gas shift is shown as:

$$V_{SOFEC} = \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{H_2,ca} P_{H_2O,an}}{P_{H_2O,ca} P_{H_2,an}} \right] + \eta_{conc} + \eta_{act} + \eta_{ohm} \quad (28)$$

The concentration overpotential (η_{conc}) can be written as:

$$\eta_{conc,ca} = \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{H_2,ca}^{TPB} P_{H_2O,ca}}{P_{H_2,ca} P_{H_2O,ca}^{TPB}} \right] \quad (29)$$

$$\eta_{conc,an} = \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{H_2O,an}^{TPB} P_{H_2,an}}{P_{H_2O,an} P_{H_2,an}^{TPB}} \right] \quad (30)$$

$$K_{eq,SR} = 1.0267 \times 10^{10} \exp \left(-0.2513Z^4 + 0.3665Z^3 + 0.5810Z^2 - 27.134Z + 3.2770 \right) \quad (33)$$

$$K_{eq,WGS} = \exp \left(-0.2935Z^3 + 0.6351Z^2 + 4.1788Z + 0.3196 \right) \quad (34)$$

$$Z = \frac{1000}{T} - 1 \quad (35)$$

where $K_{eq,SR}$ and $K_{eq,WGS}$ are the equilibrium constants of steam reforming and water–gas shift reactions from Haberman and Young [21], respectively.

2.2.3. SOFEC performance

To evaluate the electrochemical performance of SOFEC, the cell geometries, material property data, inlet operating conditions (e.g., temperature, pressure and gas composition) and molar flow rate of gas are given. The molar flow rate of gas can be further determined when steam utilization at the cathode and fuel utilization at the anode of the SOFEC are specified.

$$U_{steam} = \frac{JLW}{2F\dot{N}_{H_2O,in}} \quad (36)$$

$$U_{fuel} = \frac{JLW}{2F\dot{N}_{CH_4,in}} \quad (37)$$

where U_{steam} and U_{fuel} are steam utilization and fuel utilization, respectively, L and W are cell length and cell width (m), respectively, and $\dot{N}_{H_2O,in}$ and $\dot{N}_{CH_4,in}$ are the inlet flow rate of steam and methane (mol s^{-1}), respectively.

The performance of the SOFEC is represented in terms of the power density (P_{SOFEC}) and energy efficiency as follows:

$$\varepsilon_{SOFEC} = \frac{LHV_{H_2}\dot{N}_{H_2,out} + LHV_{CO}\dot{N}_{CO,out}}{IV + \sum LHV_{fuel}\dot{N}_{fuel,in}}, \quad V > 0 \quad (38)$$

$$\varepsilon_{SOFEC} = \frac{LHV_{H_2}\dot{N}_{H_2,out} + LHV_{CO}\dot{N}_{CO,out} + IV}{\sum LHV_{fuel}\dot{N}_{fuel,in}}, \quad V < 0 \quad (39)$$

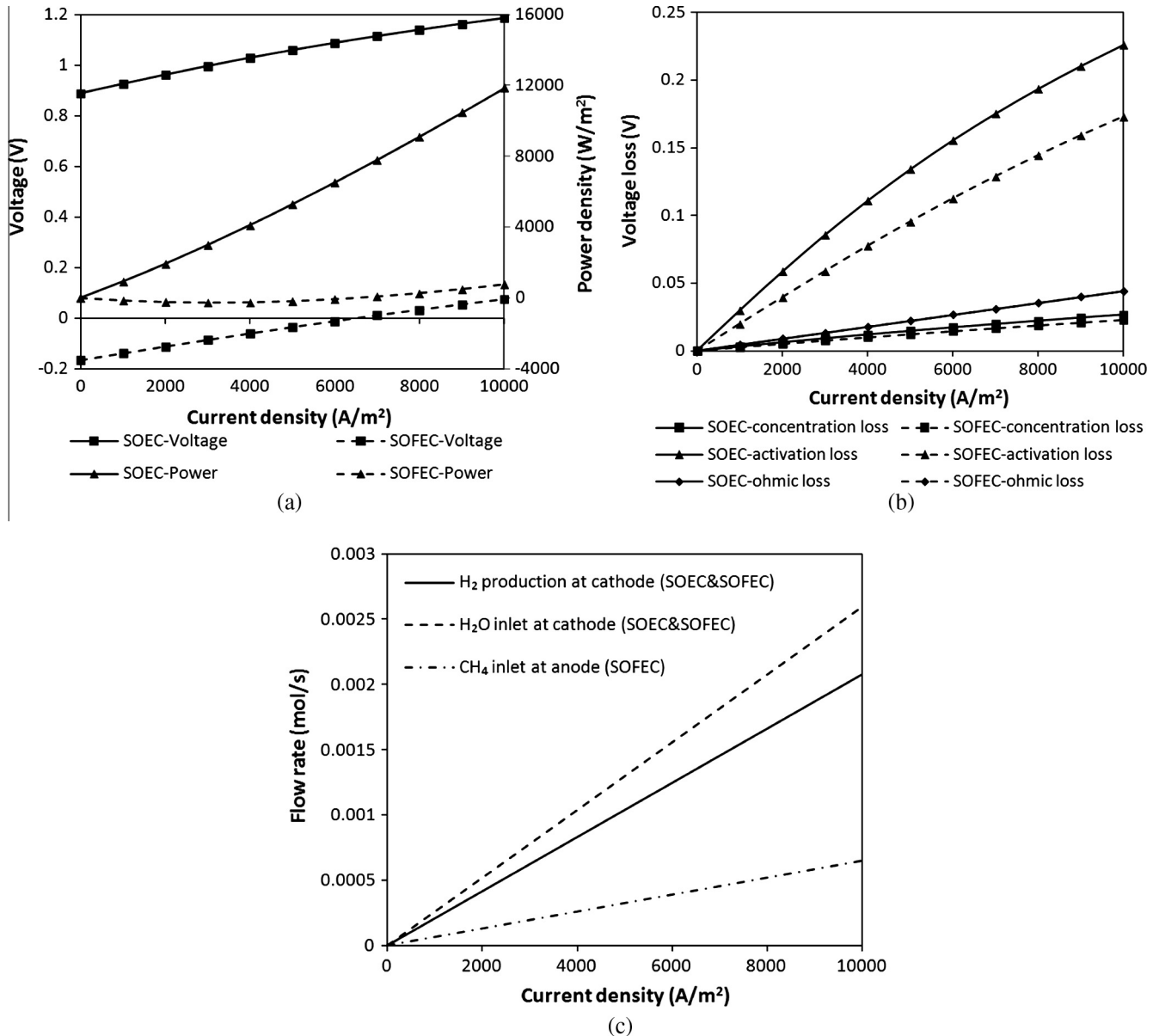


Fig. 3. Comparison between the SOEC and the SOFEC at different current density: (a) cell voltage and power density, (b) voltage loss and (c) molar flow rate of gas at inlet and outlet.

Table 3

Comparison of the SOEC and the SOFEC for hydrogen production at current density of 7000 A/m².

	SOEC	SOFEC
Current density (A/m ²)	7000	7000
Net cell voltage (V)	1.11	0.01
Power density (W/m ²)	7801	81
Concentration overpotential (V)	0.0198	0.0168
Activation overpotential (V)	0.1752	0.1291
Ohmic loss (V)	0.031	0.031
Hydrogen production rate (mol/s)	0.00145	0.00145
Steam inlet flow rate at cathode (mol/s)	0.00181	0.00181
Methane inlet flow rate at anode (mol/s)	0	0.00045

where LHV_{H_2} , LHV_{CO} , LHV_{fuel} are the lower heating value of hydrogen, carbon monoxide and fuel, respectively (J mol⁻¹); $\dot{N}_{H_2,out}$, $\dot{N}_{CO,out}$, $\dot{N}_{fuel,in}$ are the outlet flow rate of hydrogen, carbon monoxide and the inlet flow rate of fuel (mol s⁻¹), respectively; and I is the current (A).

3. Model validation

3.1. SOEC model

To ensure that the proposed model can predict the SOEC behavior, the SOEC model for hydrogen production was validated with experimental data of Momma et al. [22]. The cathode inlet composition is 60% H₂O and 40% H₂. The thickness of the Ni-YSZ cathode, YSZ electrolyte and LSM-YSZ anode are 100, 1000 and 100 μm, respectively. Fig. 2a shows the model prediction of cell voltage for the SOEC operated at different operating temperatures in comparison with experimental data. It is found that the simulation result is in good agreement with the experimental data.

3.2. SOFEC model

The SOFEC model results were compared with the experiment performed by Wang et al. [23]. They experimented with the hydrogen production using SOFEC at an operating temperature of 973 K. The cathode stream inlet composition consisted of H₂O/H₂ = 13

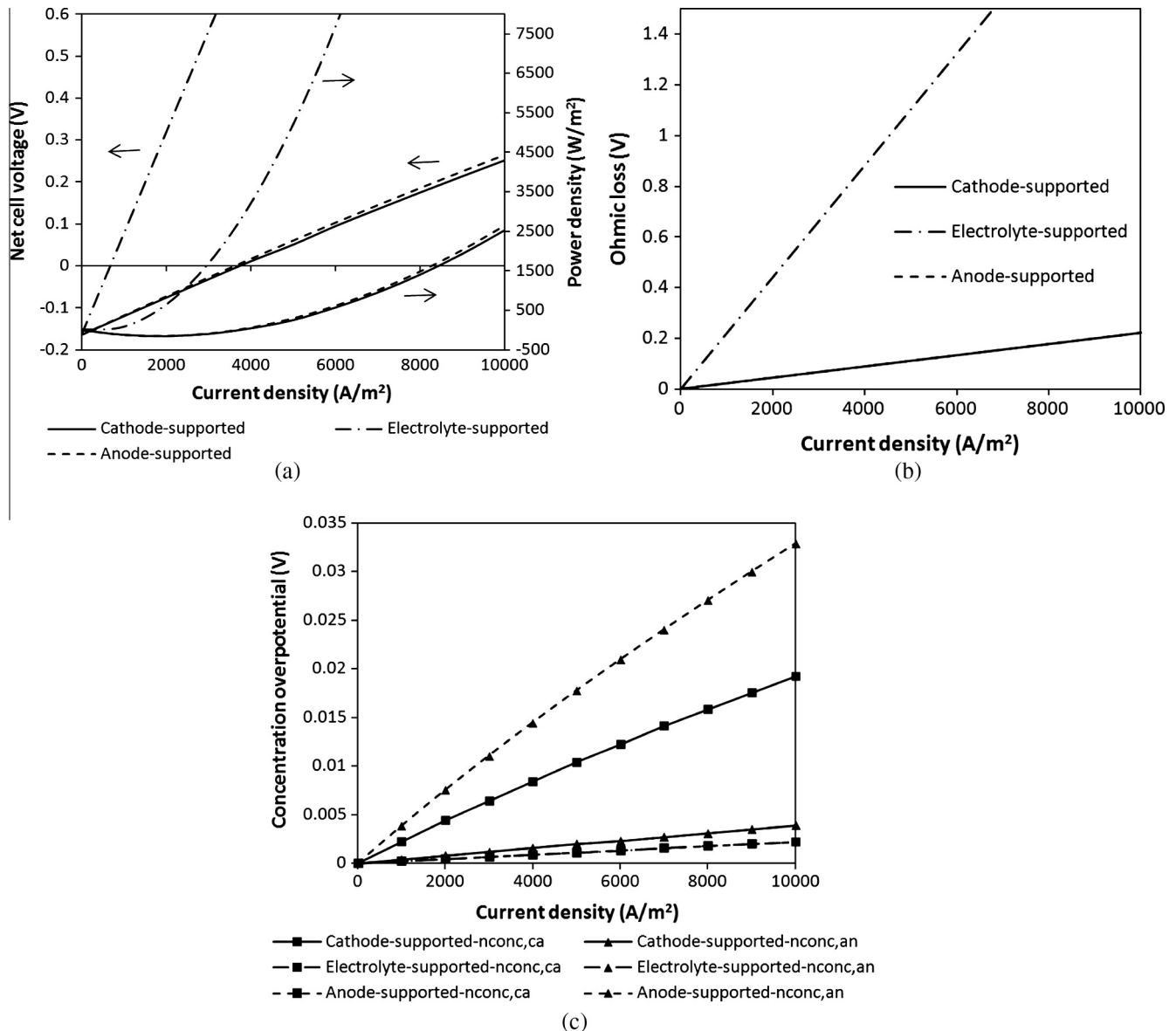


Fig. 4. Comparison of SOFEC with different support structures: (a) net cell voltage and power density, (b) ohmic loss and (c) concentration overpotential.

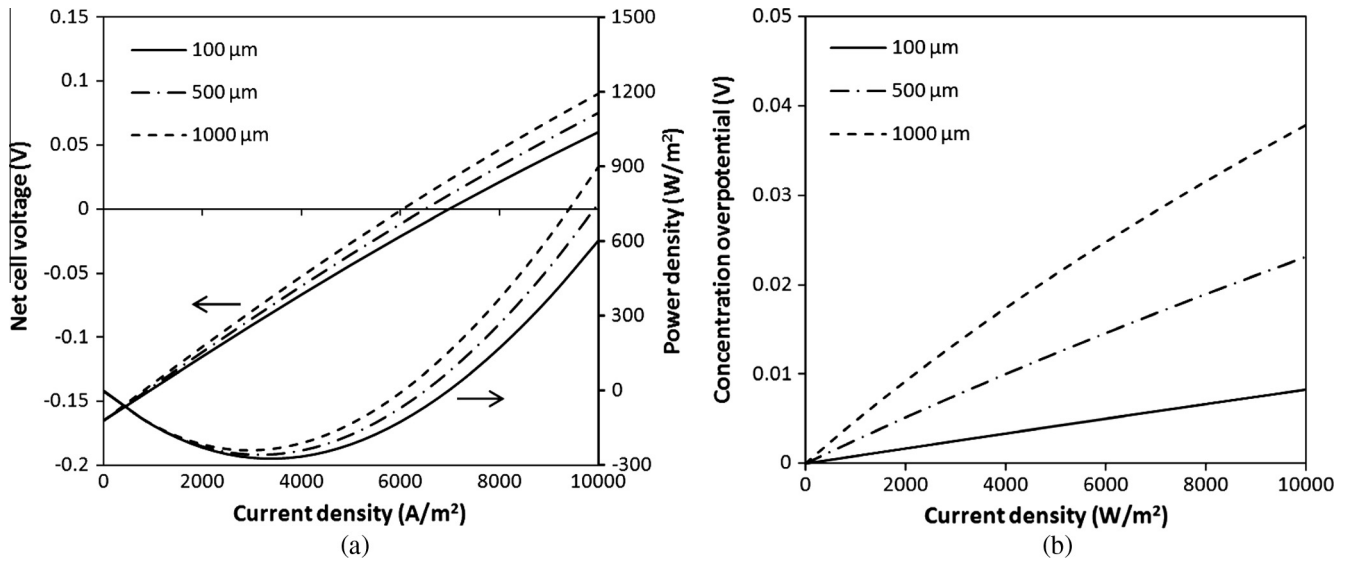


Fig. 5. Effect of cathode thickness at different current densities on (a) cell voltage and power density and (b) concentration overpotential.

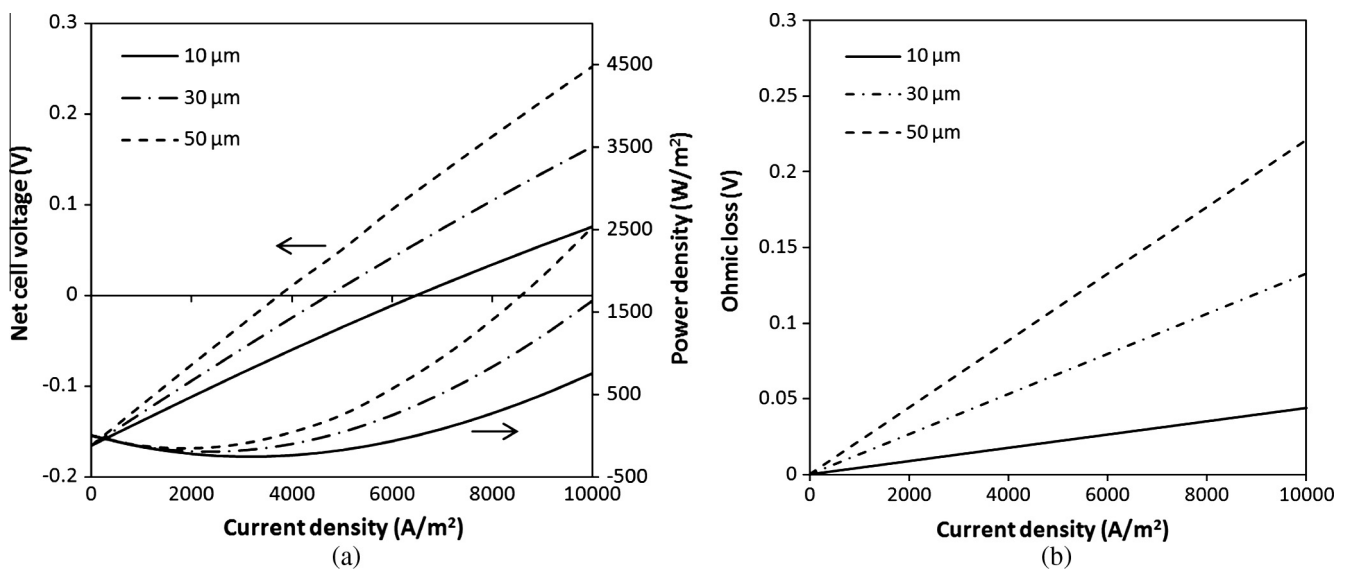


Fig. 6. Effect of electrolyte thickness at different current densities on (a) cell voltage and power density and (b) ohmic loss.

and $P_{H_2O} = 0.57$ atm. The YSZ thickness of 50 μm sandwiched between 15 and 300 μm thick porous YSZ layers. In addition, a pre-exponential factor = $854 \times 10^9 \Omega^{-1} m^{-2}$ is used to manipulate the model parameter. The comparison of the experimental and model results in terms of cell voltage with different anode stream inlet composition ($CH_4:H_2O:CO_2 = 10:40:80$ and $CH_4:H_2O:CO_2 = 10:20:10$) is shown in Fig. 2b. As a result, the model results have demonstrated good agreement with the experimental data. However, it can be observed that the OCV obtained from the model is less than that from experiment. This is because of the low reactivity of methane and the equilibrium not being established for high methane concentrations on the anode materials. It is noted that the available experimental data from the literature is the cell voltage–current density curve and thus, this curve is used to validate the models of SOEC and SOFEC. However, the amount of hydrogen produced from the SOEC and SOFEC can be determined, according to Eq. (24).

4. Results and discussion

The performance analysis of the SOFEC for hydrogen production is presented in this section. To ensure the advantage of the SOFEC stack, the performance characteristics of the SOFEC is compared with the conventional SOEC. The role of support structure and the effect of the key operating parameter (i.e., inlet compositions, operating pressure and operating temperature and utilization) are further examined based on a detailed electrochemical model of the SOFEC.

The model input parameters and operating conditions used in the simulation are listed in Tables 1 and 2, respectively. Generally, SOEC materials for the cathode, electrolyte and anode are Ni–YSZ, YSZ and LSM–YSZ, respectively. In case of SOFEC, the material used for the anode is changed to Ni–YSZ because it is commonly used for methane oxidation on the anode side. However, it is noted that the methane oxidation has caused carbon deposition on Ni–YSZ

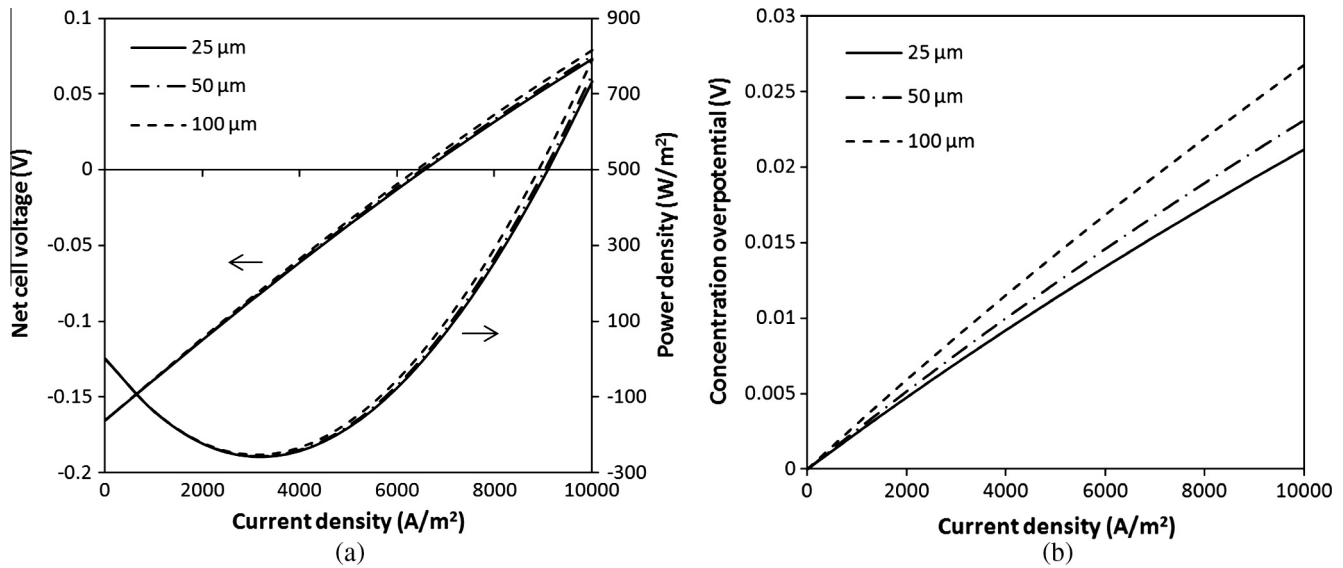


Fig. 7. Effect of anode thickness at different current densities on (a) cell voltage and power density and (b) concentration overpotential.

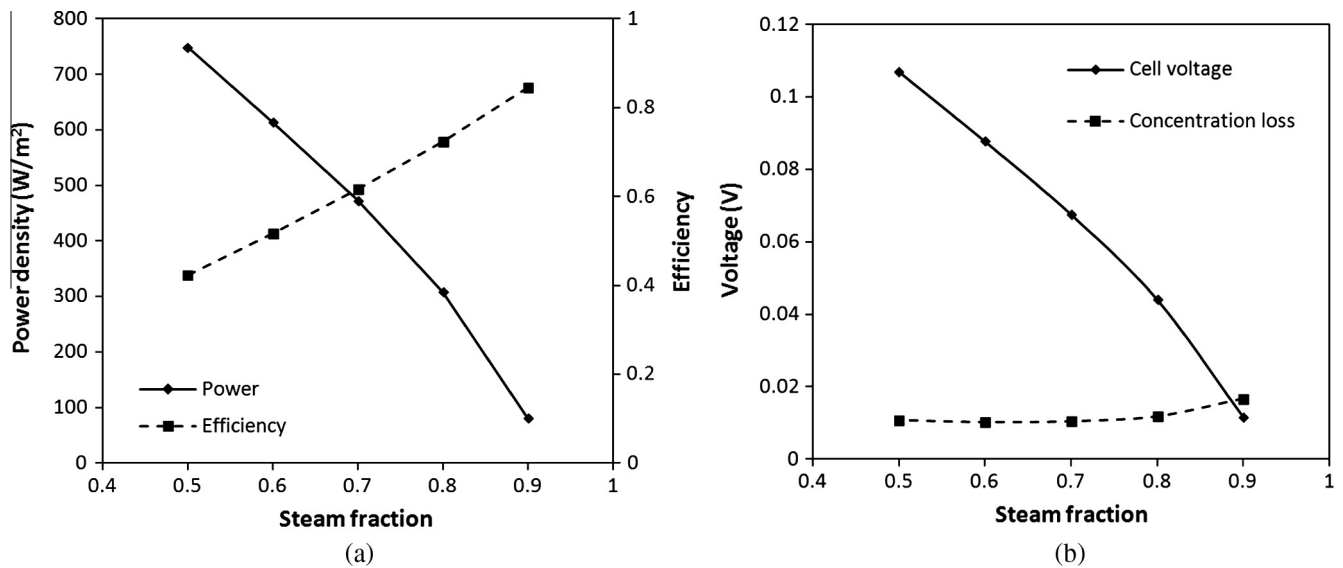


Fig. 8. Effect of inlet steam fraction at the cathode side of SOFEC on (a) power density and efficiency and (b) cell voltage and concentration loss.

material. To prevent carbon deposition on the anode, the steam-to-carbon ratio (S/C) is more than 2 [24].

4.1. Comparisons between the SOEC and the SOFEC for hydrogen production

As mentioned previously, the SOEC and the SOFEC have the same operation at the cathode but are different at the anode. For the SOEC, only oxygen gas is considered at the anode side, whereas the gas mixture of methane and steam is fed into the anode side of the SOFEC. Fig. 3 shows the comparison between the SOEC and the SOFEC in terms of cell voltage, power density, voltage loss and molar flow rate of gas at the inlet and outlet. As seen in Fig. 3a, the cell voltage of the SOFEC is lower than the SOEC approximately 1 V and has a negative voltage at a current density in a range of 0–7000 A/m^2 . This implies that the use of external electricity is unnecessary for hydrogen production by SOFEC at this current density range. According to this operating condition, the SOFEC can produce hydrogen simultaneously with electricity. In addition, it

can be seen that at zero cell voltage, the SOFEC can operate without the external electricity requirement and no electricity production. Considering the power consumptions as shown in Fig. 3a, it is found that the SOFEC obviously has less power input than the SOEC. The maximum power generation takes place at approximately 3000 A/m^2 . At negative cell voltage, the SOFEC can reduce more than 100% of electrical energy demand compared with the SOEC. This means that the SOFEC not only operates without electrical energy but can also generate electricity. At positive cell voltage, the SOFEC can reduce more than 90% of electrical energy demand compared with the SOEC. Fig. 3b demonstrates the voltage loss comparison between the SOEC and the SOFEC at different current density. The simulation results show that activation overpotential is a major voltage loss, followed by ohmic loss and concentration overpotential. In the case of the SOFEC, activation and concentration overpotential are different from the SOEC due to the use of different materials and the inlet composition on the anode side. Table 3 presents a comparison of parameters between the SOEC and the SOFEC for hydrogen production at a current density of

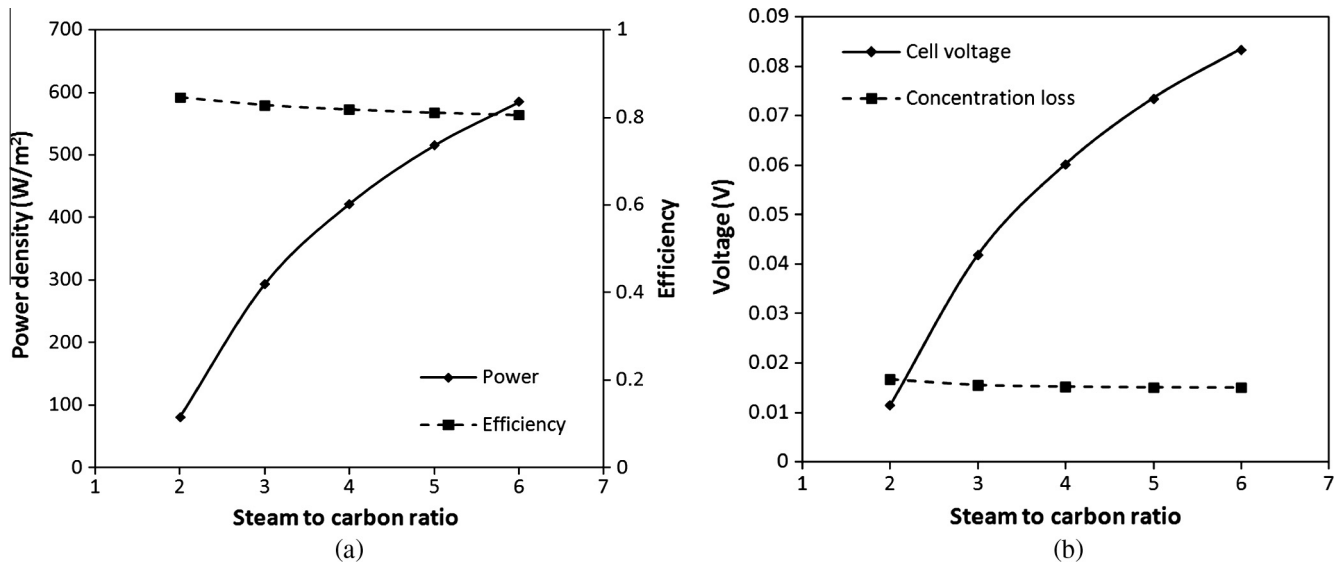


Fig. 9. Effect of inlet steam to carbon ratio at the anode side of SOFEC on (a) power density and efficiency and (b) cell voltage and concentration loss.

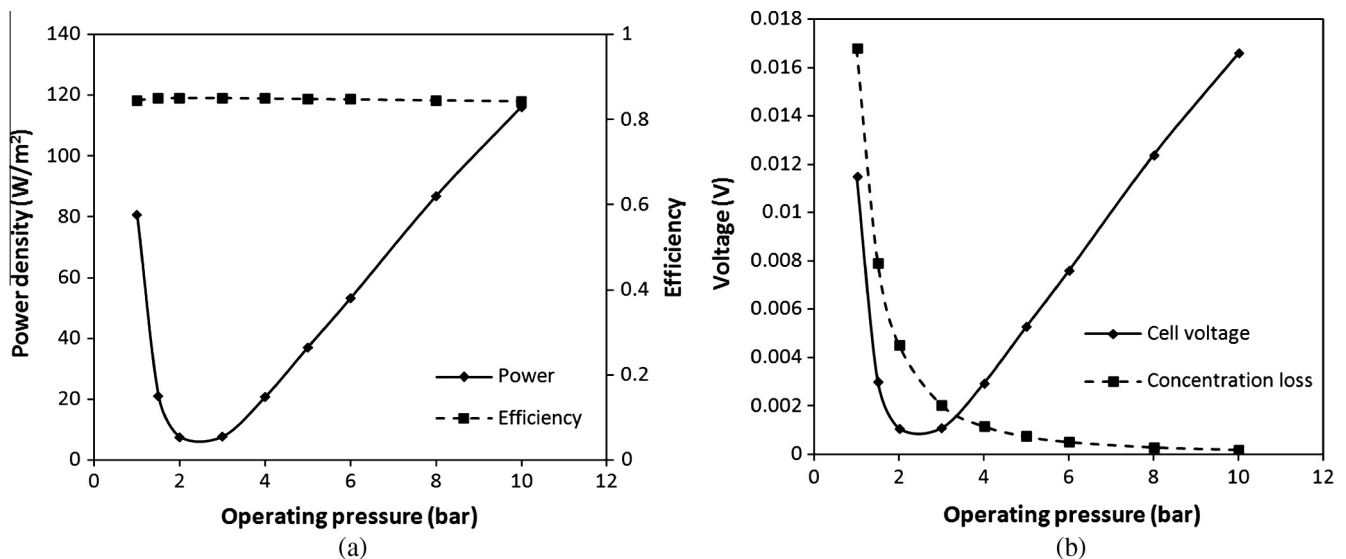


Fig. 10. Effect of operating pressure of SOFEC on (a) power density and efficiency and (b) cell voltage and concentration loss.

7000 A/m^2 . The hydrogen production rate is based on current density only; therefore, the molar flow rate of hydrogen obtained from SOFEC is equal to that from SOEC as seen in Fig. 3c. From the simulation result, it can be concluded that the SOFEC has a better performance than the SOEC in terms of electrical energy consumption.

4.2. Effect of cell configurations

4.2.1. Effect of support structures

A comparison of SOFEC performance with different support structures (i.e., anode, cathode and electrolyte supports) is given in Fig. 4a. It is shown that the electrolyte-supported SOFEC required a power consumption higher than the electrode-supported SOFEC. From Fig. 4b, the performance of electrolyte-supported SOFEC is governed by ohmic loss due to its higher electrolyte thickness. Fig. 4c presents the difference of concentration overpotential in each support structure of the SOFEC, and it can be seen that the anode side of the anode-supported SOFEC

has a higher concentration overpotential than the cathode side of the cathode-supported SOFEC even though they have the same electrode thickness. This is because the transportation of gas through the porous electrode has an important effect on concentration overpotential. Hydrogen produced from steam reforming and water gas shift reactions on the anode side of the anode-supported cell is harder to diffuse to the TPB for the electrochemical reaction than steam at the cathode side of the cathode-supported cell. In addition, the anode side of the anode-supported cell has lower effective diffusivity than the cathode side of the cathode-supported cell; thus, the concentrations of steam at the TPB and at bulk are obviously different and lead to a high concentration overpotential. However, the concentration overpotential is less compared with other voltage losses. The simulation result shows that the power density of anode-supported SOFEC elevates slightly compared with the cathode-supported SOFEC. It can be concluded that the cathode-supported configuration is the most favorable design for SOFEC.

4.2.2. Effect of cathode thickness

In this section, the influence of cathode thickness on the performance of a cathode-supported SOFEC is investigated. The cathode thickness of 100 μm , 500 μm and 1000 μm are varied, whereas the electrolyte and anode thicknesses are fixed at 10 μm and 50 μm , respectively. Fig. 5a demonstrates the cell voltage and power density as a function of current density at different cathode thicknesses. The simulation result indicates that the SOFEC performance is decreased when the cathode thickness is higher. This is because the diffusion of gases from the cathode channel to the cathode–electrolyte interface is more difficult when the cathode thickness increases; thus, the concentration overpotential increases, as seen in Fig. 5b.

4.2.3. Effect of electrolyte thickness

The effect of the electrolyte thickness (10 μm , 30 μm and 50 μm) on the performance of a cathode-supported SOFEC is shown in Fig. 6. It is noted that the cathode and anode thicknesses are fixed at 500 μm and 50 μm , respectively. As seen in Fig. 6a, the electrolyte thickness has a significant effect on the SOFEC performance. It can be found that cell voltage and power density strongly increase with an increase in electrolyte thickness. This can be explained by the increment of ohmic loss, as shown in Fig. 6b. From the simulation result, it can be indicated that a cathode-supported SOFEC should be fabricated with a thin electrolyte. In addition, the thinnest electrolyte thickness that could possibly avoid cracking of the YSZ thin film is 10 μm [25–27].

4.2.4. Effect of anode thickness

Fig. 7a presents the characteristic curve of cell voltage and power density for a cathode-supported SOFEC at different anode thicknesses (25 μm , 50 μm and 100 μm). It is noted that the cathode and electrolyte thicknesses are kept constant at 500 μm and 10 μm , respectively. Increasing anode thickness has a very slight impact on cell voltage and power density. An increase in anode thickness increases concentration overpotential, as shown in Fig. 7b.

From the investigation of SOFEC configuration, it can be concluded that the cathode, electrolyte and anode thicknesses of 500, 10, 50 μm are set as the standard cell geometry for a performance analysis of the SOFEC in the next section. The effect of inlet gas composition and operating conditions (i.e., operating pressure,

temperature and steam and fuel utilization) is further examined with respect to power density, efficiency, cell voltage and concentration loss.

4.3. Effect of inlet gas composition

4.3.1. Effect of steam fraction

For the SOFEC operation, steam is fed to the cathode coupled with methane to produce hydrogen. However, not only steam but also hydrogen is fed to the cathode channel because hydrogen is a reducing gas that is used for avoiding oxidation of the Ni electrode. To investigate the effect of inlet composition on the SOFEC performance, the steam molar fraction at the cathode is varied from 0.5 to 0.9, whereas the steam to carbon ratio at the anode side is fixed at 2. As seen in Fig. 8a, it is found that when a higher amount of steam is fed to the SOFEC, the power density consumption is lower while the efficiency is higher. Although the concentration loss is higher due to the hindered diffusion of gas into the interface, the cell voltage is reduced with an increase in the steam mole fraction (Fig. 8b). This is because a higher steam mole fraction causes a decrease in the OCV of the SOFEC according to the Nernst equation (Eq. (10)); this dominates the cell voltage and corresponds to power density. It is noted that the trend of cell voltage is consistent with the published data [23].

4.3.2. Effect of steam to carbon ratio

At the anode side of the SOFEC, steam is added to avoid carbon formation on the electrode materials. Thus, the steam to carbon ratio has an effect on the performance of the SOFEC. The steam to carbon ratio is varied from 2 to 6 while the steam molar fraction at the cathode side is fixed at 0.9. From Fig. 9a, the power density consumption is increased with an increase in the steam to carbon ratio. This is because of low hydrogen production at the anode side of the SOFEC. In addition, while the power density is found to be higher, the efficiency slightly decreases because the fuel molar flow rate is higher with an increasing steam to carbon ratio. As seen in Fig. 9b, when the steam to carbon ratio increases, cell voltage increases due to the increasing OCV, whereas the concentration loss is less changed.

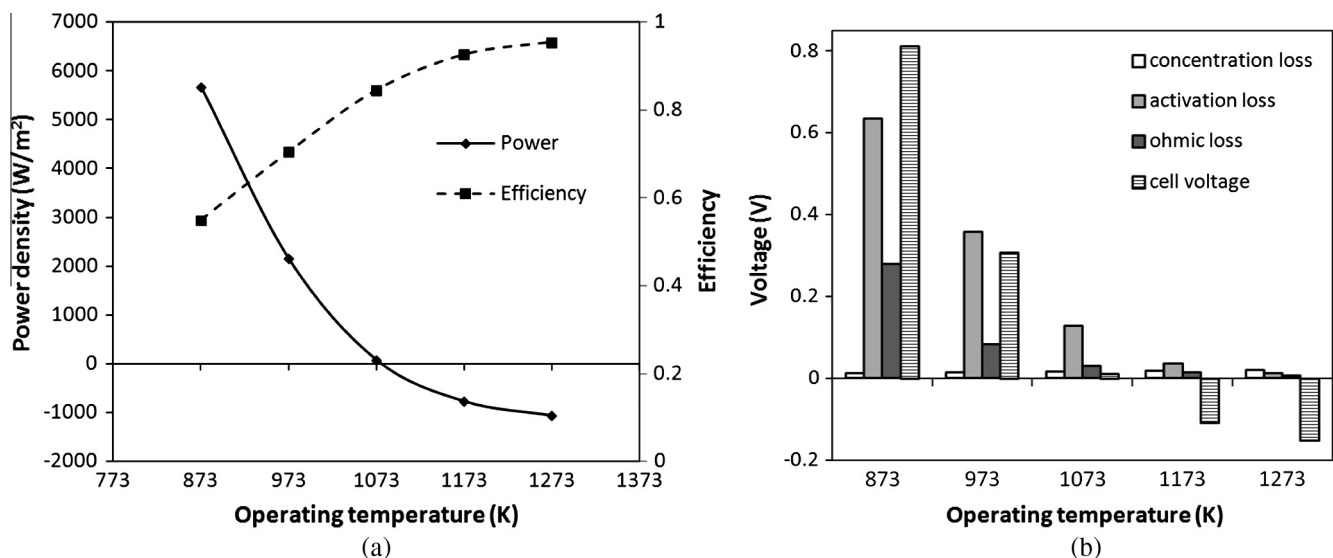


Fig. 11. Effect of operating temperature of the SOFEC on (a) power density and efficiency and (b) cell voltage and each voltage loss.

4.4. Effect of operating pressure

In this section, operating pressure is varied from 1 to 10 bar. From the simulation result shown in Fig. 10a, the efficiency tends to stay constant when the SOFEC is operated at higher pressure, whereas the power density consumption can be divided into two ranges. The power density consumption is decreased in a pressure range of 1–3 bar and increased when the pressure increases from 3 to 10 bar. This can be explained by the results of the concentration loss as seen in Fig. 10b. The variation of pressure from 1 to 3 bar leads to a significant decrease in concentration loss. After that, the concentration loss is decreased slightly while the OCV of SOFEC continuously increases; therefore, power density is enhanced.

4.5. Effect of operating temperature

The operating temperature, which is varied from 873 K to 1273 K, is a key parameter on performance of the SOFEC. From Fig. 11a, it can be seen that power consumption decreases and efficiency increases with increasing operating temperature. Not only

the electrochemical reaction but also the steam reforming reaction at the anode has a faster reaction time when the operating temperature is higher. In addition, the reduction of electrical energy consumption occurs when the operating temperature increases according to the thermodynamics of the SOEC. Fig. 11b shows the effect of operating temperature on cell voltage and each voltage loss. When the SOFEC operates at a higher operating temperature, cell voltage, activation overpotential and ohmic loss can be obviously reduced, whereas concentration overpotential slightly rises because of the partial pressure of gases at TPB. Consequently, high temperature operation can improve the performance of the SOFEC. However, a limitation due to the cell materials at high temperature is noted.

4.6. Effect of utilization

4.6.1. Effect of steam utilization

The effect of steam utilization at the cathode side of the SOFEC on SOFEC performance is presented in Fig. 12. Steam utilization is varied from 0.5 to 0.9 and fuel utilization is fixed at 0.8. From the

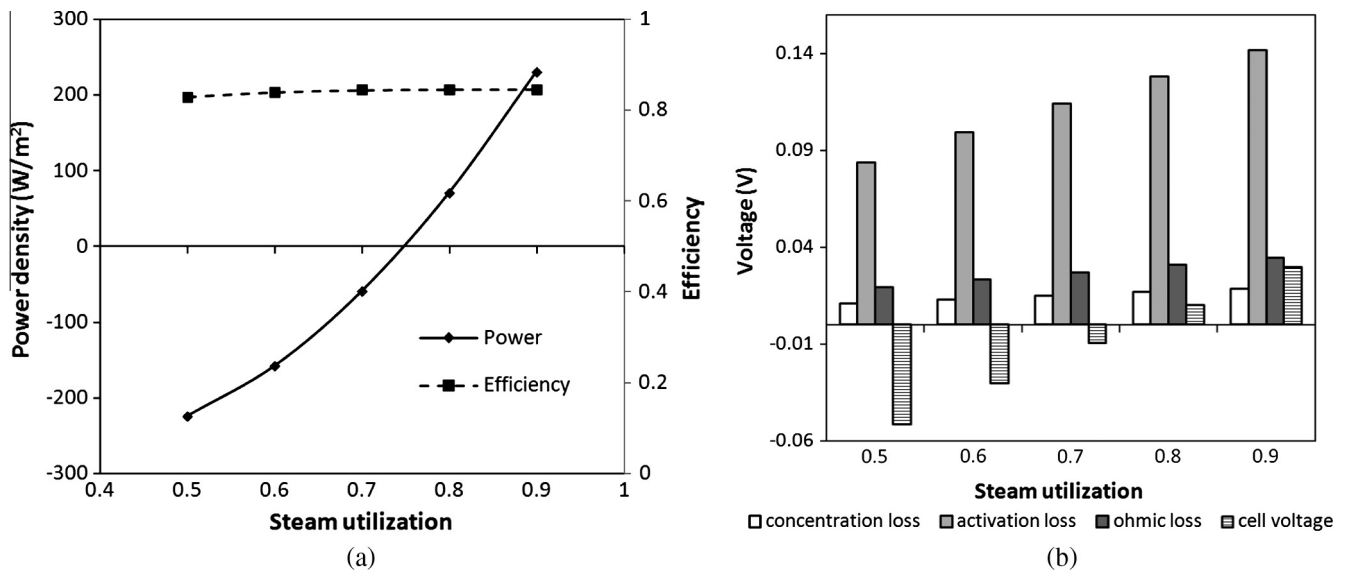


Fig. 12. Effect of steam utilization at the cathode of SOFEC on (a) power density and efficiency and (b) cell voltage and each voltage loss.

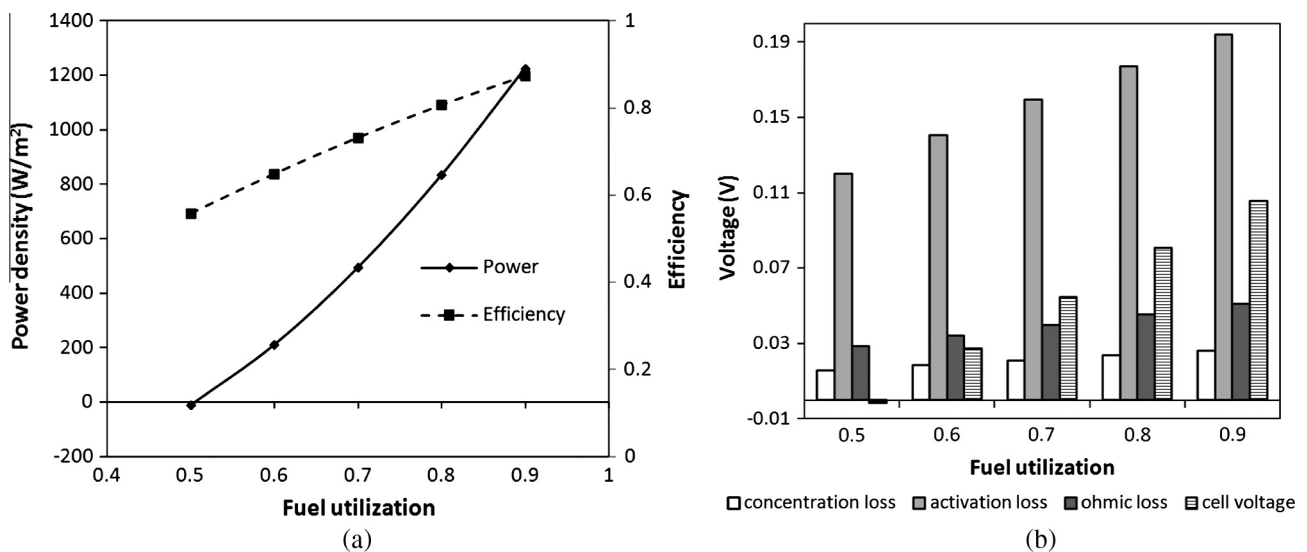


Fig. 13. Effect of fuel utilization at the anode of SOFEC on (a) power density and efficiency and (b) cell voltage and each voltage loss.

result depicted in Fig. 12a, the increase of steam utilization strongly increases the power density while it has a less influence on the efficiency. In addition, high steam utilization causes high hydrogen production at the cathode side; thus, cell voltage and all voltage losses are higher as seen in Fig. 12b.

4.6.2. Effect of fuel utilization

Fig. 13 presents the impact of fuel utilization at the anode side of the SOFEC on the power density, efficiency, cell voltage and all voltage losses. Fuel utilization at the anode side is varied from 0.5 to 0.9 while steam utilization on cathode side is kept constant at 0.8. The simulation result indicates that power density and efficiency can be enhanced with increasing fuel utilization (Fig. 13a). Because the increase of fuel utilization increases high hydrogen production at the anode side, cell voltage and voltage losses are increased, as shown in Fig. 13b. The results are consistent with experimental data published in the literatures [11]. From the simulation result, it can be observed that fuel utilization has a significant effect on the performance of SOFEC compared with steam utilization because fuel can produce more hydrogen.

5. Conclusions

A solid oxide fuel-assisted electrolysis cell (SOFEC) is applied from a solid oxide electrolysis cell (SOEC) by adding methane to the anode side. To protect carbon formation, steam is also fed into the anode side. Thus, the anode side of SOEC behaves like the anode side of solid oxide fuel cell (SOFC) so that electricity is generated to use in the electrolyzer. In this study, a detailed electrochemical model of SOFEC that takes into account all voltage losses (i.e., activation, ohmic and concentration loss) is developed to perform a performance analysis. The simulation results reveal that the net cell voltage of the SOFEC is approximately 1 V lower than the SOEC. Electrical energy consumption of the SOFEC decreases more than 100% of the conventional SOEC when negative net cell voltage occurs and decreases more than 90% of the conventional SOEC when positive net cell voltage occurs. The SOFEC can produce both hydrogen and electricity at negative net cell voltage and produce only hydrogen at positive net cell voltage.

In the performance analysis, it is found that the cathode-supported configuration is the most favorable design for SOFEC. Furthermore, the simulation result indicates that electrical energy demand can be reduced by increasing the steam fraction at the cathode side, increasing the operating pressure to within a range of 1–3 bar and increasing operating temperature as well as decreasing steam to carbon ratio at the anode side, steam utilization and fuel utilization.

Acknowledgments

The support by the Thailand Research Fund, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang and the Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund (Energy Cluster), Chulalongkorn University is gratefully acknowledged.

References

- [1] Xu Y, Zhang L, Chang J, Zhang X, Ma L, Wang T, et al. One step hydrogenation-esterification of model compounds and bio-oil to alcohols and esters over Raney Ni catalysts. *Energy Convers Manage* 2016;108:78–84.
- [2] Authayanun S, Aunsup P, Patcharavorachot Y, Arpornwicheanop A. Theoretical analysis of a biogas-fed PEMFC system with different hydrogen purifications:

- conventional and membrane-based water gas shift processes. *Energy Convers Manage* 2014;86:60–9.
- [3] Patcharavorachot Y, Wasuleewan M, Assabumrungrat S, Arpornwicheanop A. Analysis of hydrogen production from methane autothermal reformer with a dual catalyst-bed configuration. *Theor Found Chem Eng* 2012;46:658–65.
- [4] Bisaria V, Smith RJB. Hydrogen production by onboard gasoline processing – process simulation and optimization. *Energy Convers Manage* 2013;76:746–52.
- [5] Wang F, Tan J, Shuai Y, Gong L, Tan H. Numerical analysis of hydrogen production via methane steam reforming in porous media solar thermochemical reactor using concentrated solar irradiation as heat source. *Energy Convers Manage* 2014;87:956–64.
- [6] Kang K, Azargohar R, Dalai AK, Wang H. Hydrogen production from lignin, cellulose and waste biomass via supercritical water gasification: catalyst activity and process optimization study. *Energy Convers Manage* 2016;117:528–37.
- [7] Joneydi Shariatzadeh O, Refahi AH, Abolhassani SS, Rahmani M. Modeling and optimization of a novel solar chimney cogeneration power plant combined with solid oxide electrolysis/fuel cell. *Energy Convers Manage* 2015;105:423–32.
- [8] Ni M, Leung MKH, Leung DYC. Energy and exergy analysis of hydrogen production by solid oxide steam electrolyzer plant. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:4648–60.
- [9] Rivera-Tinoco R, Mansilla C, Bouallou C. Competitiveness of hydrogen production by High Temperature Electrolysis: impact of the heat source and identification of key parameters to achieve low production costs. *Energy Convers Manage* 2010;51:2623–34.
- [10] Pham A, Wallman H, Glass RS. Natural gas-assisted steam electrolyzer. US Patent. No. 6051125. The United States: The Regents of the University of California (Oakland, CA); 2000.
- [11] Martinez-Frias J, Pham AQ, Aceves SM. A natural gas-assisted steam electrolyzer for high-efficiency production of hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2003;28:483–90.
- [12] Tao G, Virkar A. A reversible planar solid oxide fuel-assisted electrolysis cell and solid oxide fuel cell for hydrogen and electricity production operating on natural gas biogas. In: Progress report for the DOE hydrogen program; 2006. pp. 24–28.
- [13] Wang W, Vohs J, Gorte R. Hydrogen production via CH₄ and CO assisted steam electrolysis. *Top Catal* 2007;46:380–5.
- [14] Luo Y, Shi Y, Li W, Ni M, Cai N. Elementary reaction modeling and experimental characterization of solid oxide fuel-assisted steam electrolysis cells. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:10359–73.
- [15] Novosel B, Avsec M, Maček J. The interaction of SOFC anode materials with carbon monoxide. *Mater Technol* 2008;42:51–7.
- [16] Hernández-Pacheco E, Singh D, Hutton PN, Patel N, Mann MD. A macro-level model for determining the performance characteristics of solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2004;138:174–86.
- [17] Chan SH, Khor KA, Xia ZT. A complete polarization characterization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. *J Power Sources* 2001;93:130–40.
- [18] Ni M, Leung MKH, Leung DYC. A modeling study on concentration overpotentials of a reversible solid oxide fuel cell. *J Power Sources* 2006;163:460–6.
- [19] Todd B, Young JB. Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modelling. *J Power Sources* 2002;2002(110):186–200.
- [20] Sánchez D, Chacartegui R, Muñoz A, Sánchez T. On the effect of methane internal reforming modelling in solid oxide fuel. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:1834–44.
- [21] Haberman BA, Young JB. Three-dimensional simulation of chemically reacting gas flows in the porous support structure of an integrated-planar solid oxide fuel cell. *Int J Heat Mass Transf* 2004;47:3617–29.
- [22] Momma A, Kaga Y, Takano K, Nozaki K, Negishi A, Kato K, et al. Experimental investigation of anodic gaseous concentration of a practical seal-less solid oxide fuel cell. *J Power Sources* 2005;145:169–77.
- [23] Wang W, Gorte RJ, Vohs JM. Analysis of the performance of the electrodes in a natural gas assisted steam electrolysis cell. *Chem Eng Sci* 2008;63:765–9.
- [24] Alzate-Restrepo V, Hill JM. Effect of anodic polarization on carbon deposition on Ni/YSZ anodes exposed to methane. *Appl Catal A* 2008;342:49–55.
- [25] Wang X, Yu B, Zhang W, Chen J, Luo X, Stephan K. Microstructural modification of the anode/electrolyte interface of SOEC for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:12833–8.
- [26] Yu B, Zhang W, Xu J, Chen J, Luo X, Stephan K. Preparation and electrochemical behavior of dense YSZ film for SOEC. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:12074–80.
- [27] Zou Y, Zhou W, Sunarso J, Liang F, Shao Z. Electrophoretic deposition of YSZ thin-film electrolyte for SOFCs utilizing electrostatic-steric stabilized suspensions obtained via high energy ball milling. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:9195–204.

ภาคผนวก ข.

ผลงานวิจัยเรื่อง Hydrogen Production from Glycerol Steam Reforming in Supercritical Water with CO₂ Absorption Unit
ตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ ชื่อ
วารสาร Chemical Engineering Transactions ฉบับที่ 39 ปีที่ 2014
หน้า 349-354 ที่อยู่ในฐานข้อมูล Scopus



Hydrogen Production from Glycerol Steam Reforming in Supercritical Water with CO₂ Absorption Unit

Yaneeporn Patcharavorachot^{a*}, Napat Chery-rod^a, Sirirat Nudchapong^a,
Suthida Authayanun^b, Amornchai Arpornwichanop^c

^aSchool of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

^bDepartment of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Srinakharinwirot University, Nakhon Nayok 26120, Thailand

^cComputational Process Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand
kpyaneep@kmitl.ac.th

Glycerol is expected to be an adequate renewable resource for hydrogen production in the future because it is the by-product of biodiesel production. In this work, crude glycerol containing 80 wt% of glycerol and 20 wt% of methanol is used to perform the thermodynamic analysis of hydrogen production via the glycerol supercritical steam reforming process using the Gibbs free energy minimization method in AspenPlusTM. The effects of operating conditions i.e., temperature, pressure and the ratio of supercritical water to crude glycerol (S/G ratio), in the reformer were analyzed. The simulation results show that the suitable operating conditions for the reformer giving 65 mol% H₂ in the gaseous product are at temperature, pressure and S/G ratio of 800 °C, 240 atm and 90. However, the purity of hydrogen is still not suitable for industrial application. Therefore, the hydrogen purification processes including the gas-liquid separation unit and CO₂ absorption process using monoethanolamine (MEA) as an absorption media were also investigated. The results show that the final product of the absorption process using 5-stage absorber can produce approximately up to 99 mol% H₂.

1. Introduction

Biodiesel--a member of biofuel energy has received much attention in the recent year since it is a biodegradable, renewable and non-toxic fuel. In addition, the burning products contains lower amount of ash, carbon monoxide, sulphur dioxide, and incomplete burning carbon, than those of diesel. Although the capital and production costs are still quite high, it is worth noting that the biodiesel production would be a promising option while the crude oil price is in the crisis. With the growth of biodiesel production industry, it leads to large amount of glycerol, the main by-product of biodiesel production in which vegetable oils or animal fats are converted into biodiesel through the transesterification process. Glycerol can be used in many applications that include food, cosmetics and pharmacy. One of effective ways for utilization of glycerol is the conversion of glycerol to hydrogen. This is valuable added of the low-price glycerol without the requirement of glycerol purification unit and reduce the dependent on petroleum source for hydrogen production.

Hydrogen is considered to be an energy source for the future because it causes no harmful to the environment when it is combusted with oxygen. In addition, hydrogen can be used in many different functions including use in chemical production industries and use as a feed for fuel cells. To date, hydrogen production from glycerol can be accomplished by various reforming processes i.e., steam reforming (Authayanun et al., 2011), partial oxidation (Wang, 2010), autothermal reforming (Pairojpiriyakul et al., 2010) and aqueous phase reforming (Wen et al., 2008). Considering the steam reforming reaction, it can be found that this reaction can be used for a commercial production because this process provides the highest yield of hydrogen (up to 70 % on a dry basis). However, this reaction is highly endothermic reaction, therefore; it needs high energy to heat up the feed of water and glycerol to the desired reaction temperature.

Recently, there are some researchers focused on the investigation of supercritical water reforming since this can reduce the energy needed in the reactor. Moreover, the outstanding property of supercritical water is that

it can dissolve in the non-polar organic compound which can reduce the reaction time. Bennekorn et al. (2011) studied hydrogen production from pure glycerol, crude glycerin, and methanol (pure and in the presence of Na_2CO_3) in supercritical water. Their experimental results indicated that glycerol can be completely converted to H_2 , CO_2 , CH_4 and CO under temperatures of 460 - 650 °C, feed concentrations of 5 – 20 wt% and the residence time of 6-173 s. Ortiz et al. (2011) performed thermodynamic calculations of glycerol reforming using supercritical water to identify the operating conditions that maximize hydrogen production from a mixture of water and glycerol.

However, hydrogen product from the reformer always gives considerably content of CO_2 . This is not suitable for industrial use and thus, the hydrogen purification unit is required to achieve the final product purity (Collodi, 2010). In general, there are several techniques for CO_2 capture e.g., pressure swing adsorption, temperature-swing adsorption, physical absorption, and chemical absorption. Among these techniques, the absorption process using aqueous solution of monoethanolamine (MEA) has been widely used in the industry (Moioli and Pellegrini, 2013). As a matter of fact that MEA is high reactive and low cost (Mofarahi et al., 2008). However, the absorption process is selected for the CO_2 capture from exhaust gas of power plants, natural gas and refinery gas. Mofarahi et al. (2008) studied the recovery of CO_2 by absorption process from gas turbine exhaust of gas refinery power station. Chavez and Guadarrama (2011) simulated the CO_2 capture by chemical absorption process with MEA from the flue gases of the power plant. The CO_2 capture from synthesis gas has not been reported in the open literature. As a result, the integration of the absorption process with MEA and the steam reformer is seemed to be interesting and challenge task. Significantly, hydrogen produced from reforming in supercritical water has high pressure and thus, it is easily and directly to supply for the absorption process.

The objective of this work is to study the hydrogen production via the supercritical water reforming of crude glycerol based on the thermodynamic principle. The Gibbs free energy minimization procedure in AspenPlusTM is used to calculate the equilibrium composition. The effects of key operating conditions i.e., temperature, pressure, supercritical water to glycerol ratio were examined. The CO_2 absorption process integrated with the reforming process is also proposed in this study. The effect of design and operating parameters on the H_2 purification is analysed.

2. Process description

2.1 Hydrogen production from glycerol supercritical water reforming process

The glycerol supercritical water reforming process is composed of two main reactors i.e., supercritical water reformer and water gas-shift reactor. This process is shown in Figure 1. The reactants are crude glycerol (GLYCEROL) and supercritical water (W1). Generally, crude glycerol contains impurities for example methanol, ethanol, water and catalyst. In this work, we assume that crude glycerol is pretreated to reduce its effect on reactors and equipment. Pretreated glycerol is composed of 80 wt% of glycerol and 20 wt% of methanol. At standard condition, glycerol is fed to the reformer with the molar feed rate of 100 kmol/h at 25 °C, 1 atm. Supercritical water is fed with the rate of 9,900 kmol/h at 500 °C, 240 atm. Therefore, the ratio of supercritical water to glycerol (S/G) is 99. The mixture of supercritical water and glycerol is mixed in the mixer (MIX) and then is fed to the compressor (COMP) and heater (HEAT) to adjust the temperature and pressure before entering to the reformer (SWREFORM). The reactions occur in the reformer are shown in Table 1. The operating conditions for the reformer and equipment, i.e., mixer, compressor, heater, turbine, water gas-shift reactor, separator are shown in Table 2. Gaseous products from the reformer will be sent to turbine (TURBINE) and cooler (COOLER1) for reduction of pressure and temperature to 1.4 atm. and 20 °C, respectively. This mixture is then fed to the water gas-shift reactor (WSHIFT) where the CO reacts with steam to produce additional H_2 and CO_2 at 200 °C. The synthesis gas from water gas-shift reactor will be cooled before it is separated in the separator (SEP) where the liquid water and gases i.e., CO and H_2 will be split.

2.2 CO_2 absorption process with monoethanolamine absorption media

Because the purity of hydrogen obtained from the supercritical steam reforming is not suitable for industrial application, the next step of hydrogen production is to eliminate the impurity in the mixture of gas containing hydrogen and carbon dioxide. In this work, CO_2 will be removed by absorption process using the MEA solution. This solution can be regenerated and recycled back to the process. The process diagram is shown in the Figure 2. The gas mixture from the reformer is fed to the 3-tray absorption tower (ABSORBER) where it is in contact with 25 wt% of MEA solution. The CO_2 -rich stream flows to the 6-tray stripper tower (STRIPPER) for the purpose of MEA recycling where the H_2 -rich steam flows to the flash drum (FLASH) for splitting of water and H_2 . The unit model and operating conditions for the absorption process are shown in Table 3.

from the minimisation of Gibbs free energy using RGibbs Model. The Soave-Redliche-Kwong Equation of State is used. The effects of supercritical water to glycerol ratio, reaction temperature, pressure and operating condition for separator in the reforming process were analyzed. In the absorption process, the electrolyte-NRTL was used to analyse the absorption process of MEA. The effects of MEA concentration, number of trays, pressure and the MEA feed rate on the performance of CO₂ absorption were analysed.

4. Model validation

To confirm the validation of the Aspen Plus model calculation, this work compared the simulation results with the experimental results of Adam et al. (2008). It was found that the simulation results of the hydrogen production from the supercritical reforming process and the experimental results on Ru/Al₂O₃ catalyst under the same operating conditions were in a good agreement.

5. Results and discussions

5.1 Hydrogen production

The simulation starts with calculation of the hydrogen production in the reformer. According to the standard operating conditions shown in the Table 2, the gaseous products from the reformer contain 12.48 % H₂O, 42.73 % H₂, 23.29 % CO₂, and 21.29 % CH₄ with glycerol conversion around 100 %. In order to improve the efficiency of the reforming reaction, the effects of key operating conditions were analysed in the following section.

5.1.1 Effect of temperature on the supercritical reforming reaction

Figure 3 reveals the effects of the temperature of heater and reformer on the mole fraction of gaseous products. It can be seen that high operating temperature provides more H₂ mole fraction. It increases from 42.73 mol% at 500 °C until it reaches constant value of 65 mol% at temperature more than 800 °C. This is because the glycerol reforming is endothermic, therefore; high temperature will shift the equilibrium to the H₂. However, the mole fraction of H₂ reaches constant value at temperature more than 800 °C due to the fact that the reforming reaction is reversible and is controlled by the chemical equilibrium at this temperature. The simulation results also show that 1 mole of glycerol produces 6 mole of hydrogen which is close to the stoichiometric of reforming reaction (1 mole of glycerol to 7 mole of hydrogen). Nevertheless, mole fraction of CH₄ is reduced when temperature is raised because the reverse reaction of methanation reaction produces more hydrogen.

5.1.2 Effects of supercritical water to crude glycerol ratio

The effect of supercritical water to crude glycerol ratio (S/G ratio) was studied at temperature and pressure of 800 °C and 240 atm, respectively. The results show that increasing in S/G ratio causes higher mole fraction of hydrogen while mole fraction of methane is lower (Figure 4). However, at S/G of 90, mole fraction of gaseous products becomes almost constant with 65 mol% H₂ and 0.1 mol% CH₄. The mole fraction of other products i.e., CO, CO₂, H₂O are insignificantly changed. The increasing of S/G ratio at constant glycerol feed rate is the increasing of supercritical water feed to the reformer. This shifts the reaction equilibrium of the reforming reaction to the product side while it also shifts the equilibrium of the methanation to the reactant side, therefore; more hydrogen products can be produced from reforming and reverse methanation reactions.

5.1.3 Effects of pressure on the supercritical reforming reaction

As discussed in the previous section, the suitable temperature for glycerol supercritical reforming reaction is 800 °C. Consequently, this temperature is selected for studying the effect of pressure. The simulation results indicate that the change in pressure (pressure of compressor and reformer) has insignificant effect on the mole fraction of the gaseous products. Mole fraction of hydrogen is almost constant at 65 mol%.

5.1.4 Effect of gas-liquid separation operating conditions.

The suitable operating conditions of glycerol supercritical steam reforming at 800 °C, 240 atm and S/G ratio = 90 can provide only 65 mol% H₂. To improve the efficiency of the process, the effects of gas-liquid separator operating conditions were analysed. Figure 5 indicates that increasing of operating pressure in gas-liquid separator causes better separation of water from gas mixture which results in lower in mole fraction of H₂O and higher mole fraction of H₂ and CO₂ in the gaseous products. This is because high operating pressure can condense more steam. As shown in Figure 6, the simulation results show that low temperature improves the water separation because more steam is condensed. From the simulation results, it can be found that the optimal operating conditions of separator are pressure of 20 atm and temperature of 20 °C. Under these conditions, the gaseous product consists of 1 % H₂O, 74 % H₂ and 25 % CO₂. Although the highest purity of H₂ from the reforming and separation is 74 mol%, this is not suitable for using in both industry and laboratory.

Therefore, the CO₂ absorption process with MEA solution is implemented for production of higher purity hydrogen.

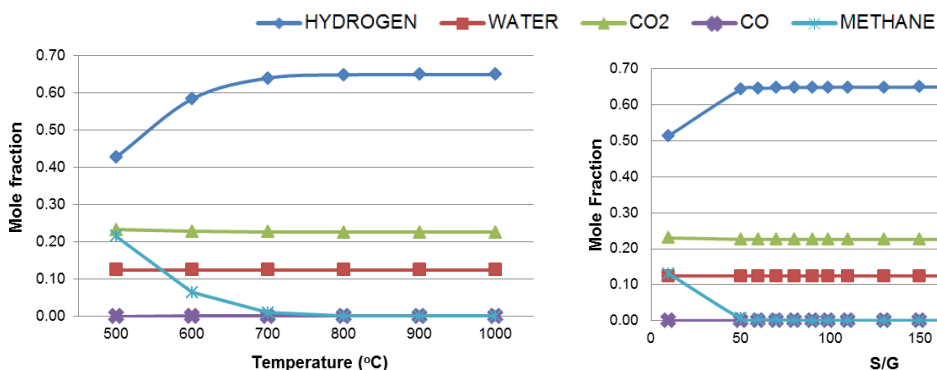


Figure 3: Effect of operating temperature on reformer

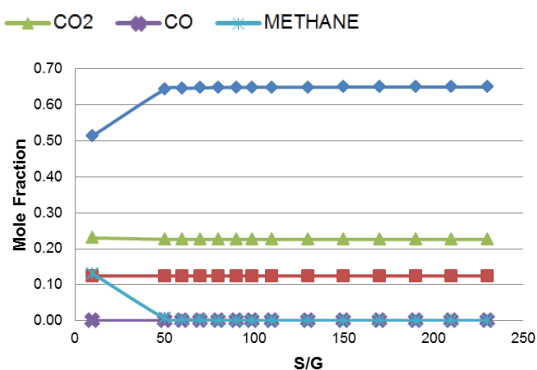


Figure 4: Effect of S/G ratio on reformer

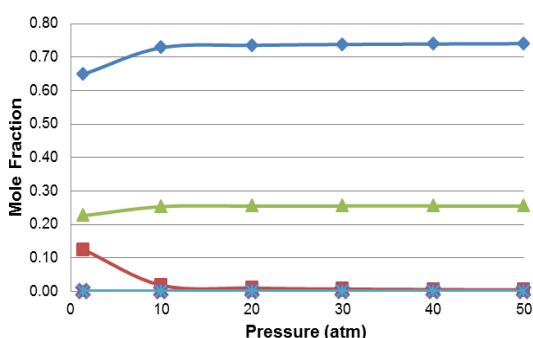


Figure 5: Effect of pressure on separation

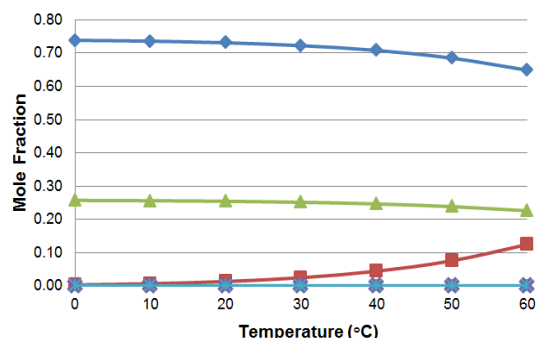


Figure 6: Effect of temperature on separation

5.2 Integration of glycerol supercritical water reforming process with CO₂ absorption process

According to the previous study, the amount of CO₂ in the gaseous products is 24 mol%, this can be reduced by the CO₂ absorption process. The CO₂ absorption process considered in this work uses MEA solution as an absorption media. The key operating conditions were analysed as shown in the following section.

5.2.1 Effect of number of stage and operating pressure of absorber tower

From Figure 7, the simulation results suggest that at constant pressure, CO₂ in the gaseous products will be reduced as more stages are used. This is because better contact has been established when more stages have been used. However, the maximum absorption capacity is reached at 5 stages because the equilibrium of CO₂ and MEA is reached. An increase in pressure causes better absorption due to the fact that high pressure is a driving force that promotes the mass transfer between phases. This enables the better CO₂ dissolution into the MEA.

It can be concluded that 5 stages and 20 atm is the most suitable operating condition for absorption tower. Although, the pressure of 25 atm provides better capacity of absorption but the feed stream from process is in the pressure of 20 atm. If the condition of 25 atm is used, this will cause the additional work load to the process. The final product from the absorption process contains 99.1 mol% H₂ and 0.9 mol% CO₂.

5.2.2 Effect of MEA concentration

The concentration of MEA used in the study is varied in the range of 5-60 wt%. The absorption capacity increases with the MEA concentration because more solution is available for CO₂ absorption. As seen in Figure 8, at 50 wt% of MEA, the absorption capacity is 99.9 %. Therefore, CO₂ impurity is in the content of 50 ppm and the hydrogen concentration is 99.99 mol%. However, MEA is a corrosive material; high concentration would reduce the reactor life time. This work considers that 40 wt% of MEA which gives the absorption capacity of 98 % and 99.3 mol% of hydrogen product is the better option.

5.2.3 Effect of MEA feed rate

The simulation results indicate that the absorption capacity is increased with an increase in MEA feed rate. Higher feed flow rate enable the better mass transfer. At the MEA feed rate of 4,823 kg/h, CO₂ absorption capacity is 99.98 %. This provides 50 ppm of CO₂ or 99.99 mol% of hydrogen.

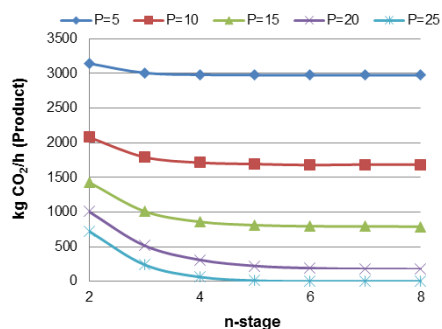


Figure 7: Effect of stage and pressure of absorber

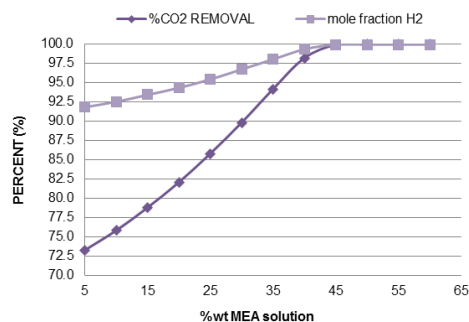


Figure 8: Effect of MEA concentration

6. Conclusions

This work conducted a thermodynamic analysis of the glycerol supercritical steam reforming process with CO₂ absorption process. The Gibb free energy minimization method in the AspenPlusTM was used for computing equilibrium composition. The simulation results at standard condition of the reformer (temperature = 800 °C, pressure = 240 atm and S/G ratio = 99) indicated that the gaseous product composition contain 64.84 % of hydrogen which is not suitable for use. Although the change in operating conditions such as increasing in temperature and S/G ratio can improve the content of hydrogen production, this process is thermodynamically limited by chemical equilibrium. Thus, the separation conditions were also investigated. It is found that increasing in pressure and reduction of the separator would improve the hydrogen concentration in the gaseous product up to 74 mol%. Further, the CO₂ absorption unit is integrated with reforming process to improve the hydrogen purity. The simulation results showed that the integrated process can produce the ready-to-use hydrogen with the concentration of 99 mol%. The optimal operating conditions of CO₂ absorption process are the absorber pressure = 20 atm, number of stages in absorber = 5, MEA content = 40 wt% and MEA solution flow rate = 4,823 kg/h.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the supports from King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang and the Thailand Research Fund.

References

- Byrd A.J., Pant K.K., Gupta R.B., 2008, Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst, *Fuel*, 87, 2956-2960
- Authayanun S., Arpornwichanop A., Patcharavorachot Y., Wiyaratn W., Assabumrungrat S., 2011, Hydrogen production from glycerol steam reforming for low- and high-temperature PEMFCs, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 267-275.
- Bennekoum J.G.V., Venderbosch R.H., Assink D., Heeres H.J., 2011, Reforming of methanol and glycerol in supercritical water, *Journal of Supercritical Fluids*, 58, 99– 113.
- Chavez R.H., Guadarrama J.J., 2011, Optimized process from post-combustion CO₂ capture in thermoelectric power plant using structured packing, *Chemical Engineering Transactions*, 25, 69-74.
- Collodi G., 2010, Hydrogen production via steam reforming with CO₂ capture, *Chemical Engineering Transactions*, 19, 37.
- Pairojpiriyakul T., Kiatkittipong W., Wiyaratn W., Sootitantawat A., Arpornwichanop A., Laosiripojana N., Croiset E., 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, 10257-10270.
- Mofarahi M., Khojasteh Y., Khaledi H. and Farahnak A., 2008, Design of CO₂ absorption plant for recovery of CO₂ from flue gases of gas turbine, *Energy*, 33, 1311– 1319.
- Moioli S., Pellegrini L.A., 2013, Regeneration Section of CO₂ Capture Plant by MEA Scrubbing with a Rate-Based Model, *Chemical Engineering Transactions*, 32, 1849-1854.
- Ortiz F.J.G., Ollero P., Serrera A., Sanz A., 2011, Thermodynamic study of the supercritical water reforming of glycerol, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 8994-19013.
- Wang W., 2010, Thermodynamic analysis of glycerol partial oxidation for hydrogen production, *Fuel Processing Technology* 91, 1401–1408.
- Wen G, Xu Y, Ma H, Xu Z, Tian Z., 2008, Production of hydrogen by aqueous phase reforming of glycerol, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 6657-66.

ภาคผนวก ค.

ผลงานวิจัยเรื่อง Simulation of Hydrogen Production with In Situ CO₂ Removal Using Aspen Plus ดีพิมพ์เผยแพร่ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ ชื่อวารสาร Chemical Engineering Transactions ฉบับที่ 39 ปีที่ 2014 หน้า 415-420 ที่อยู่ในฐานข้อมูล Scopus



Simulation of Hydrogen Production with In Situ CO₂ Removal Using Aspen Plus

Chonnawee Likkasith^a, Dang Saebea^b, Amornchai Arpornwichanop^c,
 Nirut Piemnernkoom^a, Yaneeporn Patcharavorachot^{a*}

^aSchool of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^bDepartment of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Burapha University, Chonburi 20131, Thailand

^cComputational Process Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand
kpyaneep@kmitl.ac.th

In this work, the sorption-enhanced steam methane reforming (SE-SMR) in which the integration of steam reforming reaction and carbon dioxide removal can be carried out in a single step was investigated in the thermodynamics aspects by using AspenPlusTM. Thermodynamics analysis was performed on both conventional steam methane reforming (SMR) and sorption-enhanced steam methane reforming processes based on minimization of Gibbs free energy method to determine the favorable operating conditions of each process. The effects of operating conditions (i.e., pressure, temperature and steam to carbon ratio) on hydrogen production were examined. The simulation results show that the optimal steam to carbon ratio is 6 and 5 for SMR and SE-SMR process, respectively. For SMR process, the maximum hydrogen purity of 78 % (dry basis) can be obtained at 950 K. While, the SE-SMR process offers two advantages over SMR process: (1) higher purity of hydrogen product can be achieved to 99 % (dry basis) and (2) required operating temperature is lower in the range of 700-850 K which is 100-150 K lower than SMR process, indicating that the SE-SMR process is less requirement of energy consumption.

1. Introduction

Presently, hydrogen plays an important role in many industries. Chemical industry uses hydrogen as a raw material for chemical synthesis and production, such as ammonia production from hydrogen and nitrogen via hydrogenation process. In petrochemical industry, hydrogen is required in hydrodesulphurization process for removing sulphur from the natural gas feedstock. More importantly, hydrogen is one of the alternative fuels for the future. It can be used in internal combustion devices or fuel cell without pollution emissions since its by-products are only water and heat and thus, hydrogen is regarded as a clean energy. With the aforementioned usefulness of hydrogen, the demand of hydrogen tends to be increased continuously. As a consequence, there are many researchers being pursued in the development of hydrogen production process. Steam methane reforming (SMR) which is traditional process for producing hydrogen has been received interest in the industrial scale and extensively studied in recent years (Caravella et al., 2009). However, the steam reforming retains some limitations that are main obstruction for hydrogen production. Due to its highly endothermic reaction, this process is carried out under high temperature operation and thus, the external heat source is required. In addition, the alloy-based reformer must be used to tolerate the severe conditions which are expensive. The most important constraint is that the reaction is limited by thermodynamics equilibrium of reversible reaction, higher operating temperature is required to achieve high production of hydrogen. When the hydrogen production is limited, the content of carbon dioxide always presents in gaseous product. This leads to the requirement of separation unit to purify hydrogen. Collodi et al. (2010) reported that 1 t of hydrogen produced will also produce 9 to 12 t of CO₂.

One approach to improve the hydrogen production process is through simultaneous separation of carbon dioxide during the steam reforming reaction (Ochoa-Fernández et al., 2009). This approach can be performed by adding a carbon dioxide sorbent (such as calcium oxide) into the reformer (Liu et al., 2013). When carbon dioxide is produced from steam reforming reaction, it will be adsorbed into adsorbent. Removal of carbon dioxide causes a shift in equilibrium; and this leads to the achievement in hydrogen production. This process is called “sorption-enhanced steam methane reforming (SE-SMR)”. Due to the fact that the adsorption reaction is exothermic, overall reaction temperature can be reduced, resulting in a decrease in energy consumptions (Dou et al., 2014). The combination of production and purification processes results in the lower capital costs. In addition, the carbon dioxide capture on adsorbent can eliminate the emission carbon dioxide into the atmosphere as the most important greenhouse gas. Chen et al. (2009) presented a non-stoichiometric thermodynamic analysis of the sorption enhanced steam reforming of glycerol. Non-linear equations were simultaneously solved to determine the equilibrium gas composition. In the same way, Wang et al., 2011 studied the sorption enhanced steam reforming of propane by using the thermodynamic approach. However, the design and development of this process in AspenPlus™ has not been reported. The advantage of using Aspen Plus is that it is easily accessible to design engineers in industry. This work aims to investigate a hydrogen production from the SE-SMR process based on thermodynamics aspect, which is useful for providing the appropriate operating condition for this process. The equilibrium composition of the gaseous product can be calculated based on the minimization of Gibbs free energy method through the use of AspenPlus™. Effect of the operating parameters (i.e., pressure, temperature and steam to carbon ratio) on hydrogen production is also examined. Thermodynamics calculation of both conventional SMR and SE-SMR processes are determined to define the most favorable operating condition of each process

2. Methodology

In this work, methane (CH_4) and steam are main reactants for hydrogen production process. In general, methane is main composition in natural gas along with other impurities. However, it is noted that in this work, pure methane is used to minimize the negative impact and side reactions. For CO_2 adsorption, calcium oxide (CaO) is utilized as CO_2 sorbents because it's inexpensive, easy to find and considered as high adsorption ability. The thermodynamics calculation is performed by using AspenPlus™. By giving the operating condition, the equilibrium compositions in the product from reformer can be calculated by using the minimization of Gibbs free energy method. The physical property method for thermodynamics calculation is based on the Soave-Redlich-Kwong (SRK). In addition, the sensitivity analysis function integrated in AspenPlus™ will be used to examine the effect of operating conditions.

3. Process description

Figure 1 illustrates the flowsheet of the sorption-enhanced steam methane reforming process. The process begin with the mixture of pure methane (METHANE) and steam (STEAM) obtained from mixer (MIXER) is fed through compressor (COMP) and heater (HEATER) to reach the specified reformer operating condition. Then, the gas mixture is fed to reformer (REFORMER) along with the CO_2 sorbents (SORB-IN). The gas mixture is then fed to a turbine (TURBINE) and a cooler (COOLER) before entering a flash separator (FLASH). The flash separator separates the product (PROD) from the condensed gas (CONDENSE).

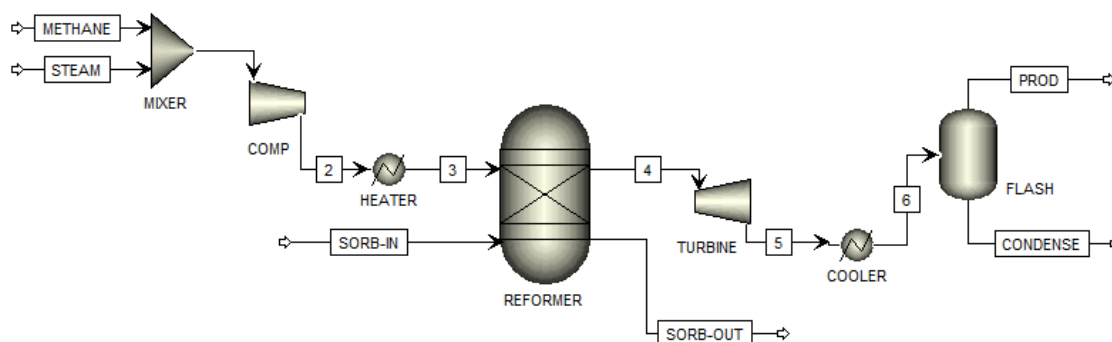


Figure 1: Flowsheet of the sorption-enhanced steam methane reforming process

Table 1: Possible reactions in sorption-enhanced steam methane reforming process

Steam methane reforming	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	$\Delta H_{298}^0 = +206 \text{ kJ/mol}$	(1)
Water-gas shift	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\Delta H_{298}^0 = -41 \text{ kJ/mol}$	(2)
CO ₂ adsorption	$\text{CaO} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3$	$\Delta H_{298}^0 = -178 \text{ kJ/mol}$	(3)

Table 2: Specification detail of each unit models in sorption-enhanced steam methane reforming

Name	Unit model	Initial condition	
		Temperature (K)	Pressure (bar)
MIXER	Mixer	-	-
COMP	Compr	-	1
HEATER	Heater	900	1
REFORMER	RGibbs	900	1
TURBINE	Compr	-	1
COOLER	Cooler	323.15	1
FLASH	Flash2	323.15	1

Here the steam reforming and CO₂ adsorption reaction is carried out in this reactor. To calculate the product composition at the equilibrium, RGibbs model reactor is utilized. The possible species in the process are CH₄, H₂O, CO, CO₂, CaO, CaCO₃ and H₂. In order to condense steam from the gas mixture, the effluent from reformer (Stream 4) is reduced pressure and temperature by turbine (TURBINE) and cooler (COOLER), respectively. The flash drum (FLASH) is further used to separate liquid condensates from the gaseous phase. The possible reactions in sorption-enhanced steam methane reforming process are shown in Table 1 whereas Table 2 lists a specification detail of each unit models in the process. The initial flow rate of methane and steam is set respectively to be 1 kmol/h and 3 kmol/h and thus, the steam to carbon (S/C) ratio is equal to 3. The CO₂ sorbent or CaO feed rate is 1 kmol/h which equal to the stoichiometric value of CO₂ produced from water-gas shift reaction (Eq(2)). For the simulation of the conventional SMR process, the CaO feed rate is set to be 0 for omitting the CO₂ adsorption reaction.

4. Model Validation

The simulation results from AspenPlusTM are compared with the experimental results of Balasubramanian et al. (1999) to ensure model validation. Under same operating conditions, SMR process provides 94 % H₂ and 5 % CH₄ whereas the gas composition of 95 % H₂ and 4.7 % CH₄ can be obtained in SE-SMR process. It is found that the model validation shows a good agreement with the experimental data

5. Results and Discussion

Thermodynamics calculation is performed on both SMR and SE-SMR processes in which the equilibrium composition of the gaseous product and the molar flow rate of each component are determined. The effect of operating parameters, i.e., pressure, temperature and S/C ratio are investigated by using sensitivity analysis function in AspenPlusTM. Under the standard conditions as shown in Table 2, the SMR process provides a gas product consisting of 75.23 % H₂, 9.31 % CO, 11.82 % CO₂ and 3.64 % CH₄ (dry basis), the molar flow rate of H₂ is 3.04 kmol/h and the methane conversion undergoes 85.34 %. For the SE-SMR process, the gas mixture of 95.42 % H₂, 1.54 % CO, 1.17 % CO₂ and 1.87 % CH₄ (dry basis) can be obtained whereas the molar flow rate of H₂ and methane conversion are 3.65 kmol/h and 92.86 %, respectively. From the simulation results, it can be seen that molar flow rate of H₂ obtained from SE-SMR process can be achieved close to its stoichiometric value (4 kmol H₂/1 kmol of CH₄).

5.1 Effect of operating pressure in both SMR and SE-SMR process

Figure 2 presents the molar flow rate of product composition as a function of different operating pressure (1-21 bar) at temperature of 900 K and S/C ratio of 3. From the simulation result, it is found that the low operating pressure is favoured to the hydrogen production for both processes and the maximum molar flow rate of H₂ can be obtained when the reformer operates at 1 bar. This is due to the fact that the total moles of product are higher than those of reactant according to Eq(1)-(3). As a result, increasing of operating pressure will shift the equilibrium backward to the reactant side. The simulation results indicate that the low pressure is suitable operation for both processes.

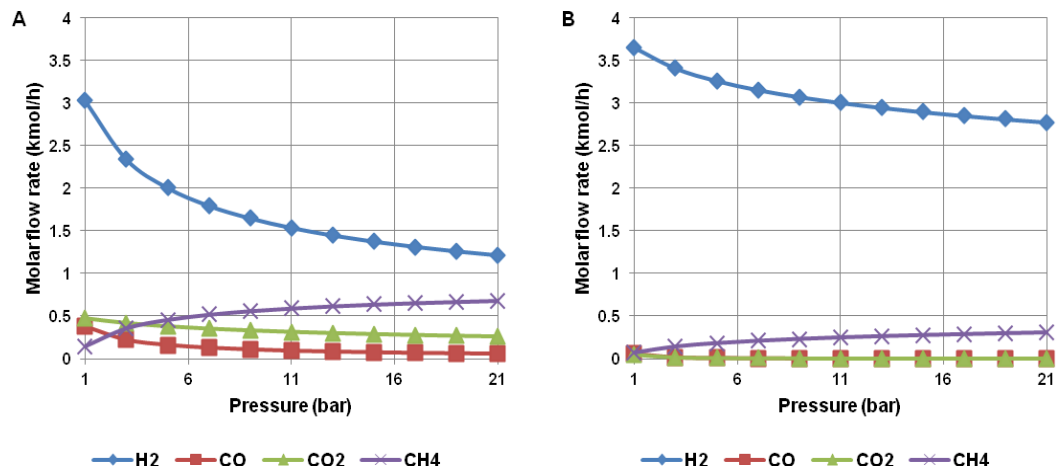


Figure 2: Molar flow rate of each components as a function of operating pressure at 900 K and S/C = 3: SMR (A) and SE-SMR (B)

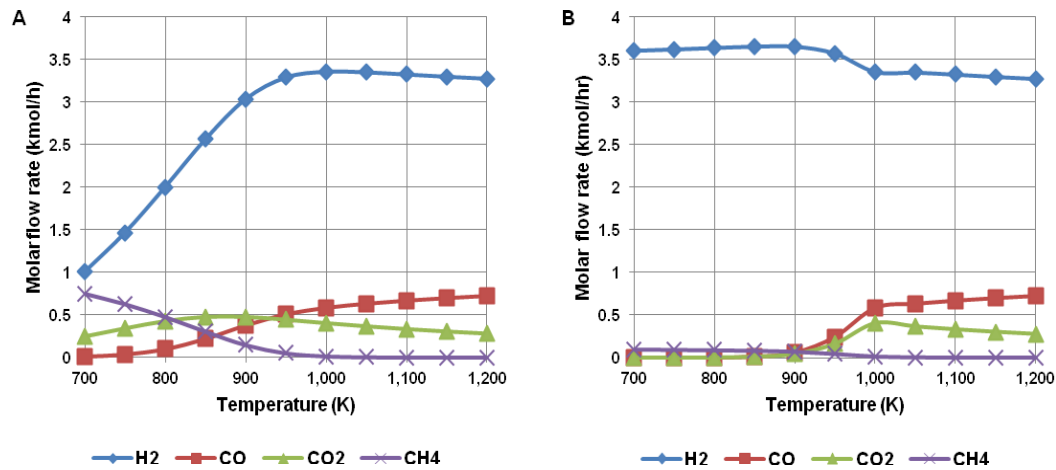


Figure 3: Molar flow rate of each component as a function of operating temperature at 1 bar and S/C = 3: SMR (A) and SE-SMR (B)

5.2 Effect of operating temperature in both SMR and SE-SMR process

Figure 3 represents the effect of operating temperature in the reformer (REFORMER) on molar flow rate of each component at the equilibrium state. The operating temperature is varied from 700 to 1,200 K while the operating pressure and S/C ratio are kept constant at 1 bar and 3, respectively. For SMR process, operating temperature has a great impact on molar flow rate of produced H₂, as illustrated in Figure 2A. The molar flow rate of H₂ is increased with an increase in the operating temperature. Since steam methane reforming reaction (Eq(1)) is endothermic, higher operating temperature can shift equilibrium to the product side, therefore; higher H₂ can be obtained. The maximum molar flow rate of H₂ is 3.36 kmol/h at 1,000 K. When the operating temperature is further increased, it is found that the molar flow rate of H₂ decreases. This is because high temperature is not favorable to the exothermic water-gas shift reaction (Eq(2)), leading to inhibiting the additional H₂ production. The increasing in CO flow rate confirms the diminishing of water-gas shift reaction. In the SE-SMR process, the molar flow rate of H₂ is steadily increased between 700 and 850 K. As shown in Figure 2B, it can be seen that the molar flow rate of CO₂ is in the trace amount and CaCO₃ was formed (result not shown). Maximum H₂ produced from this process is 3.66 kmol/h at 850 K. When the operating temperature is further increased, the H₂ molar flow rate becomes decrease. This can be explained that high temperature operation inhibits the adsorption of CaO. The increment of CO₂ molar flow rate indicates the deactivation of the sorbents.

5.3 Effect of S/C ratio in both SMR and SE-SMR process

The effect of S/C ratio (1-12) on H_2 production is represented in Figure 4. For both SMR and SE-SMR processes, the simulation results show that the H_2 molar flow rate is increased as the S/C ratio increases. This is due to the equilibrium shift of the reaction from the increment of reactants (steam). The H_2 production rate in SMR is increased rapidly with increase of S/C ratio from 1 to 6 and steadily increased afterwards. For SE-SMR process, when S/C is increased in range between 1 and 5, the H_2 molar flow rate increases significantly and relatively stable afterwards. In this process, the H_2 molar flow rate is close to 4 kmol/h and this indicates that the theoretical value of reforming reaction can be achieved in SE-SMR process.

Although high S/C ratio can enhance both SMR and SE-SMR process significantly, it is known that higher S/C will require more reactor volume due to higher steam volumetric flow. In addition, the heat duty input is also increased because higher vaporization for steam is needed. From the simulation results, it is suggested that the optimal S/C ratio for SMR and SE-SMR process is 6 and 5, respectively. Since increases in S/C ratio more than these values are slight influences on H_2 production

5.4 Purity of H_2 produced from both SMR and SE-SMR process

One of the advantages of SE-SMR over SMR process is that higher purity of the H_2 products can be obtained. As illustrated in Figure 5, the purity of H_2 produced by SE-SMR process at 1 bar and S/C = 5 is close to 100 % (dry basis) when the operating temperatures are between 700 and 850 K. However, when operating temperature is higher than 850 K, will cause the reduction of H_2 purity because high temperature inhibit the CO_2 adsorption reaction of CaO. As seen in Figure.5B, when the operating temperature is higher than 900 K,

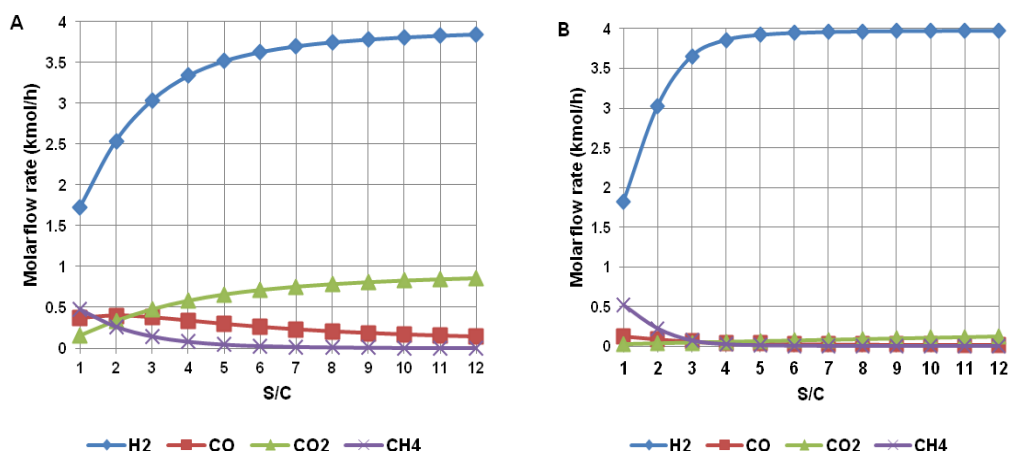


Figure 4: Molar flow rate of each components as a function of S/C at 900 K and 1 bar: SMR (A) and SE-SMR (B)

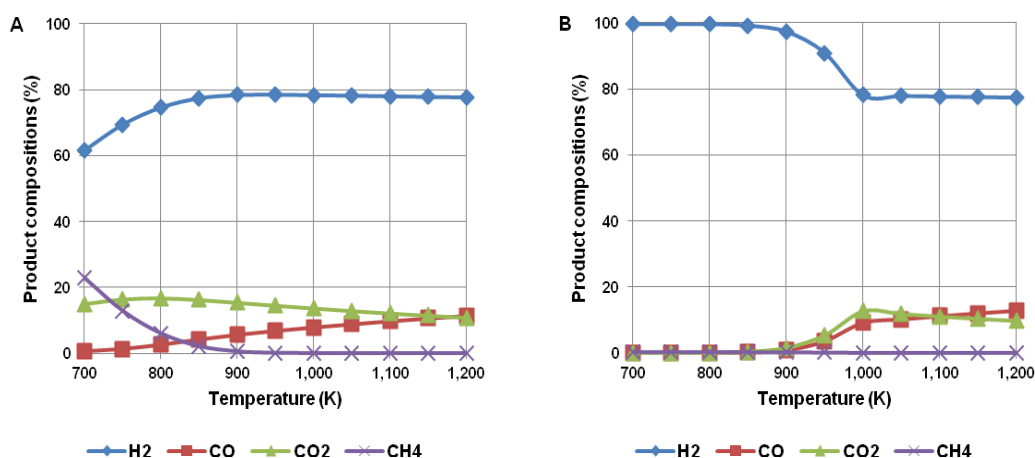


Figure 5: Product compositions as a function of operating temperature at 1 bar: SMR with S/C = 6 (A) and SE-SMR with S/C = 5 (B)

the CO_2 concentration is increased which in turn is no CO_2 adsorption. For SMR process, the maximum H_2 purity achievable is 78 % (dry basis) at 950 K which is far lower than SE-SMR process and need to purify. Therefore, the purification unit is required for SMR process, and this leads to an increase in cost of production compared with SE-SMR process.

5.5 Effect of CaO molar flow rate of SE-SMR process

In this section, the impact of CaO molar flow rate on H_2 production in SE-SMR process is investigated. The CaO molar flow rate is varied in range of 0.1 to 1.5. The simulation results reveal that increasing CaO molar flow rate can provide higher amount of H_2 . However, increasing CaO molar flow rate more than 1 kmol/h isn't impact on H_2 production. This is mainly since the CaO molar flow rate of 1 kmol/h is stoichiometric value of Eq(2) and (3) and thus, no CO_2 adsorption is occurred when CaO molar flow rate is more than this value.

6. Conclusions

The thermodynamics analysis of both SMR and SE-SMR processes has been examined with the minimization of Gibbs free energy method by using AspenPlusTM. The effect of operating parameters was investigated to find the favourable operating conditions of each process. The simulation results indicate that low pressure operation is feasible for both SMR and SE-SMR processes. The most favourable operating temperature for SMR process is 950-1,000 K which capable of producing maximum H_2 . While, the optimal operating temperature for SE-SMR process is 950 K which is 100-150 K lower than SMR process. The most appropriate S/C ratio is 6 and 5 for SMR and SE-SMR process, respectively. From the simulation results, it was found that the addition of CaO as a CO_2 sorbent into the reformer can greatly enhance the H_2 production compared with SMR process in which nearly 4 kmol/h (stoichiometric value) can be produced at lower temperature (700 – 850 K). In addition, the purity of H_2 produced from SE-SMR is over 99 % (dry basis) below 850 K which is very high compared with SMR process which can only achieve 78 % (dry basis) at 950 K. All results indicate that improving hydrogen production process can be achieved with sorption-enhanced process.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the supports from Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang and the Thailand Research Fund.

References

- Balasubramanian B., Lopez Ortiz A., Kaytakoglu S., Harrison D.P., 1999, Hydrogen from methane in a single-step process, *Chemical Engineering Science*, 54, 3543-3552
- Caravella A., Di Maio F.P., Di Renzo A., 2009, Methane steam reforming in a staged membrane reactor: Influence of the number of stages and amount of catalyst, *Chemical Engineering Transactions*, 17, 25-30
- Chen H., Zhang T., Dou B., Dupont V., Williams P., Ghadiri M., Ding Y., 2009, Thermodynamic analyses of adsorption-enhanced steam reforming of glycerol for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 7208-7222
- Collodi G., 2010, Hydrogen production via steam reforming with CO_2 capture, *Chemical Engineering Transactions*, 19, 37-42
- Dou, B., Song, Y., Wang, C., Chen, H., Xu, Y., 2014, Hydrogen production from catalytic steam reforming of biodiesel byproduct glycerol: Issues and challenges, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 30, 950-960
- Liu, Z., Park, C.S., Norbeck, J.M., 2013, Sorption enhanced steam hydrogasification of coal for synthesis gas production with in-situ CO_2 removal and self-sustained hydrogen supply, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 7016-7025
- Ochoa-Fernández E., Jensen S.F., Rytter E., Børresen B.T., Krogh B.T., 2009, Evaluation of Hydrogen Sorption Enhanced Reforming with CO_2 Capture, *Chemical Engineering Transactions*, 29, 991-996
- Wang X., Wang N., Wang L., 2011, Hydrogen production by sorption enhanced steam reforming of propane: A thermodynamic investigation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 466-472

ภาคผนวก ง.

ผลงานวิจัยเรื่อง Effect of Different Fuel Options on a Performance of Proton Conducting SOFC ได้เผยแพร่ในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ ชื่อการประชุม The 5th International Conference on Green and Sustainable Innovation (ICGSI) สถานที่ประชุม พัทยา จ.ชลบุรี ประเทศไทย เมื่อวันที่ 8-10 พฤศจิกายน พ.ศ. 2558



RSE-P-06

Effect of Different Fuel Options on a Performance of Proton Conducting SOFC

W. Nuthong¹, A. Arpornwichanop², and Y. Patcharavorachhot^{1,*}

¹ Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
 Latkrabang, Bangkok 10520, Thailand

² Computational Process Engineering Research Unit, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,
 Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

*Corresponding author: kpyaneep@kmitl.ac.th

ABSTRACT

In this study, integrated system of proton conducting solid oxide fuel cell (SOFC-H⁺) and steam reforming process with different three renewable fuels, i.e., ethanol, glycerol and biogas is investigated based on thermodynamics calculation to determine the suitable fuel for SOFC-H⁺. The simulation results reveal that biogas provides the highest SOFC efficiency and requires the lowest energy.

Introduction

SOFC-H⁺ is a high efficient power generation because of its high theoretical cell voltage. Although the internal reforming system has higher efficiency than the external reforming, this approach leads to the possibility of carbon formation on the SOFC-H⁺ anode¹. Thus, a power system consisting of SOFC-H⁺ integrated with a steam reformer is proposed in this study, as shown in Fig. 1. Considering the fuel options, the renewable fuels derived from biomass-based resource have received considerable attention since it is renewable and, theoretically, carbon dioxide neutral². In this study, integrated system of SOFC-H⁺ and steam reforming process with different three renewable fuels, i.e., ethanol, glycerol and biogas is investigated. Effect of operating conditions of SOFC and fuel options on system performance is examined.

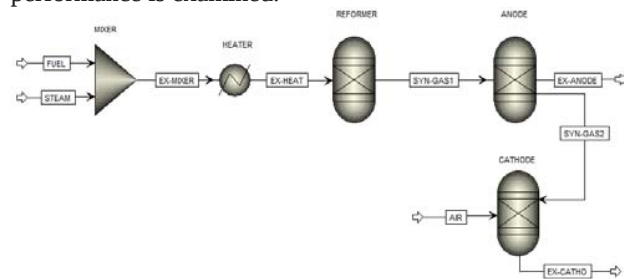


Fig. 1 Schematic of an SOFC-H⁺ system integrated with a fuel processor.

Methodology

Thermodynamic calculation is performed in AspenPlusTM. Equilibrium composition of gas in steam reformer is calculated based on the Gibbs free energy minimization method. The developed electrochemical model of SOFC-H⁺ is written in a calculator block by Fortran code. The equation of state used in this calculation is the Soave-Redlich-Kwong (SRK). When the operating conditions are specified, the performance of integrated system is calculated. In addition, the energy consumption of SOFC-H⁺ system fed by each fuel is considered.

Results and Discussion

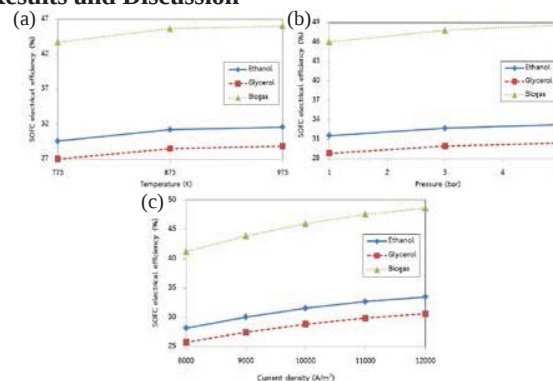


Fig.2 SOFC electrical efficiency at different (a) temperature, (b) pressure and (c) current density.

The performance of the SOFC-H⁺ fed by gas obtained from the steam reforming of three fuels was shown in Fig. 2. The simulation results indicated that the SOFC efficiency can improve when temperature, pressure and current density increases. In general, glycerol can produce the highest amount of hydrogen, followed by ethanol and biogas, respectively. As result, it can provide the highest power density. However, since molar flow rate of gas obtained from biogas was low compared with the electricity produced and thus, the system fuel led by biogas has the highest SOFC efficiency, followed by ethanol and glycerol. When the total energy consumption of integrated system was analyzed, it was found that glycerol requires the most energy, followed by ethanol and biogas, respectively.

Conclusion

The performance of integrated system of SOFC-H⁺ and steam reforming process with different renewable fuels was analyzed in this study. The SOFC optimal operating conditions of three fuels were 973 K, 5 bar and 12,000 A/m². From the simulation results, it can be seen that biogas was a suitable fuel for the SOFC-H⁺ integrated system.

Acknowledgments

The support from the Thailand Research Fund and King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang.

References

- [1] A. Shotipruk et al., Chem. Eng. Sci., 64, 459-466 (2009).
- [2] D. Terribile et al., Catal. Today, 43, 79-88 (1998).

ภาคผนวก จ.

ผลงานวิจัยเรื่อง การผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้เชื้อเพลิงหมุนเวียน
แตกต่างกันสำหรับการนำไปใช้งานกับเซลล์เชื้อเพลิง ได้เผยแพร่ใน
การประชุมวิชาการระดับชาติ ชื่อการประชุม การประชุมวิชาการทาง
วิศวกรรมศาสตร์มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ครั้งที่ 11 สถานที่
ประชุม จ.ภูเก็ต ประเทศไทย เมื่อวันที่ 19-20 มิถุนายน 2558

การผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้เชื้อเพลิงหมุนเวียนแตกต่างกันสำหรับการนำไปใช้ งานกับเซลล์เชื้อเพลิง

Hydrogen production with different renewable fuel choices for fuel cell application

วิภาวี หนูทอง, ญานีพร พัชรวรโชติ*

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง เขตลาดกระบัง กทม. 10520

*อีเมล: kpyaneeep@kmitl.ac.th

W. Nuthong, Y. Patcharavorachot*

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
Latkrabang, Bangkok 10520, Thailand

*E-mail of corresponding author: kpyaneeep@kmitl.ac.th

บทคัดย่อ

แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงหลักของเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับการผลิตพลังงานไฟฟ้า ในงานวิจัยนี้สนใจศึกษากระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำโดยใช้เชื้อเพลิงหมุนเวียนที่แตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ เอทานอล กลีเซอรอล และแก๊สชีวภาพ เพื่อวิเคราะห์หาสภาวะการดำเนินงานและเชื้อเพลิงที่เหมาะสมสำหรับนำมาใช้ในการผลิตไฟฟ้าด้วยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน โดยเป้าหมายหลักของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนคือไม่เพียงเพื่อให้ได้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนมากที่สุด แต่ยังเพื่อให้ได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งเป็นสิ่งเจือปนน้อยที่สุดด้วย ผลการจำลองกระบวนการภายใต้สภาวะการดำเนินงานที่อุณหภูมิ 1,073 เคลวิน ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 1 พบว่าเอทานอลสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้มากที่สุด ตามมาด้วยกลีเซอรอล และแก๊สชีวภาพ ตามลำดับ อย่างไรก็ตามการใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงจะทำให้ได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุด ตามมาด้วยแก๊สชีวภาพ และกลีเซอรอล ตามลำดับ เมื่อเพิ่มเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟในกระบวนการการผลิตแก๊สไฮโดรเจน พบว่าเชื้อเพลิงที่สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้มากที่สุดก็คือ กลีเซอรอล แก๊สชีวภาพ และเอทานอล ตามลำดับ จากการวิเคราะห์พลังงานทั้งหมด ผลที่ได้บ่งชี้ว่าเอทานอลเป็นเชื้อเพลิงที่ต้องการพลังงานมากที่สุด ตามมาด้วยแก๊สชีวภาพ และกลีเซอรอล

คำหลัก เชื้อเพลิงหมุนเวียน แก๊สไฮโดรเจน กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ การผลิตแก๊สไฮโดรเจน

Abstract

Hydrogen is a primary fuel of fuel cell for electricity generation. In this study, hydrogen production from steam reforming process with different three renewable fuels, i.e., ethanol, glycerol and biogas is investigated to analyze the optimal operating conditions and fuel for power generation by a proton conducting solid oxide fuel cell (SOFC-H⁺). The main target of hydrogen production for SOFC-H⁺ is not only to maximize hydrogen amount but also to provide less contamination of carbon monoxide. The simulation results reveal that under operating conditions at temperature of 1,073 K, pressure of 1 bar and S/C ratio of 1, ethanol can produce the highest hydrogen amount, followed by glycerol and biogas, respectively. However, the use of ethanol as fuel provides the highest carbon monoxide compared with biogas and glycerol. When a water gas-shift reactor is installed in the steam reforming process, it is found that glycerol can provide higher hydrogen yield than biogas whereas ethanol provides the lowest hydrogen yield. From an analysis of total energy consumption, the results indicate that ethanol requires the most energy, followed by biogas and glycerol, respectively.

Keywords: Renewable fuel, Hydrogen, Steam reforming process, Hydrogen production

1. บทนำ

ปัจจุบันความต้องการทางด้านพลังงานของประชาชนในประเทศไทยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทำให้ในอนาคตอาจประสบปัญหาการขาดแคลนแหล่งเชื้อเพลิงที่ใช้ผลิตพลังงานไฟฟ้าได้แก่ ถ่านหิน ปิโตรเลียม และแก๊สธรรมชาติ ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงฟอสซิลที่เกิดจากการทับถมกันตามธรรมชาติหลายล้านปี นอกจากนี้การนำเชื้อเพลิงฟอสซิลไปผลิตพลังงานยังก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม รวมทั้งทำให้เกิดภาวะโลกร้อนที่เกิดจากแก๊สเรือนกระจกหรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้มีการมองหาพลังงานทางเลือกใหม่ที่เป็นพลังงานหมุนเวียนศักยภาพสูงและเป็นพลังงานสะอาดมาใช้ทดแทนพลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิล [1]

ไฮโดรเจนเป็นพลังงานทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจเนื่องจากไฮโดรเจนเป็นพลังงานสะอาด เมื่อเผาไหม้แล้วให้ความร้อนและไอน้ำเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ จึงไม่เป็นมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ไฮโดรเจนยังมีค่าพลังงานความร้อนสูงกว่าเชื้อเพลิงชนิดอื่นจึงสามารถนำมาใช้ทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิลที่ใช้อยู่ในปัจจุบันได้ [2] ยิ่งไปกว่านั้นไฮโดรเจนสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับผลิตไฟฟ้าผ่านเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) [1] ซึ่งเป็นอุปกรณ์ในการผลิตไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้ามากกว่าอุปกรณ์อื่นๆ

โดยทั่วไปแล้วแก๊สไฮโดรเจนสามารถผลิตได้จากการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน เช่น น้ำมันดิบ แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน เอทานอล เมทานอล แก๊สชีวภาพ และกลีเซอรอล ผ่านกระบวนการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิง (Fuel processor) เมื่อพิจารณาเชื้อเพลิงดังกล่าวจะเห็นได้ว่าการใช้เชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนที่มาจากแหล่งเชื้อเพลิงหมุนเวียนได้แก่ เอทานอล กลีเซอรอล และแก๊สชีวภาพ มีความน่าสนใจ เนื่องจากเป็นเชื้อเพลิงที่มีปริมาณมากและหาง่ายภายในประเทศ ทั้งยังเป็นเชื้อเพลิงที่ผลิตจากธรรมชาติจึงไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งเอทานอล (Ethanol) สามารถผลิตได้จากวัตถุดิบทางการเกษตรหลายชนิด ทั้งวัตถุดิบประเภทแป้งและน้ำตาล เช่น มันสำปะหลัง ข้าวโพด อ้อย และกากน้ำตาล และวัตถุดิบที่เป็นผลพลอยได้จากอุตสาหกรรมเกษตรเช่น กากอ้อย ฟางข้าว และชังข้าวโพด [3] ถือได้ว่าเป็นพลังงานทางเลือกที่ใช้ได้อย่างยั่งยืนเพราะผลิตจากพืชซึ่งสามารถปลูกหมุนเวียนได้ไม่หมดสิ้น

กลีเซอรอล (Glycerol) เป็นผลผลิตพลอยได้จาก 3 กระบวนการหลักคือ การผลิตสบู่ การผลิตกรดไขมันและการผลิตอัลคิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซล ยกตัวอย่างเช่น ในการผลิตไบโอดีเซลจะมีกลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้ประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเมื่อนำมากลั่นแยกเมทานอลออกไปแล้วจะได้เป็นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ [4,5]

แก๊สชีวภาพ (Biogas) เกิดจากกระบวนการการย่อยสลายของวัสดุอินทรีย์ ทั้งจากพืช สัตว์หรือแม้แต่ของเสียจากสัตว์ รวมถึงขยะมูลฝอยที่เป็นขยะอินทรีย์ โดยกระบวนการย่อยสลายทั้งหมดเกิดขึ้นจากการทำงานของจุลินทรีย์ชนิดต่างๆ ในสภาวะที่ไร้อากาศ ซึ่งแก๊สชีวภาพสามารถเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติถ้ามีสภาพที่เหมาะสมหรือเกิดขึ้นในระบบผลิตแก๊ส โดยมีแก๊สมีเทน

และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก [6,7,8]

กระบวนการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงหมุนเวียนให้เป็นแก๊สไฮโดรเจนสามารถทำได้โดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิง (Reforming) ซึ่งมีอยู่ด้วยกัน 3 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming) ปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) และปฏิกิริยาออโตเทอร์มัล (Autothermal reforming) เมื่อพิจารณาทั้ง 3 กระบวนการแล้วพบว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเป็นกระบวนการผลิตที่นิยมในเชิงพาณิชย์ เพราะจะให้ร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุด (ประมาณ 70 เปอร์เซ็นต์) เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการอื่นๆ [9]

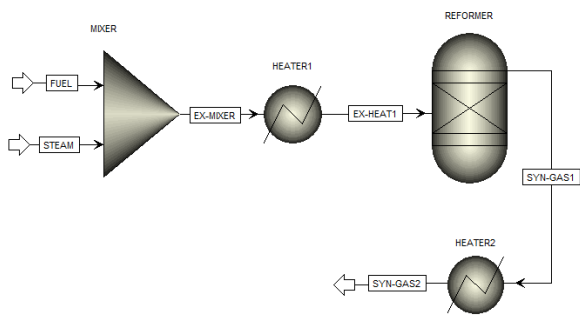
จุดประสงค์ของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนในงานวิจัยนี้ก็นำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน (Proton conducting solid oxide fuel cell, SOFC-H⁺) ดังนั้นเป้าหมายหลักของการผลิตแก๊สไฮโดรเจนคือไม่เพียงเพื่อให้ได้แก๊สไฮโดรเจนมากที่สุด แต่ยังเพื่อให้ได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยที่สุดด้วย เนื่องจากการทบทวนงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าหากมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่องการไหลของเชื้อเพลิงอยู่ปริมาณมาก อาจส่งผลให้เกิดการสะสมของคาร์บอนและลดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในขั้วแอโนดได้ [9]

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาสนใจศึกษากระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำโดยใช้เชื้อเพลิงหมุนเวียนที่แตกต่างกัน 3 ชนิด คือ เอทานอล กลีเซอรอล และแก๊สชีวภาพ โดยอาศัยการจำลองกระบวนการด้วยโปรแกรมสำเร็จรูป Aspen Plus และจะพิจารณาผลของสภาวะการดำเนินงานและผลของการใช้เชื้อเพลิงที่แตกต่างกัน เพื่อวิเคราะห์หาสภาวะการดำเนินงานและเชื้อเพลิงที่เหมาะสมสำหรับนำมาใช้ในการผลิตไฟฟ้าด้วยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน

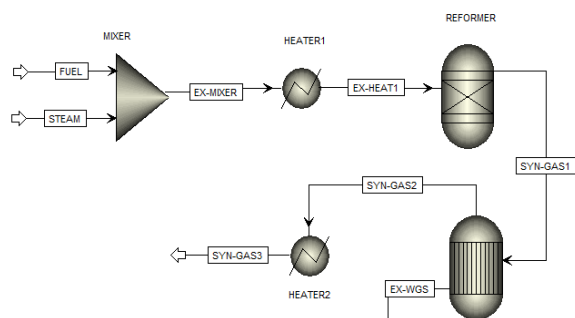
2. วิธีการดำเนินงาน

2.1 กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

รูปที่ 1 แสดงแผนภาพของกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ โดยการดำเนินงานเริ่มจากการนำไอน้ำ (STEAM) และเชื้อเพลิง (FUEL) มาผสมกันในเครื่องผสม (MIXER) จากนั้นนำไปเพิ่มอุณหภูมิโดยเครื่องทำความร้อน (HEATER1) เพื่อให้ได้อุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิในกระบวนการรีฟอร์มมิง หลังจากนั้นก็ส่งเข้าเครื่องรีฟอร์มเมอร์ (REFORMER) เพื่อเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ และจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สสังเคราะห์ ส่วนรูปที่ 2 เป็นแผนภาพของกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่มีการติดตั้งเครื่องปฏิกิริยาที่เกิบทปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซิว (Water gas-shift reactor, WGS) ซึ่งแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงจะถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซิว (WGS) เพื่อทำการกำจัดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และส่งผลให้มีปริมาณแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น โดยสภาวะการดำเนินงานของแต่ละหน่วยปฏิบัติการเป็นไปดังตารางที่ 1



รูปที่ 1 แผนภาพกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ



รูปที่ 2 แผนภาพกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำที่มีการติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟ

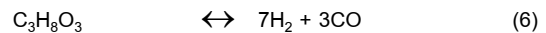
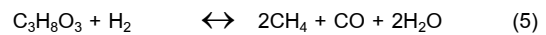
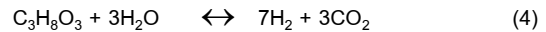
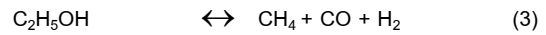
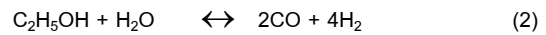
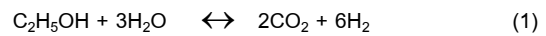
ตารางที่ 1 สภาวะการดำเนินงานของกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

หน่วยปฏิบัติการ	แบบจำลอง	สภาวะการดำเนินงานมาตรฐาน	ช่วงสภาวะการดำเนินงานที่ศึกษา
MIXER	MIXER	-	-
HEATER1	HEATER	473 K	-
PRFORMER	RGIBBS	1,073 K, 1 bar	673-1,273 K
WGS	REQUIL	473 K, 1 bar	473-673 K
HEATER2	HEATER	773 K	-

2.2 วิธีการจำลองกระบวนการ

ในการจำลองกระบวนการการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำได้ทำการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์โดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป Aspen Plus องค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงที่สภาวะสมดุลสามารถคำนวณได้จากค่าพลังงานอิสระของกิบส์ที่ต่ำที่สุด (Gibbs free energy minimization) โดยแบบจำลองของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่ใช้คือ RGibbs และใช้สมการ Peng-Robinson ซึ่งเป็นสมการสภาวะ (Equation of state) ทางเทอร์โมไดนามิกส์ สำหรับการคำนวณหาอัตราการใช้เชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์ (แก๊สไฮโดรเจน แก๊สมีเทน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ) ที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

ปฏิกิริยาที่สามารถเป็นไปได้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเอทานอล เป็นดังสมการที่ (1) – (3), กลีเซอรอล เป็นดังสมการที่ (4) – (6) และแก๊สชีวภาพ เป็นดังสมการที่ (7) – (8)



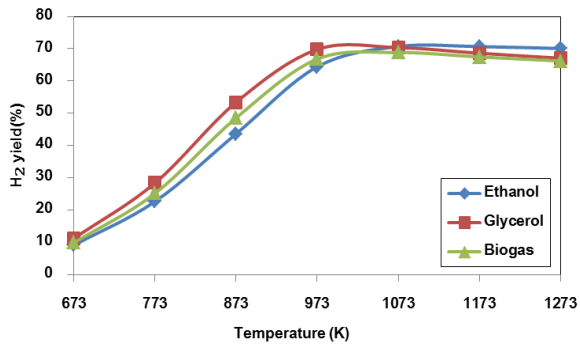
3. ผลและการอภิปรายผลการจำลองกระบวนการ

ในการจำลองกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำโดยใช้สภาวะการดำเนินงานมาตรฐานตามตารางที่ 1 พบว่าการใช้เชื้อเพลิงต่างชนิดกันจะทำให้ได้ปริมาณของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ต่างกันออกไป และจะทำการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน การติดตั้งและไม่ได้ติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟ อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟที่มีต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและผลของพลังงาน

3.1 ผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ

รูปที่ 3 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่มีต่อร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจน ในการศึกษาจะทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิตั้งแต่ 673 ถึง 1,273 เคลวิน ในขณะที่สภาวะการดำเนินงานของหน่วยปฏิบัติการอื่น ๆ มีค่าคงที่ จากรูปที่ 3 จะเห็นได้ว่าแนวโน้มของการใช้เชื้อเพลิงแต่ละชนิดมีความคล้ายคลึงกัน กล่าวคือเมื่ออุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์มีค่าเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้มากขึ้น เนื่องจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิสูง จึงทำให้เชื้อเพลิงหมุนเวียนสามารถเปลี่ยนไปเป็นแก๊สไฮโดรเจนได้มากขึ้น จากการจำลองกระบวนการพบว่าเอทานอลจะสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้มากที่สุด ที่อุณหภูมิ 1,073 เคลวิน โดยสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ 70.68 เปอร์เซ็นต์ ตามมาด้วยกลีเซอรอล และแก๊สชีวภาพ โดยสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้สูงที่สุดเท่ากับ 70.35 และ 68.80 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 973 และ 1,073 เคลวิน ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่มีต่อปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าเมื่ออุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้การใช้เชื้อเพลิงทุกชนิดสามารถผลิตแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้มากขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์เพิ่มขึ้นก็จะทำให้ปฏิกิริยาเลื่อนไปข้างหน้า



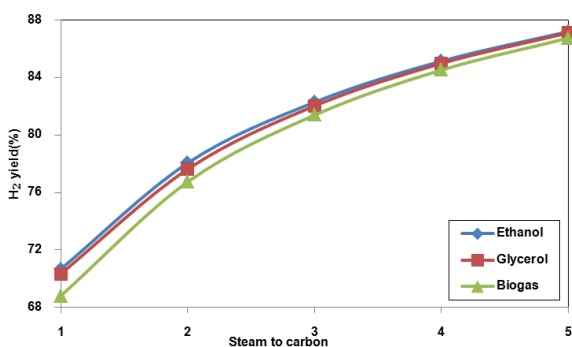
รูปที่ 3 ผลของอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ที่มีต่อปริมาณแก๊สไฮโดรเจน ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 1 และความดัน 1 บาร์

จากการจำลองกระบวนการพบว่าเอทานอลเป็นเชื้อเพลิงที่ให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุด ตามมาด้วยแก๊สชีวภาพ และกลีเซอรอล ตามลำดับ

3.2 ผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน

ในการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน จะทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนตั้งแต่ 1 ถึง 5 โดยกำหนดสภาวะการดำเนินงานของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งที่อุณหภูมิ 1,073 เคลวิน และสภาวะการดำเนินงานอื่นๆที่ โดยผลการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนที่มีต่อร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนแสดงดังในรูปที่ 4 ซึ่งจะสังเกตเห็นได้ว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนจะช่วยให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นในส่วนของไอน้ำในกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง ส่งผลให้เชื้อเพลิงสามารถเปลี่ยนไปเป็นแก๊สไฮโดรเจนมากขึ้น จากการจำลองกระบวนการ พบว่า เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงที่ให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุด ตามมาด้วยกลีเซอรอล และแก๊สชีวภาพ ตามลำดับ

นอกจากนี้การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อ

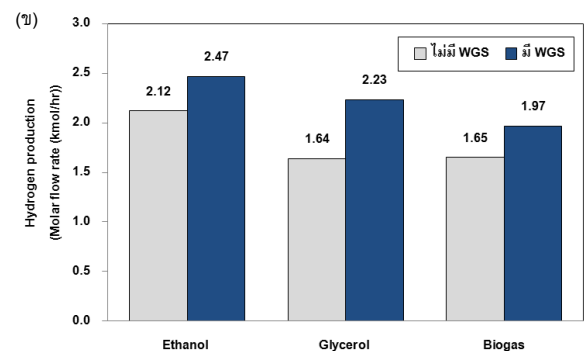
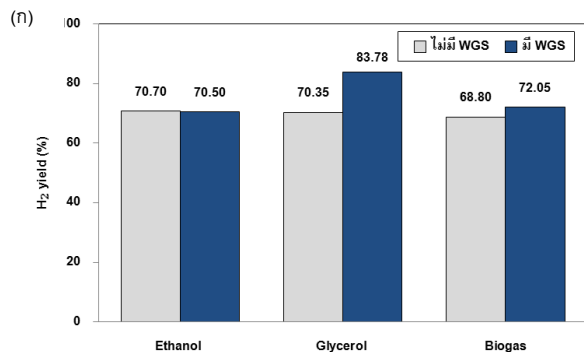


รูปที่ 4 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำที่มีต่อปริมาณแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 1,073 เคลวิน และความดัน 1 บาร์

คาร์บอนจะช่วยยับยั้งการเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งจากการจำลองกระบวนการพบว่าเอทานอลเป็นเชื้อเพลิงที่สามารถผลิตแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้มากที่สุดตามมาด้วยแก๊สชีวภาพ และกลีเซอรอล ตามลำดับ

3.3 ผลของการติดตั้งและไม่ติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟ

จากการเปรียบเทียบปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากเชื้อเพลิงแต่ละชนิด ในการดำเนินงานแบบที่มีและไม่มีการติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟ ในกรณีที่พิจารณาร้อยละผลได้ของไฮโดรเจน (รูปที่ 5 (ก)) พบว่าเมื่อเพิ่มเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟเข้าไปยังกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ส่งผลให้ได้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น ยกเว้นการใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิง แต่เมื่อพิจารณาปริมาณแก๊สไฮโดรเจนในหน่วยอัตราการไหลเชิงมวล ดังรูปที่ 5 (ข) จะเห็นได้ว่า เมื่อเพิ่มเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟเข้าไปยังกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ จะส่งผลให้เอทานอลมีปริมาณแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น 16.36 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งก็แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟเข้าไปยังกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ สามารถช่วยให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น และจากรูปที่ 5 (ก) จะสังเกตเห็นได้ว่าเชื้อเพลิงที่ให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนมากที่สุด เมื่อไม่มีการติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟ ก็คือ เอทานอล ตามมาด้วยกลีเซอรอล และแก๊สชีวภาพ



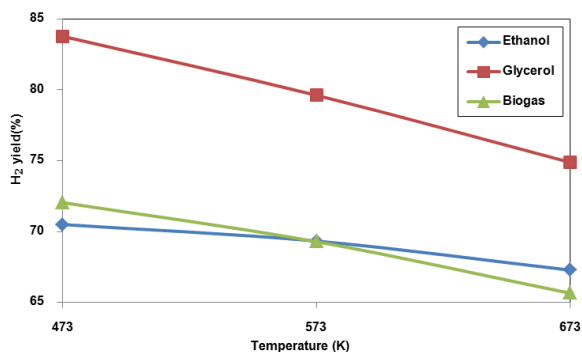
รูปที่ 5 ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากเชื้อเพลิงแต่ละชนิด เมื่อมีการติดตั้งวอเตอร์แก๊สชิฟและไม่ติดตั้งวอเตอร์แก๊สชิฟ ที่อุณหภูมิ 1,073 เคลวิน ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 1: (ก) ร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจน และ (ข) อัตราการไหลเชิงโมลของแก๊สไฮโดรเจน

ตามลำดับ ส่วนเชื้อเพลิงที่ให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนมากที่สุด เมื่อมีการติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟก็คือ กลีเซอรอล ตามมาด้วยแก๊สชีวภาพ และเอทานอล ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้จากเชื้อเพลิงแต่ละชนิด ในการดำเนินงานแบบที่มีและไม่มีการติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟ พบว่าเมื่อเพิ่มเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟเข้าไปยังกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจะสามารถลดการเกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ เนื่องจากปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟจะทำหน้าที่กำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และเพิ่มปริมาณแก๊สไฮโดรเจน ส่งผลให้มีปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยลงจากการจำลองกระบวนการพบว่าเชื้อเพลิงที่ผลิตแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้มากที่สุดคือ เอทานอล แก๊สชีวภาพ และกลีเซอรอล ตามลำดับ

3.4 ผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟ

รูปที่ 6 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟที่มีต่อร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจน เมื่อทำการเพิ่มเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟในกระบวนการการผลิตแก๊สไฮโดรเจน ในการศึกษาจะทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟตั้งแต่ 473 ถึง 673 เคลวิน โดยกำหนดอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์มีค่าเท่ากับ 1,073 เคลวิน และสภาวะการดำเนินงานอื่นๆคงที่ จากรูปที่ 6 จะเห็นได้ว่า เมื่ออุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้การใช้เชื้อเพลิงทุกชนิดสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้น้อยลง เนื่องจากปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน จึงไม่เหมาะกับการดำเนินงานที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นการดำเนินงานที่อุณหภูมิ 473 เคลวิน จะได้รับปริมาณแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุด โดยเชื้อเพลิงที่สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้มากที่สุดคือ กลีเซอรอล เนื่องจากมีปริมาณน้ำและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เหลือมากพอที่จะสามารถเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟได้อีกครั้ง โดยปฏิกิริยาดังกล่าวจะทำการเปลี่ยนน้ำและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์



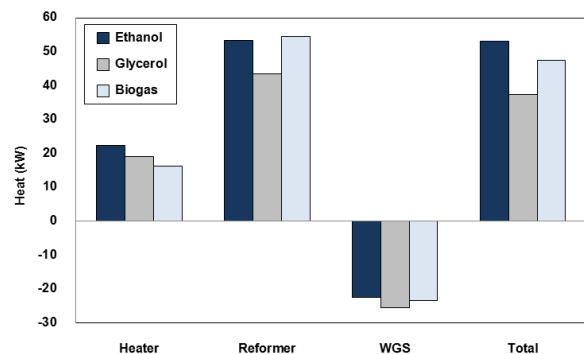
รูปที่ 6 ผลของอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟที่มีต่อปริมาณแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ 1,073 เคลวิน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 1 และความดัน 1 บาร์

ไปเป็นแก๊สไฮโดรเจน ส่งผลให้มีปริมาณแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้นตามมาด้วยแก๊สชีวภาพ และเอทานอล ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟที่มีต่อปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์พบว่าเมื่ออุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟเพิ่มขึ้นจะทำให้มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนแบบผันกลับได้ ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปยังด้านสารตั้งต้น ส่งผลให้เกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากขึ้น จากการจำลองกระบวนการพบว่าเอทานอลเป็นเชื้อเพลิงที่สามารถผลิตแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้มากที่สุด ตามมาด้วยแก๊สชีวภาพ และกลีเซอรอล ตามลำดับ

3.5 ผลของพลังงาน

ในการวิเคราะห์ผลของพลังงานจะทำการเปรียบเทียบพลังงานในแต่ละหน่วยปฏิบัติการสำหรับกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากเชื้อเพลิงแต่ละชนิด จากรูปที่ 7 จะเห็นได้ว่าเครื่องรีฟอร์มเมอร์เป็นหน่วยปฏิบัติการที่ต้องการพลังงานมากที่สุด เนื่องจากกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน จึงจำเป็นต้องใช้พลังงานสูงมากในการเกิดปฏิกิริยา ตามมาด้วยเครื่องทำความร้อน ส่วนเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟเป็นหน่วยปฏิบัติการที่มีการปลดปล่อยพลังงานออกมา เนื่องจากปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน เมื่อพิจารณาพลังงานที่ต้องการในเครื่องรีฟอร์มเมอร์พบว่า แก๊สชีวภาพเป็นเชื้อเพลิงที่ต้องการพลังงานมากที่สุด ตามมาด้วยเอทานอล และกลีเซอรอล ตามลำดับ ส่วนเชื้อเพลิงที่ต้องการพลังงานมากที่สุดสำหรับเครื่องทำความร้อนก็คือ เอทานอล กลีเซอรอล และแก๊สชีวภาพ ตามลำดับ สำหรับเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟพบว่ากลีเซอรอลเป็นเชื้อเพลิงที่มีการปลดปล่อยพลังงานออกมามากที่สุด ตามมาด้วยแก๊สชีวภาพ และเอทานอล ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาพลังงานทั้งหมด พบว่าเอทานอลเป็นเชื้อเพลิงที่ต้องการพลังงานมากที่สุด ตามมาด้วยแก๊สชีวภาพ และกลีเซอรอล ตามลำดับ



รูปที่ 7 ผลของพลังงานในแต่ละหน่วยปฏิบัติการสำหรับระบบการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่ได้จากเชื้อเพลิงแต่ละชนิด ที่อุณหภูมิ 1,073 เคลวิน ความดัน 1 บาร์ และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 1

4. สรุปผลการดำเนินงาน

งานวิจัยนี้นำเสนอการจำลองกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำโดยใช้เชื้อเพลิงที่แตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ เอทานอล กลีเซอรอล และแก๊สชีวภาพในการวิเคราะห์หาสภาวะการดำเนินงานและเชื้อเพลิงที่เหมาะสมสำหรับนำมาใช้ในการผลิตไฟฟ้าด้วยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนจะทำได้โดยการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ ซึ่งจะพิจารณาจากปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ได้และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้น ผลการจำลองกระบวนการภายใต้สภาวะการดำเนินงานที่ความดัน 1 บาร์และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอนเท่ากับ 1 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์ จะส่งผลให้เชื้อเพลิงทุกชนิดสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้มากขึ้น โดยเอทานอลเป็นเชื้อเพลิงที่สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้มากที่สุด ตามมาด้วยกลีเซอรอล และแก๊สชีวภาพ ตามลำดับ อย่างไรก็ตามจากการจำลองกระบวนการพบว่าเอทานอลเป็นเชื้อเพลิงที่สามารถผลิตแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้มากที่สุด ตามมาด้วยแก๊สชีวภาพ และกลีเซอรอล ตามลำดับ และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไอน้ำต่อคาร์บอน พบว่าเชื้อเพลิงทุกชนิดสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้มากขึ้นและสามารถผลิตแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้น้อยลง โดยแนวโน้มการผลิตแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะเหมือนกับในกรณีที่มีการเพิ่มอุณหภูมิของเครื่องรีฟอร์มเมอร์

ในกรณีที่เพิ่มเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟในกระบวนการผลิตไฮโดรเจน พบว่าเชื้อเพลิงทุกชนิดสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้เพิ่มขึ้น ในขณะที่ได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง โดยกลีเซอรอลเป็นเชื้อเพลิงที่สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้มากที่สุด ตามมาด้วยแก๊สชีวภาพ และเอทานอล ตามลำดับ โดยแนวโน้มการผลิตแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ยังคงเหมือนเดิม คือ เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงที่ผลิตแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุด ตามมาด้วยแก๊สชีวภาพ และกลีเซอรอล ตามลำดับ ส่วนการเพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์วอเตอร์แก๊สชิฟจะทำให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนลดลง และเมื่อทำการวิเคราะห์พลังงานในแต่ละหน่วยปฏิบัติการ พบว่ารีฟอร์มเมอร์เป็นหน่วยปฏิบัติการที่ต้องการพลังงานมากที่สุด โดยแก๊สชีวภาพเป็นเชื้อเพลิงที่ต้องการพลังงานมากที่สุด ตามมาด้วยเอทานอล และกลีเซอรอล ตามลำดับ แต่เมื่อพิจารณาพลังงานทั้งหมด พบว่าเอทานอลเป็นเชื้อเพลิงที่ต้องการพลังงานมากที่สุด ตามมาด้วยแก๊สชีวภาพ และกลีเซอรอล ตามลำดับ

จากผลการจำลองกระบวนการข้างต้น จะสามารถสรุปได้เบื้องต้นว่ากลีเซอรอลถูกคาดว่าเป็นเชื้อเพลิงที่เหมาะสมสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนเนื่องจากสามารถนำมาผลิตแก๊สสังเคราะห์ที่ประกอบไปด้วยแก๊สไฮโดรเจนปริมาณมาก ในขณะที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เจือปนน้อยที่สุด แต่อย่างไรก็ตามจากการจำลองกระบวนการจะเห็นได้ว่าการใช้เชื้อเพลิงแต่ละชนิดจะมีสภาวะการดำเนินงานที่แตกต่างกันออกไป ดังนั้นจึงยังไม่สามารถสรุปได้ว่าเชื้อเพลิงชนิดใดที่เหมาะสมกับ

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนมากที่สุดในด้านประสิทธิภาพทางพลังงานไฟฟ้าและพลังงานความร้อนของระบบการผลิตไฟฟ้า ซึ่งจะต้องนำเชื้อเพลิงเหล่านี้ไปใช้งานร่วมกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนก่อน จึงจะสามารถสรุปได้อย่างชัดเจนว่าเชื้อเพลิงชนิดใดที่เหมาะสมกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนมากที่สุด

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (TRG5780149)

เอกสารอ้างอิง

- [1] ขนิษฐา หนูโสภัญ. 2553. ไปโอไฮโดรเจน พลังงานทางเลือกใหม่. วารสารศูนย์บริการวิชาการ. 18: 15-20
- [2] Hallenbeck, P.C. and Benemann, J.R. 2002. Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes. International Journal of Hydrogen Energy. 27: 1185-1193.
- [3] Jamsak, W., Assabumrungrat, S., Douglas, P.L. and Laosiripojana, N. 2007. Performance of ethanol-fuelled solid oxide fuel cells: Proton and oxygen ion conductors. Chemical Engineering Journal. 133: 187-194.
- [4] Demirbas, A. 2009. Biodiesel from waste cooking oil via base catalytic and supercritical methanol transesterification. Energy Convers Manage, 50: 923-927.
- [5] Silva, A.L. and Müller, I.L. 2010. Thermodynamic study on glycerol-fuelled intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) with different electrolytes. International Journal of Hydrogen Energy. 35: 5580-5593.
- [6] Pandya, J.D., Ghosh, K.K. and Rastogi, S.K. 1988. A phosphoric acid fuel cell coupled with biogas. Energy. 13: 383-388.
- [7] Alves, H.J., Junior, C.B., Niklevicz, R.R. and Frigo, E.P. 2010. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. International Journal of hydrogen energy. 38: 5215-5225.
- [8] Papurello, D., Schuhfried, E., Lanzini A. and Romano, A. 2015. Proton transfer reaction-mass spectrometry as a rapid inline tool for filter efficiency of activated charcoal in support of the development of Solid Oxide Fuel Cells fueled with biogas. Fuel Processing Technology. 130: 78-86.
- [9] Arpornwichanop, A., Patcharavorachot, Y. and Assabumrungrat, S. 2010. Analysis of a proton-conducting SOFC with direct internal reforming. Chemical Engineering Science. 65: 581-589.