



บทที่ 1

บทนำ

ในการผลิตแก๊สสังเคราะห์ (Synthesis Gas) หรือการนำแก๊สธรรมชาติจากใต้พื้นดินมาใช้ มักมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ปนอยู่ในกระแสแก๊สเสมอ สำหรับแก๊สธรรมชาติบางแห่ง ก็มีแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ปนอยู่ด้วย ซึ่งต้องกำจัดออกจากกระแสแก๊ส ก่อนนำแก๊สนั้นไปใช้ในกระบวนการอื่นๆต่อไป

ในปี พ.ศ. 2516 บริษัทยูเนียนอยล์ (Union Oil Company) (1) พบแก๊สธรรมชาติเป็นครั้งแรกในอ่าวไทย จากหลุมเอราวัณ ต่อมาปีพ.ศ. 2516-2517 ได้เกิดวิกฤติการณ์น้ำมันขึ้น ซึ่งขณะนั้น 80 % ของความต้องการพลังงานทั้งหมด ประเทศไทยต้องสั่งซื้อเชื้อเพลิงปิโตรเลียม จากต่างประเทศ การผลิตแก๊สธรรมชาติจึงเริ่มขึ้นในปี พ.ศ. 2524 โดยมีกำลังการผลิตประมาณ 200 ล้านลูกบาศก์ฟุต ต่อวัน และจะเพิ่มเป็น 700 ล้านลูกบาศก์ฟุตในปี พ.ศ. 2534 กระบวนการทำความสะอาดแก๊ส (Treat Gas) เป็นกระบวนการสำคัญ ก่อนการนำแก๊สธรรมชาติไปใช้ในขั้นตอนอื่น

การดูดซึม (Absorption) เป็นเทคนิคสำคัญและรู้จักกันทั่วไปในการทำแก๊สให้สะอาด สารจากวัฏภาคแก๊สจะถ่ายโอนไปยังวัฏภาคของเหลว ผ่านขอบเขตของวัฏภาค (Phase Boundary) โดยอาจจะละลายเข้าไปในของเหลว หรือทำปฏิกิริยาเคมีกับของเหลวด้วย หอดูดซึมที่ใช้กันส่วนใหญ่ คือ หอแบบแพค (Packed Towers), หอแบบเพลท (Plate Towers) หรือหอแบบสเปรย์ (Spray Towers)

โดยทั่วไป หอแบบแพคเป็นที่นิยมใช้เพราะมีขนาดเล็ก, ใช้ได้ดีกับของเหลวที่ก่กร้อน และมีแนวโน้มว่าจะเกิดฟอง ตัวแพคกิง (Packing) ที่ใช้กันทั่วไปมีรูปร่างเป็น วงแหวน (Rings), อานม้า (Saddles) และ ตะแกรง (Grids)

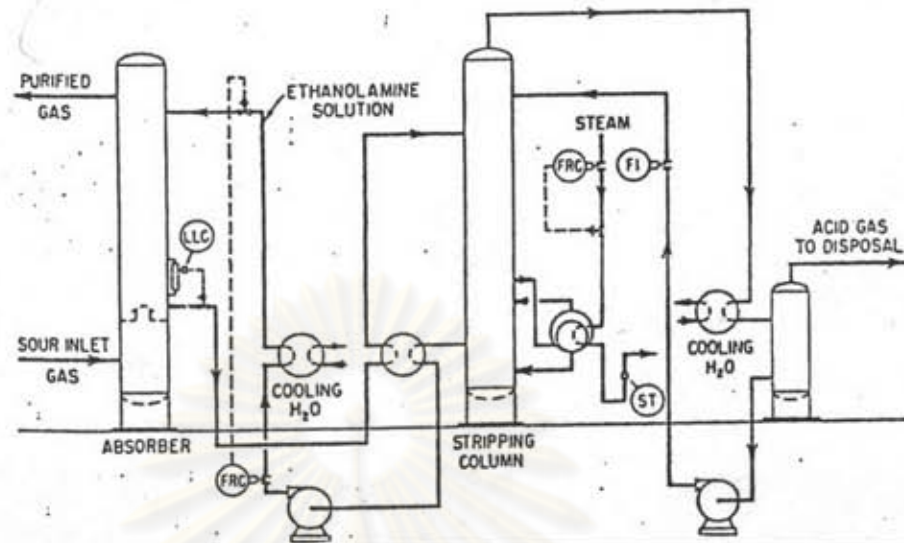
สารละลายที่ใช้ในการทำความสะอาดแก๊ส (2) มักเป็นสารพวกอัลคาโนลามีน (Alkanolamine) ในสมัยแรกๆ นิยมใช้ไตรเอทานอลามีน (Triethanolamine, TEA) แต่เนื่องจากทีอีเอ มีข้อเสียคือ มีความจุ (Capacity) ต่ำ, ความว่องไวต่ำ และ ความเสถียรต่ำ เมื่อเทียบกับ โมโนเอทานอลามีน (Monoethanolamine, MEA) หรือ ไดเอทานอลามีน (Diethanolamine, DEA) อัลคาโนลามีนตัวอื่นได้แก่ ไดไอโซโพรพานอลามีน (Diisopropanolamine, DIPA), เมทิลไดเอทานอลามีน (Methyldiethanolamine, MDEA), ไดโกลโคลามีน (Diglycolamine, DGA) ฯลฯ

เอ็มอีเอ เป็นสารละลายที่นิยมใช้ในการทำความสะอาดแก๊สที่ความดันต่ำ และต้องการกำจัด H_2S และ CO_2 ให้มากที่สุด เอ็มอีเอมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ทำให้การดูดซึมสูงที่ความเข้มข้น (โดยน้ำหนัก) ปานกลาง มีความเป็นด่างสูงจึงสามารถไล่สิ่งเจือปนออก และนำสารละลายกลับมาใช้ใหม่ได้ง่าย นอกจากนี้ราคาของเอ็มอีเอ ถ้าเทียบต่อหน่วยน้ำหนักแล้วราคาถูกกว่า ดีอีเอ

ข้อเสียของเอ็มอีเอ คือถ้าในแก๊สมีสารประกอบ CO_2 และ CS_2 เอ็มอีเอจะทำปฏิกิริยาแบบผันกลับไม่ได้กับสารประกอบเหล่านี้ เป็นผลให้สูญเสียเอ็มอีเอจำนวนหนึ่งไป สารละลายเอ็มอีเอยังมีความกัดกร่อนมากกว่าเอมีนตัวอื่นๆ โดยเฉพาะถ้าความเข้มข้นของเอมีนเกิน 20 % และมีแก๊สกรดมาก

แผนผังของกระบวนการที่ใช้อัลคาโนลามีน แสดงในรูปที่ 1.1 โดยที่แก๊สที่จะทำให้บริสุทธิ์จะผ่านขึ้นที่หอดูดซึม (Absorber) สวนทางกับสายของสารละลายที่ไหลลงมา สารละลายมีแก๊สกรดสูง (Rich solution) จากด้านบนใต้หอดูดซึมจะรับความร้อนในเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนกับสารละลายที่มีแก๊สกรदन้อย (lean solution) จากด้านบนใต้หอกลั่นแยก (Stripping Column) และเข้าสู่หอกลั่นแยกที่บริเวณใกล้ยอดหอ สารละลายที่มีแก๊สกรदन้อยหลังจากเย็นลงเล็กน้อย เมื่อผ่านเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนจะถูกทำให้เย็นลงอีกในเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนอีกอันหนึ่งด้วยน้ำหรืออากาศ และจะถูกส่งเข้าไปยังยอดหอดูดซึมเป็นอันครบรอบ แก๊สกรดซึ่งถูกแยกออกจากสารละลายในหอกลั่นแยกจะถูกทำให้เย็นลง เพื่อทำให้อิอน้ำกลั่นตัวและน้ำนี้หรือจากภายนอกจะถูกส่งเข้าระบบเพื่อทำให้ความเข้มข้นของสารละลายคงที่ ซึ่งปกติจะกลับเข้าหอกลั่นแยกเหนือจุดบ่อนสารละลายที่มีแก๊สกรดสูง เพื่อป้องกันการสูญเสียของเอมีนเป็น

ไอออกไป



รูปที่ 1.1 แผนผังกระบวนการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเอทานอลามีน (2)

1.1 ผลงานวิจัยที่ผ่านมา

งานวิจัยที่ผ่านมาของกระบวนการดูดซับแก๊ส CO₂ ในสารละลายโมโนเอทานอลามีน ส่วนใหญ่จะเกี่ยวกับ อัตราการดูดซับ, ความสัมพันธ์ของตัวแปรเสริมทางกายภาพ (Physical Parameters) ต่าง ๆ ต่อการออกแบบ

ในปี พ.ศ.2501 เอ็มเมอร์ท (Emmert) และ พิกฟอร์ด (Pigford)(3) ทำการวิจัยเปรียบเทียบผลการทดลองการดูดซับ CO₂ ในสารละลายโมโนเอทานอลามีน กับทฤษฎีของการถ่ายโอนมวลสาร โดยมีปฏิกิริยาเคมี โดยทดลองในคอลัมน์แบบผนังเปียก (Short-wetted Wall Column) และเวลาในการสัมผัส (Contact Time) อยู่ในช่วง 0.05-0.2 วินาที ความเข้มข้นของเอมีนเท่ากับ 0.1-2.0 กรัมโมลต่อลิตร ผลการทดลองปรากฏว่าอยู่ในขอบเขตของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทันทีทันใด (Instantaneous Reaction Regime)

แอสตาริตา (Astarita)(4) ทำการทดลองการดูดซับแก๊ส CO₂ ในปี พ.ศ.2504 โดยใช้สารละลายเอมีนอีเอ ในหอคูดซับแบบเจตราบเรียบ (Laminar Jet) สภาวะการทดลองเป็นแบบปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทันทีทันใด ซึ่งผลการทดลองสอดคล้องกับผลการทดลองของเอ็มเมอร์ท และ สอดคล้องกับการคำนวณ

ตามทฤษฎีทะลุผ่าน (Penetration Theory)

ปี พ.ศ. 2507 แอสตาริตาและคณะ (5) เสนอการทดลองในหอคูดูดซึม 4 แบบที่แตกต่างกัน เพื่อพิสูจน์กลไกของปฏิกิริยาที่เสนอขึ้น หอคูดูดซึมที่ใช้ได้แก่ ถังกวน (Stirred Tank), คอลัมน์แบบผนังเปียก (Wetted Wall Column), คอลัมน์แบบสตริงออฟบอลส์ (String-of-balls Column), และหอบแบบแพค (Packed Column) ในกรณีที่ค่าอัตราส่วนการจับ CO_2 น้อยกว่า 0.5 นั้น 2 โมลของสารละลายเอเอ็มอีเอ รวมกับ 1 โมลของ CO_2 จะได้ 1 โมลของคาร์บอนิกไอออน และ 1 โมลของเอมีนไอออน ปฏิกิริยาเป็นอันดับสองอย่างรวดเร็ว เมื่อค่าอัตราส่วนการจับ CO_2 มีค่ามากกว่า 0.5 ปฏิกิริยาจะเป็นอันดับหนึ่งเทียมอย่างช้า

ปี พ.ศ. 2507 คลาร์ค (Clarke) (30) ได้วัดอัตราการดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ในหอคูดูดซึมแบบลามินาร์เจต ในสารละลายเอเอ็มอีเอ โดยมีช่วงเวลาสัมผัสระหว่าง 3-20 มิลลิวินาที และที่ความดันแก๊สเท่ากับ 1 และ 0.1 บรรยากาศ จุดประสงค์เพื่อทดสอบทฤษฎีการทะลุผ่านของการถ่ายเทมวล โดยมีปฏิกิริยาเป็นอันดับหนึ่งเทียม ซึ่งเสนอโดย แดงค์เวอร์ท (14) ผลการทดลองที่ 1 บรรยากาศ จะให้ความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงระหว่างอัตราการดูดซึมกับความยาวหอเจต พบว่าสภาวะการทดลองไม่ใช่สภาวะของอันดับหนึ่งเทียมอย่างแท้จริง ผลที่ความดัน 0.1 บรรยากาศชี้ให้เห็นว่าปฏิกิริยาเข้าสู่สภาวะอันดับหนึ่งเทียม ผลที่ได้สอดคล้องเป็นอย่างดีกับแบบจำลองตามทฤษฎีทะลุผ่าน

ปี พ.ศ. 2509 โทมัส (Thomas) (18) เสนอการทดลอง การดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยสารละลายเอเอ็มอีเอ ในหอคูดูดซึมแบบลามินาร์เจต โดยมีช่วงเวลาสัมผัสจาก 0.0044-0.017 วินาที ความเข้มข้นของเอมีนเท่ากับ 1, 2, 2.88 และ 4.7 โมลต่อลิตร กลไกของปฏิกิริยาที่เสนอเหมือนกับของ เอ็มเบอร์ท และ นิกฟอร์ด (3) แต่ใช้ค่าสัมประสิทธิ์ทางสมดุลมวลสาร (Stoichiometric Coefficient) เท่ากับ 1 (แอสตาริตา และคณะ (5) เสนอไว้เท่ากับ 2) ผลที่ได้พบว่าสอดคล้องเป็นอย่างดีกับการดูดซึมแก๊สแบบมีปฏิกิริยาอันดับสอง โดยใช้แบบจำลองที่เสนอโดย ไบรอัน (Brian) และคณะ (17) และมีการตั้งสมมติฐานที่เกี่ยวกับค่าตัวแปรเสริมทางกายภาพ (Physical Parameters) ที่ใช้ในการคำนวณด้วย

ปี พ.ศ. 2510 แดงค์เวอร์ท (Danckwerts) และแมคเนล

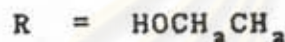
(McNeil) (6) ได้สรุปปฏิกิริยา และสมดุลที่ปรากฏในการดูดซึม CO_2 ในสารละลายเอมีเอ กรณีที่อัตราส่วนการจับ CO_2 น้อยกว่า 0.5 กลไกของปฏิกิริยาทั้งหมดจะเป็นตามที่เสนอโดยแอสตาริตา และคณะ (2507) และได้เสนอว่า มีสมดุล 2 ชนิด คือ สมดุลครั้งแรก (First Equilibrium) และ สมดุลครั้งสุดท้าย (Final Equilibrium) สมดุลครั้งแรกเป็นกรณีทั่วไป ซึ่งไม่มีการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ของคาร์บอเนต (Carbonate) ไปเป็นไบคาร์บอเนต (Bicarbonate) กรณีนี้ค่าอัตราส่วนการจับ CO_2 จะไม่เกิน 0.5 สมดุลครั้งสุดท้ายสามารถเกิดขึ้นได้เมื่อใช้เวลายาวนาน หรือใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เช่น โซเดียมอาร์เซไนต์ (Sodium Arsenite)

ปี พ.ศ. 2519 ซาดะ (Sada) และคณะ (7) ได้ทำการทดลองการดูดซึมแก๊ส CO_2 ในสารละลายเอมีเอ โดยมีช่วงเวลายาวนาน (จาก 0.002 ถึง 12000 วินาที) เพื่อทดสอบกลไกการดูดซึม และ จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่เสนอโดยแอสตาริตา การทดลองทำในคอลัมน์แบบลามินาร์เจต, แบบเวทวอลล์ และแบบของเหลวไม่เคลื่อนที่ (Quiescent Liquid Absorber) ผลที่ได้จากคอลัมน์แบบลามินาร์เจต และแบบเวทวอลล์ สอดคล้องกันดีกับการทำนายด้วยทฤษฎีการทะลุผ่าน โดยปฏิกิริยาเป็นแบบอันดับสอง ส่วนผลจากคอลัมน์แบบของเหลวไม่เคลื่อนที่ ซึ่งมีเวลายาวนานมาก สอดคล้องกับการทำนายจากทฤษฎีการทะลุผ่าน สำหรับการดูดซึมแก๊สที่มี 2 ปฏิกิริยาเกิดตามกันมาคือ ปฏิกิริยาการเกิดคาร์บาเมต และปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของคาร์บาเมตไปเป็นไบคาร์บอเนต

ปี พ.ศ. 2520 สุธรรม วานิชเสนี (8) ทำการทดลองการดูดซึมแก๊ส CO_2 ในสารละลายเอมีเอ ความเข้มข้น 2 โมล/ลิตร หอดูดซึมเป็นแบบแนวดิ่ง ขนาดโรงงานต้นแบบ (เส้นผ่าศูนย์กลาง 11 นิ้ว , สูง 6.1 เมตร) เพื่อทดสอบทฤษฎีเกี่ยวกับการถ่ายเทมวลสารที่มีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นด้วย ซึ่งมักจะทดสอบในหอดูดซึมอย่างง่าย เช่น แบบลามินาร์เจต, แบบเวทวอลล์ และแบบถังกวน แบบจำลองที่ใช้ได้แก่ แบบจำลองเมื่อมีปฏิกิริยาเป็นอันดับหนึ่งเทียมของแดนส์เวอร์ท ผลปรากฏว่าให้ความคลาดเคลื่อนได้สูงถึง 28% แบบจำลองเมื่อมีปฏิกิริยาอันดับสอง โดยใช้สมการค่าเอนทานซ์เมนต์แฟคเตอร์ที่เสนอโดย ดีคูร์เชย์ (9) ผลปรากฏว่า ความแม่นยำอยู่ในช่วง 3 %

ปี พ.ศ. 2522 อิกิตะ และคณะ (10) ทำการทดลองการดูดซึมแก๊ส

CO₂ ในสารละลายเอมีนอีเอ โดยทำการทดลองในคอลัมน์แบบเจต และแบบ เวทวอลล์ วิเคราะห์ผลการทดลองด้วยทฤษฎีการทะลุผ่าน สรุปได้ว่า การดูดซึม CO₂ เข้าในสารละลายเอมีนอีเอที่ยังไม่จับ CO₂ (Uncarbonated MEA) สามารถถือได้ว่าเป็นการดูดซึมที่มีปฏิกิริยาเป็น อันดับสองแบบผันกลับไม่ได้ ปฏิกิริยาที่ (1.1.1) ดำเนินไปข้างหน้าอย่างเดี่ยว ส่วนการดูดซึม CO₂ ใน สารละลายเอมีนอีเอที่จับ CO₂ แล้วบางส่วน (Partly Carbonate MEA) สามารถถือว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับสองแบบผันกลับได้ ดังปฏิกิริยาที่ (1.1.1) โดยมีค่าสมดุลใหญ่มาก



1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อหาวิธีการ และภาวะที่เหมาะสมในการปฏิบัติการระบบการดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้สารละลายโมโนเอทานอลามีน
- 2) เพื่อหาโปรไฟล์ (Profile) ของอุณหภูมิ กับความสูงของหอดูดซึมโดยการทดลอง
- 3) เพื่อหาโปรไฟล์ของความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ กับความสูงของหอดูดซึม โดยการทดลอง
- 4) เพื่อหาสมมติฐาน และแบบจำลองที่เหมาะสมในการคำนวณหาโปรไฟล์ของความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย

- 1) เพื่อฝึกทักษะในการปฏิบัติการหอดูดซึมขนาดโรงงานต้นแบบ (Pilot Plant) เพื่อดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากแก๊สสังเคราะห์ที่อาจได้มาจากแก๊สธรรมชาติหรือเชื้อเพลิงแข็ง

- 2) เพื่อเป็นการทดสอบแบบจำลอง และทฤษฎีที่เกี่ยวกับการถ่ายเทมวลสารแบบมีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นด้วย กับหอดูดซึมแบบแพคที่มีขนาดใหญ่ อันจะ

เป็นประโยชน์ในการออกแบบหอดูดาว และการประมาณความเข้มข้นของแก๊ส
คาร์บอนไดออกไซด์ในกระแสแก๊สที่ออกจากหอดูดาว



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย