

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้แคลเซียมออกไซด์

ลลิตา โสภา

วรวัฒน์ ศิริจารุทรศน์

อรรวรรณ เนินไสว



เลขหมู่.....
เลขทะเบียน.....
วัน,เดือน,ปี.....

119331

-7 S.ค. 2554

b. 112664982
i.

ปริญญาานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2553

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CARBON DIOXIDE CAPTURE USING CALCIUM OXIDE



**THIS THESIS IS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
BACHELOR OF ENGINEERING IN CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF ENGINEERING
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2010**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง การดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้แคลเซียมออกไซด์

โดย นางสาวลลิตา โสภา

นางสาวรวาวัฒน์ ศิริจารุพรรณ

นางสาวอรวรรณ เนินไสว

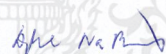
อาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง

ปริญญานิพนธ์ สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์



ประธานกรรมการ

(รศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง)



กรรมการ

(ผศ.รัตน์ฤดี เบญจางคประเสริฐ)



กรรมการ

(ดร.พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง	การดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้แคลเซียมออกไซด์
โดย	นางสาวลลิตา โสภา นางสาวรวาวัฒน์ ศิริจารุพรรณ นางสาวอรวรรณ เนินไสว
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา	2553
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.ดร.ดวงกมล ณะระนอง

บทคัดย่อ

โครงการนี้ศึกษาปฏิกิริยาคาร์บอนเนชันของแคลเซียมออกไซด์ (CaO) โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อหาประสิทธิภาพในการดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ของ CaO โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุที่ปฏิบัติงานภายใต้สภาวะความดันและอุณหภูมิคงที่ การทดลองทำโดยป้อนก๊าซผสมของ CO₂ กับฮีเลียมเข้มข้น 15 %vol ด้วยอัตราการไหล 50 cm³·min⁻¹ เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุ CaO 0.25 g และวัดความเข้มข้นของ CO₂ ที่ปากทางออกเครื่องปฏิกรณ์เพื่อคำนวณหาประสิทธิภาพในการดักจับ CO₂ ในช่วงอุณหภูมิ 823-923 K พบว่าประสิทธิภาพในการดักจับ CO₂ ขึ้นกับอุณหภูมิโดยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะทำให้ประสิทธิภาพในการดักจับ CO₂ เพิ่มขึ้น อุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการดักจับ CO₂ เมื่อใช้ CaO เกรดการค้า คือ 923 K โดยสามารถดักจับ CO₂ ได้ 0.1177 g_{CO₂}/g_{sorbent} เมื่อนำเปลือกหอยนางรมและเปลือกไข่ไก่ซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งมาปรับสภาพโดยเผาที่อุณหภูมิ 973 K ภายใต้บรรยากาศของอากาศ (แห้ง-เปียก), ไนโตรเจน (แห้ง-เปียก) เพื่อเตรียมเป็น CaO และนำมาทดสอบประสิทธิภาพการดักจับ CO₂ ที่อุณหภูมิ 923 K พบว่าประสิทธิภาพของ CaO ที่ได้ขึ้นกับวัสดุและวิธีเตรียม โดยการเผาเปลือกไข่ไก่ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนเปียกให้ CaO ที่มีประสิทธิภาพในการดักจับ CO₂ สูงสุดถึง 0.1041 g_{CO₂}/g_{sorbent} เมื่อทดสอบประสิทธิภาพการดักจับ CO₂ ของ CaO ภายใต้สภาวะที่มีไอน้ำพบว่าประสิทธิภาพการดักจับ CO₂ ของ CaO เพิ่มขึ้นเมื่อมีไอน้ำภายใต้สภาวะที่ทำปฏิกิริยาคาร์บอนเนชันจาก 0.1177 g_{CO₂}/g_{sorbent} เป็น 0.1414 g_{CO₂}/g_{sorbent} สุดท้ายโครงการนี้ได้สร้างแบบจำลองเพื่ออธิบายพฤติกรรม การเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนเนชันของ CaO ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุโดยอ้างอิงแบบจำลอง เครื่องปฏิกรณ์แบบเนื้อเดียวเทียมหนึ่งมิติ (one dimensional pseudo homogeneous model) ร่วมกับแบบจำลองการทำปฏิกิริยาของแข็ง-ก๊าซแบบ shrinking core model

Report title	Carbon Dioxide Capture Using Calcium Oxide
By	Miss Lalita Sopa Miss Warawat Sirijarutus Miss Orawan Noensawai
Degree	Bachelor Degree
Department	Chemical Engineering
Academic year	2010
Thesis advisor	Assoc. Prof. Dr. Duangkamol Na-Ranong

Abstract

Carbonation of calcium oxide (CaO) was investigated in this study in order to determine the efficiency of CaO in capturing of carbon dioxide (CO₂) using an isobaric-isothermal packed bed reactor. Experimental studies were conducted by introducing the gas mixture of CO₂ and He with the concentration of 15 %vol and volumetric flow rate of 50 cm³·min⁻¹ into the reactor packed with 0.25 g of CaO. The concentration of CO₂ at the reactor outlet was continuously measured and was employed to calculate the CO₂ capturing efficiency of CaO. The reaction was performed at constant temperature in the range of 823-923 K. The experimental results revealed that CO₂ capturing efficiency was significantly affected by the reaction temperature: the efficiency increased when the reaction temperature was increased. Under the most effective temperature (923 K), the commercial grade CaO captured 0.1177 g_{CO₂}/g_{sorbent}. In order to seek the method for preparation of CaO from solid wastes (i.e. oyster shell, egg shell), the CO₂ capturing efficiencies of the CaOs obtained by treating the solid wastes under atmospheric gaseous of dried-, wet-air and dried-, wet-nitrogen at the temperature of 973 K were compared. The results showed that the CO₂ capturing efficiency was significantly influenced by the originated wastes and the treating gases. The highest efficiency, 0.1041g_{CO₂}/g_{sorbent}, was obtained from the treatment of the egg shell under the wet-nitrogen atmosphere. Investigation of the effect of water vapor on the CO₂ capturing efficiency revealed that the CO₂ capturing efficiency increased from 0.1177 g_{CO₂}/g_{sorbent} under dried condition to 0.1414 g_{CO₂}/g_{sorbent} under wet condition. Finally, a model was developed based on a one dimensional pseudo homogeneous model and a shrinking core model in order to understand the behavior of the carbonation of CaO in a packed bed reactor.

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยความช่วยเหลือจากคณาจารย์ และบุคคลหลายฝ่าย
คณะผู้จัดทำขอขอบคุณ

รศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษาแนะนำ ให้ความ
ช่วยเหลือ ชี้แนะแนวทางและให้ความรู้จนกระทั่งรวมทั้งคอยติดตามผลความคืบหน้าอย่าง
สม่ำเสมอ

ดร.รัตนกร ขวงสวัสดิ์ ที่ช่วยเหลือและให้คำปรึกษาในส่วนของ การทดลอง

คุณพิสันต์ ผลโพธิ์ เจ้าหน้าที่ประจำห้องปฏิบัติการ สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะ
วิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความช่วยเหลือด้าน
อุปกรณ์ในการทดลอง

อาจารย์สาโรจน์ ชูอำไพ อาจารย์ประจำคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอม
เกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ช่วยเหลือในการตัดเครื่องปฏิกรณ์

ผู้จัดทำ

นางสาวลลิตา โสภา

นางสาวรวาวัฒน์ ศิริจารุทรศน์

นางสาวอรรวรรณ เนินไสว

คำอธิบายสัญลักษณ์

r_s	รัศมีของสารตั้งต้นของแข็งเริ่มต้น (initial radius)	m
r_c	รัศมีของสารตั้งต้นของแข็งที่แกน (core radius)	m
C_b	ความเข้มข้นของก๊าซ (bulk concentration)	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
k_m	สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลสาร (external mass transfer coefficient)	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
D_e	สัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซ (effective diffusivity)	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
k	ค่าคงที่ของปฏิกิริยา (rate constant)	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
r_{CO_2}	อัตราการเกิดปฏิกิริยาต่อหน่วยปริมาตร	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
ε	Void fraction	-
A	พื้นที่หน้าตัดของเครื่องปฏิกรณ์	m^2
ρ_i	ความหนาแน่นของก๊าซ i	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ	ความหนาแน่นของก๊าซผสม	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
v_i	อัตราการไหลเชิงปริมาตรของก๊าซ i	$\text{dm}^3 \cdot \text{min}$
v	อัตราการไหลเชิงปริมาตรของก๊าซผสม	$\text{dm}^3 \cdot \text{min}$
u	ความเร็วของก๊าซ	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
μ_i	ความหนืดของก๊าซ i	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
μ	ความหนืดของก๊าซผสม	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
X_i	สัดส่วนโดยมวลของก๊าซ i	-
Mw_i	มวลโมเลกุลของก๊าซ i	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
T	อุณหภูมิ	K
P	ความดัน	atm
$\sum v_i$	ค่า atomic diffusion volume ของก๊าซ i	-
d_p	เส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคสารตั้งต้นของแข็ง	m
γ	shape factor หาได้จากพื้นที่ผิวด้านนอกของอนุภาคหารด้วย πd_p^2	-
D_{AB}	สัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซผสม A และ B	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_{KA}	Knudsen diffusivity	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
d_{pore}	เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน (pore diameter)	cm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำอธิบายสัญลักษณ์ (ต่อ)

K	ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา (chemical reaction equilibrium)	-
K'	ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 298.15 K	-
T'	อุณหภูมิที่ 298.15 K	K
ΔH°	พลังงานความร้อนของปฏิกิริยา ที่สภาวะมาตรฐาน (standard heat of reaction)	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
ΔG°	พลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy)	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
R	ค่าคงที่ของก๊าซ (gas constant)	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ.....	I
Abstract.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
คำอธิบายสัญลักษณ์.....	IV
สารบัญ.....	V
สารบัญตาราง.....	VII
สารบัญรูป.....	VIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 กระบวนการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO ₂).....	3
2.2 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาก๊าซ-ของแข็ง ที่ไม่ใช่ปฏิกิริยาเชิงเร่ง (kinetics of gas-solid noncatalytic reactions).....	4
2.3 Shrinking core model.....	8
2.4 ปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน – แคลซิเนชัน (carbonation-calcination).....	10
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	12
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงาน.....	15
3.1 การทดลอง.....	15
3.1.1 สารเคมี.....	15
3.1.2 อุปกรณ์.....	15
3.1.3 วิธีทดลอง.....	16
3.2 การคำนวณ.....	18

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการทดลอง.....	20
4.1 การทดลอง.....	20
4.1.1 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการทดลองดักจับ CO ₂	20
โดยใช้ CaO เกรดการค้า	
4.1.2 วิธีเตรียม CaO จากวัสดุธรรมชาติที่มีผลต่อความสามารถ.....	22
ในการดักจับ CO ₂	
4.1.3 อิทธิพลของไอน้ำที่มีผลต่อปฏิกิริยาคาร์บอนเนชันของ CaO เกรดการค้า.....	24
4.1.4 การเสื่อมประสิทธิภาพของ CaO เกรดการค้าในการทดลอง.....	26
ปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน-แคลซิเนชันเป็นวัฏจักรต่อเนื่องจำนวน 5 วัฏจักร	
4.2 การคำนวณ.....	29
4.2.1 อิทธิพลของค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาต่อการดักจับ CO ₂	30
4.2.2 อิทธิพลของปริมาณ CaO ต่อการดักจับ CO ₂	31
4.2.3 พฤติกรรมการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน.....	33
ภายในเวลาที่เวลาต่างๆ เมื่อปริมาณ CaO เท่ากับ 0.25 g (ความยาวเบด 1 cm)	
4.2.4 การประยุกต์ใช้แบบจำลองเพื่อทำนายอิทธิพลของความเข้มข้นของ CO ₂	35
ที่มีผลต่อการดักจับ CO ₂	
บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ.....	36
5.1 สรุป.....	36
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	37
เอกสารอ้างอิง.....	38
ภาคผนวก.....	39
ภาคผนวก ก การทดลอง.....	40
ภาคผนวก ข การคำนวณ.....	43

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1	แสดงก๊าซที่ใช้ในการเผา และสัญลักษณ์ชื่อของ CaO.....16
ตารางที่ ข-1	พื้นที่จากการดักจับ CO ₂ ของ CaO เกรดการค้า.....43
ตารางที่ ข-2	พื้นที่เกิดการดักจับ CO ₂ ของ CaO ที่เตรียมได้จากเปลือกหอยนางรม.....44 และเปลือกไข่ไก่
ตารางที่ ข-3	แสดงปริมาณของ CO ₂ ที่ถูกดักจับโดยใช้ CaO เกรดการค้า.....46 ทดลองในสภาวะต่างๆ กัน
ตารางที่ ข-4	แสดงปริมาณของ CO ₂ ที่ถูกดักจับโดยใช้ CaO ที่เตรียมได้.....47 จากเปลือกหอยนางรม และเปลือกไข่ไก่ เปรียบเทียบปริมาณ ของก๊าซต่างชนิดกัน
ตารางที่ ข-5	แสดงค่าความจุความร้อน (heat capacity) ของสารต่างๆ.....54

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1	แสดงการเปลี่ยนแปลงของอนุภาคแบบ shrinking core 5
รูปที่ 2.2	แสดงการเปลี่ยนแปลงของอนุภาคแบบ highly porous reactant 6
รูปที่ 2.3	แสดงการเปลี่ยนแปลงของอนุภาคแบบ porous reactant 6
รูปที่ 2.4	แสดงแบบจำลอง PCM 7
รูปที่ 2.5	แสดงแบบจำลอง SCM 7
รูปที่ 2.6	แสดงลักษณะความเข้มข้น ณ ตำแหน่งต่างๆ (concentration profile) 8 ภายในอนุภาคทรงกลม สำหรับ Shrinking core model
รูปที่ 3.1	แสดงการติดตั้งอุปกรณ์ที่ใช้ทดลอง 15
รูปที่ 3.2	แสดงเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ 18
รูปที่ 4.1	การดักจับ CO ₂ ที่อุณหภูมิ 823 873 และ 923 K 21
รูปที่ 4.2	แสดงปริมาณของ CO ₂ ที่ถูกดักจับ 21 ที่อุณหภูมิ 823 873 และ 923 K
รูปที่ 4.3	การดักจับ CO ₂ ที่อุณหภูมิ 923 K โดยใช้ CaO ที่เตรียมได้ 23 จากเปลือกหอยนางรม เปรียบเทียบประสิทธิภาพของก๊าซต่างชนิดกัน
รูปที่ 4.4	การดักจับ CO ₂ ที่อุณหภูมิ 923 K โดยใช้ CaO ที่เตรียมได้ 23 จากเปลือกไข่ไก่ เปรียบเทียบประสิทธิภาพของก๊าซต่างชนิดกัน
รูปที่ 4.5	แสดงปริมาณของ CO ₂ ที่ถูกดักจับที่อุณหภูมิ 923 K 24 โดยเปรียบเทียบระหว่าง CaO ที่เตรียมได้จากเปลือกไข่ไก่ เปลือกหอยนางรม และ CaO เกรดการค้า
รูปที่ 4.6	การดักจับ CO ₂ ที่อุณหภูมิ 923 K ในสถานะที่มีไอน้ำและไม่มีไอน้ำ 24 ของ CaO เกรดการค้า
รูปที่ 4.7	แสดงปริมาณของ CO ₂ ที่ถูกดักจับที่อุณหภูมิ 923 K เปรียบเทียบ 25 ระหว่างการดักจับในสถานะที่มีไอน้ำและไม่มีไอน้ำ โดยใช้ CaO เกรดการค้า
รูปที่ 4.8	การดักจับ CO ₂ เป็นวัฏจักรต่อเนื่อง 5 วัฏจักร 27 ในสถานะที่ไม่มีไอน้ำ ที่อุณหภูมิ 923 K โดยใช้ CaO เกรดการค้า

สารบัญรูป (ต่อ)

		หน้า
รูปที่ 4.9	แสดงปริมาณของ CO ₂ ที่ถูกดักจับที่อุณหภูมิ 923 K.....	27
	ในสถานะที่ไม่มีไอน้ำ โดยเปรียบเทียบกันในแต่ละวัฏจักร	
รูปที่ 4.10	การดักจับ CO ₂ เป็นวัฏจักรต่อเนื่อง 5 วัฏจักร ในสถานะที่มี.....	28
	ไอน้ำที่อุณหภูมิ 923 K โดยใช้ CaO เกรดการค้า	
รูปที่ 4.11	แสดงปริมาณของ CO ₂ ที่ถูกดักจับที่อุณหภูมิ 923 K.....	30
	ในสถานะที่มีไอน้ำโดยเปรียบเทียบกันในแต่ละวัฏจักร	
รูปที่ 4.12	แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง C/C ₀ กับเวลา เมื่อค่า $k = 1 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	30
	$k_m = 1 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ และ $D_c = 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
รูปที่ 4.13	แสดงอิทธิพลของค่าคงที่ปฏิกิริยาคาร์บอนเนชั่น.....	30
	เมื่อเปลี่ยนค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) ในช่วง $3 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	
	ถึง $3 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ โดยกำหนดให้ $k_m = 1 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ และ $D_c = 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
รูปที่ 4.14	อิทธิพลของปริมาณ CaO ต่อการดักจับก๊าซ CO ₂	32
	เมื่อกำหนดให้ $k = 1 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ $k_m = 1 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ และ $D_c = 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
	(ก) ความสัมพันธ์ระหว่าง C/C ₀ และเวลาของปฏิกิริยาคาร์บอนเนชั่น	
	(ข) ความสัมพันธ์ระหว่าง r _c และเวลาของปฏิกิริยาคาร์บอนเนชั่น	
	(ค) ความสัมพันธ์ระหว่าง r _{CO₂} และเวลาของปฏิกิริยาคาร์บอนเนชั่น	
รูปที่ 4.15	พฤติกรรมการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนเนชั่นภายในเบดที่เวลาต่างๆ.....	34
	เมื่อกำหนดให้ $k = 1 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ $k_m = 1 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ และ $D_c = 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
	(ก) ความสัมพันธ์ระหว่าง C/C ₀ และความยาวเบด ที่เวลาต่างๆ	
	(ข) ความสัมพันธ์ระหว่าง r _c และความยาวเบด ที่เวลาต่างๆ	
	(ค) ความสัมพันธ์ระหว่าง r _{CO₂} และความยาวเบดที่เวลาต่างๆ	
รูปที่ 4.16	แสดงอิทธิพลของความเข้มข้นของ CO ₂ ต่อปฏิกิริยาคาร์บอนเนชั่น.....	35
	เมื่อกำหนดให้ $k = 1 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ $k_m = 1 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ และ $D_c = 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
รูปที่ ก-1	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ CO ₂ (%vol) กับเวลา.....	40
	ของการดักจับ CO ₂ เปรียบเทียบกับการไหลของก๊าซผสมในท่อเปล่า	
	ที่อุณหภูมิ 823 K	

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ ก-2	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ CO ₂ (%vol) กับเวลา.....40 ของการดักจับ CO ₂ เปรียบเทียบกับการไหลของก๊าซผสมในท่อเปล่า ที่อุณหภูมิ 873 K
รูปที่ ก-3	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ CO ₂ (%vol) กับเวลา.....41 ของการดักจับ CO ₂ เปรียบเทียบกับการไหลของก๊าซผสมในท่อเปล่า ที่อุณหภูมิ 923 K
รูปที่ ก-4	การคำนวณ โดยใช้แบบจำลอง one dimensional41 pseudo homogeneous packed bed reactor ด้วยโปรแกรม polymath สำหรับสมการดุลมวลสาร
รูปที่ ก-5	การคำนวณ โดยใช้แบบจำลอง one dimensional42 pseudo homogeneous packed bed reactor ด้วยโปรแกรม polymath สำหรับสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา และสมการอัตราการเปลี่ยนแปลงรัศมีของ CaO ที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา
รูปที่ ก-6	การคำนวณ โดยใช้แบบจำลอง one dimensional42 pseudo homogeneous packed bed reactor ด้วยโปรแกรม polymath สำหรับค่าคงที่ต่างที่ใช้ในการคำนวณ

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ปัจจุบันการพัฒนาทางด้านอุตสาหกรรมและเทคโนโลยีมีการเจริญเติบโตขึ้น เป็นเหตุให้มีความต้องการใช้พลังงานมากขึ้น โดยพลังงานส่วนใหญ่ได้มาจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล น้ำมันดิบ หรือก๊าซธรรมชาติ สิ่งที่ได้จากการเผาไหม้คือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ซึ่งเป็นก๊าซเรือนกระจกชนิดหนึ่งเป็นสาเหตุสำคัญให้เกิดภาวะโลกร้อน ดังนั้นกระบวนการดักจับ CO_2 จึงมีการพัฒนาขึ้น สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การดูดซับโดยใช้สารละลาย การดูดซับโดยของแข็ง (adsorption) การกลั่นโดยการลดอุณหภูมิ (cryogenic distillation) การแยกด้วยเมมเบรน (membrane) ซึ่งกระบวนการดังกล่าวดำเนินการดักจับ CO_2 ที่สภาวะอุณหภูมิต่ำ จึงไม่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในกระบวนการระดับอุตสาหกรรมที่เกิดปฏิกิริยาในสภาวะอุณหภูมิสูงได้ ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาฟอรัมมิงด้วยไอน้ำ ดำเนินปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 973-1,173 K ซึ่งถือว่าสูงมาก ดังนั้นจึงมีการศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับการดักจับ CO_2 ที่สามารถดำเนินการได้ในสภาวะอุณหภูมิสูง โดยใช้ปฏิกิริยาก๊าซ-ของแข็งที่ไม่ใช่ปฏิกิริยาเชิงเร่ง (gas-solid noncatalytic reactions) ในที่นี้คือ ปฏิกิริยาคาร์บอนเนชันของแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ดำเนินปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 823-923 K นอกจากนี้ สามารถเตรียม CaO ได้จากวัสดุเหลือทิ้ง ได้แก่ เปลือกหอยนางรม และเปลือกไข่ไก่เพื่อนำมาใช้ในการดักจับ CO_2 แทนการใช้ CaO เกรดการค้า ซึ่งการประยุกต์การดักจับ CO_2 สำหรับใช้ในกระบวนการระดับอุตสาหกรรมนั้น ต้องทำการศึกษาสภาวะของกระบวนการด้วย เช่น อุณหภูมิ ความชื้น ความดัน เป็นต้น จึงเป็นที่มาของโครงการนี้ในการศึกษาปฏิกิริยาคาร์บอนเนชันของ CaO ณ อุณหภูมิที่ต่างกัน และการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาความสามารถในการดักจับ CO_2 ของ CaO เกรดการค้า และ CaO ที่เตรียมได้จากวัสดุธรรมชาติ
2. กำหนดวิธีเตรียม CaO จากวัสดุธรรมชาติที่มีประสิทธิภาพในการดักจับ CO_2 สูง
3. สร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่ออธิบายพฤติกรรมและการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนเนชันของ CaO ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

ศึกษาปฏิกิริยาคาร์บอนเนชันของ CaO เกรดการค้าโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุภายใต้สภาวะความดันและอุณหภูมิคงที่ โดยกำหนดให้ความเข้มข้นของ CO₂ คงที่เท่ากับ 15 %vol ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 823 - 923 K เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการดักจับ CO₂ และหาวิธีเตรียม CaO จากวัสดุธรรมชาติ ได้แก่ เปลือกหอยนางรม และเปลือกไข่ไก่ เพื่อให้มีประสิทธิภาพในการดักจับ CO₂ สูงสุด จากนั้นจึงสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่ออธิบายพฤติกรรมของเครื่องปฏิกรณ์และปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ขณะดักจับ CO₂

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

1. ทราบสภาวะที่เหมาะสมในการดักจับ CO₂ โดยใช้ CaO
2. ทราบแนวทางในการเตรียม CaO จากเปลือกหอยนางรมและเปลือกไข่ไก่ให้มีประสิทธิภาพสูงในการดักจับ CO₂ ซึ่งเป็นแนวทางในการนำวัสดุเหลือทิ้งมาใช้ประโยชน์

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 กระบวนการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ [1]

กระบวนการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) สามารถทำได้หลายวิธีขึ้นกับวัตถุดิบ และสถานะที่ต้องการแยก ซึ่งสามารถแบ่งเทคโนโลยีการแยก CO_2 ได้ 4 วิธีดังนี้

2.1.1 กระบวนการดูดซึม CO_2 โดยใช้สารละลายมี 2 ประเภท คือ

(ก) กระบวนการดูดซึมทางเคมี

กระบวนการดูดซึมทางเคมีสำหรับการแยก CO_2 จะใช้สารละลายประเภทเอมีน เช่น สารละลายโมโนเอทาโนลามีน (MEA) หรือสารละลายแอมโมเนีย (NH_3) ในการดูดซึมก๊าซ ซึ่งกระบวนการนี้นิยมใช้แยก CO_2 ออกจากก๊าซธรรมชาติ และสามารถประยุกต์ใช้ในดักจับ CO_2 จากกระบวนการเผาไหม้ได้อีกด้วย

(ข) กระบวนการดูดซึมทางกายภาพ

สำหรับกระบวนการดูดซึมทางกายภาพจะเป็นไปตามกฎของเฮนรี (Henry's law) กล่าวคือ การดูดซึมขึ้นกับความสามารถในการละลายของ CO_2 ในตัวทำละลาย โดยตัวทำละลายที่นิยมใช้คือ สารละลายไดเมทิลอีเทอร์ของโพลีเอทิลีนไกลคอล (Selexol) และสารละลายโพลีคาร์บอนेट โดยกระบวนการนี้เกิดขึ้นได้ดีที่ความดันสูงและอุณหภูมิต่ำ ดังนั้นการนำสารละลายกลับมาใช้ใหม่ ต้องอาศัยใช้การเพิ่มอุณหภูมิหรือลดความดัน กระบวนการดูดซึมทางกายภาพนิยมนำไปใช้ในการแยก CO_2 จากก๊าซธรรมชาติ และก๊าซสังเคราะห์ (synthesis gas) ข้อดีของกระบวนการนี้คือ สามารถดักจับ CO_2 พร้อมกับก๊าซไฮโดรเจนไดซัลไฟด์ (H_2S) ได้ และใช้พลังงานต่ำกว่ากระบวนการดูดซึมทางเคมี

2.1.2 กระบวนการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวดูดซับ

กระบวนการดูดซับโดยใช้ตัวดูดซับเป็นอีกวิธีที่นิยมใช้แยก CO_2 ที่เกิดจากกระบวนการเผาไหม้ ซึ่งตัวดูดซับที่นิยมใช้ เช่น โมเลกุลาร์ซีฟ (molecular sieve) ลิเทียมเซอร์โคเนต (lithium zirconate, Li_2ZrO_3) เป็นต้น กระบวนการดูดซับประกอบด้วย 2 กระบวนการคือกระบวนการดูดซับ และกระบวนการคายซับ โดยสารที่อยู่ในสถานะก๊าซจะถูกดูดซับบนตัวดูดซับ และเมื่อต้องการแยกก๊าซออกจากตัวดูดซับ เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ สามารถทำได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิหรือลดความดัน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลักษณะที่สำคัญของตัวดูดซับ คือ

- มีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก และมีช่องว่างระหว่างชั้นสูง เพื่อให้ก๊าซไหลผ่านได้สะดวก
- ตัวดูดซับต้องมีลักษณะคงทน แดกหักได้ยาก และต้องสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

2.1.3 กระบวนการกลั่นโดยการลดอุณหภูมิ (Cryogenic Distillation)

กระบวนการกลั่นโดยการลดอุณหภูมิ เป็นวิธีที่นิยมใช้ในการแยก CO₂ ที่อุณหภูมิต่ำ โดยใช้การลดอุณหภูมิเพื่อให้ CO₂ ควบแน่นเป็นของเหลวบริสุทธิ์แยกออกมาจากก๊าซผสม ข้อดีของกระบวนการนี้ คือ CO₂ ที่แยกออกมาอยู่ในสถานะของเหลว สามารถขนส่งทางท่อได้สะดวก แต่มีข้อเสีย คือ ใช้พลังงานสูงในการทำให้ CO₂ เย็นตัว

2.1.4 กระบวนการแยกด้วยเมมเบรน (Membrane)

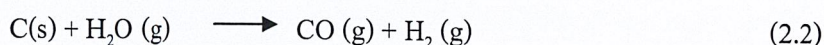
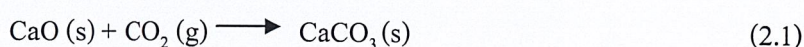
กระบวนการแยกด้วยเมมเบรนเป็นกระบวนการที่ใช้เยื่อเลือกผ่านในการเลือกให้ CO₂ เท่านั้นที่สามารถผ่านได้ วัสดุที่นำมาทำเมมเบรนมีหลายชนิด เช่น พอลิเมอร์ ซีโอไลท์ เซรามิก และโลหะ เป็นต้น วัสดุที่ใช้ทำเยื่อเลือกผ่านต่างชนิดกัน ความสามารถในการเลือกผ่านต่างกันด้วย กระบวนการแยกด้วยเมมเบรนจะเกิดขึ้นได้ต้องอาศัยความแตกต่างของความดันระหว่างสารขาเข้าและขาออก โดยสารขาเข้าต้องมีความดันสูงกว่าความดันสารขาออก สารที่ไหลผ่านเยื่อเลือกผ่านเรียกว่า เพอร์มิเอต (permeate) ส่วนสารที่เหลือ เรียกว่า รีเทนเตต (retentate)

ข้อจำกัดของวิธีนี้คือ ไม่สามารถแยก CO₂ จากปล่องควันที่มีอุณหภูมิสูง ความดันต่ำ และอัตราการไหลสูงได้

2.2 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาก๊าซ-ของแข็ง ที่ไม่ใช่ปฏิกิริยาเชิงเร่ง

(Kinetics of Gas-solid Noncatalytic Reactions) [2],[3]

ปฏิกิริยาก๊าซ-ของแข็งที่ ไม่ใช่ปฏิกิริยาเชิงเร่ง มีสารตั้งต้นเป็นของแข็งและก๊าซ เกิดขึ้นได้หลายรูปแบบ เช่น



โดยกรณีแรก (ปฏิกิริยาที่ (2.1)) อนุภาคของสารตั้งต้นของแข็ง เมื่อทำปฏิกิริยาแล้วเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของแข็งอีกชนิดหนึ่งขึ้นมาแทนที่ทำให้สมบัติของของแข็งเกิดการเปลี่ยนแปลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

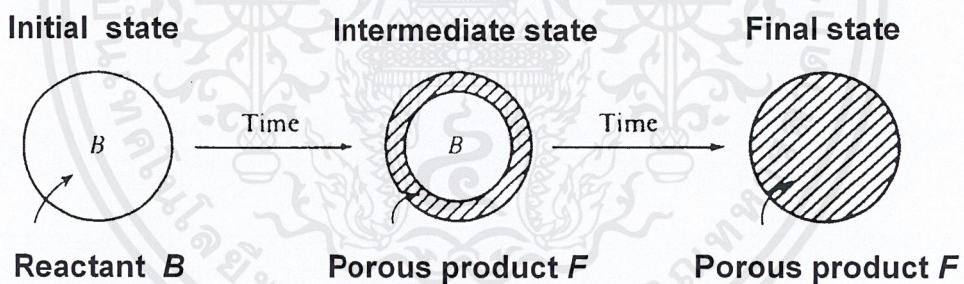
ตลอดเวลาที่ทำปฏิกิริยาแต่ขนาดของอนุภาคโดยรวมไม่เปลี่ยนแปลง สำหรับกรณีที่ 2 (ปฏิกิริยาที่ (2.2)) สารตั้งต้นของแข็งเมื่อทำปฏิกิริยาแล้วเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีสถานะก๊าซและหลุดออกไป ทำให้อนุภาคของแข็ง โดยรวมลดลงตลอดเวลาแต่สมบัติของของแข็งไม่มีการเปลี่ยนแปลงขณะเกิดปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาที่ศึกษาในโครงการนี้เป็นปฏิกิริยาที่ (2.1) ซึ่งพื้นที่ผิวของของแข็งในส่วนที่เป็นสารตั้งต้นลดลง และสมบัติของอนุภาคของแข็งโดยรวมมีการเปลี่ยนแปลงตลอดเวลา ในการประเมินประสิทธิภาพของเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการทำปฏิกิริยาประเภทนี้จึงต้องคำนึงถึงกระบวนการถ่ายโอนมวลสาร (transport process) และการทำปฏิกิริยา (intrinsic kinetics) ที่เปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงขนาดอนุภาคของสารตั้งต้นของแข็งและการเปลี่ยนแปลงสมบัติของอนุภาคของแข็งในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาไปพร้อมกัน

การเปลี่ยนแปลงของอนุภาคเนื่องจากปฏิกิริยา สามารถพิจารณาได้ 3 ลักษณะ ดังนี้

1. ลักษณะการเกิดแบบ shrinking core

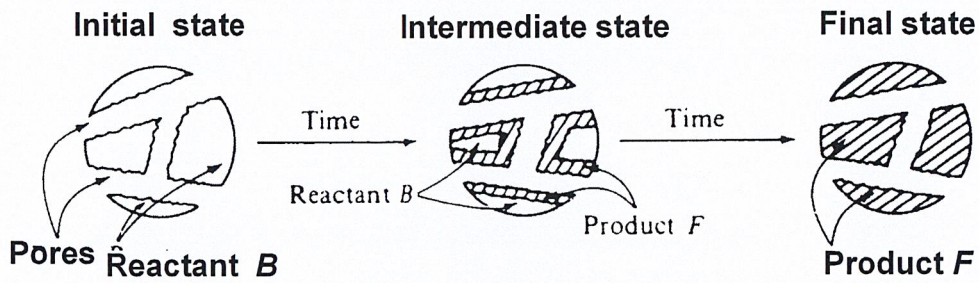
สำหรับอนุภาคของแข็งที่ไม่มีรูพรุน (nonporous) ลักษณะการเกิดปฏิกิริยาเกิดเฉพาะที่ผิวด้านนอกของอนุภาคของแข็ง ส่งผลให้ปริมาณอนุภาคของแข็งลดลงเรื่อยๆ เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป



รูปที่ 2.1 แสดงการเปลี่ยนแปลงของอนุภาคแบบ shrinking core [2]

2. ลักษณะการเกิดแบบ highly porous reactant

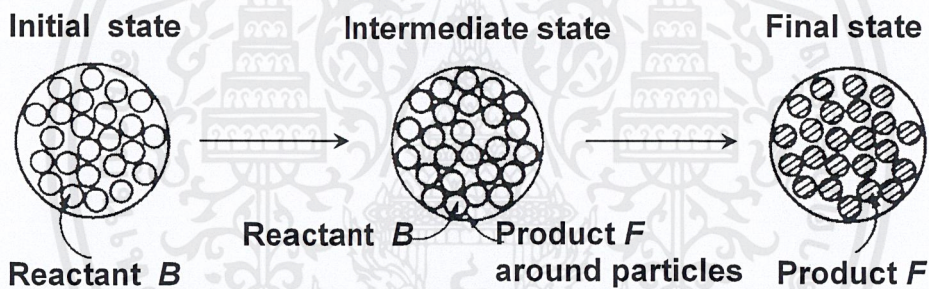
สำหรับอนุภาคของแข็งที่มีรูพรุนมาก ทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นของไหล โดยของไหลสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาในรูพรุนของอนุภาคได้ทั้งหมด ปราศจากการแพร่ผ่านชั้นอนุภาคของแข็ง ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิวของอนุภาค และการสะสมของผลิตภัณฑ์บนอนุภาค และอีกปัจจัยสำคัญคือความเข้มข้นของสารตั้งต้นของไหล จะต้องมีค่าเท่ากับ ความเข้มข้นภายในอนุภาคของแข็ง



รูปที่ 2.2 แสดงการเปลี่ยนแปลงของอนุภาคแบบ highly porous reactant [2]

3. ลักษณะการเกิดแบบ porous reactant

สำหรับอนุภาคของแข็งที่ไม่มีรูพรุน มีลักษณะถูกอัดอยู่ภายในของแข็งที่มีรูพรุน (porous pellet) ซึ่งทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นของไหล โดยของไหลต้องแพร่ผ่านรูพรุนเพื่อเข้าไปทำปฏิกิริยากับอนุภาคของแข็งที่ไม่มีรูพรุนภายใน

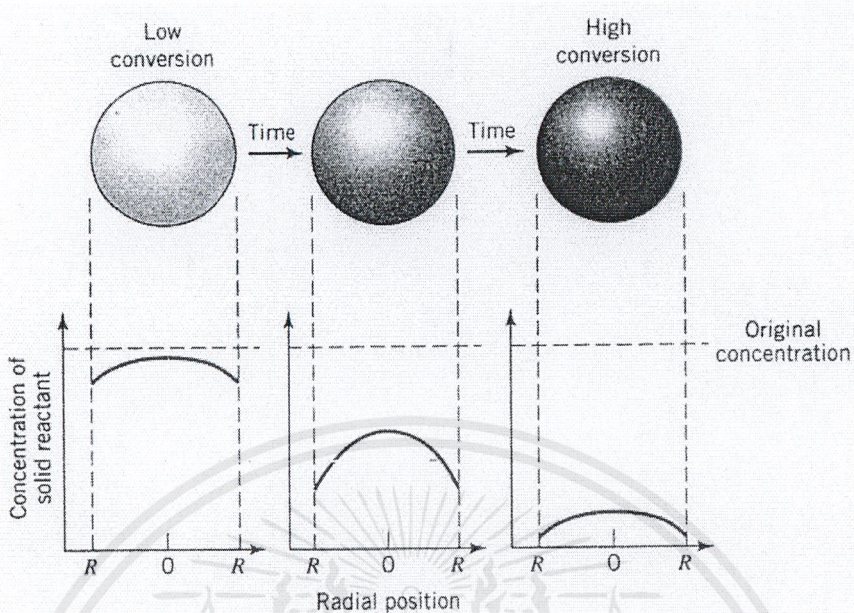


รูปที่ 2.3 แสดงการเปลี่ยนแปลงของอนุภาคแบบ porous reactant [3]

แบบจำลองปฏิกิริยาก๊าซ-ของแข็ง ที่ไม่ใช่ปฏิกิริยาเชิงเร่ง สามารถพิจารณาได้จากแบบจำลองอย่างง่าย 2 รูปแบบ คือ

- Progressive-Conversion Model (PCM)

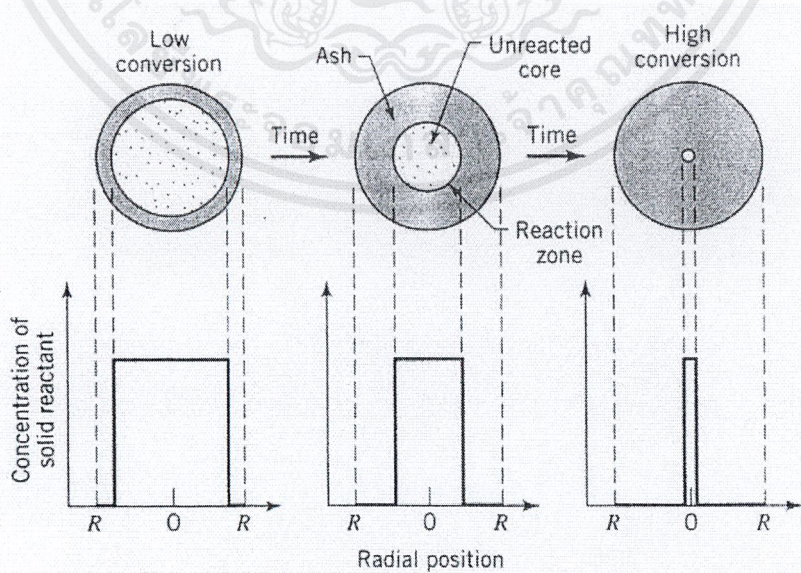
เป็นแบบจำลองที่มีสมมติฐานว่า ก๊าซมีการเคลื่อนที่เข้าไปในอนุภาคของสารตั้งต้นของแข็ง และทำปฏิกิริยาเป็นของแข็งผลิตภัณฑ์ตลอดเวลา แต่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่งต่างๆ ภายในอนุภาคมีค่าต่างกัน



รูปที่ 2.4 แสดงแบบจำลอง PCM [3]

- Shrinking-Core Model (SCM)

เป็นแบบจำลองที่สมมติให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ที่บริเวณผิวนอกของอนุภาคของสารตั้งต้นของแข็งก่อน จากนั้นจึงเกิดการแพร่ของก๊าซเข้าไปทำปฏิกิริยาภายในอนุภาค โดยมีลักษณะการเกิดปฏิกิริยาเป็นชั้นๆ บริเวณแกนกลางของอนุภาคสารตั้งต้นของแข็งเกิดปฏิกิริยาช้ามาก ขึ้นอยู่กับอัตราการแพร่ของก๊าซผ่านชั้นผลิตภัณฑ์เข้ามาที่แกนกลางของอนุภาค

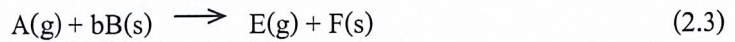


รูปที่ 2.5 แสดงแบบจำลอง SCM [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

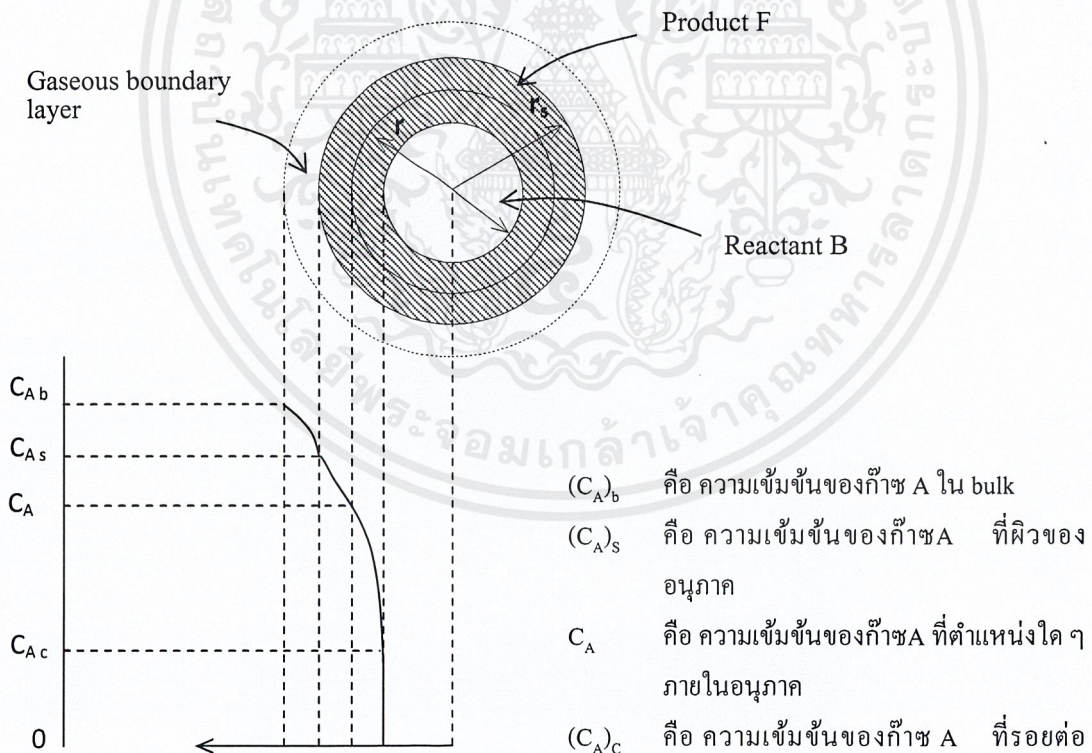
2.3 Shrinking core model [2]

สมการการเกิดปฏิกิริยาก๊าซ-ของแข็งที่ไม่ใช่ปฏิกิริยาเชิงเร่ง



พิจารณาสมการที่ (2.3) พบว่าก๊าซ A ทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นของแข็ง B เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของแข็ง F และก๊าซ E ตามลำดับ โดยที่สารตั้งต้นของแข็ง B มีรัศมีอนุภาคเริ่มต้น r_s (initial radius) สัมผัสกับก๊าซ A ที่มีความเข้มข้น C_b (bulk concentration)

โดยเริ่มแรกปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นบริเวณผิวด้านนอกของสารตั้งต้นของแข็ง B ทำให้ผิวด้านนอกของอนุภาคของแข็งปกคลุมไปด้วยชั้นผลิตภัณฑ์ของแข็ง F ซึ่งมีลักษณะเป็นของแข็งที่มีรูพรุน จากนั้นเกิดการแพร่ผ่านของก๊าซ A ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ของแข็ง F เข้าไปทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นของแข็ง B ที่บริเวณรอยต่อระหว่างของแข็งที่เกิดและยังไม่เกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะความเข้มข้น ณ ตำแหน่งต่างๆ (concentration profile) ภายในอนุภาคทรงกลม สำหรับ Shrinking core model

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมมติฐานที่ใช้ในการประมาณค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา

- ปฏิกิริยาเกิดภายในอนุภาคทั้งหมด
- อนุภาคของแข็งมีรูปร่างเป็นทรงกลม ปริมาตรคงที่ตลอดการเกิดปฏิกิริยา
- ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ของแข็ง F และสารตั้งต้นของแข็ง B มีค่าใกล้เคียงกัน ทำให้รัศมีรวมของอนุภาคไม่เปลี่ยนแปลงตามเวลา
- ไม่มีชั้นก๊าซระหว่างผลิตภัณฑ์ของแข็ง F และสารตั้งต้นของแข็ง B
- เกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first order reaction) และเป็นปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ (irreversible reaction)
- การเกิดปฏิกิริยาจะทำให้รัศมีของสารตั้งต้นของแข็ง B เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา ดังนั้นพิจารณาเป็นสภาวะคงตัวเทียม (pseudo-steady state)

สำหรับการศึกษาสภาวะคงตัวเทียม (pseudo-steady state) พิจารณาจากสารตั้งต้นของแข็ง B เพียง 1 อนุภาค สามารถแบ่งขั้นตอนการดำเนินไปของปฏิกิริยาได้เป็น 3 ขั้นตอน โดยเขียนสมการอยู่ในรูปของการสูญเสียโมลก๊าซ A ต่อเวลาต่ออนุภาค ดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 การแพร่ของก๊าซผ่านชั้นฟิล์ม (external diffusion)

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_s^2 k_m [(C_A)_b - (C_A)_s] \quad (2.4)$$

ขั้นตอนที่ 2 การแพร่ของก๊าซผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ของแข็ง

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_c^2 D_e \left(\frac{dC_A}{dr} \right)_{r=r_c} \quad (2.5)$$

ขั้นตอนที่ 3 การเกิดปฏิกิริยาระหว่างก๊าซและสารตั้งต้นของแข็งภายในอนุภาค

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_c^2 k (C_A)_c \quad (2.6)$$

เมื่อ k_m คือ สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลสาร (external mass transfer coefficient)

D_e คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซผ่านของแข็งผลิตภัณฑ์ (effective diffusivity)

k คือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน (rate constant)

พิจารณาสมการที่ (2.4), (2.5) และ (2.6) จะพบว่าสมการเขียนในเทอมของ $(C_A)_s$, $\left(\frac{dC_A}{dr} \right)_{r=r_c}$ และ $(C_A)_c$ ซึ่งไม่สามารถทราบค่าได้ ต้องเปลี่ยนให้อยู่ในเทอมของ $(C_A)_b$ ที่สามารถทราบค่าได้ จากนั้นจัดรูปสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยารวมต่อ 1 อนุภาคได้ ดังนี้

$$-\frac{dN_A}{dt} = \frac{4\pi r_c^2 k(C_A)_b}{\left[1 + \frac{k}{k_m} \left(\frac{r_c^2}{r_s^2}\right) + \frac{r_c k}{D_e} \left(1 - \frac{r_c}{r_s}\right)\right]} \quad (2.7)$$

เนื่องจากค่า r_c ในสมการที่ (2.7) เป็นตัวแปรที่เปลี่ยนแปลงตามเวลา โดยพิจารณาจากการที่สารตั้งต้นของแข็งมีลักษณะเป็นทรงกลม และมีอัตราการสูญเสียมวลตั้งต้นของแข็ง B เป็นดังนี้

$$\frac{dN_B}{dt} = \frac{\rho_B}{M_{wB}} \frac{d}{dx} \left(\frac{4}{3} \pi r_c^3 \right) = \frac{4\pi r_c^2 \rho_B}{M_{wB}} \frac{dr_c}{dx} \quad (2.8)$$

แทนค่า stoichiometry of reaction จะ ได้

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} = \frac{4\pi r_c^2 \rho_B}{b M_{wB}} \frac{dr_c}{dx} \quad (2.9)$$

แทนค่า $\frac{dN_A}{dt}$ ในสมการ (2.7) จะ ได้สมการ r_c ที่ขึ้นกับเวลา

$$\frac{d(r_c)}{dt} = - \frac{b M_{wB} k (C_A)_b}{\rho_B \left[1 + \frac{k}{k_m} \left(\frac{r_c^2}{r_s^2} \right) + \frac{r_c k}{D_e} \left(1 - \frac{r_c}{r_s} \right) \right]} \quad (2.10)$$

ซึ่งสมการที่ (2.7) และ (2.10) สามารถนำไปใช้ในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ที่เกิดปฏิกิริยาก๊าซ-ของแข็งที่ไม่ใช่ปฏิกิริยาเชิงเร่งต่อไป

2.4 ปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน – แคลซิเนชัน (Carbonation-calcination) [4]

กระบวนการดักจับ CO_2 ด้วยปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน จัดเป็นปฏิกิริยาก๊าซ-ของแข็งที่ไม่มีปฏิกิริยาเชิงเร่ง ประกอบด้วยขั้นตอนการดูดซับและการเกิดปฏิกิริยา โดยกลไกการดูดซับ (sorption) จะอาศัยความแตกต่างของความดันย่อยของ CO_2 (partial pressure) ระหว่างผิวของสารตั้งต้นของแข็งและสถานะที่ทำให้ปฏิกิริยา กล่าวคือ การดูดซับเกิดขึ้นเมื่อปริมาณของ CO_2 มากพอที่ทำให้ความดันย่อยของ CO_2 ที่ผิวของสารตั้งต้นของแข็งเท่ากับหรือมากกว่าความดันที่สมดุล ($P_{\text{CO}_2} \geq P_{\text{CO}_2}^*$) ณ อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน สมการความสัมพันธ์ของความดันที่สมดุลและอุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน เป็นดังนี้

$$P_{\text{CO}_2}^* = A \exp \frac{-\Delta H}{RT} \quad (2.11)$$

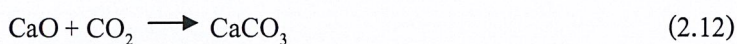
เมื่อ A = ค่าคงที่

ΔH = พลังงานความร้อนที่ใช้ในปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน (J)

T = อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน (K)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นเป็นขั้นตอนการทำปฏิกิริยา โดยเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนเกิดขึ้นระหว่างโลหะออกไซด์ (MO) กับ CO_2 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโลหะคาร์บอเนต (MCO_3) และพลังงานความร้อน สามารถเขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ดังนี้



ปฏิกิริยานี้สามารถดักจับ CO_2 ในช่วงความเข้มข้นที่ค่อนข้างกว้าง กล่าวคือ สามารถดักจับได้ตั้งแต่ช่วงความเข้มข้นของ CO_2 ในบรรยากาศ จนถึงความเข้มข้นที่ปล่อยระดับอุตสาหกรรม (0.04-20 % vol) ในการศึกษากระบวนการดักจับ CO_2 มีการใช้ CaO เป็นสารตั้งต้นของแข็ง และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในช่วง 873 – 973 K

จากสมการที่ (2.12) เมื่อทำปฏิกิริยาไปได้ระยะหนึ่ง CaO จะทำปฏิกิริยาและเปลี่ยนเป็น CaCO_3 ทำให้ไม่สามารถจับ CO_2 ได้อีก ต้องทำการรีเจนเนอเรท (regeneration) เพื่อนำ CaO กลับมาใช้ใหม่ ซึ่งกระบวนการดังกล่าวเรียกว่า ปฏิกิริยาแคลซิเนชัน มีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนของ CaCO_3 เพื่อทำลายพันธะของโลหะแคลเซียม (Ca) กับหมู่คาร์บอเนต (CO_3^{2-}) ขั้นตอนต่อมาเป็นกระบวนการคายซับ (desorption) โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยานั้นขึ้นอยู่กับความแตกต่างของความดันย่อยของ CO_2 ที่สารตั้งต้นของแข็งปล่อยออกมาเทียบกับความดันสมดุล ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยความดันย่อยของ CO_2 ที่สารตั้งต้นของแข็งปล่อยออกมาต้องมีค่าน้อยกว่าความดันที่สมดุล เมื่อมีความแตกต่างของความดันเกิดขึ้น CO_2 ที่ถูกจับไว้จึงสามารถหลุดออกมาได้ ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาแคลซิเนชัน มีดังนี้

1. อัตราการไหลของก๊าซพา โดยก๊าซพาที่ไหลผ่านเบดจะช่วยพา CO_2 ที่ปล่อยออกมาให้ออกไปจากเครื่องปฏิกรณ์ เพื่อช่วยรักษาความดันย่อยของ CO_2 ให้มีค่าน้อยกว่าความดันที่สมดุล ในที่นี้ใช้ก๊าซฮีเลียม (He) เป็นก๊าซพา

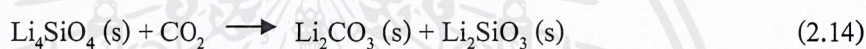
2. การเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาแคลซิเนชันให้มากกว่าปฏิกิริยาคาร์บอเนชัน ส่งผลให้ความดันสมดุลของปฏิกิริยาแคลซิเนชันมีค่าเพิ่มขึ้น ความแตกต่างของความดันย่อยของ CO_2 จึงมีมากขึ้นด้วย ดังนั้นการปล่อย CO_2 ออกมาจากสารตั้งต้นของแข็งจึงทำได้ง่าย ซึ่งในปฏิกิริยาแคลซิเนชันเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 1,023 – 1,173 K สามารถเขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ดังนี้



จากสมการที่ (2.13) ได้ผลิตภัณฑ์คือ CaO และ CO_2 ซึ่งสามารถนำ CaO กลับมาใช้ในปฏิกิริยาคาร์บอเนชันได้ใหม่ ส่วน CO_2 เมื่อแยกออกมาเก็บไว้จนมีปริมาณความเข้มข้นสูงขึ้นแล้ว สามารถนำไปใช้ทำประโยชน์ในกระบวนการอื่นต่อไปได้

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Douglas P. Harrison [5] ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับวิธีการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ด้วยปฏิกิริยาก๊าซ-ของแข็ง ที่ไม่ใช่ปฏิกิริยาเชิงเร่ง สามารถใช้งานในช่วงอุณหภูมิที่กว้างกว่าการดักจับโดยใช้สารละลาย และไม่ก่อให้เกิดปัญหาน้ำเสียตามมา ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นของแข็งกับ CO_2 มี 2 ขั้นตอน คือ การดักจับหรือปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน และการคายซับหรือปฏิกิริยาแคลซิเนชัน ซึ่งปฏิกิริยาทั้งสองขั้นตอนนี้จะดำเนินสลับกันเป็นวัฏจักร เมื่อนำของแข็งมาผ่านการคายซับจะสามารถนำของแข็งกลับมาใช้งานใหม่ได้ แต่ประสิทธิภาพของของแข็งแนวโน้มนลดลง ขึ้นกับจำนวนวัฏจักรที่ใช้ จากการศึกษาผลงานวิจัยยังพบว่า สารตั้งต้นของแข็งที่สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูง ได้แก่ ลิเทียมออร์โทซิลิเกต (lithium orthosilicate, Li_4SiO_4) และแคลเซียมออกไซด์ (CaO) โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังต่อไปนี้



ความสามารถในการดักจับ CO_2 ที่ความเข้มข้น 14 %vol พบว่า CaO สามารถดักจับได้ดีกว่า Li_4SiO_4 โดยใช้อุณหภูมิในการดักจับเท่ากับ 973 K ขณะที่ใช้อุณหภูมิในการคายซับเท่ากับ 1,173 K จากการศึกษาพบว่า แคลเซียมออกไซด์สามารถประยุกต์ใช้ในกระบวนการที่มีอุณหภูมิสูงได้ เช่น กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (steam reforming) เป็นต้น

Binlin Dou และคณะ [6] ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาก๊าซ-ของแข็ง ที่ไม่ใช่ปฏิกิริยาเชิงเร่ง ซึ่งในที่นี้เป็นการศึกษากระบวนการดักจับ CO_2 ด้วย CaO หรือปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน โดยตัวแปรที่ศึกษา ได้แก่ อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา ชนิดของสารตั้งต้นของแข็ง ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ความชื้น และกระบวนการคายซับ ซึ่งจากการทดลองพบว่า การใช้ CaO เป็นสารตั้งต้นเหมาะสำหรับใช้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 823 K แต่ถ้าใช้ CaO ผสม 40 %wt แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) เหมาะสำหรับใช้ในช่วงอุณหภูมิ 573 – 773 K และความเข้มข้นของ CO_2 มีผลต่อค่าทางจลนพลศาสตร์ของกระบวนการแพร่ (diffusion reaction) ปริมาณความชื้นที่ปนมากับ CO_2 จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดักจับได้มากขึ้น เมื่อเทียบกับ CO_2 แห้ง และกระบวนการคายซับของ CaO เรียกว่า ปฏิกิริยาแคลซิเนชัน เกิดอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 1,173 K

Kai-Wen Ma และ Hsisheng Teng [7] ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการดักจับ CO_2 โดยใช้เปลือกหอยนางรม ซึ่งเปลือกหอยนางรมสามารถหาได้ง่ายและมีปริมาณมาก จึงมีการนำเปลือกหอยนางรมมาสังเคราะห์เป็น CaO จากการศึกษาของค์ประกอบพบว่า โครงสร้างของเปลือกหอยนางรมมี

ปริมาณ CaO ถึง 91 % wt จากนั้นทำการทดลองดักจับ CO₂ ด้วย CaO จากเปลือกหอยนางรมที่อุณหภูมิ 1,013 K และเปรียบเทียบกับกรณีทดลองด้วย CaO เกรดการค้า พบว่า CaO เกรดการค้าสามารถดักจับ CO₂ ได้ดีกว่า เพราะ CaO เกรดการค้ามีขนาดอนุภาคเล็กกว่าและพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่า แต่เมื่อทำการทดลองเป็นวัฏจักรมากกว่า 5 วัฏจักร ที่อุณหภูมิปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน 1,013 K และอุณหภูมิปฏิกิริยาแคลซิเนชัน 1,173 K พบว่า CaO ที่เตรียมได้จากเปลือกหอยนางรมจะมีความคงทนมากกว่า CaO เกรดการค้า เนื่องจากมีสิ่งเจือปนอยู่ในเปลือกหอยนางรมทำให้ช่วยป้องกันการหลอมรวมกันของอนุภาค CaO โครงสร้างของ CaO จึงมีความคงทนมากขึ้น

Ziku และคณะ [8] ทำการศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาจากเปลือกไข่ไก่ ซึ่งจากการศึกษา งานวิจัยนี้พบว่า เปลือกไข่ไก่ประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO₃) 94 %wt แมกนีเซียมคาร์บอเนต (MgCO₃) 1 %wt แคลเซียมซัลเฟต (CaSO₄) 1 %wt และสารอินทรีย์อื่นๆ 4 %wt เมื่อเผาเปลือกไข่ไก่ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 873 K ทำให้น้ำและสารโปรตีนในเปลือกไข่ถูกกำจัดออกไปได้หมด เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่า 973 K เป็นเวลา 2 h พบว่าการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของเปลือกไข่ไก่จาก CaCO₃ เป็น CaO ซึ่ง CaO ที่ได้จากเปลือกไข่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการดักจับ CO₂ ได้

Vasilije Manovic และ Edward [9] ศึกษาเกี่ยวกับอิทธิพลของการเติมน้ำในปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน พบว่าไอน้ำมีผลต่อปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน เนื่องจากไอน้ำจะทำปฏิกิริยากับ CaO เกิดเป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Ca(OH)₂) ดังสมการต่อไปนี้



ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการดักจับ CO₂ ของ CaO กับ Ca(OH)₂ พบว่า Ca(OH)₂ มีประสิทธิภาพมากกว่า นอกจากนี้พบอีกว่าไอน้ำสามารถป้องกันการหลอมรวมกันของอนุภาค CaO ได้ และหากทำการดักจับ CO₂ ในสภาวะที่มีไอน้ำหลายวัฏจักรต่อเนื่องกัน ประสิทธิภาพของ CaO ในแต่ละวัฏจักรมีแนวโน้มลดลงไม่มากนัก

จากทฤษฎีการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนเนชันผ่านรูพรุนขนาดเล็กของ CaO พบว่ามีรูปแบบการกำหนดการดำเนินไปของปฏิกิริยา 2 รูปแบบ คือปฏิกิริยาเป็นขั้นกำหนดการดำเนินไปของปฏิกิริยา (reaction control) มักเกิดในช่วงแรกของการทำปฏิกิริยา โดย CO₂ เกิดการแพร่เข้าไปในรูพรุนของ CaO อย่างรวดเร็ว และเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนเนชันที่ผิวด้านนอกของ CaO เป็นชั้นของ CaCO₃ ขึ้น ซึ่งเมื่อทำปฏิกิริยาไปเรื่อยๆ จะเกิดชั้นของ CaCO₃ หนาขึ้น ทำให้ CO₂ ต้องแพร่ผ่านชั้นของ CaCO₃ เพื่อเข้าไปทำปฏิกิริยากับ CaO ที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาต่อไป ซึ่งก็คืออัตราการแพร่ของ CO₂ ผ่านชั้น CaCO₃ เป็นขั้นกำหนดการดำเนินไปของปฏิกิริยา (diffusion control)

ในกรณี reaction control พบว่าเกิดขึ้นเร็วมากและอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับค่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา ดังนั้นจึงสนับสนุนเหตุผลที่ว่าเมื่ออุณหภูมิสูง conversion ของปฏิกิริยา เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คาร์บอนเนชันมีค่าเพิ่มมากขึ้นด้วย ส่วนกรณี diffusion control มีการแพร่ของ CO_2 ผ่านชั้น CaCO_3 อย่างช้าๆ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงขึ้นกับสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CO_2 ผ่านชั้น CaCO_3 ซึ่งการทดลองในสถานะมีไอน้ำ มีส่วนช่วยให้ CO_2 แพร่ผ่านชั้น CaCO_3 ได้ดีขึ้น และจากการทดลองป้อนไอน้ำระหว่างดำเนินปฏิกิริยาคาร์บอนเนชันที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าอุณหภูมิ 873 K เหมาะสมที่สุดในการดักจับก๊าซ CO_2 แต่อุณหภูมิ 723 K จะไม่พบความแตกต่างระหว่างการทดลองสถานะที่มีไอน้ำและไม่ป้อนไอน้ำระหว่างดำเนินปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน ดังนั้นอาจสรุปได้ว่าอิทธิพลของไอน้ำไม่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการดักจับ CO_2 ได้ทุกสถานะ แต่สามารถป้องกันการหลอมรวมกันของอนุภาคได้

จากการศึกษาทฤษฎี และผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังกล่าวข้างต้นนี้ ทำให้สามารถมองภาพรวมของกระบวนการดักจับ CO_2 ได้ชัดเจนมากขึ้น ทราบว่าควรเลือกใช้สารตั้งต้นของแข็งชนิดใดในการทดลอง ซึ่งในที่นี้เลือกใช้ CaO และการเพิ่มประสิทธิภาพในการดักจับสามารถทำได้โดยการเพิ่มปริมาณความชื้นในระหว่างการทำปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน นอกจากนี้ยังสามารถประยุกต์ใช้วัสดุธรรมชาติที่เป็นของเหลือทิ้งปริมาณมาก เช่น เปลือกหอยนางรม และเปลือกไข่ไก่ มาใช้ในการดักจับ CO_2 ซึ่งข้อมูลต่างๆ เหล่านี้สามารถอ้างอิงเพื่อศึกษาถึงปัจจัยต่างๆ เพื่อหาวิธีเพิ่มประสิทธิภาพในการดักจับ CO_2 ของ CaO ต่อไป

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงาน

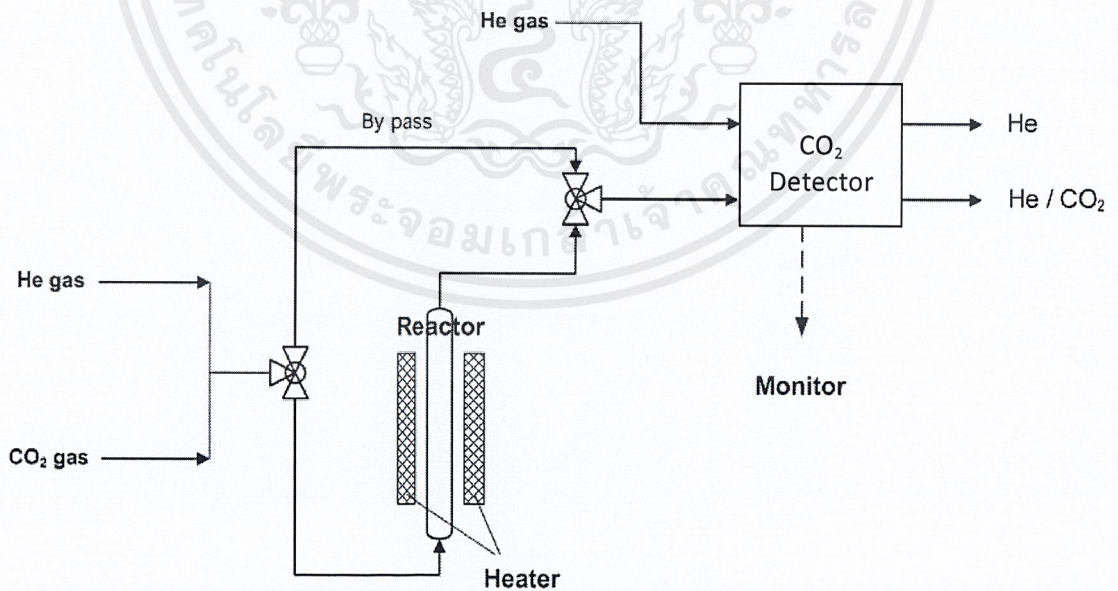
3.1 การทดลอง

3.1.1 สารเคมี

1. แคลเซียมออกไซด์เกรดการค้า (ร้านศึกษาภัณฑ์พาณิชย์)
2. เปลือกหอยนางรม
3. เปลือกไข่ไก่
4. ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) 100% vol (บริษัท แพรกซ์แอร์ (ประเทศไทย) จำกัด)
5. ก๊าซฮีเลียม (He) 99.995% vol (บริษัท แพรกซ์แอร์ (ประเทศไทย) จำกัด)
6. ก๊าซไนโตรเจน (N_2) 99.995% vol (บริษัท แพรกซ์แอร์ (ประเทศไทย) จำกัด)
7. อากาศ (บริษัท แพรกซ์แอร์ (ประเทศไทย) จำกัด)

3.1.2 อุปกรณ์

1. ตู้อบสารเคมี
2. ชุดทดสอบการดักจับ CO_2 ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แสดงการติดตั้งอุปกรณ์ที่ใช้ทดลอง

3. อุปกรณ์วัดอัตราการไหลของก๊าซ และนาฬิกาจับเวลา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. เครื่องชั่งสาร (Mettler Toledo AX205)
5. เครื่องกำจัดความชื้น (Desicator)

3.1.3 วิธีทดลอง

ตอนที่ 1 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการทดลองดักจับ CO₂ โดยใช้ CaO เกรดการค้า

1. อบ CaO ที่อุณหภูมิ 383 K นำ CaO 0.25 g บรรจุในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ
2. ปรับสภาพ CaO เกรดการค้า ภายใต้บรรยากาศของ He (อัตราการไหลเชิงปริมาตร 50 cm³·min⁻¹) ที่อุณหภูมิ 1,023 K เป็นเวลา 30 min
3. ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ลงมาที่อุณหภูมิ 823 K
4. ป้อนก๊าซผสมของ CO₂ กับ He (ความเข้มข้น = 15 % vol) เพื่อทำปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน และวัดความเข้มข้นของ CO₂ ที่ปากทางออกของเครื่องปฏิกรณ์
5. ทำการทดลองซ้ำข้อ 1-3 โดยเปลี่ยนอุณหภูมิทำปฏิกิริยาเป็น 873 และ 923 K ตามลำดับ
6. คำนวณปริมาณ CO₂ ที่ถูกจับในเครื่องปฏิกรณ์ และเปรียบเทียบประสิทธิภาพของการดักจับ CO₂ ที่อุณหภูมิต่างๆ

ตอนที่ 2 วิธีเตรียม CaO จากวัสดุธรรมชาติที่มีผลต่อความสามารถในการดักจับ CO₂

1. นำเปลือกหอยนางรม หรือเปลือกไข่ไก่ มาเผาในเครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ 973 K ภายใต้บรรยากาศของก๊าซต่างๆ เพื่อเปลี่ยนให้กลายเป็น CaO (ตารางที่ 3.1)

ตารางที่ 3.1 แสดงก๊าซที่ใช้ในการเผา และสัญลักษณ์ชื่อของ CaO

ก๊าซที่ใช้ในการเผา	เปลือกหอยนางรม	เปลือกไข่ไก่
วิธีที่ 1 อากาศ	OS-DA	-
วิธีที่ 2 อากาศผสมกับไอน้ำ	OS-WA	ES-WA
วิธีที่ 3 ก๊าซ N ₂	OS-DN	-
วิธีที่ 4 ก๊าซ N ₂ ผสมกับไอน้ำ	OS-WN	ES-WN

จากตารางที่ 3. วิธีที่ 1-4 ดำเนินการที่อุณหภูมิ 973 K เป็นเวลา 4 h เช่นเดียวกัน ส่วนวิธีที่ 2 และ 4 มีไอน้ำร่วมด้วย โดยใช้ไอน้ำต่อก๊าซพาในอัตราส่วน 1:2 vol

2. อบ CaO ที่อุณหภูมิ 383 K นำ CaO 0.25 g บรรจุในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ
3. ปรับสภาพ CaO ภายใต้บรรยากาศของ He (อัตราการไหลเชิงปริมาตร 50 cm³·min⁻¹) ที่อุณหภูมิ 1,023 K เป็นเวลา 30 min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

4. ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ลงมาที่อุณหภูมิ 923 K
5. ป้อนก๊าซผสมของ CO_2 กับ He (ความเข้มข้น = 15 % vol) เพื่อทำปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน และวัดความเข้มข้นของ CO_2 ที่ปากทางออกของเครื่องปฏิกรณ์
6. กำหนดปริมาณ CO_2 ที่ถูกจับในเครื่องปฏิกรณ์ และเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดักจับ CO_2 ของ CaO (เกรดการค้า เปลือกหอยนางรม และเปลือกไข่ไก่)

ตอนที่ 3 อิทธิพลของไอน้ำที่มีผลต่อปฏิกิริยาคาร์บอนเนชันของ CaO เกรดการค้า

1. อบ CaO ที่อุณหภูมิ 383 K นำ CaO 0.25 g บรรจุในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ
2. ปรับสภาพ CaO ภายใต้บรรยากาศของก๊าซ He ผสมกับไอน้ำ (อัตราส่วน 2:1 vol) ที่อุณหภูมิ 1,023 K เป็นเวลา 30 min
3. ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ลงมาที่อุณหภูมิ 923 K
4. ป้อนก๊าซผสมของ CO_2 กับ He (ความเข้มข้น = 15 % vol) เพื่อทำปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน และป้อนไอน้ำ (อัตราส่วนของไอน้ำต่อก๊าซผสม 1:2 vol) และวัดความเข้มข้นของ CO_2 ที่ปากทางออกของเครื่องปฏิกรณ์
5. กำหนดปริมาณ CO_2 ที่ถูกดักจับในเครื่องปฏิกรณ์และเปรียบเทียบกับผลการทดลองดักจับ CO_2 ในสถานะที่ไม่มีไอน้ำ

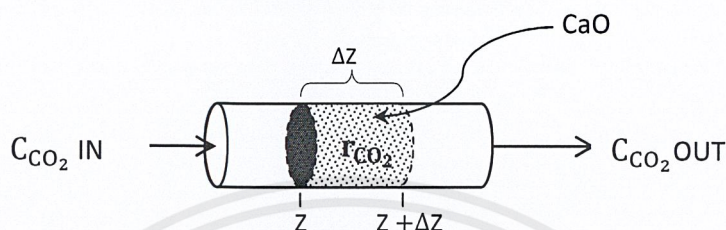
ตอนที่ 4 การเสื่อมประสิทธิภาพของ CaO เกรดการค้า ในการทดลองปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน-แคลซิเนชันเป็นวัฏจักรต่อเนื่อง จำนวน 5 วัฏจักร

1. อบ CaO ที่อุณหภูมิ 383 K นำ CaO 0.25 g บรรจุในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ
2. ปรับสภาพ CaO ภายใต้บรรยากาศของก๊าซ He (อัตราการไหลเชิงปริมาตร $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) ที่อุณหภูมิ 1,023 K เป็นเวลา 30 min
3. ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ลงมาที่อุณหภูมิ 923 K
4. ป้อนก๊าซผสมของ CO_2 กับ He (ความเข้มข้น = 15 % vol) เพื่อทำปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน และวัดความเข้มข้นของ CO_2 ที่ปากทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ เป็นเวลา 30 min
5. เพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์เป็น 1,023 K และป้อน He (อัตราการไหล $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) เป็นเวลา 30 min
6. ทำซ้ำข้อ 4 และ 5 เป็นจำนวน 5 วัฏจักร
7. ทำการทดลองซ้ำข้อ 1-5 แต่เปลี่ยนสถานะการทดลองทำปฏิกิริยาคาร์บอนเนชันในสถานะที่มีไอน้ำ

3.2 การคำนวณ

แบบจำลอง

งานวิจัยนี้เลือกใช้แบบจำลองแบบ one dimensional pseudo homogeneous packed bed reactor ในการอธิบายพฤติกรรมการดักจับ CO₂ ของ CaO



รูปที่ 3.2 แสดงเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ

โดยมีสมมติฐาน คือ

- เครื่องปฏิกรณ์ทำงานภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันคงที่
- การไหลของก๊าซภายในเครื่องปฏิกรณ์เป็นแบบ plug flow
- อัตราการไหลเชิงปริมาตรรวมมีค่าคงที่
- ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นมีพฤติกรรมตามแบบจำลอง shrinking core ภายใต้สภาวะ pseudo-steady state

สมการดุล โมลของ CO₂ รอบเครื่องปฏิกรณ์ แสดงดังสมการที่ (3.1)

$$\varepsilon \frac{\partial (C_{CO_2})_b}{\partial t} = -\frac{V}{A} \frac{\partial (C_{CO_2})_b}{\partial Z} + r_{CO_2} \quad (3.1)$$

อัตราการทำปฏิกิริยาของ CO₂ แสดงดังสมการที่ (3.2)

$$-r_{CO_2} = \frac{3(1-\varepsilon)r_c^2 k (C_{CO_2})_b}{r_s^3 \left[1 + \frac{k}{k_m} \left(\frac{r_c^2}{r_s^2} \right) + \frac{r_c k}{D_e} \left(1 - \frac{r_c}{r_s} \right) \right]} \quad (3.2)$$

และอัตราการเปลี่ยนแปลงรัศมีของแข็งในส่วนที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาแสดงดังสมการที่ (3.3)

$$\frac{d(r_c)}{dt} = -\frac{bMw_B k (C_A)_b}{\rho_B \left[1 + \frac{k}{k_m} \left(\frac{r_c^2}{r_s^2} \right) + \frac{r_c k}{D_e} \left(1 - \frac{r_c}{r_s} \right) \right]} \quad (3.3)$$

การคำนวณ

การหาคำตอบของสมการเชิงอนุพันธ์ย่อย (partial differential equation) ข้างต้น ใช้การวิเคราะห์เชิงตัวเลข (numerical methods) โดยเปลี่ยนสมการเชิงอนุพันธ์ย่อยให้เป็นชุด

สมการเชิงอนุพันธ์สามัญ (ordinary differential equation) โดยใช้เทคนิค method of lines
จากนั้นจึงแก้ชุดสมการเชิงอนุพันธ์สามัญด้วยวิธี Runge-Kutta-Fehlberg (RK45)

โดยที่สภาวะเริ่มต้น (initial condition)

$$\text{ที่ } t < 0 \quad C_{CO_2,z} = 0 \quad \text{at } z > 0$$

และเงื่อนไขขอบ (boundary condition)

$$\text{ที่ } t \leq 0 \quad r_c = r_s \text{ หรือ } X = 0 \quad \text{at all } z$$

$$\text{ที่ } t \geq 0 \quad C_{CO_2,z=0} = C_{CO_2,0}$$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลอง

4.1 การทดลอง

4.1.1 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการทดลองดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ แคลเซียมออกไซด์เกรดการค้า

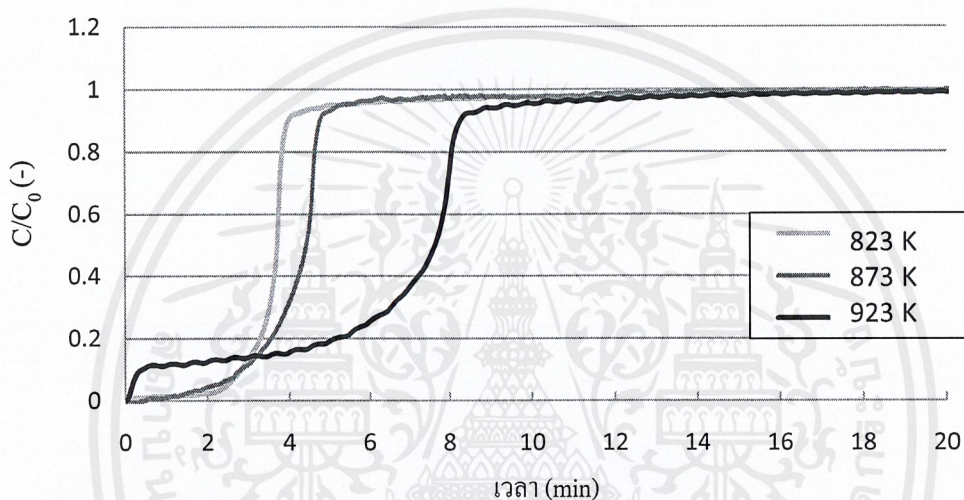
ในการทดลองตอนที่ 1 จะทำการศึกษาการดักจับ CO_2 โดยใช้ CaO เกรดการค้า ที่อุณหภูมิ 823 K, 873 K และ 923 K ตามลำดับ เพื่อศึกษาถึงอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อความสามารถในการดักจับ CO_2 ซึ่งผลการทดลองเป็นดังนี้

การทดลองดักจับ CO_2 โดยใช้ CaO เกรดการค้าที่อุณหภูมิ 823 K, 873 K และ 923 K ตามลำดับ โดยจากความเข้มข้นของ CO_2 ที่ปากทางออกเครื่องปฏิกรณ์ ณ เวลาต่างๆ แล้วนำมาพลอตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง C/C_0 และเวลาที่ใช้ พิจารณารูปที่ 4.1 พบว่า ในช่วงแรกความชันของกราฟค่อนข้างน้อย ซึ่งเป็นช่วงที่เริ่มมีการดักจับเกิดขึ้น สืบเนื่องจากความเข้มข้นของ CO_2 ที่ปากทางออกเครื่องปฏิกรณ์มีความเข้มข้นน้อยมาก แต่เมื่อเวลาผ่านไประยะหนึ่งความชันของกราฟจะสูงขึ้น จนกระทั่งคงที่ที่จุดหนึ่งซึ่งเท่ากับความเข้มข้นของ CO_2 ขาเข้า แสดงว่าปริมาณ CO_2 ที่ดักจับได้ลดลงเรื่อยๆ จนกระทั่งไม่สามารถดักจับ CO_2 ซึ่งจุดนี้คือจุดอิ่มตัวของการดักจับ CO_2 โดยใช้ CaO เกรดการค้า

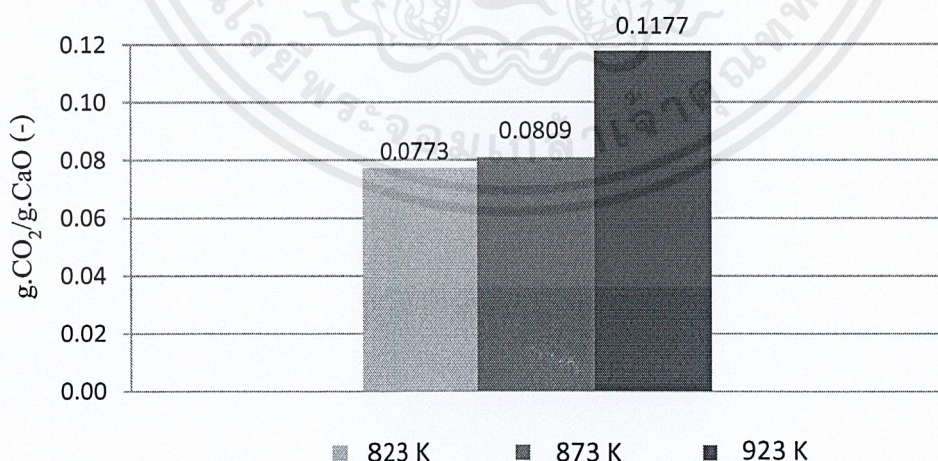
เมื่อเปรียบเทียบลักษณะของกราฟที่แต่ละอุณหภูมิพบว่า ที่อุณหภูมิ 823 K และ 873 K จะได้กราฟที่มีลักษณะใกล้เคียงกัน ซึ่งในช่วง 2 นาทีแรก ความเข้มข้นของ CO_2 ที่ปากทางออกเครื่องปฏิกรณ์มีน้อยมาก จึงถือว่าช่วงนี้มีการดักจับที่สมบูรณ์ เมื่อเวลาผ่านไปจนถึงนาทีที่ 3 และนาทีที่ 4 กราฟที่อุณหภูมิ 823 K และกราฟที่อุณหภูมิ 873 K จะมีความเข้มข้นของ CO_2 ที่ปากทางออกเครื่องปฏิกรณ์สูงขึ้น และถึงจุดอิ่มตัว ตามลำดับ ซึ่งต่างจากกราฟที่อุณหภูมิ 923 K มีความเข้มข้นของ CO_2 ที่ปากทางออกเครื่องปฏิกรณ์ ตั้งแต่เริ่มทำการดักจับเนื่องจากว่าปฏิกิริยาการรับอนันต์เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา (chemical reaction equilibrium constant, K_c) ลดลง ซึ่งแสดงว่าที่อุณหภูมิ 923 K เกิดปฏิกิริยาผันกลับจึงเกิดการดักจับไม่สมบูรณ์ และความชันของกราฟค่อยๆเพิ่มขึ้น จนถึงจุดอิ่มตัวที่นาที 8 ซึ่งนานกว่าที่อุณหภูมิ 823 K และ 873 K

จากรูปที่ 4.2 แสดงปริมาณ CO_2 ที่ถูกดักจับต่อปริมาณ CaO เกรดการค้า พบว่า ที่อุณหภูมิ 923 K สามารถดักจับ CO_2 ได้มากที่สุด 0.1172 g ต่อ CaO เกรดการค้า 1 g รองลงมาคือ ที่อุณหภูมิ 823 และ 873 K ตามลำดับ

ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า อุณหภูมิมีผลต่อการดักจับ CO_2 ของ CaO เกรดการค้า โดยที่อุณหภูมิ 923 K เป็นอุณหภูมิที่สามารถดักจับ CO_2 ได้มากที่สุด ซึ่งจะใช้เป็นอุณหภูมิในการทดลองตอนต่อไป



รูปที่ 4.1 การดักจับ CO_2 ที่อุณหภูมิ 823 873 และ 923 K



รูปที่ 4.2 แสดงปริมาณของ CO_2 ที่ถูกดักจับต่อปริมาณ CaO เกรดการค้า ที่อุณหภูมิ 823 873 และ 923 K

4.1.2 วิธีเตรียม CaO จากวัสดุธรรมชาติที่มีผลต่อความสามารถในการดักจับ CO₂

ในการทดลองตอนที่ 2 วิธีเตรียมแคลเซียมออกไซด์จากธรรมชาติที่มีผลต่อความสามารถในการดักจับ CO₂ ซึ่งวัสดุธรรมชาติที่ใช้คือเปลือกหอยนางรมและเปลือกไข่ไก่ โดยนำมาเผาเพื่อเปลี่ยนโครงสร้างของ CaCO₃ กลายเป็น CaO โดยเผาที่อุณหภูมิ 973 K ภายใต้บรรยากาศของก๊าซต่างชนิดกัน

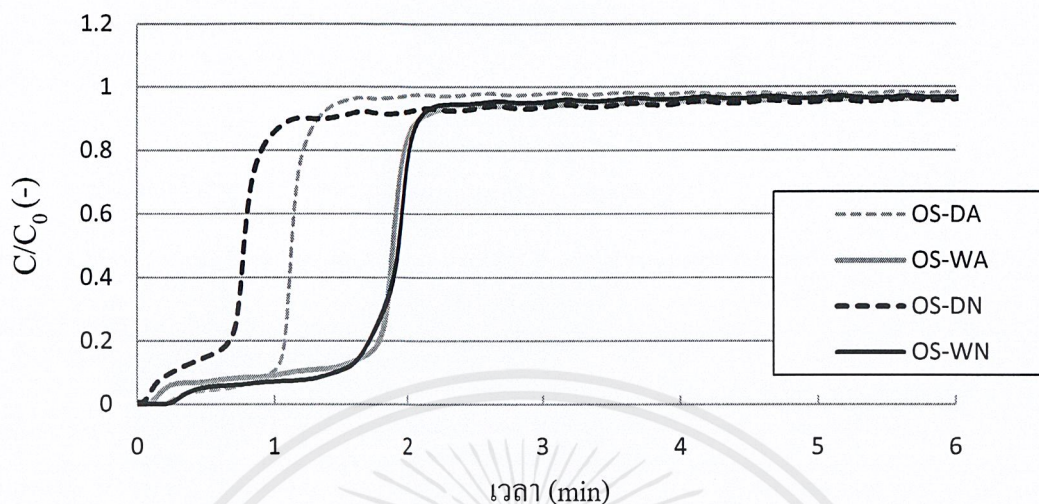
โดย CaO ที่ได้จากแต่ละวิธีจะนำมาทดลองดักจับ CO₂ ที่อุณหภูมิ 923 K เพื่อเปรียบเทียบกับ CaO เกรดการค้า ทดลองที่อุณหภูมิ 923 K จากการทดลองตอนที่ 1 ซึ่งผลการทดลองเป็นดังนี้

การทดลองดักจับ CO₂ ที่อุณหภูมิ 923 K โดยใช้ CaO จากเปลือกหอยนางรมที่เผาภายใต้บรรยากาศของก๊าซต่างชนิดกัน จากรูปที่ 4.3 พบว่า กราฟของ OS-WA และ OS-WN มีลักษณะคล้ายกัน ซึ่งใช้วิธีการปรับสภาพที่เหมือนกันคือการใช้ไอน้ำ และสามารถดักจับได้ดีกว่า OS-DA และ OS-DN ที่ใช้วิธีการปรับสภาพโดยไม่ใช้ไอน้ำ จากรูปที่ 4.3 ไม่สามารถระบุได้ว่า OS-WA หรือ OS-WN ชนิดใดดีกว่า จึงต้องเปรียบเทียบด้วยปริมาณ CO₂ ที่ถูกดักจับต่อปริมาณ CaO ที่ใช้ในการดักจับต่อไป

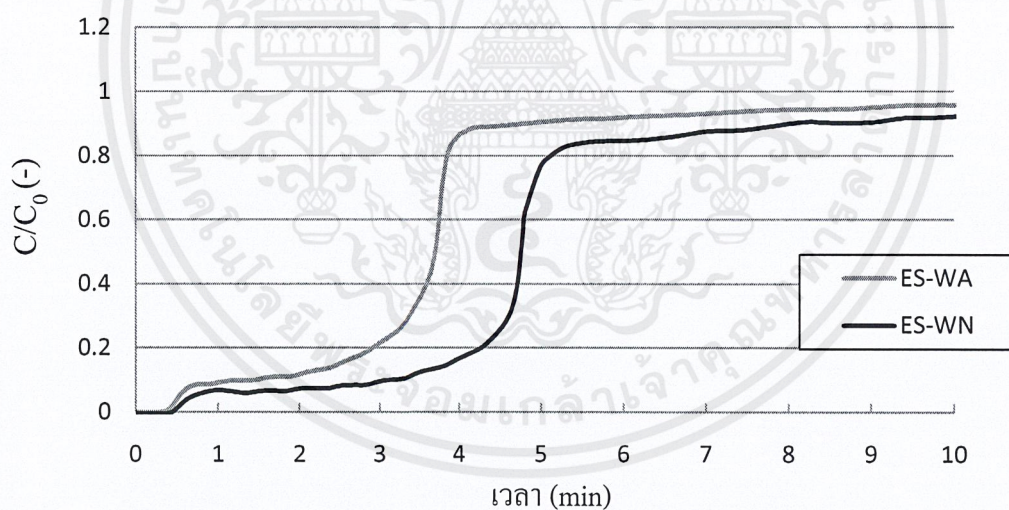
การทดลองดักจับ CO₂ ที่อุณหภูมิ 923 K โดยใช้ CaO จากเปลือกไข่ไก่ที่เผาภายใต้บรรยากาศของก๊าซต่างชนิดกัน จากรูปที่ 4.4 พบว่า กราฟของ ES-WA และ ES-WN มีลักษณะคล้ายกันคือ มีช่วงที่เกิดการดักจับอย่างสมบูรณ์ในช่วงแรก และลักษณะการเปลี่ยนแปลงความชันของกราฟคล้ายกัน แต่ ES-WA มีช่วงการดักจับที่สมบูรณ์นานกว่า ES-WN และที่เวลาประมาณ 4 นาที การดักจับที่ใช้ ES-WA จะถึงจุดอิ่มตัว ในขณะที่การดักจับที่ใช้ ES-WN จะถึงจุดอิ่มตัวประมาณนาทีที่ 5 สรุปว่า ES-WN สามารถดักจับ CO₂ ได้ดีกว่า ES-WA

จากรูปที่ 4.5 แสดงปริมาณ CO₂ ที่ถูกดักจับต่อปริมาณ CaO พบว่า CaO เกรดการค้ามีประสิทธิภาพในการดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มากที่สุด รองลงมาคือ แคลเซียมออกไซด์จากเปลือกไข่ไก่และเปลือกหอยนางรม ตามลำดับ

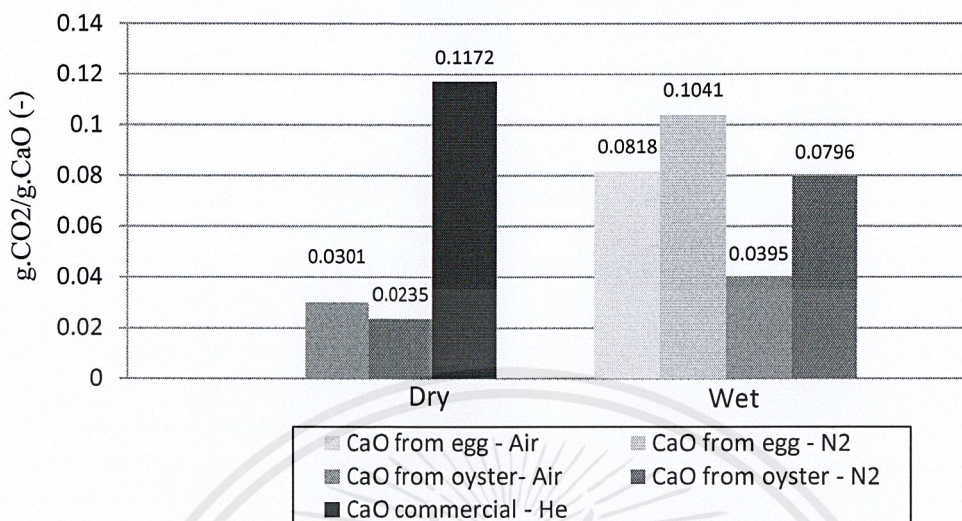
ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า วิธีการเตรียม CaO จากธรรมชาติมีโดยการเผาภายใต้บรรยากาศของก๊าซในโตรเจนผสมกับไอน้ำมีประสิทธิภาพสูงสุดในการดักจับ CO₂ และเมื่อเปรียบเทียบผลการดักจับ CO₂ กับ CaO พบว่า CaO เกรดการค้าสามารถดักจับ CO₂ ได้มากกว่า เป็นเพราะขนาดของ CaO เกรดการค้ามีขนาดอนุภาคเล็กกว่าจึงมีพื้นที่ผิวในการดักจับ CO₂ มากกว่า และองค์ประกอบในเปลือกหอยนางรมและเปลือกไข่ไก่มีสารอินปนอยู่ จึงส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพการดักจับ CO₂ ของ CaO จากวัสดุธรรมชาติสองชนิดนี้



รูปที่ 4.3 การดักจับ CO_2 ที่อุณหภูมิ 923 K โดยใช้ CaO ที่เตรียมได้จากเปลือกหอยนางรม เปรียบเทียบประสิทธิภาพของก๊าซต่างชนิดกัน



รูปที่ 4.4 การดักจับ CO_2 ที่อุณหภูมิ 923 K โดยใช้ CaO ที่เตรียมได้จากเปลือกไข่ไก่ เปรียบเทียบประสิทธิภาพของก๊าซต่างชนิดกัน



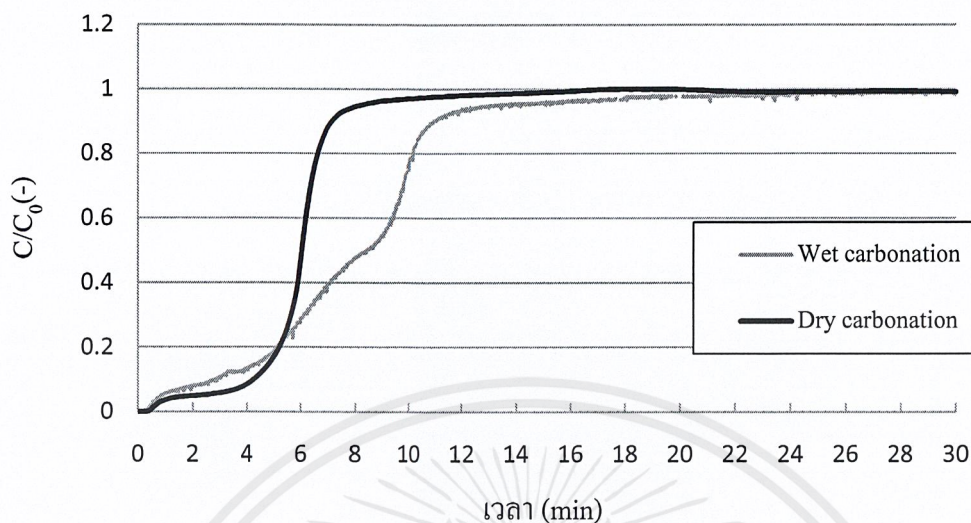
รูปที่ 4.5 แสดงปริมาณของ CO_2 ที่ถูกดักจับที่อุณหภูมิ 923 K โดยเปรียบเทียบระหว่าง CaO จากเปลือกไข่ไก่ เปลือกหอยนางรม และ CaO เกรดการค้า

4.1.3 อิทธิพลของไอน้ำที่มีผลต่อปฏิกิริยาคาร์บอนเนชันของแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้า

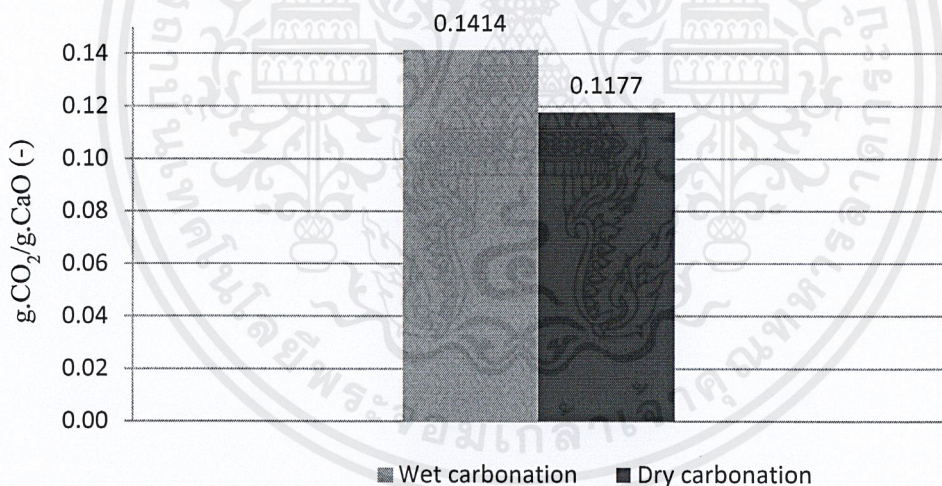
การทดลองดักจับ CO_2 ในสภาวะที่มีไอน้ำและไม่มีไอน้ำ ที่อุณหภูมิ 923 K โดยใช้ CaO เกรดการค้า พิจารณารูปที่ 4.6 พบว่าในช่วงแรกการดักจับในสภาวะที่มีไอน้ำ มีความเข้มข้นของ CO_2 ที่ปากทางออกเครื่องปฏิกรณ์มากกว่าการดักจับในสภาวะที่ไม่มีไอน้ำ แต่ช่วงก่อนถึงจุดอิ่มตัว ความเข้มข้นของ CO_2 ที่ปากทางออกเครื่องปฏิกรณ์จะค่อยเพิ่มขึ้นในอัตราที่ไม่สูงมากนัก ต่างจากการดักจับในสภาวะที่ไม่มีไอน้ำ ความเข้มข้นของ CO_2 ที่ปากทางออกเครื่องปฏิกรณ์จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อใกล้ถึงจุดอิ่มตัว

จากรูปที่ 4.7 แสดงปริมาณ CO_2 ที่ถูกดักจับต่อปริมาณแคลเซียมออกไซด์ พบว่า CaO เกรดการค้าที่ทดลองในสภาวะที่มีไอน้ำสามารถดักจับ CO_2 ได้ 0.1414 g ต่อ CaO 1 g ซึ่งมากกว่าการดักจับ CO_2 ในสภาวะที่ไม่มีน้ำ

ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า เมื่อนำ CaO เกรดการค้าดักจับ CO_2 ในสภาวะที่มีไอน้ำ สามารถดักจับ CO_2 ได้ดีขึ้นเมื่อเทียบกับสภาวะที่ไม่มีไอน้ำ จึงมีความเป็นไปได้หากมีการนำ CaO มาดักจับ CO_2 ในอุตสาหกรรม เช่น กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ การดักจับก๊าซเสียจากโรงงาน เป็นต้น จากการศึกษาเพิ่มเติมพบว่า ก๊าซเสียที่ปล่อยจากโรงงานส่วนใหญ่จะมีไอน้ำอยู่ปริมาณหนึ่ง ซึ่งอาจจะนำ CaO ไปประยุกต์ใช้ในสภาวะดังกล่าวได้



รูปที่ 4.6 การดักจับ CO_2 ที่อุณหภูมิ 923 K ในสถานะที่มีไอน้ำและไม่มีไอน้ำโดยใช้ CaO เกรดการค้า



รูปที่ 4.7 แสดงปริมาณของ CO_2 ที่ถูกดักจับที่อุณหภูมิ 923 K ในสถานะที่มีไอน้ำและไม่มีไอน้ำโดยใช้ CaO เกรดการค้า

4.1.4 การเสื่อมประสิทธิภาพของ CaO เกรดการค้า ในการทดลองปฏิกิริยาคาร์บอนชัน-แคลซิเนชันเป็นวัฏจักรต่อเนื่อง จำนวน 5 วัฏจักร

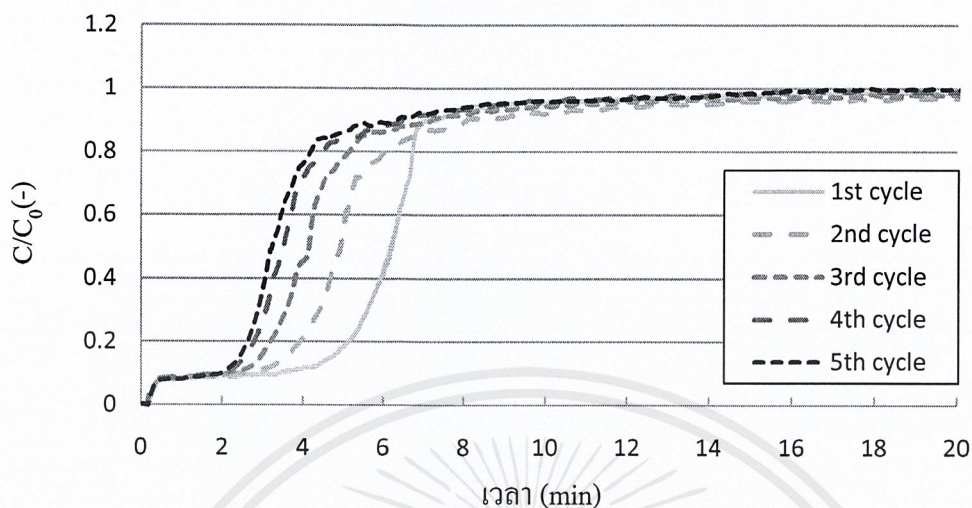
ในการทดลองตอนที่ 4 เป็นการศึกษาการเสื่อมประสิทธิภาพของ CaO เกรดการค้า ทำปฏิกิริยาคาร์บอนชัน-แคลซิเนชันเป็นวัฏจักรต่อเนื่อง 5 วัฏจักร ในสภาวะที่มีไมไอน้ำและมีไอน้ำที่อุณหภูมิ 923 K ซึ่งผลการทดลองเป็นดังนี้

การทดลองศึกษาประสิทธิภาพของ CaO เกรดการค้า ในการดักจับ CO₂ เป็นวัฏจักรต่อเนื่อง จำนวน 5 วัฏจักร ในสภาวะที่มีไอน้ำและไม่มีไอน้ำ พบว่า กราฟของแต่ละวัฏจักรมีลักษณะคล้ายกัน แต่ในวัฏจักรแรกกราฟมีความชันน้อยที่สุด และใช้เวลาในการดักจับมากที่สุดก่อนถึงจุดอิ่มตัว แสดงว่า CaO ในวัฏจักรแรกมีประสิทธิภาพในการดักจับ CO₂ สูงที่สุด และประสิทธิภาพการดักจับจะลดลงหากทำการดักจับหลายวัฏจักร

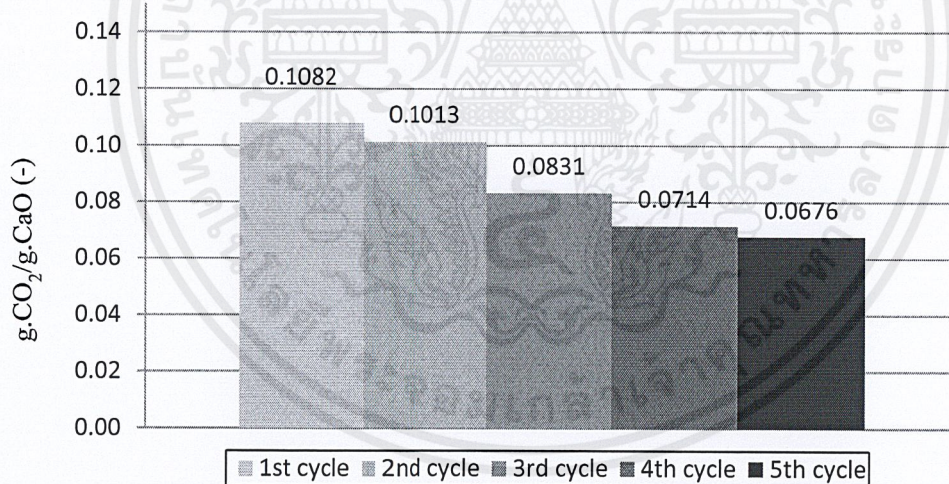
จากรูปที่ 4.9 และ 4.11 แสดงปริมาณ CO₂ ที่ถูกดักจับต่อปริมาณ CaO พบว่า ในวัฏจักรแรก CaO เกรดการค้า ที่ทดลองในสภาวะไม่มีไอน้ำ สามารถดักจับ CO₂ ได้สูงสุด 0.1082 g ต่อ CaO เกรดการค้า 1 g ส่วน CaO เกรดการค้าที่ทดลองในสภาวะที่มีไอน้ำสามารถดักจับ CO₂ ได้สูงสุด 0.1427 g ต่อ CaO เกรดการค้า 1 g นอกจากนี้ประสิทธิภาพในการดักจับ CO₂ มีแนวโน้มจะลดลงเมื่อจำนวนวัฏจักรเพิ่มขึ้นด้วย

ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า ประสิทธิภาพในการดักจับ CO₂ ของ CaO เกรดการค้า จะลดลงตามจำนวนวัฏจักรที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากการทดลองใช้เวลานานและขั้นตอนการทำปฏิกิริยาแคลซิเนชันต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง 1,023 K ดังนั้น CaO ส่วนหนึ่งเกิดการหลอมรวมกันทำให้พื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาลดลง ส่งผลให้ประสิทธิภาพของ CaO ในการดักจับ CO₂ ลดลง

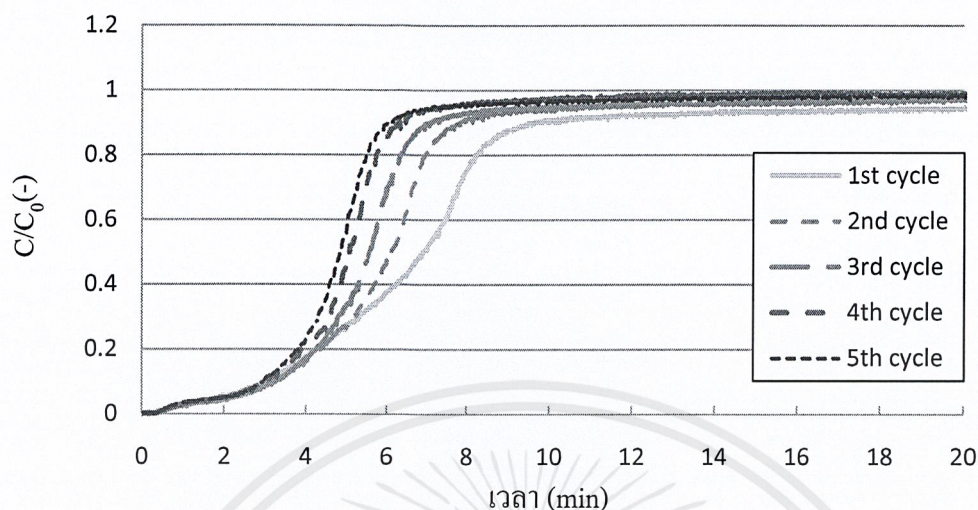
อย่างไรก็ตาม การดักจับ CO₂ ในสภาวะที่มีไอน้ำจะช่วยให้ความสามารถในการดัก CO₂ เพิ่มขึ้น และยังช่วยชะลอการเสื่อมสภาพของ CaO ทำให้ประสิทธิภาพในการดักจับ CO₂ หลายวัฏจักรลดลงเพียงเล็กน้อย เมื่อเทียบกับการดักจับ CO₂ ในสภาวะที่ไม่มีไอน้ำร่วมด้วย ดังจะเห็นได้จาก รูปที่ 4.9 และ 4.11 CaO เกรดการค้าทดลองในสภาวะที่มีไอน้ำสามารถดักจับ CO₂ ได้ในปริมาณที่มากกว่าสภาวะที่ไม่มีไอน้ำ



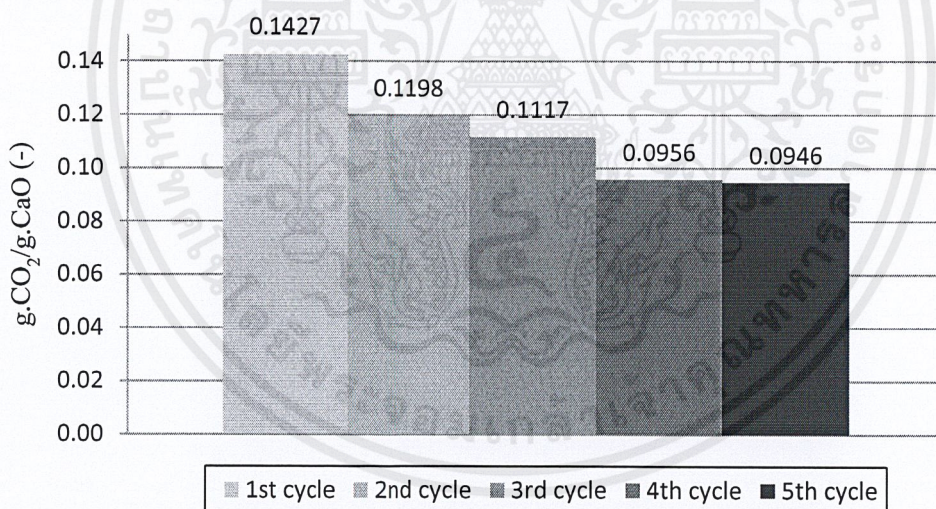
รูปที่ 4.8 การดักจับ CO_2 เป็นวัฏจักรต่อเนื่อง 5 วัฏจักร ในสถานะที่ไม่มีไอน้ำที่อุณหภูมิ 923 K โดยใช้ CaO เกรดการค้า



รูปที่ 4.9 แสดงปริมาณของ CO_2 ที่ถูกดักจับที่อุณหภูมิ 923 K ในสถานะที่ไม่มีไอน้ำโดยเปรียบเทียบกันในแต่ละวัฏจักร



รูปที่ 4.10 การดักจับ CO_2 เป็นวัฏจักรต่อเนื่อง 5 วัฏจักรในสถานะที่มีไอน้ำที่อุณหภูมิ 923 K โดยใช้ CaO เกรดการค้า



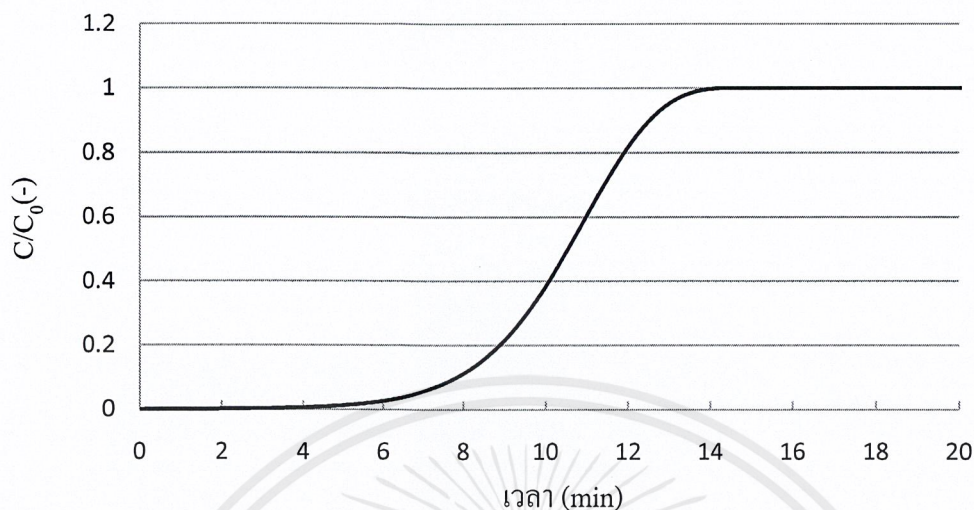
รูปที่ 4.11 แสดงปริมาณของ CO_2 ที่ถูกดักจับที่อุณหภูมิ 923 K ในสถานะที่มีไอน้ำเปรียบเทียบกันในแต่ละวัฏจักร โดยใช้ CaO เกรดการค้า

4.2 การคำนวณ

แบบจำลองการดักจับ CO_2 มีการดำเนินไปของปฏิกิริยา 3 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มก๊าซ ขั้นตอนการแพร่ผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ของแข็ง และขั้นตอนการเกิด ปฏิกิริยาที่ผิวของสารตั้งต้นของแข็ง โดยปฏิกิริยาจะดำเนินไปเร็วหรือช้า และลักษณะใดนั้น ขึ้นกับอิทธิพลของแต่ละขั้นตอน โดยที่ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของ CO_2 ใน He (external mass transfer coefficient, k_m) ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CO_2 (The effective diffusivity, D_e) และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน เป็นพารามิเตอร์ 3 ค่า ที่บ่งบอกถึงอิทธิพลของแต่ละขั้นตอนตามลำดับ

เนื่องจากค่า k_m และ D_e ไม่สามารถคำนวณได้โดยตรง ต้องทำการทดลองเพื่อหาค่าที่แท้จริง แต่ในโครงการนี้จะใช้การคำนวณเพื่อกำหนดช่วงที่เป็นไปได้ของพารามิเตอร์ทั้งสอง โดยใช้ความสัมพันธ์ของ Thoenes-Kramers correlation และความสัมพันธ์ในเทอมของ Colburn J factor (ภาคผนวก ข) ในการประมาณค่า k_m ซึ่งจากการคำนวณพบว่า k_m ต้องมีค่าน้อยกว่า $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ สำหรับค่า D_e ประมาณโดยใช้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CO_2 ใน He ($D_{\text{CO}_2\text{-He}}$) และค่าสัมประสิทธิ์การแพร่แบบ Knudsen ของ CO_2 ผ่านรูพรุนขนาด 4 นาโนเมตร พบว่าค่า D_e ควรอยู่ในช่วง $8 \times 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ถึง $4 \times 10^{-4} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (ภาคผนวก ข)

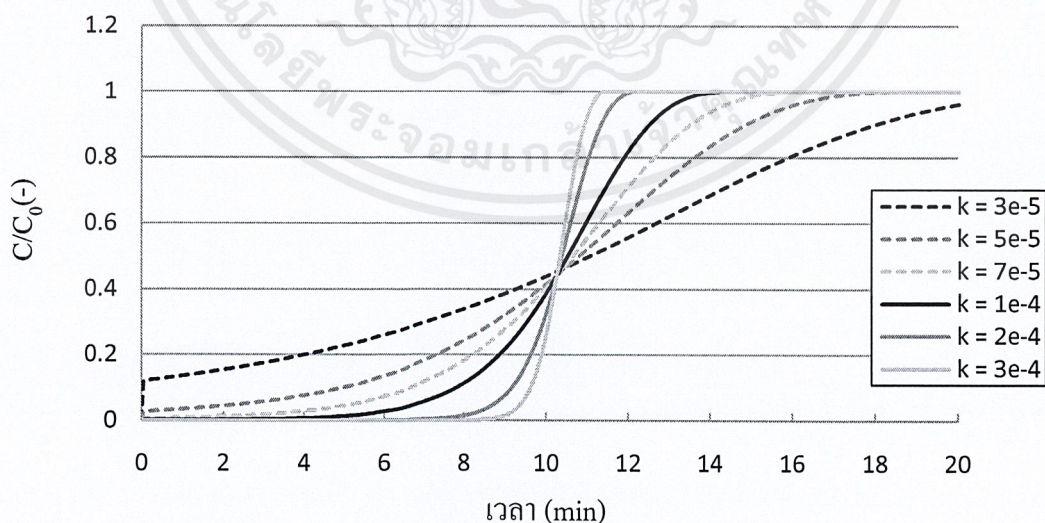
พิจารณารูปที่ 4.12 พบว่ากราฟจากการคำนวณมีลักษณะเป็น breakthrough curve ซึ่งคล้ายกับกราฟจากการทดลอง คือในช่วงแรกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ถูกดักจับได้สมบูรณ์ จึงไม่พบที่ปากทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ และเมื่อเวลาผ่านไปก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปากทางออกพบมากขึ้น จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว คือพบก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณเท่ากับปริมาณที่ป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์



รูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง C/C_0 กับเวลา เมื่อค่า $k = 1 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ $k_m = 1 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ และ $D_e = 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

4.2.1 อิทธิพลของค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาต่อลักษณะ breakthrough curve

พิจารณารูปที่ 4.13 เมื่อค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น พบว่ากราฟจากการคำนวณมีความชันเพิ่มมากขึ้น และพบก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปากทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ช้าลง ซึ่งหมายความว่าสามารถในการดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ดีขึ้น



รูปที่ 4.13 แสดงอิทธิพลของค่าคงที่ปฏิกิริยาคาร์บอนเนชั่น เมื่อเปลี่ยนค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) ในช่วง $3 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ถึง $3 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

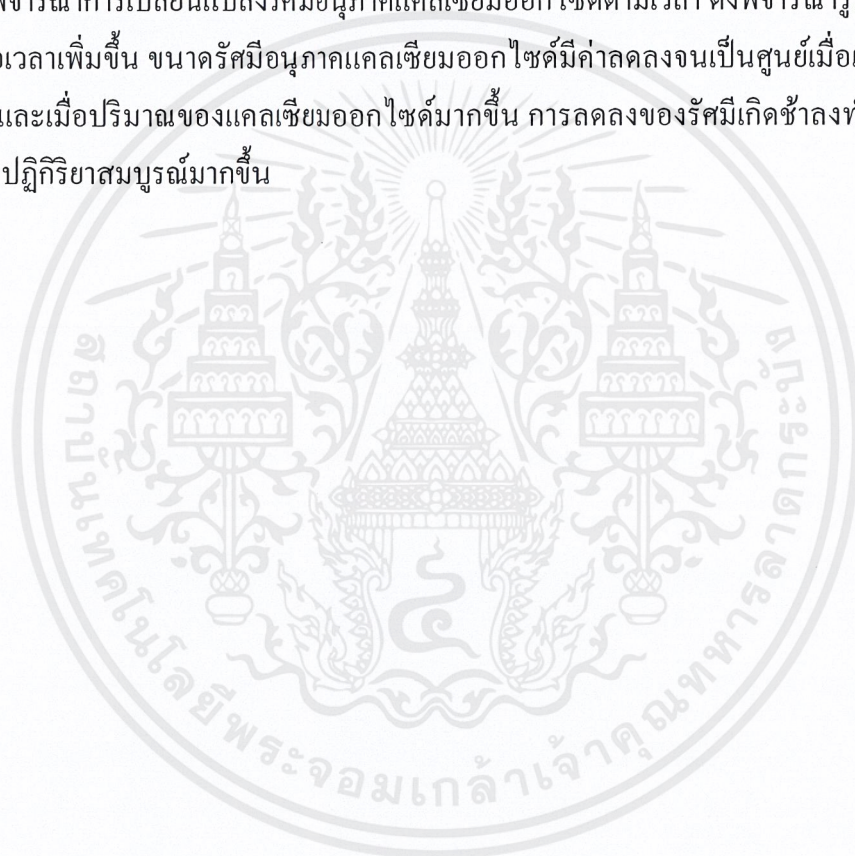
โดยกำหนดให้ $k_m = 1 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ และ $D_e = 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

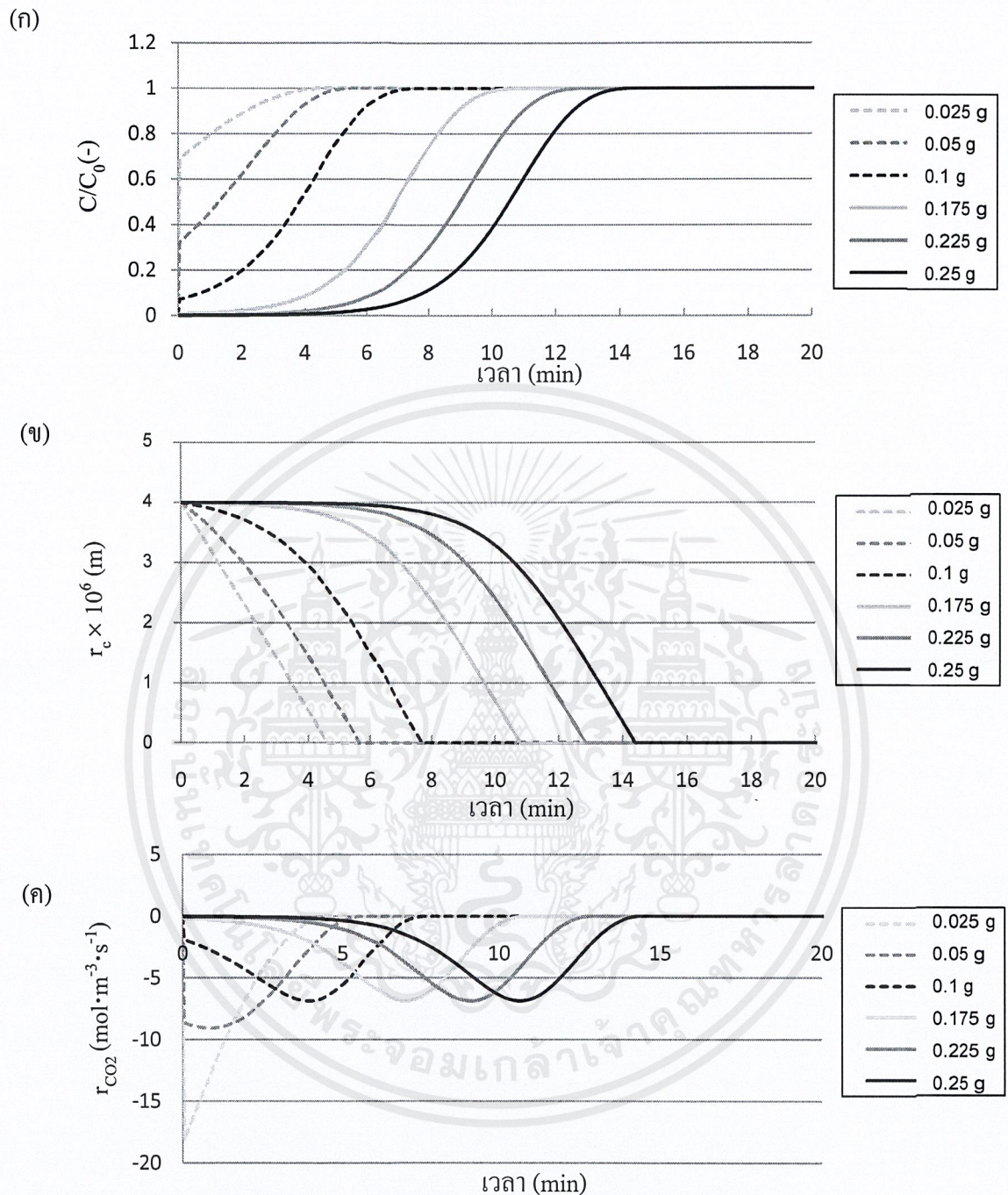
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.2 อิทธิพลของปริมาณแคลเซียมออกไซด์ต่อการดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

พิจารณารูปที่ 4.14 (ก) พบว่าเมื่อแคลเซียมออกไซด์มีปริมาณน้อย การดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้น้อยด้วย ทำให้พบก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปากทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ตั้งแต่เริ่มการเกิดปฏิกิริยา แต่เมื่อปริมาณแคลเซียมออกไซด์เพิ่มมากขึ้น ทำให้สามารถดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากขึ้น ส่งผลให้ความสามารถในการดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มมากขึ้น และพบก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปากทางออกช้าลงด้วย

พิจารณาการเปลี่ยนแปลงรัศมีอนุภาคแคลเซียมออกไซด์ตามเวลา ดังพิจารณารูปที่ 4.14 (ข) พบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ขนาดรัศมีอนุภาคแคลเซียมออกไซด์มีค่าลดลงจนเป็นศูนย์เมื่อเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ และเมื่อปริมาณของแคลเซียมออกไซด์มากขึ้น การลดลงของรัศมีเกิดช้าลงทำให้ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาสมบูรณ์มากขึ้น





รูปที่ 4.14 อิทธิพลของปริมาณแคลเซียมออกไซด์ต่อการดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

เมื่อกำหนดให้ $k = 1 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ $k_m = 1 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ และ $D_c = 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

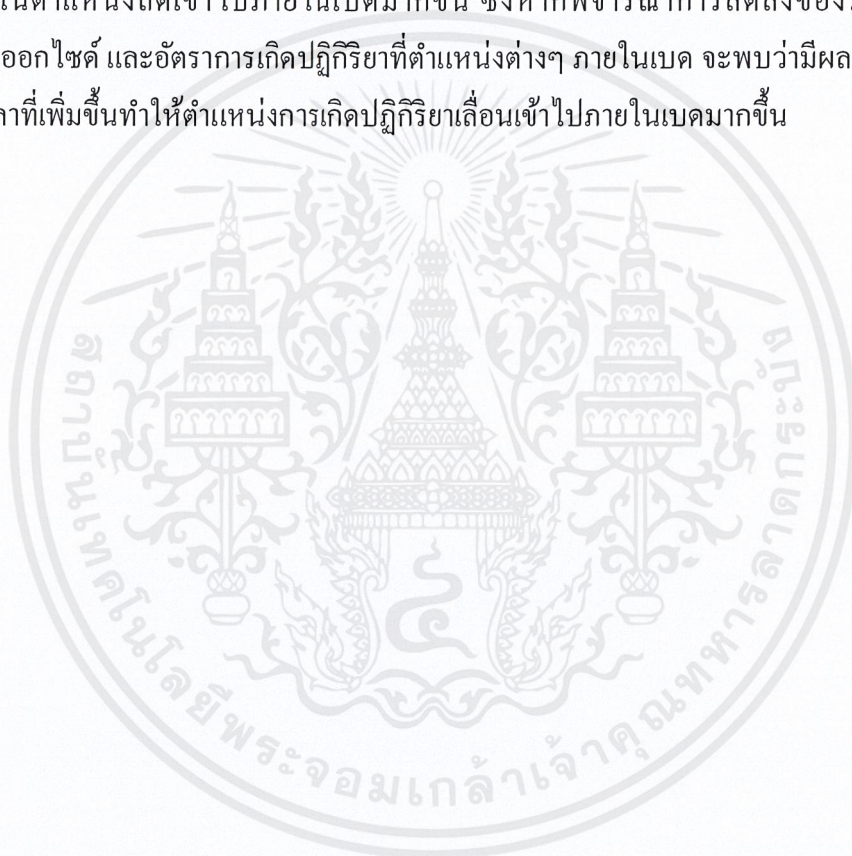
(ก) ความสัมพันธ์ระหว่าง C/C_0 และเวลาของปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน

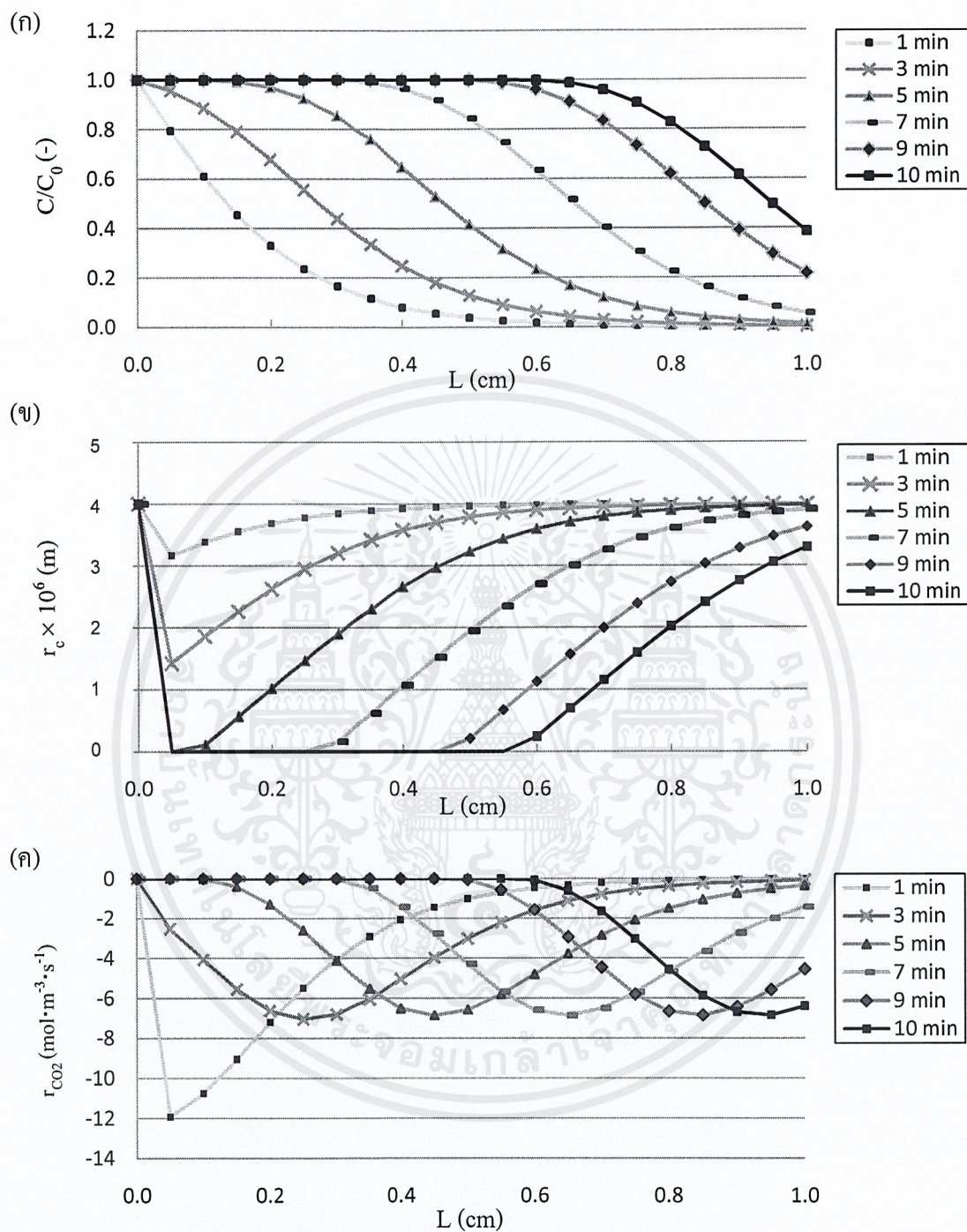
(ข) ความสัมพันธ์ระหว่าง r_c และเวลาของปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน

(ค) ความสัมพันธ์ระหว่าง r_{CO_2} และเวลาของปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน

4.2.3 พฤติกรรมการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนในเบดที่เวลาต่างๆ เมื่อปริมาณ CaO เท่ากับ 0.25 g (ความยาวเบด 1 cm)

พิจารณารูปที่ 4.15 พบว่าการเกิดปฏิกิริยาขึ้นภายในเบด ทำให้ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซเฟส มีค่าลดลงตามความยาวเบดที่เพิ่มขึ้น และลดลงจนเป็นศูนย์เมื่อเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยาขยับเลื่อนเข้าไปภายในเบดมากขึ้น สังเกตจากความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในเฟสก๊าซที่มีค่าลดลงในตำแหน่งถัดเข้าไปภายในเบดมากขึ้น ซึ่งหากพิจารณาการลดลงของรัศมีอนุภาคเคลเซียมออกไซด์ และอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่งต่างๆ ภายในเบด จะพบว่ามีผลที่สอดคล้องกัน คือเวลาที่เพิ่มขึ้นทำให้ตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยาเลื่อนเข้าไปภายในเบดมากขึ้น





รูปที่ 4.15 พฤติกรรมการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนขึ้นภายในเบดที่เวลาต่างๆ

เมื่อกำหนดให้ $k = 1 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_m = 1 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ และ $D_c = 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

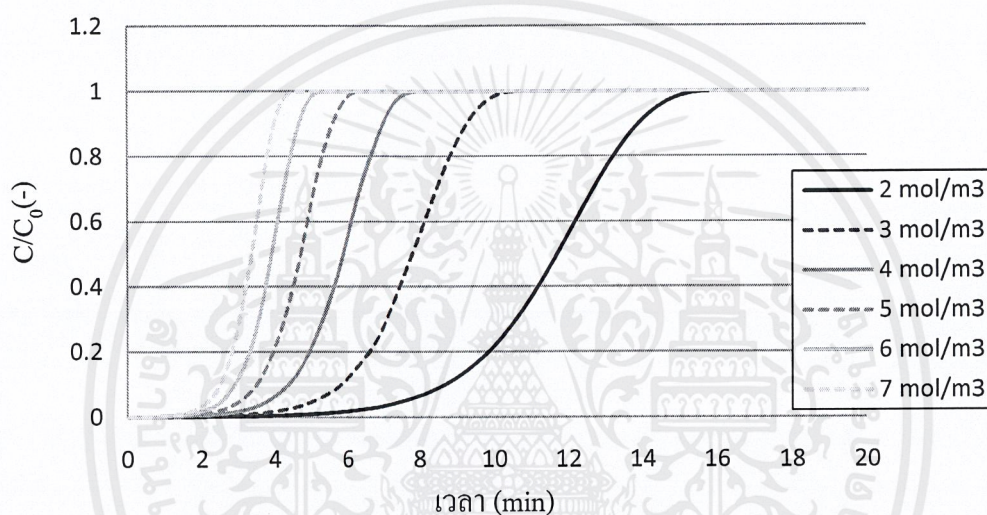
(ก) ความสัมพันธ์ระหว่าง C/C_0 และความยาวเบด ที่เวลาต่างๆ

(ข) ความสัมพันธ์ระหว่าง r_c และความยาวเบด ที่เวลาต่างๆ

(ค) ความสัมพันธ์ระหว่าง r_{CO_2} และความยาวเบดที่เวลาต่างๆ

4.2.4 การประยุกต์ใช้แบบจำลองเพื่อทำนายอิทธิพลของความเข้มข้น CO_2 ที่มีต่อการดักจับ CO_2

จากการสร้างแบบจำลองพบว่าสามารถนำไปคำนวณเพื่อคาดการณ์ผลที่เกิดขึ้นจากการทดลองที่ความเข้มข้นของ CO_2 ต่างๆได้ เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.16 พบว่าความเข้มข้น CO_2 $2 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ หรือคิดเป็นประมาณ 15 %vol มีการพบ CO_2 ที่ปากทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ช้ากว่าที่ความเข้มข้น CO_2 $7 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ หรือคิดเป็นประมาณ 50 %vol แสดงให้เห็นได้ว่าที่ความเข้มข้น CO_2 น้อย สามารถดักจับ CO_2 มากกว่า ที่ปริมาณ CaO เท่ากัน



รูปที่ 4.16 แสดงอิทธิพลของความเข้มข้นของ CO_2 ต่อปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน

เมื่อกำหนดให้ $k = 1 \times 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ $k_m = 1 \times 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ และ $D_c = 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$

บทที่ 5

สรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุป

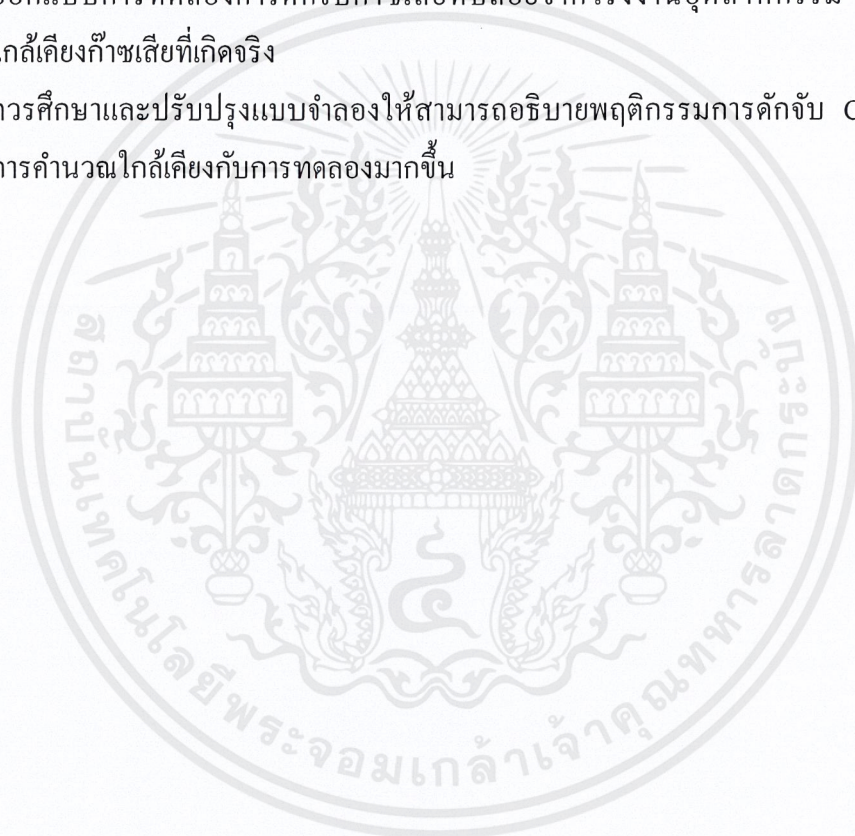
โครงการนี้เป็นการศึกษาทดลองเพื่อศึกษาความสามารถในการดักจับ CO_2 ความเข้มข้น 15 % vol โดยใช้ CaO ซึ่งแบ่งการทดลองเป็น 4 การทดลอง เริ่มจากทำการศึกษาอิทธิพลของ อุณหภูมิที่มีต่อความสามารถในการดักจับ CO_2 เพื่อหาอุณหภูมิที่สามารถดักจับได้ดีที่สุด และใช้ อุณหภูมิดังกล่าวในการทดลองเพื่อทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของ CaO ที่ได้จากวัสดุ ธรรมชาติโดยปรับสภาพด้วยก๊าซต่างชนิดกัน และอิทธิพลของ ไอน้ำที่มีต่อประสิทธิภาพการดักจับ CO_2 สุดท้ายคือ ศึกษาการเสื่อมประสิทธิภาพของ CaO เมื่อทำการดักจับ CO_2 เป็นวัฏจักรต่อเนื่อง 5 วัฏ จักร ซึ่งจากการศึกษาสามารถสรุปได้ ดังนี้

1. อุณหภูมิมีผลต่อความสามารถในการดักจับ CO_2 ของ CaO ซึ่งอุณหภูมิที่สามารถดักจับ CO_2 ได้ดีที่สุด คือ 923 K
2. วัสดุทางธรรมชาติ ได้แก่ เปลือกหอยนางรม และเปลือกไข่ไก่ สามารถดักจับ CO_2 ได้ และ ประสิทธิภาพในการดักจับขึ้นกับวิธีการเตรียม CaO ซึ่งวิธีที่ดีที่สุด คือ การเผาภายใต้ บรรยากาศของ N_2 ผสมไอน้ำ อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพของ CaO จากเปลือกหอยนางรม และเปลือกไข่ไก่ ยังคงน้อยกว่า CaO เกรดการค้า
3. อิทธิพลของไอน้ำ มีผลทำให้ประสิทธิภาพในการดักจับ CO_2 เพิ่มขึ้น
4. การดักจับ CO_2 เป็นวัฏจักรต่อเนื่อง ส่งผลทำให้ประสิทธิภาพของ CaO ลดลงเนื่องจาก CaO บางส่วนเกิดการหลอมรวมกันในขณะทดลอง

แบบจำลองทำให้ทราบถึงอิทธิพลของอัตราการเกิดปฏิกิริยาและปริมาณ CaO ที่ใช้ต่อ ความสามารถในการดักจับ CO_2 และทราบถึงพฤติกรรมของการเกิดปฏิกิริยาที่ขึ้นกับเวลาและ ตำแหน่งต่างๆ ภายในเบด นอกจากนี้แบบจำลองยังสามารถนำไปใช้คำนวณเพื่อคาดการณ์ผลการ ทดลอง เช่น กรณีเปลี่ยนความเข้มข้นของ CO_2 ในการทำปฏิกิริยา ดังนั้นแบบจำลองที่สร้างขึ้นมา นั้น สามารถนำไปอธิบายพฤติกรรมพื้นฐานของการดักจับ CO_2 และประยุกต์ใช้ต่อไปได้

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรมีศึกษาวัสดุธรรมชาติชนิดอื่นๆ ที่สามารถนำมาใช้ในดักจับ CO_2
2. การทดลอง CaO จากวัสดุธรรมชาติ พบว่าวิธีการเตรียมมีผลต่อความสามารถในการดักจับ CO_2 ดังนั้นหากมีการศึกษาการเตรียม CaO เพิ่มเติม อาจทำให้ได้ CaO จากวัสดุธรรมชาติที่มีประสิทธิภาพมากขึ้น
3. ศึกษาการดักจับก๊าซเสียชนิดอื่น ด้วย CaO เช่น ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และออกแบบการทดลองการดักจับก๊าซเสียที่ปล่อยจากโรงงานอุตสาหกรรม ให้มีสถานะใกล้เคียงก๊าซเสียที่เกิดจริง
4. ควรศึกษาและปรับปรุงแบบจำลองให้สามารถอธิบายพฤติกรรมการดักจับ CO_2 ให้ได้ผลการคำนวณใกล้เคียงกับการทดลองมากขึ้น



เอกสารอ้างอิง

- [1] A. A. Olajire. "CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review." **Energy** **35**, 2010. pp.2610-2628.
- [2] J.M. Smith. **Chemical Engineering Kinetics**. 3rd Edition. Singapore : McGraw-Hill. 1981.
- [3] O. Levenspiel. **Chemical Reaction Engineering**. 3rd Edition. John Wiley&Sons. 1999.
- [4] A.A.A. Solieman, J.W.Dijkstra, W.G.Haije, P.D.Cobden and R.W.van den Brink. "Calcium oxide for CO₂ Capture: Operational window and efficiency penalty in sorption-enhanced steam methane reforming." **International Journal of Greenhouse Gas Control** **3**, 2009. pp.393-400.
- [5] D. P. Harrison. "The role of solids in CO₂ capture: A mini review." **Department of Chemical Engineering, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana 70803**.
- [6] B. Dou, Y. Song, Y. Liu and C. Feng. "High temperature CO₂ capture using calcium oxide sorbent in a fixed-bed reactor." **Journal of Hazardous Materials** **183**, 2010. pp.759-765.
- [7] K.W. Ma and H. Teng. "CaO Powders from Oyster Shells for Efficient CO₂ Capture in Multiple Carbonation Cycles." **Journal of the American Ceramic Society**, **Vol.93**, No.1,2010. pp. 221-227.
- [8] Z. Wei, C. Xu and B. Li. "Application of waste egg shell as low-cost solid catalyst for biodiesel production." **Bioresource Technology** **100**, 2009. pp.2883-2883.
- [9] V. Manovic. and E. J. Anthony. "Carbonation of CaO-Based Sorbents Enhanced by Steam Addition." **Ind. Eng. Chem. Res.**, Vol.49, No.19, 2010. pp.9105-9110.
- [10] R. Barker. "The Reversibility of the reaction $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$." **J. appl. Chem. Biotechnol.** **23**, 1973. pp.733-742.
- [11] J. O. Maloney. **Perry's chemical engineerings' handbook**. 8th Edition. USA : McGraw-Hill. 2008.
- [12] C. J. Geankoplis. **Transport processes and separation process principles**. 7th Edition. USA : Prentice Hall PTR, 2003.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

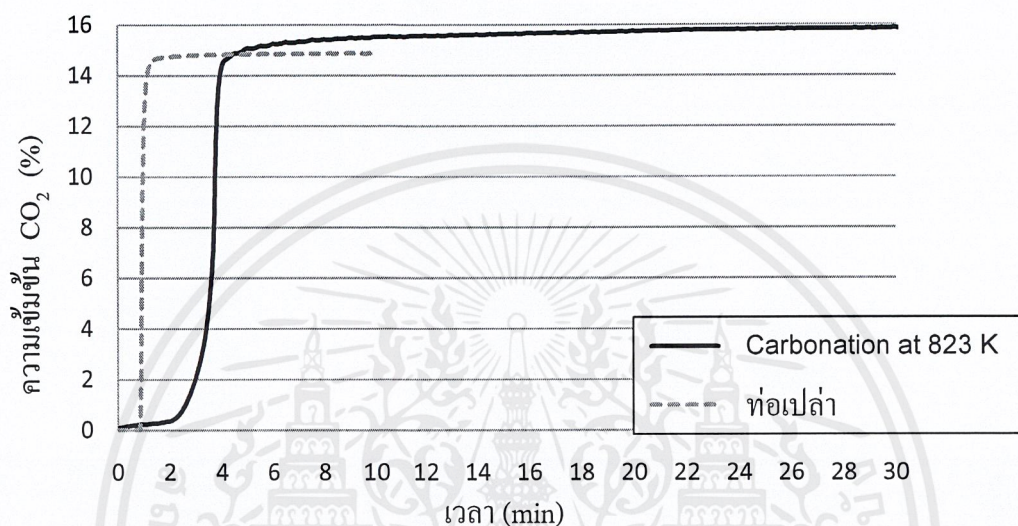


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

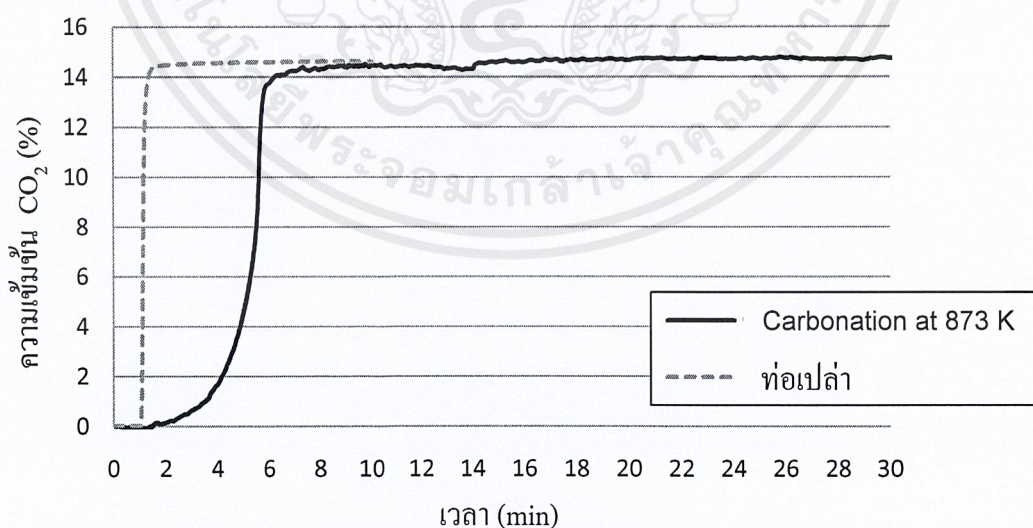
ภาคผนวก ก

ผลการทดลอง

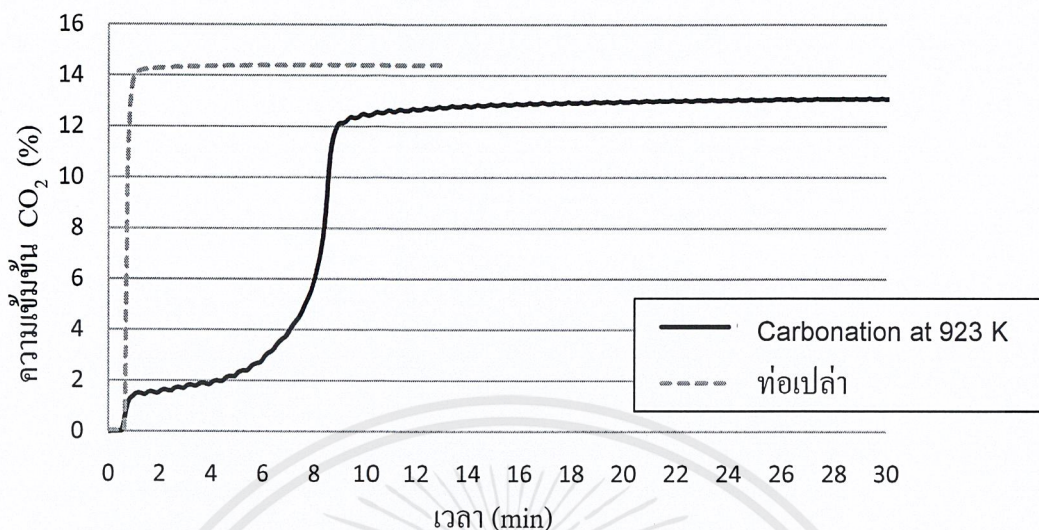
การทดลองตอนที่ 1 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการทดลองดักจับ CO_2 โดยใช้ CaO เกรดการค้า



รูปที่ ก-1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ CO_2 (% vol) กับเวลา ของการดักจับ CO_2 เปรียบเทียบกับการไหลของก๊าซผสมในท่อเปล่า ที่อุณหภูมิ 823 K



รูปที่ ก-2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ CO_2 (% vol) กับเวลา ของการดักจับ CO_2 เปรียบเทียบกับการไหลของก๊าซผสมในท่อเปล่าที่อุณหภูมิ 873 K



รูปที่ ก-3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น CO_2 (% vol) กับเวลา ของการดักจับ CO_2 เปรียบเทียบกับการไหลของก๊าซผสมในท่อเปล่า ที่อุณหภูมิ 923 K

รูปที่ ก-4 การคำนวณ โดยใช้แบบจำลอง one dimensional pseudohomogeneous packed bed reactor ด้วยโปรแกรม polymath สำหรับสมการดุลมวลสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```

# rate of CO2 consumed by carbonation from gas phase [mol/m^3/s]
ra2 = If (rc2 > 0) Then (-3 * (1 - epsilon) * (rc2 ^ 2 / rs ^ 3) * k * (Ca2 + Ca1) / 2 * (1 + (rc2 / rs) ^ 2 * (k / km) + (k * rc2 / De) * (1 - (rc2 / rs)))) Else 0
ra3 = If (rc3 > 0) Then (-3 * (1 - epsilon) * (rc3 ^ 2 / rs ^ 3) * k * (Ca3 + Ca2) / 2 * (1 + (rc3 / rs) ^ 2 * (k / km) + (k * rc3 / De) * (1 - (rc3 / rs)))) Else 0
ra4 = If (rc4 > 0) Then (-3 * (1 - epsilon) * (rc4 ^ 2 / rs ^ 3) * k * (Ca4 + Ca3) / 2 * (1 + (rc4 / rs) ^ 2 * (k / km) + (k * rc4 / De) * (1 - (rc4 / rs)))) Else 0
ra5 = If (rc5 > 0) Then (-3 * (1 - epsilon) * (rc5 ^ 2 / rs ^ 3) * k * (Ca5 + Ca4) / 2 * (1 + (rc5 / rs) ^ 2 * (k / km) + (k * rc5 / De) * (1 - (rc5 / rs)))) Else 0
ra6 = If (rc6 > 0) Then (-3 * (1 - epsilon) * (rc6 ^ 2 / rs ^ 3) * k * (Ca6 + Ca5) / 2 * (1 + (rc6 / rs) ^ 2 * (k / km) + (k * rc6 / De) * (1 - (rc6 / rs)))) Else 0
ra7 = If (rc7 > 0) Then (-3 * (1 - epsilon) * (rc7 ^ 2 / rs ^ 3) * k * (Ca7 + Ca6) / 2 * (1 + (rc7 / rs) ^ 2 * (k / km) + (k * rc7 / De) * (1 - (rc7 / rs)))) Else 0
ra8 = If (rc8 > 0) Then (-3 * (1 - epsilon) * (rc8 ^ 2 / rs ^ 3) * k * (Ca8 + Ca7) / 2 * (1 + (rc8 / rs) ^ 2 * (k / km) + (k * rc8 / De) * (1 - (rc8 / rs)))) Else 0
ra9 = If (rc9 > 0) Then (-3 * (1 - epsilon) * (rc9 ^ 2 / rs ^ 3) * k * (Ca9 + Ca8) / 2 * (1 + (rc9 / rs) ^ 2 * (k / km) + (k * rc9 / De) * (1 - (rc9 / rs)))) Else 0
ra10 = If (rc10 > 0) Then (-3 * (1 - epsilon) * (rc10 ^ 2 / rs ^ 3) * k * (Ca10 + Ca9) / 2 * (1 + (rc10 / rs) ^ 2 * (k / km) + (k * rc10 / De) * (1 - (rc10 / rs)))) Else 0
ra11 = If (rc11 > 0) Then (-3 * (1 - epsilon) * (rc11 ^ 2 / rs ^ 3) * k * (Ca11 + Ca10) / 2 * (1 + (rc11 / rs) ^ 2 * (k / km) + (k * rc11 / De) * (1 - (rc11 / rs)))) Else 0

# rc as a function of bulk concentration and time
d(rc2)/dt = If (rc2 > 0) Then (-MwB * k * (Ca2 + Ca1) / rhoB * 2 * (1 + (k / km) * (rc2 / rs) ^ 2 + (k * rc2 / De) * (1 - (rc2 / rs)))) Else 0
rc2(0) = 4e-6
d(rc3)/dt = If (rc3 > 0) Then (-MwB * k * (Ca3 + Ca2) / rhoB * 2 * (1 + (k / km) * (rc3 / rs) ^ 2 + (k * rc3 / De) * (1 - (rc3 / rs)))) Else 0
rc3(0) = 4e-6
d(rc4)/dt = If (rc4 > 0) Then (-MwB * k * (Ca4 + Ca3) / rhoB * 2 * (1 + (k / km) * (rc4 / rs) ^ 2 + (k * rc4 / De) * (1 - (rc4 / rs)))) Else 0
rc4(0) = 4e-6
d(rc5)/dt = If (rc5 > 0) Then (-MwB * k * (Ca5 + Ca4) / rhoB * 2 * (1 + (k / km) * (rc5 / rs) ^ 2 + (k * rc5 / De) * (1 - (rc5 / rs)))) Else 0
rc5(0) = 4e-6
d(rc6)/dt = If (rc6 > 0) Then (-MwB * k * (Ca6 + Ca5) / rhoB * 2 * (1 + (k / km) * (rc6 / rs) ^ 2 + (k * rc6 / De) * (1 - (rc6 / rs)))) Else 0
rc6(0) = 4e-6
d(rc7)/dt = If (rc7 > 0) Then (-MwB * k * (Ca7 + Ca6) / rhoB * 2 * (1 + (k / km) * (rc7 / rs) ^ 2 + (k * rc7 / De) * (1 - (rc7 / rs)))) Else 0
rc7(0) = 4e-6
d(rc8)/dt = If (rc8 > 0) Then (-MwB * k * (Ca8 + Ca7) / rhoB * 2 * (1 + (k / km) * (rc8 / rs) ^ 2 + (k * rc8 / De) * (1 - (rc8 / rs)))) Else 0
rc8(0) = 4e-6
d(rc9)/dt = If (rc9 > 0) Then (-MwB * k * (Ca9 + Ca8) / rhoB * 2 * (1 + (k / km) * (rc9 / rs) ^ 2 + (k * rc9 / De) * (1 - (rc9 / rs)))) Else 0
rc9(0) = 4e-6
d(rc10)/dt = If (rc10 > 0) Then (-MwB * k * (Ca10 + Ca9) / rhoB * 2 * (1 + (k / km) * (rc10 / rs) ^ 2 + (k * rc10 / De) * (1 - (rc10 / rs)))) Else 0
rc10(0) = 4e-6
d(rc11)/dt = If (rc11 > 0) Then (-MwB * k * (Ca11 + Ca10) / rhoB * 2 * (1 + (k / km) * (rc11 / rs) ^ 2 + (k * rc11 / De) * (1 - (rc11 / rs)))) Else 0
rc11(0) = 4e-6

```

รูปที่ ก-5 การคำนวณ โดยใช้แบบจำลอง one dimensional pseudohomogeneous packed bed reactor ด้วยโปรแกรม polymath สำหรับสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา และสมการอัตราการเปลี่ยนแปลงรัศมีของ CaO ที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา

```

# conversion (X=1-(rc/rs)^3)
X2 = 1 - (rc2 / rs) ^ 3
X3 = 1 - (rc3 / rs) ^ 3
X4 = 1 - (rc4 / rs) ^ 3
X5 = 1 - (rc5 / rs) ^ 3
X6 = 1 - (rc6 / rs) ^ 3
X7 = 1 - (rc7 / rs) ^ 3
X8 = 1 - (rc8 / rs) ^ 3
X9 = 1 - (rc9 / rs) ^ 3
X10 = 1 - (rc10 / rs) ^ 3
X11 = 1 - (rc11 / rs) ^ 3

# definitions
V0 = 8.33e-7 # volumetric flow rate [m3/s]
Ca1 = 2.22 # initial concentration of CO2 [mol/m3]
deltaZ = 0.001 # [m]
A = 6.3617e-5 # cross section area of reactor [m2]
epsilon = 0.5 # void fraction [-]
MwB = 66 # molecular weight of CaO [g/mol]
rhoB = 982.437e3 # density of CaO [g/m3]
rs = 4e-6 # radius of sphere [m]
km = 1e-3 # external mass transfer coefficient [m/s]
De = 1e-6 # effective diffusivity [m2/s]
k = 1e-5 # reaction rate constant [m/s]

# Time
t(0) = 0
t(f) = 1000

```

รูปที่ ก-4 การคำนวณ โดยใช้แบบจำลอง one dimensional pseudohomogeneous packed bed reactor ด้วยโปรแกรม polymath สำหรับค่าคงที่ต่างที่ใช้ในการคำนวณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

การคำนวณ

การคำนวณหาปริมาณของ CO_2 ที่ถูกดักจับ

จากการทดลองดักจับ CO_2 ความเข้มข้น 15 % vol มีการเก็บข้อมูลในรูปความเข้มข้นของ CO_2 ที่เวลาต่างๆ ซึ่งจะต้องเปลี่ยนให้อยู่ในรูปความเข้มข้นของ CO_2 ที่ปากทางออกต่อความเข้มข้นที่ขาเข้าเครื่องปฏิกรณ์ (C/C_0) ที่เวลาต่างๆ จึงสามารถนำข้อมูลมาคำนวณหาปริมาณของ CO_2 ที่ถูกดักจับ จากพื้นที่เหนือกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง C/C_0 กับเวลา (min)

ตารางที่ ข-1 พื้นที่จากการดักจับ CO_2 ของ CaO เกรดการค้า

ชนิด CaO		สถานะที่ทดลอง	พื้นที่ดักจับ (min)
1	เกรดการค้า	อุณหภูมิ 823 K	4.3420
		อุณหภูมิ 873 K	4.3907
		อุณหภูมิ 923 K	6.7522
		อุณหภูมิ 923 K วัฏจักรที่ 1	6.0806
		อุณหภูมิ 923 K วัฏจักรที่ 2	5.6913
		อุณหภูมิ 923 K วัฏจักรที่ 3	4.6722
		อุณหภูมิ 923 K วัฏจักรที่ 4	4.0151
		อุณหภูมิ 923 K วัฏจักรที่ 5	3.8001
2	เกรดการค้า ปรับสภาพด้วยไอน้ำ	อุณหภูมิ 923 K ไม่มีไอน้ำ	6.0251
		อุณหภูมิ 923 K มีไอน้ำ	8.1685
		อุณหภูมิ 923 K วัฏจักรที่ 1	7.9382
		อุณหภูมิ 923 K วัฏจักรที่ 2	6.6613
		อุณหภูมิ 923 K วัฏจักรที่ 3	6.2115
		อุณหภูมิ 923 K วัฏจักรที่ 4	5.3181
		อุณหภูมิ 923 K วัฏจักรที่ 5	5.2588

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข-2 พื้นที่เกิดการดักจับ CO₂ ของ CaO ที่เตรียมได้จากเปลือกหอยนางรม และเปลือกไข่ไก่

ชนิด CaO		สถานะที่ทดลอง	พื้นที่ดักจับ (min)
1	CaO-O1	อุณหภูมิ 923°C	1.7472
2	CaO-O2		2.2252
3	CaO-O3		1.3890
4	CaO-O4		4.5998
5	CaO-E2	อุณหภูมิ 923°C	4.8511
6	CaO-E4		5.8791

ตัวอย่างการคำนวณ

จากการทดลองการดักจับ CO₂ ที่อุณหภูมิ 923°C โดยใช้ CaO เกรดการค้า ซึ่งความเข้มข้นของ CO₂ ที่ป้อนเข้าเท่ากับ 15.02 % vol ซึ่งมี dead time ประมาณ 0.5 min (ข้อมูลจากภาคผนวก ก)

- จำนวนหาอัตราการไหลเชิงโมลของ CO₂ ที่ป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์

$$\text{จาก } P\dot{V} = y_{\text{CO}_2} \dot{n} RT \quad (\text{ข-1})$$

โดย	P = ความดันของระบบ	[atm]
	\dot{V} = อัตราการไหลเชิงปริมาตรของก๊าซในระบบ	[cm ³ ·min ⁻¹]
	y_{CO_2} = เศษส่วนโมลของ CO ₂ ในก๊าซผสม	[-]
	\dot{n} = อัตราการไหลเชิงโมล	[mol·min ⁻¹]
	R = ค่าคงที่ของก๊าซ	[Pa·m ³ ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
	T = อุณหภูมิที่ใช้ในการดักจับ CO ₂	[K]

แทนค่าในสมการ (ข-1)

$$\dot{n} = \frac{(0.15)(1.013 \times 10^5 \text{ Pa})(50 [\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}])}{(8.314 [\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}])(923 \text{ K})}$$

$$\dot{n} = 9.9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

จากนั้น นำพื้นที่ที่เกิดการดักจับ CO₂ จากตารางที่ ก-1 มาคูณกับค่า \dot{n}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\begin{aligned}\text{อัตราการไหลเชิงโมลของ CO}_2 &= (6.7522 \text{ min})(9.9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}) \\ &= 6.68 \times 10^{-4} \text{ mol}\end{aligned}$$

- คำนวณหาน้ำหนักของ CO_2

$$\begin{aligned}\text{น้ำหนักของ CO}_2 &= (6.68 \times 10^{-4} \text{ mol})(44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 0.0294 \text{ g.CO}_2\end{aligned}$$

- คำนวณหาปริมาณของ CO_2 ต่อน้ำหนัก CaO 1 g
- ในการทดลองนี้ใช้ CaO 0.2514 g ดังนั้น ปริมาณของ CO_2 ต่อ CaO มีค่าเท่ากับ 0.1172 $\text{g.CO}_2/\text{g.CaO}$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลการคำนวณหาปริมาณของ CO₂ ที่ถูกดักจับ โดยใช้ CaO ชนิดต่างๆ ได้ผลดังตาราง

ตารางที่ ข-3 แสดงปริมาณของ CO₂ ที่ถูกดักจับ โดยใช้ CaO เกรดการค้าทดลองในสภาวะต่างๆ กัน

ชนิดแคลเซียมออกไซด์	สภาวะที่ทดลอง	g.CaO ที่ใช้	g.CO ₂ ที่จับได้	g.CO ₂ /g.CaO
1 เกรดการค้า	อุณหภูมิ 823 K	0.2530	0.0217	0.0773
	อุณหภูมิ 873 K	0.2589	0.0199	0.0809
	อุณหภูมิ 923 K	0.2514	0.0295	0.1177
	อุณหภูมิ 923 K วัฏจักรที่ 1	0.2528	0.0274	0.1082
	อุณหภูมิ 923 K วัฏจักรที่ 2	0.2528	0.0256	0.1013
	อุณหภูมิ 923 K วัฏจักรที่ 3	0.2528	0.0210	0.0831
	อุณหภูมิ 923 K วัฏจักรที่ 4	0.2528	0.0181	0.0714
	อุณหภูมิ 923 K วัฏจักรที่ 5	0.2528	0.0171	0.0676
2 เกรดการค้า ปรับสภาพด้วยไอน้ำ	อุณหภูมิ 923 K ไม่มีไอน้ำ	0.2584	0.0273	0.1058
	อุณหภูมิ 923 K มีไอน้ำ	0.2564	0.0362	0.1414
	อุณหภูมิ 923 K วัฏจักรที่ 1	0.2565	0.0366	0.1427
	อุณหภูมิ 923 K วัฏจักรที่ 2	0.2565	0.0307	0.1198
	อุณหภูมิ 923 K วัฏจักรที่ 3	0.2565	0.0286	0.1117
	อุณหภูมิ 923 K วัฏจักรที่ 4	0.2565	0.0245	0.0956
	อุณหภูมิ 923 K วัฏจักรที่ 5	0.2565	0.0243	0.0946

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข-4 แสดงปริมาณของ CO₂ ที่ถูกดักจับ โดยใช้ CaO ที่เตรียมได้จากเปลือกหอยนางรมและเปลือกไข่ไก่ เปรียบเทียบภายใต้บรรยากาศของก๊าซต่างชนิดกัน

ชนิด CaO		สถานะที่ทดลอง	g.CaO ที่ใช้	g.CO ₂ ที่จับได้	g.CO ₂ /g.CaO
1	OS-DA	อุณหภูมิ 923 K	0.2597	0.0078	0.0301
2	OS-WA		0.2589	0.0102	0.0395
3	OS-DN		0.2586	0.0061	0.0235
4	OS-WN		0.2544	0.0203	0.0796
5	ES-WA	อุณหภูมิ 923 K	0.2540	0.0208	0.0818
6	ES-WN		0.2560	0.0267	0.1041

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำนวณสมบัติของก๊าซผสมคาร์บอนไดออกไซด์-ฮีเลียม

ปฏิกิริยาคาร์บอนเนชันที่ทำการทดลอง มีการดำเนินการในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุที่อุณหภูมิคงที่เท่ากับ 923 K อัตราการไหลเชิงปริมาตรของก๊าซผสมเท่ากับ $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ และความเข้มข้นของ CO_2 15 % vol

1. ความหนาแน่นของก๊าซผสมคาร์บอนไดออกไซด์-ฮีเลียม (ρ)

ประมาณค่าโดยกำหนดให้ก๊าซผสมเป็นก๊าซอุดมคติ (Ideal gas) ซึ่งสามารถคำนวณค่าความหนาแน่นของก๊าซผสมได้ดังสมการที่ (ข-2)

$$\rho = \frac{\sum \rho_i v_i}{v_{\text{Total}}} \quad (\text{ข-2})$$

จาก [11] ค่าความหนาแน่นของก๊าซแต่ละชนิด ดังนี้

$$\rho_{\text{CO}_2, 923\text{K}} = 0.013164 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.579216 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\rho_{\text{He}, 923\text{K}} = 0.013209 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.052836 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

ความเข้มข้นของ CO_2 15 % vol คิดเป็นอัตราการไหลเชิงปริมาตรของ CO_2 เท่ากับ $7.5 \text{ [cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}]$

แทนค่าในสมการ (ข-2)

$$\rho = \frac{(0.579216)(7.5) + (0.052836)(42.5)}{50}$$

$$\therefore \rho = 0.131793 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

ดังนั้น ความหนาแน่นของก๊าซผสมระหว่าง CO_2 กับ He เท่ากับ $0.131793 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$

2. ความหนืดของก๊าซผสมคาร์บอนไดออกไซด์-ฮีเลียม (μ)

ประมาณค่าโดยกำหนดให้ก๊าซผสมเป็นก๊าซอุดมคติ (Ideal gas) ซึ่งสามารถคำนวณค่าความหนืดของก๊าซผสมได้ดังสมการที่ (ข-3)

$$\mu = \frac{\sum \mu_i X_i M w_i^{0.5}}{\sum X_i M w_i^{0.5}} \quad (\text{ข-3})$$

จาก [11] ค่าความหนืดของก๊าซแต่ละชนิด ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\mu_{\text{CO}_2, 923\text{K}} = 38.392 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

$$\mu_{\text{He}, 923\text{K}} = 43.556 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

แทนค่าในสมการ (ข-3)

$$\mu = \frac{(43.556 \times 10^{-6} \times 0.85 \times 4^{0.5}) + (38.392 \times 10^{-6} \times 0.15 \times 44^{0.5})}{(0.85 \times 4^{0.5}) + (0.15 \times 44^{0.5})}$$

$$\begin{aligned} \therefore \mu &= 4.1834 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s} \\ &= 4.1834 \times 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

ดังนั้น ความหนืดของก๊าซผสมระหว่าง CO_2 กับ He เท่ากับ $4.1834 \times 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

3. สัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซผสมคาร์บอนไดออกไซด์-ฮีเลียม (The bulk diffusivity, D_{AB})

ประมาณค่าจากวิธี The semi-empirical method of Fuller ซึ่งเป็นการประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซผสม 2 ชนิด (Binary gas) มีสมการดังต่อไปนี้

$$D_{AB} = \frac{(1.00 \times 10^{-7}) \times T^{1.75}}{P[(\sum v_A)^{1/3} + (\sum v_B)^{1/3}]^2} \left(\frac{1}{M_{WA}} + \frac{1}{M_{WB}} \right)^{1/2} \quad (\text{ข-4})$$

จาก [12] ค่า $\sum v_{\text{CO}_2}$ และ $\sum v_{\text{He}}$ ดังนี้

$$\sum v_{\text{CO}_2} = 26.9 \quad \text{และ} \quad \sum v_{\text{He}} = 2.88$$

มวลโมเลกุลของก๊าซแต่ละชนิดเป็นดังนี้

$$M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{และ} \quad M_{\text{He}} = 4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

แทนค่าในสมการ (ข-4)

$$D_{\text{CO}_2-\text{He}} = \frac{(1.00 \times 10^{-7}) \times (923)^{1.75}}{(1) \times [(26.9)^{1/3} + (2.88)^{1/3}]^2} \left(\frac{1}{44} + \frac{1}{4} \right)^{1/2}$$

$$\therefore D_{\text{CO}_2-\text{He}} = 4.133 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

ดังนั้น สัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซผสมระหว่าง CO_2 -He เท่ากับ $4.133 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

การประมาณค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในก๊าซฮีเลียม
(external mass transfer coefficient)

ในที่นี้จะประมาณค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวล (external mass transfer coefficient) ของ CO_2 ใน He ซึ่งดำเนินการในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ จาก Thoenes-Kramers correlations และความสัมพันธ์ในเทอมของ Colburn J factor

1. Thoenes-Kramers correlations

$$\left[\frac{k_m d_p}{D_{AB}} \left(\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right) \frac{1}{\gamma} \right] = \left[\frac{u d_p \rho}{\mu(1-\varepsilon)\gamma} \right]^{1/2} \left(\frac{\mu}{\rho D_{AB}} \right)^{1/3} \quad (\text{ข-5})$$

ข้อจำกัดของสมการ

- สำหรับการดำเนินการในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ
- $0.25 < \varepsilon < 0.5$ $40 < Re' < 4,000$ และ $1 < Sc < 4,000$

กำหนดให้

- เส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคสารตั้งต้นของแข็งเฉลี่ย = 4×10^{-6} m
- Void fraction = 0.5
- อนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลม ขนาดเท่ากัน Shape factor = 1

แทนค่าต่างๆ ลงในสมการ (ข-5)

$$\left[\frac{k_m d_p}{D_{AB}} \left(\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right) \frac{1}{\gamma} \right] = \left[\frac{u d_p \rho}{\mu(1-\varepsilon)\gamma} \right]^{1/2} \left(\frac{\mu}{\rho D_{AB}} \right)^{1/3}$$

$$\left[\frac{k_m(1 \times 10^{-5})}{(4.133 \times 10^{-4})} \left(\frac{0.5}{1-0.5} \right) \right] = \left[\frac{(0.013094)(1 \times 10^{-5})(0.131793)}{(4.1834 \times 10^{-5})(1-0.5)(1)} \right]^{1/2} \left(\frac{4.1834 \times 10^{-5}}{(0.131793)(4.133 \times 10^{-4})} \right)^{1/3}$$

$$(0.024195)k_m = (8.25 \times 10^{-4})^{1/2} (0.76802)^{1/3}$$

$$\therefore k_m = 1.0872 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

ดังนั้น สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของ CO_2 ใน He (คำนวณด้วยวิธี Thoenes-Kramers correlations) เท่ากับ $1.0872 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

2. ความสัมพันธ์ในเทอมของ Colburn J factor

$$\varepsilon J_D = \frac{0.765}{Re^{0.82}} + \frac{0.365}{Re^{0.386}} \quad (\text{ข-6})$$

ใช้สำหรับการดำเนินการในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ และเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด

โดยที่ The Colburn J factor = $J_D = \frac{Sh}{Sc^{1/3}Re}$

Sherwood number = $Sh = \frac{k_m d_p}{D_{AB}}$

Schmidt number = $Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}}$

Reynolds number = $Re = \frac{u d_p \rho}{\mu}$

สำหรับก๊าซ $Re > 10$

สำหรับของเหลว $Re > 0.01$

กำหนดให้

- เส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคสารตั้งต้นของแข็งเฉลี่ย = 4×10^{-6} m
- Void fraction = 0.5

คำนวณหาค่า Dimensionless

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} = \frac{(4.1834 \times 10^{-5})}{(0.131793)(4.133 \times 10^{-4})} = 0.768$$

$$Re = \frac{u d_p \rho}{\mu} = \frac{(0.131793)(1 \times 10^{-5})(1.3094 \times 10^{-2})}{(4.1834 \times 10^{-5})} = 4.125 \times 10^{-4}$$

แทนค่า ลงในสมการ (ข-6)

$$\varepsilon J_D = \frac{0.765}{Re^{0.82}} + \frac{0.365}{Re^{0.386}}$$

$$J_D = 926.886$$

เนื่องจาก $J_D = \frac{Sh}{Sc^{1/3}Re}$ และ $Sh = \frac{k_m d_p}{D_{AB}}$

ดังนั้น

$$k_m = \frac{J_D Sc^{1/3} Re D_{AB}}{d_p} = \frac{926.886 \times (0.768)^{1/3} (4.125 \times 10^{-4}) (4.133 \times 10^{-4})}{(1 \times 10^{-5})}$$

$$\therefore k_m = 14.471 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้น สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของ CO_2 ใน He (คำนวณด้วยวิธี ความสัมพันธ์ในเทอมของ Colburn J factor) เท่ากับ $14.471 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

จากการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของ CO_2 ใน He ข้างต้นจะเห็นว่าค่า Reynolds number ที่ใช้ในการคำนวณมีค่าน้อยกว่าค่า Reynolds number ที่กำหนดในสมการ ซึ่งพิจารณาแล้ว พบว่าค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของ CO_2 ใน He ที่จะสามารถนำไปใช้ในแบบจำลองจะต้องมีค่าไม่มากไปกว่าที่คำนวณได้จากความสัมพันธ์ของ Thoenes-Kramers correlations และความสัมพันธ์ในเทอมของ Colburn J factor ซึ่งคือต้องไม่มากกว่า $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

การประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (The effective diffusivity)

เนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CO_2 ไม่สามารถจะหาค่าจริงได้จากการคำนวณ จะต้องอาศัยการทดลองเพื่อประมาณค่า แต่ในที่นี้ ต้องการประมาณค่าเพื่อหาช่วงที่สามารถเป็นไปได้ของสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CO_2 ซึ่งเมื่อพิจารณาแล้วพบว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CO_2 จะมีค่ามากที่สุดที่เป็นไปได้คือเท่ากับสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซผสม CO_2 -He (D_{AB}) และมีค่าน้อยสุดที่เป็นไปได้เท่ากับสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CO_2 ผ่านรูพรุนที่เล็กที่สุด

- สัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซผสมคาร์บอนไดออกไซด์-ฮีเลียม (The bulk diffusivity, D_{AB})

คำนวณได้จากวิธี The semi-empirical method of Fuller ดังที่แสดงไว้ข้างต้น ได้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซผสม CO_2 -He เท่ากับ $4.133 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

- สัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ผ่านรูพรุนเล็กที่สุด

$$D_{KA} = 4850 d_{\text{pore}} \sqrt{\frac{T}{M_A}} \quad (\text{ข-7})$$

โดยที่ อุณหภูมิหน่วย K

แทนค่าลงในสมการ (ข-7)

$$D_{KA} = 4850 (4 \times 10^{-7}) \sqrt{\frac{(650+273)}{44.01}}$$

$$\therefore D_{KA} = 8.884 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 8.884 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้นค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CO_2 ผ่านรูพรุนเล็กที่สุด เท่ากับ $8.884 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

ดังนั้นค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ อยู่ในช่วงประมาณ $8 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ถึง $4 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

การคำนวณหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา (Chemical Reaction Equilibrium, K_c) ของปฏิกิริยาคาร์บอนเนชัน

จากปฏิกิริยา $\text{CaO (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 \text{ (s)}$

คำนวณค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา (Chemical Reaction Equilibrium, K_c) จากสมการ

$$\ln \left(\frac{K}{K'} \right) = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \quad (\text{ข-8})$$

คำนวณค่า K' ที่ อุณหภูมิ 298.15 K จากสมการ

$$\ln k_{298.15} = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \quad (\text{ข-9})$$

$$\Delta G^\circ_{298.15 \text{ K}} = \Delta G^\circ(\text{product}) - \Delta G^\circ(\text{reactants})$$

$$\Delta G^\circ_{298.15 \text{ K}} \text{ of CaCO}_3 = -1,128,790 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_{298.15 \text{ K}} \text{ of CaO} = -604,303 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_{298.15 \text{ K}} \text{ of CO}_2 = -394,359 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{ดังนั้น } \Delta G^\circ_{298.15 \text{ K}} \text{ of reaction} = -130,401 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{ดังนั้น } k_{298.15} = \exp \left[\frac{(130,401) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{(8.314) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (298.15) \text{ K}} \right] = 7.02 \times 10^{22}$$

นำค่า $k_{298.15}$ แทนในกร (ข-8)

$$\ln \left(\frac{K}{7.02 \times 10^{22}} \right) = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right)$$

คำนวณค่า ΔH° ที่สถานะอุณหภูมิใดๆ เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ

$$\text{จากสมการ } \Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{298.15} + R \int_{298.15}^T \Delta C_p \text{ dT} \quad (\text{ข-10})$$

$$\Delta H^\circ_{298.15 \text{ K}} = \Delta H^\circ_{298.15 \text{ K}}(\text{product}) - \Delta H^\circ_{298.15 \text{ K}}(\text{reactants})$$

$$\Delta H^\circ_{298.15} \text{ of CaCO}_3 = -1,206,920 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\Delta H^\circ_{298.15} \text{ of CaO} = -635,090 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_{298.15} \text{ of CO}_2 = -393,509 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{ดังนั้น } \Delta H^\circ_{298.15} \text{ of reaction} = -178,321 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R \int_{298.15}^T \Delta C_p \, dT = R \int_{298.15}^T \Delta C_p \, dT(\text{product}) - R \int_{298.15}^T \Delta C_p \, dT(\text{reactant}) \quad (\text{ข-11})$$

ตารางที่ ข-แสดงค่าความจุความร้อน (heat capacity) ของสารต่างๆ: Constant for the equation

$$C_p/R = A + BT + DT^{-2}$$

Chemical Species	A	B	D
CaCO ₃	12.572	2.637×10 ⁻³	-3.120×10 ⁻⁵
CaO	6.104	0.443×10 ⁻³	-1.047×10 ⁻⁵
CO ₂	5.457	1.045×10 ⁻³	-1.157×10 ⁻⁵

สมการที่ได้คือ

$$R \int_{298.15}^T \Delta C_p \, dT = \left[187,200 + 8.322T + (8.61 \times 10^{-3})T^2 + \frac{7.6 \times 10^5}{T} \right]$$

นำค่าที่ได้สมการแทนในสมการ (ข-10)

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{298.15} + R \int_{298.15}^T \Delta C_p \, dT$$

$$\Delta H^\circ = -178,321 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + \left[187,200 + 8.322T + (8.61 \times 10^{-3})T^2 + \frac{7.6 \times 10^5}{T} \right] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

นำค่า ΔH° แทนในสมการ (ข-8)

$$\ln\left(\frac{K}{7.02 \times 10^{22}}\right) = \left[\frac{178,321 + \left[187,200 + 8.322T + (8.61 \times 10^{-3})T^2 + \frac{7.6 \times 10^5}{T} \right]}{8.314} \right] \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right]$$

จากนั้นคำนวณหาค่า Chemical Reaction Equilibrium (K_c) ดังแสดงในสมการ (ข-12)

$$K = 7.02 \times 10^{22} \exp \left[\frac{178,321 + \left[187,200 + 8.322T + (8.61 \times 10^{-3})T^2 + \frac{7.6 \times 10^5}{T} \right]}{8.314} \right] \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right] \quad (\text{ข-12})$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้