

การผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเตาปฏิกรณ์ แบบเบดนิ่งจากหินน้ำมันด้วยกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันด้วยไอน้ำ

Non-Catalytic Hydrogen Production from Oil Shale by Steam Gasification in Fixed Bed Reactor

อัมรินทร์ เมฆฉาย* และ ชัชวาลย์ ชัยชนะ

ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ อ.เมือง จ.เชียงใหม่ 50200

Amarin Makchai* and Chatchawan Chaichana

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Chiang Mai University,
Chiang Mai 50200, Thailand
E-mail: *a.makchai@gmail.com

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากหินน้ำมันขนาดเล็ก (Lab scale) โดยใช้เตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed Bed Reactor) ด้วยกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน ซึ่งทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 600 700 และ 800°C โดยการทดลองได้ใช้อากาศร่วมทำปฏิกิริยากับหินน้ำมันในอัตราส่วนสมมูลเท่ากับ 0.4 พบว่าแก๊สผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นแก๊สมีเทนมีสัดส่วนเป็นองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ 10.44% mol ที่ 800°C หลังจากนั้นจึงนำแก๊สมีเทนที่ได้ไปใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันด้วยไอน้ำ (Steam Gasification) เพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจน โดยมีปัจจัยที่ใช้ในการผลิตคืออัตราส่วนไอน้ำต่อหินน้ำมันที่ 0.2 0.4 และ 0.6 โดยน้ำหนัก พบว่าที่ 800°C เมื่ออัตราส่วนไอน้ำต่อเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้นทำให้แนวโน้มของการเกิดแก๊สไฮโดรเจนมีสัดส่วนที่มากขึ้นและแก๊สมีเทนมีสัดส่วนที่ลดลง เนื่องจากไอน้ำได้ทำปฏิกิริยาแปลงแก๊สด้วยไอน้ำ (Steam reforming) ทำให้สัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่มีไอน้ำเข้าทำปฏิกิริยาจาก 5.63% mol เป็น 14.30% mol เมื่อใช้อัตราส่วนไอน้ำต่อเชื้อเพลิงเท่ากับ 0.6 แต่ปฏิกิริยานี้ส่งผลให้ค่าความร้อนและประสิทธิภาพโดยรวมของแก๊สผลิตภัณฑ์ลดลง เนื่องจากแก๊สเชื้อเพลิงที่เป็นองค์ประกอบหลักและมีค่าความร้อนสูงสุดคือแก๊สมีเทนมีแนวโน้มลดลง ไอน้ำจึงเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ต้องพิจารณาเกี่ยวกับการนำแก๊สผลิตภัณฑ์จากหินน้ำมันไปใช้ประโยชน์ เพราะแต่ละกระบวนการต้องการแก๊สผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกันไป

ABSTRACT

This article studied about the production of hydrogen from Oil Shale using fixed bed electric reactor to do the gasification experiment. The temperatures at 600 700 and 800°C was studied, in conventional gasification, to react with the oil shale in equivalence (of air) ratio 0.4 to produce the production gas. The production gas is mostly methane 10.44% mol. at 800°C. Due to gas products, mainly is methane which can be used as a reactant to produce hydrogen by using steam. So the reaction with steam that is steam gasification was studied. This experiment fed water into the reactor to produce steam and adjusted the flow rate of water to fuel ratio (S/F) 0.2, 0.4 and 0.6 by weight. At 800°C was found increasing of the ratio of steam to fuel ratio (S/F) a trend of a greater proportion of hydrogen and composition of methane decreased. The steam reforming was studied, the proportion of hydrogen from the non-steam reaction is 5.63% mol and the proportion of hydrogen with S/F ratio 0.6 is 14.30% mol.

1. บทนำ

ปัจจุบันปัญหาเกี่ยวกับพลังงานยิ่งทวีความรุนแรงมากขึ้นทุกวัน จนกลายเป็นปัจจัยหลักในการเพิ่มขึ้นของราคาสินค้าและบริการในท้องตลาด ทำให้สินค้ามีราคาสูงขึ้นแต่รายได้ของประชาชนกับเท่าเดิม ประเทศไทยยังต้องพึ่งพาเชื้อเพลิงฟอสซิลเป็นหลัก โดยเฉพาะน้ำมันดิบ ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงที่ต้องนำเข้ามาจากต่างประเทศที่มีแนวโน้มของราคาเพิ่มขึ้นทุกวัน และแก้สธรรมชาติที่ถือว่าเป็นเชื้อเพลิงหลักของประเทศในการผลิตพลังงานไฟฟ้ามากถึงร้อยละ 64 ของเชื้อเพลิงที่ใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้าของทั้งประเทศ [1] ถึงแม้แก้สธรรมชาติจะสามารถจัดหาและผลิตได้ภายในประเทศ แต่ก็มีบางส่วนที่ยังต้องพึ่งพาจากประเทศเพื่อนบ้านเป็นจำนวนมาก จึงทำให้ประเทศไทยจำเป็นต้องมีแหล่งพลังงานใหม่เพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงานสำรอง หรือพัฒนาแหล่งพลังงานใหม่มาทดแทนแหล่งพลังงานเดิม

ประเทศไทยยังมีแหล่งเชื้อเพลิงฟอสซิลอยู่อีกหนึ่งแหล่งเป็นเชื้อเพลิงในรูปแบบของแร่ นั่นก็คือ หินน้ำมัน (Oil shale) ซึ่งพบมากในพื้นที่ภาคเหนือ ได้แก่ พื้นที่อำเภอเถิน จังหวัดลำพูน อำเภอแจ้ห่ม จังหวัดลำปาง อำเภอแม่สอด จังหวัดตาก และพบบางส่วนในพื้นที่ภาคใต้ ที่จังหวัดกระบี่ จากการศึกษาพบว่าแหล่งหินน้ำมันที่มีความสามารถที่จะนำมาใช้เป็นแหล่งเชื้อเพลิงได้คือ แหล่งแม่สอด จังหวัดตาก แหล่งหินน้ำมันแอ่งแม่สอดครอบคลุมพื้นที่ 552 ตารางกิโลเมตร มีปริมาณสำรองหินน้ำมัน 18,669 ล้านเมตริกตัน คิดเป็นปริมาณน้ำมัน 5,996 ล้านบาร์เรล จากการประเมินปริมาณน้ำมันหินจะสามารถใช้ได้ประมาณ 20 ปี [2] จึงเป็นที่น่าสนใจที่จะทำการศึกษานำหินน้ำมันมาใช้ประโยชน์ในด้านเชื้อเพลิงพลังงาน ไม่ว่าจะเป็นในรูปแบบของน้ำมันหิน หรือแก้สเชื้อเพลิง

กระบวนการที่ใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงประเภทแก้สกระบวนการหนึ่งที่เป็นที่รู้จักกันดี คือกระบวนการแก้สซิฟิเคชัน (Gasification) เป็นปฏิกิริยาเคมีทางความร้อนที่มีการเผาไหม้บางส่วน หรือเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของ

เชื้อเพลิงแข็ง ซึ่งในปัจจุบันมีการส่งเสริมเทคโนโลยีนี้กับเชื้อเพลิงประเภทชีวมวล

ในต่างประเทศได้มีการใช้ประโยชน์จากหินน้ำมัน โดยส่วนใหญ่จะมุ่งเน้นไปในทางการสกัดน้ำมันดิบจากหินน้ำมัน (Shale oil) กระบวนการสกัดหินน้ำมันด้วยความร้อนมักจะไ้แก๊สเป็นผลพลอยได้ ซึ่งแก๊สที่ได้มีคุณสมบัติเป็นแก๊สเชื้อเพลิง จึงมีการศึกษาการผลิตแก๊สเชื้อเพลิง โดยใช้กระบวนการแก้สซิฟิเคชัน ซึ่งทำให้ทราบถึงปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดแก๊สของหินน้ำมัน พบว่าปัจจัยหลักคืออุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการ ที่อุณหภูมิสูงสามารถผลิตแก๊สได้มากกว่าที่อุณหภูมิต่ำ สามารถเห็นแนวโน้มได้ชัดเจนในช่วง 600-900°C ปริมาณอากาศก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญ ซึ่งขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมี และอัตราส่วนสมมูล (Equivalent ratio) มีค่าที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 0.2-0.5 และขนาดของหินน้ำมันก็มีผลต่อเตาปฏิกรณ์ที่ใช้ผลิตแก๊สเชื้อเพลิง

อีกทั้งยังสามารถนำแก๊สที่ได้ไปทำปฏิกิริยาต่อ หรือสังเคราะห์ขึ้นในกระบวนการไปพร้อมกับกระบวนการเดิม โดยการเพิ่มสารตั้งต้นเข้าไปในกระบวนการ เนื่องจากภายในกระบวนการมีอุณหภูมิที่สูง จึงง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ได้แก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น หรือช่วยในการลดระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาลง หรือเป็นการเพิ่มสารตั้งต้นเพื่อสังเคราะห์ให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าสูงขึ้นอย่างแก๊สไฮโดรเจน สามารถสังเคราะห์ได้โดยการใช้ไอน้ำเข้าทำปฏิกิริยากับแก๊สเชื้อเพลิง เช่น แก๊สมีเทน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งจะเห็นผลชัดเจนในช่วงการใช้อัตราส่วนไอน้ำต่อเชื้อเพลิงในช่วง 0-0.6 [7-18]

ดังนั้นการวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นในการใช้ประโยชน์จากหินน้ำมันในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนด้วยกระบวนการแก้สซิฟิเคชัน โดยทำการศึกษาดูแปรที่มีผลต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจน ได้แก่ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ขนาดของหินน้ำมัน ปริมาณอากาศ ปริมาณไอน้ำ และระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

2. หินน้ำมัน (Oil Shale)

หินน้ำมัน คือหินที่มีลักษณะเป็นชั้นๆ (หินดินดาน) มีสีน้ำตาล ไปจนถึงดำ เกิดจากการทับถมของสิ่งมีชีวิตมาเป็นเวลานาน ส่วนใหญ่เป็นการทับถมของพีชีน้ำ หินน้ำมันประกอบด้วยสารประกอบ 2 ชนิด คือ สารอินทรีย์ ได้แก่ กลุ่มแร่ซิลิเกต (Silicate) และกลุ่มแร่คาร์บอเนต (Carbonate) ที่เกิดจากการพองตัวของชั้นหิน และอีกชนิดหนึ่งคือ สารอินทรีย์ ได้แก่ บิทูเมน (Bitumen) และคีโรเจน (Kerogen) หินน้ำมันที่มีคีโรเจนอยู่มากจะจัดว่าเป็นหินน้ำมันคุณภาพดี

แหล่งหินน้ำมันในประเทศไทยที่ใหญ่ที่สุด คือหินน้ำมันแอ่งแม่สอด อำเภอแม่สอด จังหวัดตาก เป็นหินน้ำมันอยู่ในยุค Tertiary (2-80 ล้านปี) ครอบคลุมพื้นที่ประมาณ 552 ตร.กม. มีปริมาณสำรองหินน้ำมัน 18,669 ล้านเมตริกตัน หินน้ำมันจากแหล่งนี้มีผลผลิตน้ำมัน (Oil yield) แตกต่างกันไปตั้งแต่คุณภาพต่ำถึงสูง 1-26% หรือ 10-200 ลิตร/ตัน จากค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 5% หรือประมาณ 50 ลิตร/ตัน มีค่าความร้อนตั้งแต่ 2,500 – 16,000 kJ/kg [3]

ตารางที่ 1 คุณสมบัติของหินน้ำมันของแอ่งแม่สอด [3]

Properties	
Moisture (wt%)	0.9 – 7.6
Volatile (wt%)	24.6 – 96.5
Sulfur (wt%)	0.6 – 1.3
Ash (wt%)	56 – 70
Gravity	1.6 – 2.1
Heat capacity (cal/g)	700 – 4,000

ตารางที่ 2 ปฏิกิริยาเคมีทั่วไปที่เกิดขึ้นในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน

Carbon Reaction
$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 172 \text{ kJ/mol}$
$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 + 131 \text{ kJ/mol}$
$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 172 \text{ kJ/mol}$
$C + 0.5O_2 \rightarrow CO - 111 \text{ kJ/mol}$
Oxidation Reaction
$C + O_2 \rightarrow CO_2 - 394 \text{ kJ/mol}$
$CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2 - 284 \text{ kJ/mol}$
$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O - 803 \text{ kJ/mol}$
$H_2 + 0.5O_2 \rightarrow H_2O - 242 \text{ kJ/mol}$
$CH_4 + 0.5O_2 \rightarrow CO + 2H_2 - 36 \text{ kJ/mol}$

3. ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

3.1 กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) [4]

กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันเป็นกระบวนการแปลงสภาพทางความร้อนของเชื้อเพลิงแข็ง โดยการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ หรือปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) ด้วยอากาศ หรือไอน้ำ ที่อุณหภูมิสูง ประมาณ 800-1,000°C ทำให้เชื้อเพลิงแข็งเกิดการแตกตัวเป็นแก๊ส เรียกว่าแก๊สเชื้อเพลิง (Producer gas) มีองค์ประกอบของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) แก๊สไฮโดรเจน (H₂) แก๊สมีเทน (CH₄) และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ซึ่งจะมีสัดส่วนมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับสภาวะของการเกิดปฏิกิริยา ค่าความร้อนของแก๊สเชื้อเพลิงประมาณ 3-10 MJ/m³

3.2 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน [5]

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาเคมีความร้อน โดยมีปัจจัยสำคัญในการเกิดปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิ มีทั้งปฏิกิริยาคูดความร้อน (Endothermic reaction) และปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic reaction) ดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 (ต่อ) ปฏิกิริยาเคมีทั่วไปที่เกิดขึ้นในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน

Shift Reaction
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 - 41.2 \text{ kJ/mol}$
Methanation Reaction
$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2 - 247 \text{ kJ/mol}$
$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O - 206 \text{ kJ/mol}$
$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O - 165 \text{ kJ/mol}$
Steam-Reforming Reaction
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 + 206 \text{ kJ/mol}$

3.3 พลังงานอิสระของกิบส์ (Gibbs' free energy)

พลังงานอิสระเป็นพลังงานที่มีอยู่ในสารเคมีที่สามารถนำไปใช้ทำให้เกิดงานได้ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดขึ้นหรือเกิดปฏิกิริยาเคมี ค่าพลังงานอิสระนี้จะใช้ในการทำนายทิศทางของปฏิกิริยานั้นๆ

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

โดยที่

ΔG = การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ (kJ)

ΔH = การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (Enthalpy) (kJ)

T = อุณหภูมิ (K)

ΔS = การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (Entropy) (kJ/K)

จากพลังงานอิสระของกิบส์มีความสัมพันธ์กับค่าคงที่สมดุล (Equilibrium constant: K_e) ของปฏิกิริยา ซึ่งจะเป็นการเปรียบเทียบค่าคงที่สมดุลระหว่างปฏิกิริยาไปข้างหน้า (Forward) กับปฏิกิริยาย้อนกลับ (Backward) ซึ่งค่าสมดุลของปฏิกิริยาจะสมดุลที่ค่าเท่ากับ 1 ซึ่งค่า $K_e > 1$ ถือว่าปฏิกิริยานั้นเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า แต่ถ้าค่า $K_e < 1$ ถือว่าปฏิกิริยานั้นเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ

$$K_e = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

โดยที่

K_e = ค่าคงที่สมดุล

ΔG = การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ (kJ)

R = ค่าคงที่ของแก๊ส 0.008314 kJ/mol.K

T = อุณหภูมิของปฏิกิริยา (K)

3.4 อัตราส่วนอากาศต่อเชื้อเพลิง (A/F) [6]

เป็นอัตราส่วนที่บอกปริมาณของสารตั้งต้นในปฏิกิริยาการเผาไหม้ระหว่างอากาศกับเชื้อเพลิง เพื่อใช้เป็นค่าอ้างอิงในการทำปฏิกิริยาในการทดลองจริง อัตราส่วนอากาศต่อเชื้อเพลิงของการเผาไหม้ที่สมบูรณ์คือ $(A/F)_{stoi}$

$$(A/F)_{stoi} = \frac{\text{ปริมาณอากาศที่ใช้ตามทฤษฎี}}{\text{ปริมาณเชื้อเพลิงที่ใช้ตามทฤษฎี}}$$

3.5 อัตราส่วนสมมูล (Equivalent ratio: ER) [7]

เป็นอัตราส่วนผสมของอากาศกับเชื้อเพลิงที่ใช้ในการเผาไหม้จริง เทียบกับอัตราส่วนของการเผาไหม้ที่สมบูรณ์

$$ER = \frac{(A/F)_{act}}{(A/F)_{stoi}}$$

3.6 อัตราส่วนไอน้ำต่อเชื้อเพลิง (S/F) [8]

ในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันด้วยไอน้ำจะใช้ไอน้ำร่วมทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาซิฟต์ (Water gas shift reaction) และปฏิกิริยาการแปลงแก๊สด้วยไอน้ำ (Steam reforming reaction) เพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งไอน้ำที่ใช้จะถูกเทียบอัตราส่วนกับเชื้อเพลิงด้วยอัตราส่วนโดยน้ำหนัก

$$S/F = \frac{\dot{m}_{steam}}{\dot{m}_{fuel}}$$

โดยที่

\dot{m} คือ อัตราการไหลโดยน้ำหนัก (g/s)

3.7 ค่าความร้อนของแก๊สเชื้อเพลิง (Heating value)

แก๊สผลิตภัณฑ์จะมีค่าความร้อนมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับสัดส่วนของแก๊สเชื้อเพลิงที่เป็นองค์ประกอบของแก๊ส

ผลิตภัณฑ์ ค่าความร้อนสูง (HHV) จึงคำนวณจากผลรวมของค่าความร้อนของแก๊สเชื้อเพลิงแต่ละชนิดที่มีอยู่ในองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ ค่าความร้อนสูงเป็นค่าที่เหมาะสมแก่การคำนวณประสิทธิภาพของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันเพราะเป็นการคิดค่าพลังงานรวมของเชื้อเพลิงเมื่อเกิดการเผาไหม้ (ค่าความร้อนสูงได้คิดความร้อนของไอน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์ควบแน่นเป็นน้ำด้วย)

$$HHV = \sum_{i=H_2,CO,CH_4} X_i \cdot HHV_i$$

- โดยที่
- HHV = ค่าความร้อนสูงของแก๊สผลิตภัณฑ์ (MJ/m³)
 - X_i = สัดส่วนองค์ประกอบแก๊สเชื้อเพลิง (% vol)
 - HHV_i = ค่าความร้อนสูงของแก๊สเชื้อเพลิงที่เป็นองค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ (MJ/m³)

3.8 ประสิทธิภาพแก๊สร้อน (Hot gas efficiency)

คืออัตราส่วนระหว่างพลังงานที่ได้รับจากแก๊สผลิตภัณฑ์กับพลังงานของเชื้อเพลิงแข็งที่ใช้เป็นสารตั้งต้น

$$\eta_{hg} = \frac{Q_g M_g + M_g C_p (T_f - T_o)}{LHV_f M_f}$$

- โดยที่
- η_{hg} = ประสิทธิภาพแก๊สร้อน
 - Q_g = พลังงานจากแก๊สเชื้อเพลิง (kJ/kg)
 - M_g = มวลแก๊สผลิตภัณฑ์ (kg)
 - C_p = ค่าความร้อนจำเพาะของแก๊สผลิตภัณฑ์ (kJ/kg.K)
 - T_f = อุณหภูมิของแก๊สผลิตภัณฑ์ (K)
 - T_o = อุณหภูมิอ้างอิง (K)
 - LHV_f = ค่าความร้อนของเชื้อเพลิงแข็ง (kJ/kg)
 - M_f = มวลเชื้อเพลิงแข็ง (kg)

4. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

4.1 เชื้อเพลิงที่ใช้ในการทดลอง

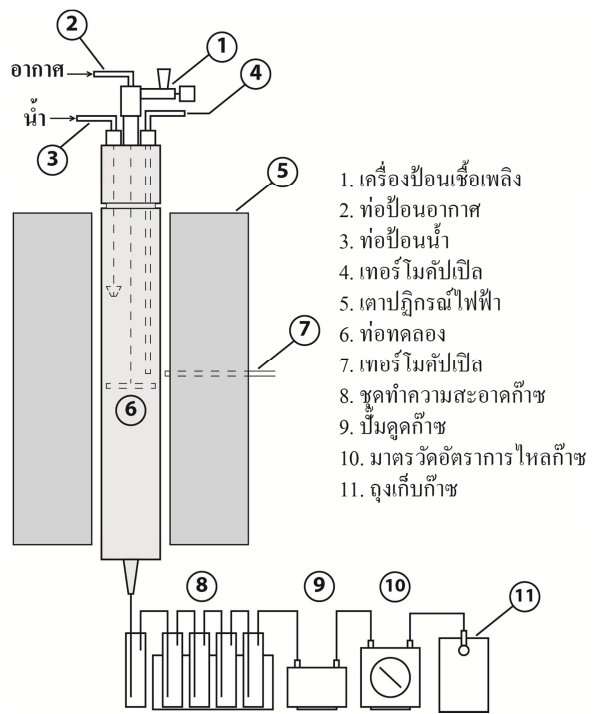
หินน้ำมันที่ใช้ในการทดลองมาจากแอ่งแม่สอด จังหวัดตาก ที่ถูกบดและร่อนให้ได้ขนาด 0.85–1.00 mm [11] และนำไปตรวจวิเคราะห์ Proximate analysis และ Ultimate analysis ดังรายละเอียดในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ผลการตรวจวิเคราะห์หินน้ำมัน

Proximate analysis (%wt, as received)				
Moisture	Ash	Volatile Matter	Fixed Carbon	
10.38	60.81	27.76	1.05	
Ultimate analysis (%wt, dry basis)				
C	H	O	N	S
20.48	2.89	7.76	0.62	0.39

4.2 อุปกรณ์และขั้นตอนการวิจัย

การวิจัยครั้งนี้ได้ใช้เตาปฏิกรณ์ไฟฟ้าแบบเบดนิ่ง [12] ในศึกษากระบวนการแก๊สซิฟิเคชันด้วยไอน้ำ โดยการปล่อยเชื้อเพลิง อากาศ และน้ำให้ไหลจากบนลงล่าง ดังรูปที่ 1

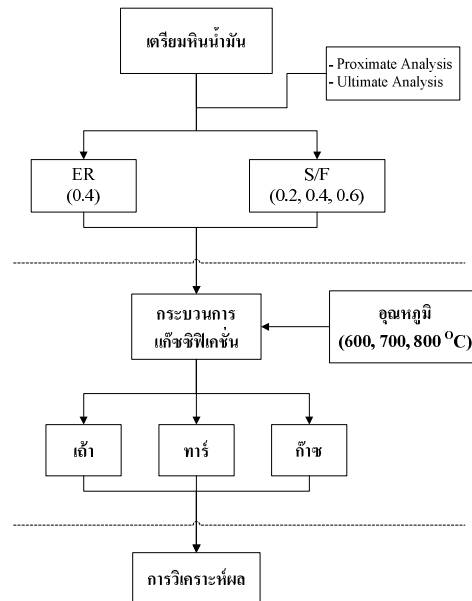


รูปที่ 1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

ภายในเตาปฏิกรณ์ประกอบด้วยท่อสแตนเลสทนความร้อนสูงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 50 mm ยาว 620 mm ให้ความร้อนด้วยขดลวดไฟฟ้าขนาด 3.08 kW ทำการวัดอุณหภูมิ 2 ตำแหน่ง ภายในท่อทดลองบริเวณกึ่งกลางท่อใกล้กับตระแกรงรับเชื้อเพลิง และภายในเตาปฏิกรณ์บริเวณกึ่งกลาง

หินน้ำมันและอากาศจะถูกปล่อยลงในท่อทดลองในอัตราการไหลคงที่ 0.33 g/min และ 150 cc/min ตามลำดับ สำหรับน้ำจะถูกปล่อยในอัตราการไหลที่แตกต่างกันตามค่าอัตราส่วนไอน้ำต่อเชื้อเพลิง (S/F) ที่ 0.2 0.4 และ 0.6 โดยน้ำหนัก โดยใช้ Syringe pump ในการปรับอัตราการไหลของน้ำ

ก่อนเริ่มการทดลองจะต้องให้ความร้อนแก่เตาปฏิกรณ์จนได้อุณหภูมิตามที่ต้องการคือ 600 700 และ 800°C ตามลำดับ จากนั้นเริ่มปล่อยหินน้ำมัน อากาศ และน้ำลงในเตาปฏิกรณ์พร้อมกัน ปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อสารระเหยที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับอากาศและไอน้ำภายในเตาปฏิกรณ์เกิดเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ จากนั้นจะถูกเก็บเข้าถุงเก็บแก๊ส โดยใช้ปั๊มดูดแก๊สเชื้อเพลิงผ่านชุดทำความสะอาดที่ประกอบด้วย สาลี ไอโซโพรพานอล (Isopropanol) และซิลิกาเจล [13] จากนั้นนำแก๊สเชื้อเพลิงไปตรวจวิเคราะห์หาองค์ประกอบของแก๊สด้วยวิธี Gas Chromatography ด้วยเครื่อง Agilent 6820 ซึ่งมีขั้นตอนการทดลองแสดงดังรูปที่ 2

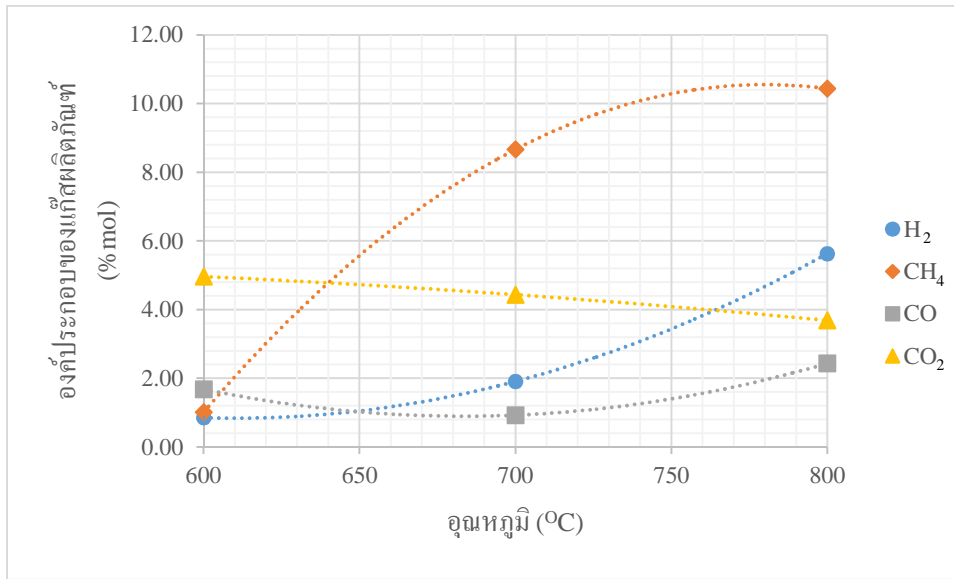


รูปที่ 2 ขั้นตอนการทดลอง

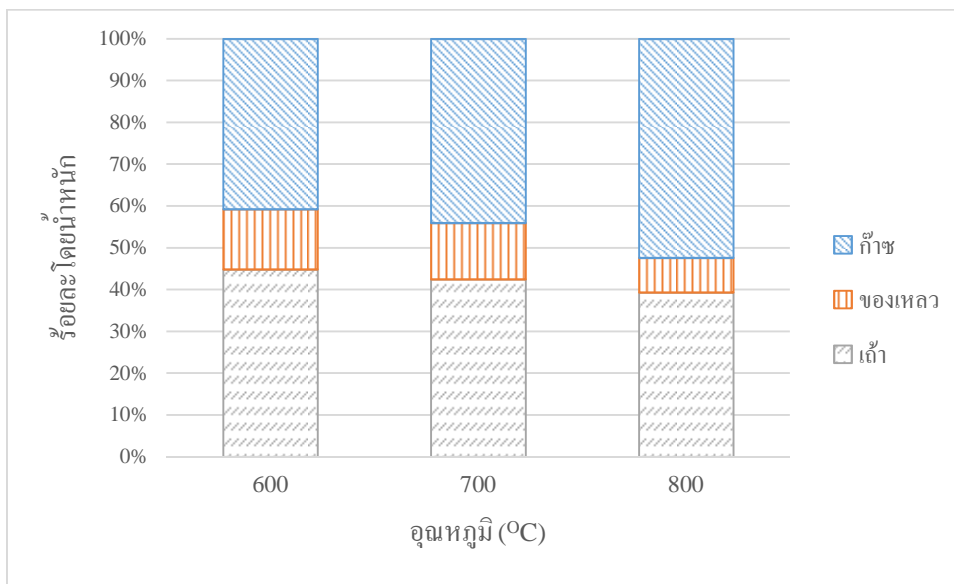
5. ผลการทดลองและการวิเคราะห์

5.1 ผลของอุณหภูมิในปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน

อากาศและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันถือว่าเป็นปัจจัยสำคัญในการกำหนดองค์ประกอบของแก๊สเชื้อเพลิงและประสิทธิภาพในการผลิตแก๊สเชื้อเพลิง ซึ่งจากการทดลองได้กำหนดการป้อนอากาศในอัตราส่วนสมมูล (ER) เท่ากับ 0.4 และทำการทดลองโดยเปลี่ยนอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 3 ค่า ได้แก่ 600 700 และ 800°C ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน ที่อัตราส่วนสมมูลของอากาศ เท่ากับ 0.4



รูปที่ 4 ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน ที่อัตราส่วนสมมูลของอากาศ เท่ากับ 0.4

จากการทดลองพบว่า ที่ 800°C อากาศและหินน้ำมัน ทำปฏิกิริยากันได้แก๊สผลิตภัณฑ์ที่มีองค์ประกอบของแก๊ส เชื้อเพลิงได้มากที่สุด ได้แก่ แก๊สมีเทน 10.44%mol แก๊ส ไฮโดรเจน 5.63%mol และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 2.43%mol สำหรับแก๊สที่เหลือส่วนใหญ่จะเป็นแก๊ส ไนโตรเจนที่เป็นส่วนผสมของอากาศประมาณ 40-70%mol

แก๊สออกซิเจนที่ไม่ทำปฏิกิริยาอีก 3-5%mol ที่เหลือเป็น แก๊สที่ไม่สามารถตรวจสอบได้ในการทดลองครั้งนี้ เช่น แก๊สเอทิลีน (C₂H₄) แก๊สอีเทน (C₂H₆) เป็นต้น

เนื่องจากหินน้ำมันมีสารอินทรีย์ที่เรียกว่า คีโรเจน (Kerogen) ซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุล ใหญ่เป็นองค์ประกอบหลักเมื่อถูกให้ความร้อนจะมีการ

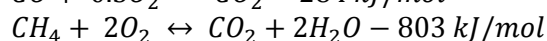
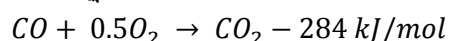
ปล่อยสารระเหยออกมาที่ประกอบด้วยแก๊สไฮโดรคาร์บอนหลายชนิด โดยมีแก๊สมีเทนเป็นองค์ประกอบหลัก [14] สำหรับแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จะเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน โดยมีอากาศและน้ำที่อยู่ในรูปของความชื้นเข้าทำปฏิกิริยา

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันนั้นประกอบด้วยกัน 3 ส่วน ได้แก่ เถ้า ของเหลว และแก๊ส ซึ่งของเหลวที่ได้จากกระบวนการจะเป็นของผสมระหว่างน้ำมันดิน (Tar) กับน้ำที่ควบแน่น

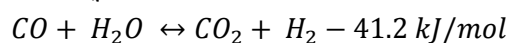
จากรูปที่ 4 เป็นผลการคำนวณสมดุลมวลระหว่างผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นจากปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน ซึ่งแก๊สผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นแก๊สที่มีประกอบไปด้วยแก๊สมีเทน แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และ แก๊สไนโตรเจน เป็นต้น ที่มีอัตราส่วนมากถึง 40% และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา ที่ 800°C มีอัตราส่วนแก๊สเป็นผลิตภัณฑ์ 52.43% เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงแก๊สไฮโดรคาร์บอนสามารถแตกตัวเป็นแก๊สไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลเล็กได้มากขึ้น ทำให้แก๊สไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลใหญ่มีปริมาณลดลง เมื่อควบแน่นจะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวที่มีปริมาณลดลง สำหรับเถ้าที่เกิดขึ้นมีค่าค่อนข้างคงที่

จากผลการทดลองและผลจากการตรวจสอบเชื้อเพลิง Proximate analysis พบว่าปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันที่เกิดขึ้นกับหินน้ำมันส่วนใหญ่เกิดขึ้นกับสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สจากสารระเหยที่เป็นองค์ประกอบของหินน้ำมันมากถึง 27.76% โดยน้ำหนัก เมื่อสารระเหยทำปฏิกิริยากับอากาศและไอน้ำที่อยู่ในรูปของความชื้นในตัวหินน้ำมัน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการทดลองครั้งนี้ มีดังนี้

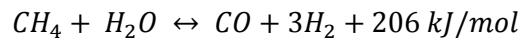
ปฏิกิริยา Oxidation



ปฏิกิริยา shift



ปฏิกิริยา steam reforming



สำหรับปฏิกิริยากับคาร์บอนจะเกิดน้อยมากเนื่องจากคาร์บอนคงตัวที่อยู่ในหินน้ำมันมีค่าน้อยเพียง 1.05% โดยน้ำหนัก

5.2 ผลของอัตราส่วนไอน้ำต่อเชื้อเพลิง

เนื่องจากแก๊สผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นแก๊สมีเทนที่เหมาะสมเป็นสารตั้งต้นในการผลิตไฮโดรเจน ซึ่งงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของไอน้ำที่มีต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากการทดลองผลของอุณหภูมิพบว่า ที่ 800°C สามารถผลิตแก๊สมีเทนจากหินน้ำมันได้มากที่สุด จึงนำมาศึกษาผลของไอน้ำที่มีต่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจน ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 5 โดยทำการเพิ่มอัตราส่วนไอน้ำต่อเชื้อเพลิง 0.2 0.4 และ 0.6 g/g ตามลำดับ

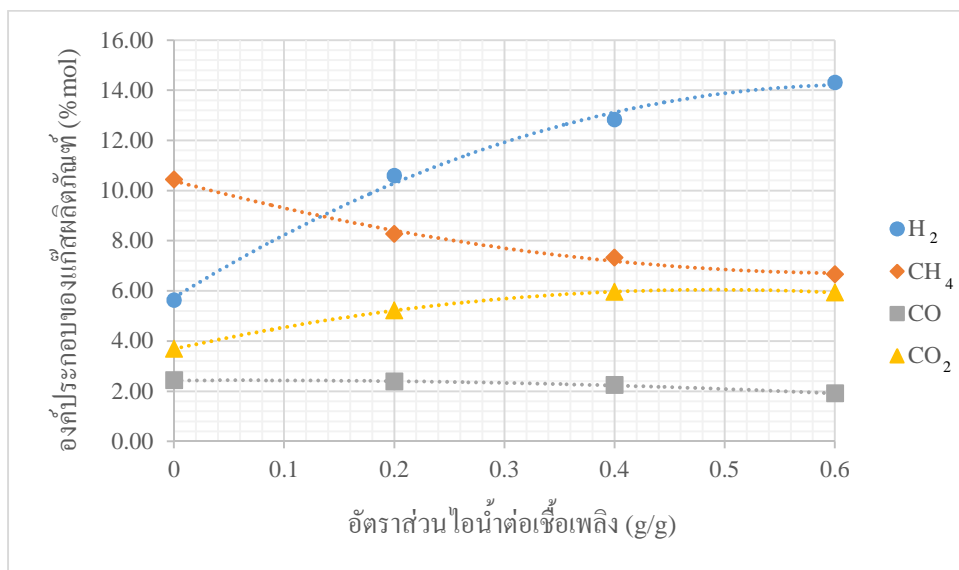
จากการทดลอง พบว่าอัตราส่วนไอน้ำต่อเชื้อเพลิงที่เพิ่มขึ้นต่ออัตราการป้อนเชื้อเพลิงที่คงที่ส่งผลให้แก๊สผลิตภัณฑ์มีองค์ประกอบของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น โดยมีค่าสูงสุดที่อัตราส่วนไอน้ำต่อเชื้อเพลิงเท่ากับ 0.6 สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ 14.30% mol ในทางกลับกันแก๊สมีเทนซึ่งเดิมเป็นแก๊สหลักในปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันมีแนวโน้มลดลงเหลือ 6.66% mol จากการทดลองพบว่ายังมีแก๊สมีเทนเหลือจากปฏิกิริยา การที่จะทำให้แก๊สมีเทนเกิดปฏิกิริยาทั้งหมดอาจจะต้องปรับปรุงเตาปฏิกรณ์ หรือเพิ่มระยะเวลาในการทดลอง หรือศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี เป็นต้น

เนื่องจากแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ต้องการคือแก๊สไฮโดรเจนจากรูปที่ 6 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในปฏิกิริยาจะส่งผลให้สามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้มากขึ้น ซึ่งแก๊สไฮโดรเจนเกิดจากปฏิกิริยา Steam reforming โดยมีสารตั้งต้นเป็นแก๊สมีเทน และไอน้ำ จากปฏิกิริยาดังกล่าว พบว่าเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 700–1,100°C [15] ซึ่งที่อุณหภูมิ 700°C จะสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย เนื่องจากพลังงานที่ใช้ในปฏิกิริยายังคงมีค่าน้อยอยู่ ซึ่งจะสังเกตเห็นได้ชัดเจนขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 800°C การเกิดปฏิกิริยา Steam reforming สามารถอธิบายได้การคำนวณและ

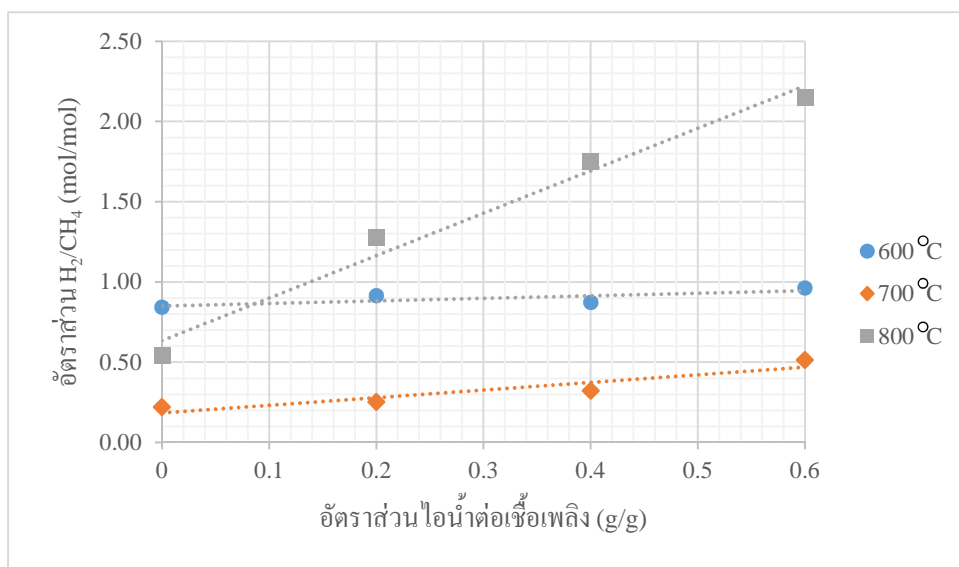
เปรียบเทียบกับแนวโน้มจากการทดลอง โดยพิจารณาจากพลังงานอิสระของกิบส์ (Gibbs free energy) และค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา (Equilibrium constant) ดังรูปที่ 7

จากการคำนวณ พบว่าที่ 600°C ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยา Steam reforming ได้ เนื่องจากค่าพลังงานอิสระของกิบส์มีค่า 4.86 kJ นั้นหมายถึงพลังงานอิสระของผลิตภัณฑ์มีค่ามากกว่าสารตั้งต้น หรือในทางกลับกัน สารตั้งต้นไม่สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยานี้ได้ เนื่องจาก

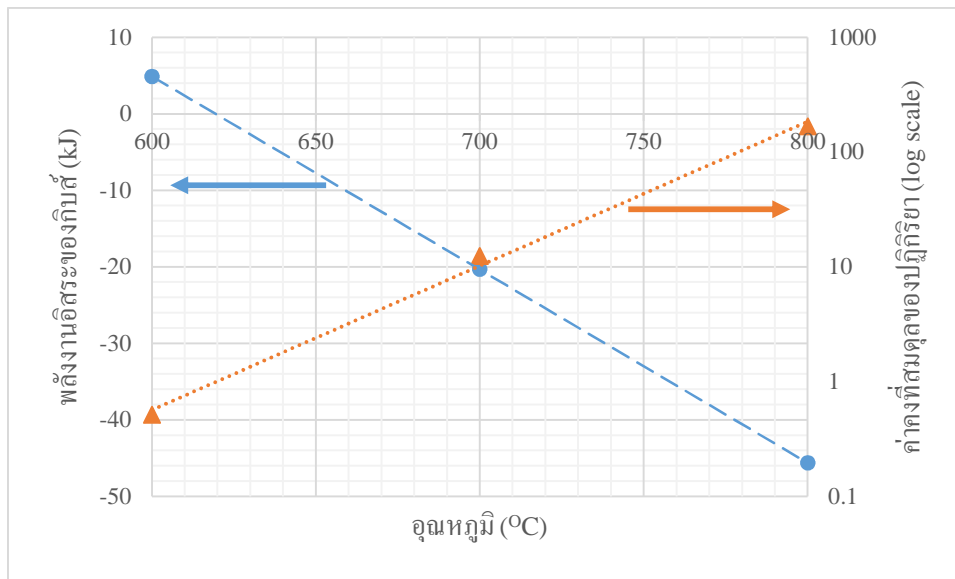
พลังงานที่อุณหภูมิอื่นๆ ไม่เพียงพอต่อการทำปฏิกิริยา ซึ่งจากทฤษฎีของการเกิดปฏิกิริยานั้น ปฏิกิริยาเคมีจะสามารถเกิดขึ้นเองได้ตามสภาวะนั้นๆ ต้องมีค่าติดลบ เพราะพลังงานอิสระของผลิตภัณฑ์ต้องมีค่าน้อยกว่าสารตั้งต้น ปฏิกิริยานั้นจึงจะเกิดขึ้นเองได้ ซึ่งจากการคำนวณแสดงให้เห็นว่าที่ 700 และ 800°C พลังงานอิสระของกิบส์มีค่าเท่ากับ -20.33 kJ และ -45.65 kJ ตามลำดับ จากค่าดังกล่าว ทำให้ ปฏิกิริยา Steam reforming สามารถเกิดขึ้นได้เองที่อุณหภูมิ 700 และ 800°C



รูปที่ 5 ผลของอัตราส่วน ให้น้ำต่อเชื้อเพลิงที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่ 800°C



รูปที่ 6 ผลของอัตราส่วน ให้น้ำต่อเชื้อเพลิงที่มีต่ออัตราส่วน H₂/CH₄ ที่ 600 700 และ 800°C



รูปที่ 7 ผลการคำนวณพลังงานอิสระของกิบส์ และค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาของปฏิกิริยา steam reforming ที่ 600 700 และ 800°C

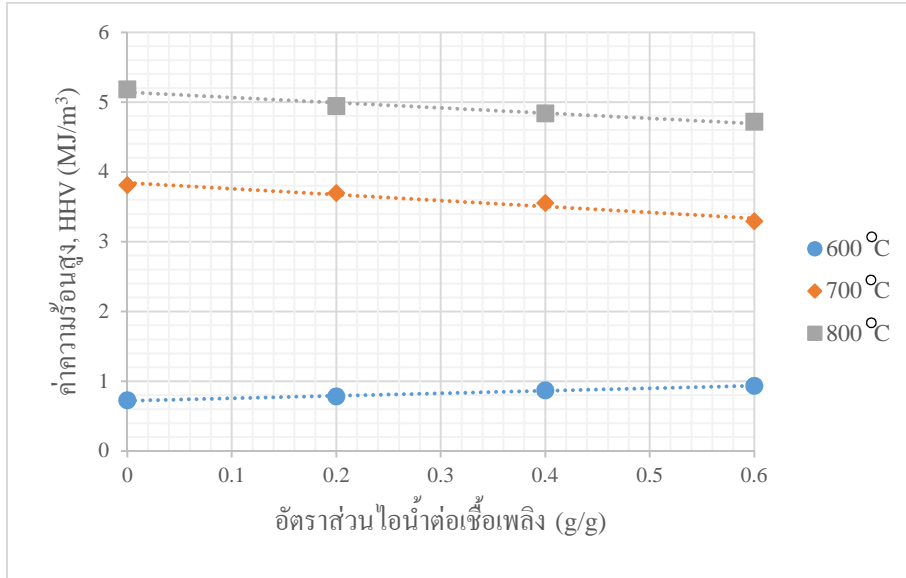
จากรูปที่ 6 พบว่าที่ 700°C เกิดปฏิกิริยา Steam reforming เล็กน้อยจากอัตราส่วน H_2/CH_4 มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.22 เป็น 0.51 เมื่อคำนวณค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ 12.35 ซึ่งเมื่อเทียบกับการทำปฏิกิริยาที่ 800°C สามารถคำนวณค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ 166.96 ซึ่งมีค่าต่างกันมาก พบว่าอุณหภูมิเป็นตัวแปรที่สำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงมีมากกว่า จึงทำให้ปฏิกิริยา Steam reforming ที่ 800°C เกิดได้ดีกว่าที่ 700°C

5.3 ค่าความร้อนและประสิทธิภาพแก๊สซิฟิเคชัน

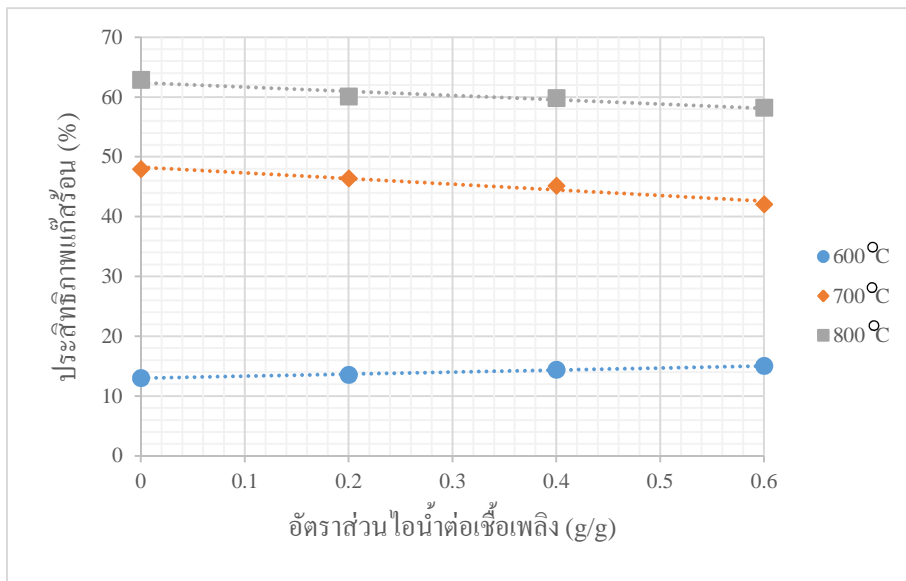
แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันคือแก๊สเชื้อเพลิงที่มีแก๊ส 3 ชนิดเป็นองค์ประกอบหลักได้แก่แก๊สมีเทน (CH_4) แก๊สไฮโดรเจน (H_2) และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) โดยที่แก๊สผลิตภัณฑ์นี้จะเรียกว่า แก๊สเชื้อเพลิง ซึ่งสามารถนำไปใช้ในกระบวนการเผาไหม้เพื่อให้พลังงานความร้อน หรือเป็นเชื้อเพลิงในการสันดาปของเครื่องยนต์ จากผลการทดลองสามารถคำนวณค่าความร้อนสูง (HHV) และประสิทธิภาพแก๊สร้อน (Hot gas efficiency) ได้ดังรูปที่ 8 และ 9

แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงสามารถผลิตแก๊สเชื้อเพลิงที่มีค่าความร้อนได้สูงกว่าการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ แต่การเพิ่มอัตราส่วนไอน้ำต่อเชื้อเพลิงก็มีผลทำให้ค่าความร้อนของแก๊สเชื้อเพลิงลดลงเช่นกัน เนื่องจากการเพิ่มอัตราส่วนไอน้ำต่อเชื้อเพลิงทำให้เกิดปฏิกิริยา Steam reforming เพิ่มขึ้น ทำให้แก๊สที่มีความร้อนสูงที่สุดคือแก๊สมีเทน มีองค์ประกอบในแก๊สผลิตภัณฑ์ลดลง ส่วนประสิทธิภาพแก๊สร้อนที่เป็นอัตราส่วนระหว่างค่าความร้อนและพลังงานของแก๊สร้อนที่ได้จากปฏิกิริยากับค่าความร้อนของหินน้ำมัน ซึ่งผลจาก Proximate analysis ได้ค่าความร้อนอยู่ที่ 7 MJ/kg เมื่อนำมาคำนวณประสิทธิภาพแล้วได้ค่าที่มีแนวโน้มลดลงเนื่องจากค่าความร้อนของแก๊สผลิตภัณฑ์ลดลงนั่นเอง

จากการคำนวณค่าความร้อนและประสิทธิภาพสามารถบอกได้ถึงการนำแก๊สเชื้อเพลิงไปใช้ประโยชน์สำหรับการนำแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้ควรเลือกแก๊สที่ให้ค่าความร้อนสูงที่สุด คือแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ 800°C โดยไม่ใช้ไอน้ำ สามารถผลิตแก๊สเชื้อเพลิงที่มีค่าความร้อนสูง 5.18 MJ/m³ ประสิทธิภาพแก๊สร้อน 62.91%



รูปที่ 8 ค่าความร้อนสูงของแก๊สผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน ที่ 600 700 และ 800 °C ที่อัตราส่วนไอน้ำต่อเชื้อเพลิง 0 0.2 0.4 และ 0.6



รูปที่ 9 ประสิทธิภาพแก๊สร้อนของแก๊สผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน ที่ 600 700 และ 800 °C ที่อัตราส่วนไอน้ำต่อเชื้อเพลิง 0 0.2 0.4 และ 0.6

6. สรุปผลการทดลอง

กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันด้วยไอน้ำโดยใช้หินน้ำมันเป็นเชื้อเพลิง พบว่าแก๊สเชื้อเพลิงหลักจากกระบวนการคือแก๊สมีเทน การวิจัยครั้งนี้ได้ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยา Steam reforming พบว่าปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงและอัตราส่วนไอน้ำต่อเชื้อเพลิงสูงสามารถ

ผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่เป็นองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้น และสัดส่วนของแก๊สมีเทนมีค่าลดลง

จากการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมกับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนอยู่ที่อุณหภูมิ 800 °C อัตราส่วนไอน้ำต่อเชื้อเพลิงเท่ากับ 0.6 สามารถผลิตสัดส่วนแก๊สไฮโดรเจนที่เป็นองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ได้มากที่สุด 14.30% mol โดยสามารถลดสัดส่วนของแก๊สมีเทนลงได้

จาก 10.43%mol เหลือ 6.66%mol หรือประมาณ 40% จากปฏิกิริยา Steam reforming ส่งผลต่อการนำหินน้ำมันไปใช้ประโยชน์ เนื่องจากเมื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจนให้ได้สัดส่วนที่สูงขึ้นส่งผลให้ค่าความร้อนรวมของแก๊สผลิตภัณฑ์มีค่าลดลง ทำให้เมื่อนำแก๊สผลิตภัณฑ์ไปใช้ในกระบวนการเผาไหม้จะทำให้ประสิทธิภาพของระบบเผาไหม้ลดลง แต่มีข้อดีคือแก๊สไอเสียที่ออกมาจะมีความสะอาดมากขึ้น เนื่องจากการเผาไหม้แก๊สไฮโดรเจนจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไอน้ำออกมามากขึ้น แต่ในทางปฏิบัติการเพิ่มสัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนเป็นการเพิ่มมูลค่าของ

แก๊สผลิตภัณฑ์ เพราะแก๊สไฮโดรเจนสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลายมากกว่าการเผาไหม้ เช่นนำไปผลิตพลังงานไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) หรือนำไปเป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เช่น น้ำมันเบนซิน เมทานอล เป็นต้น

7. กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณศูนย์วิจัยเทคโนโลยีพลังงานเพื่อสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ สำหรับเงินทุนสนับสนุนงานวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- [1] กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน (2556). สถิติพลังงานของประเทศไทย 2555. [ระบบออนไลน์] แหล่งที่มา <http://www.dede.go.th>
- [2] กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ (2555). โครงการพัฒนาแร่หินน้ำมันแหล่งหินน้ำมัน อำเภอแม่สอด จังหวัดตาก.
- [3] Suwannathong A., Khummongkul D. Oil shale resource in Mae Sot basin Thailand. 27th Oil shale symposium, Colorado School of Mine, 2007.
- [4] นคร ทิพยาวงศ์ (2553). เทคโนโลยีการแปลงสภาพชีวมวล. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ : สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น).
- [5] Basu, P. Biomass Gasification and Pyrolysis. USA : Elsevier, 2010.
- [6] สำเร็จ จักรใจ (2547). การเผาไหม้. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ : จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- [7] Reed, T. and Desrosiers, R. The Equivalence Ratio: The Key To Understanding Pyrolysis, Combustion and Gasification of Fuels, 1979. [Online] Available: <http://greening-aiken.wikispaces.com>.
- [8] Yoon, H.C., Cooper, T. and Steinfeld, A. Non-catalytic autothermal gasification of woody biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011; 36: 7852 – 7860.
- [9] กัญจนานุชเกียรติ (2547). การคำนวณขั้นต้นในวิชาวิศวกรรมเคมี. พิมพ์ครั้งที่ 6. กรุงเทพฯ : จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- [10] Kempegowda, R., Assabumrungrat, S. and Laosiripojana, N. Thermodynamic analysis for gasification of Thailand rice husk with air, steam and mixed air/steam for Hydrogen-Rich gas production. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2010; 8: A158.
- [11] Flechsenhar, M. and Sasse, C. Solar gasification of biomass using oil shale and coal as candidate materials. *Energy*, 1995; 20: 803 – 810.
- [12] Wei, L.G., Xu, S.P., Zhang, L., Liu, C.H., Zhu, H. and Liu, S.Q. Steam gasification of biomass for hydrogen-rich gas in a free fall reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007; 32: 24 – 31.
- [13] ดิฉณภพ แพงผม (2552). การผลิตไฮโดรเจนจากชีวมวลในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

- [14] Wang, S., Jiang, X., Han, X. and Tong, J. Effect of retorting temperature on product yield and characteristics of non-condensable gases and shale oil obtained by retorting Huadian oil shales. *Fuel Processing Technology*, 2014, 121: 9-15.
- [15] Baitao, L., Kado, S., Mukainakano, Y., Miyazawa, T., Miyao, T., Naito, S., Okumura, K, Kunimori, K. and Tomishig, K. Surface modification of Ni catalysts with trace Pt for oxidative steam reforming of methane. *Journal of Catalysis*, 2007; 245: 144-155.
- [16] Jaber, J.O. Gasification potential of Ellujjun oil shale. *Energy Conversion & Management*, 2000; 41: 1615 – 1624.
- [17] Jaber, J.O. and Probert, S.D. Pyrolysis and gasification kinetics of Jordanian oil-shale. *Applied Energy*, 1999; 63: 269 – 289.
- [18] Khraisha, Y.H. Batch combustion of oil shale particles in fluidized bed reactor. *Fuel Processing Technology*, 2005; 86: 691 – 706.