

เส้นโค้งสมดุลของการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยโพแทสเซียมคาร์บอเนตในฟลูอิดไรซ์เบด

EQUILIBRIUM CURVE OF CARBON DIOXIDE SORPTION USING POTASSIUM CARBONATE IN FLUIDIZED BED

นิชวดี อินทร์มณี^{1,2}, เบญจพล เฉลิมสินสุวรรณ^{1,2} และ พรพจน์ เปี่ยมสมบุญ^{1,2*}

Nithiwadee Inmanee^{1,2}, Benjapon Chalermssinsuwan^{1,2}, Pornpote Piumsomboon^{1,2*}

¹ศูนย์วิจัยเชื้อเพลิง, ภาควิชาเคมีเทคนิค, คณะวิทยาศาสตร์, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 254 ถนนพญาไท, แขวงปทุมวัน, กรุงเทพมหานคร 10330

²ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 254 ถนนพญาไท, แขวงปทุมวัน, กรุงเทพมหานคร 10330

*ติดต่อ E-mail: pornpote.p@chula.ac.th , เบอร์โทรศัพท์: 02-218-7676

บทคัดย่อ

ปัจจุบันประชากรโลกมีจำนวนเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง การบริโภคที่เพิ่มขึ้นของมนุษย์และเทคโนโลยีใหม่ ๆ เข้ามามีบทบาทกับภาคอุตสาหกรรมมากขึ้น ส่งผลให้มีการใช้พลังงานไฟฟ้ามากขึ้น นำมาซึ่งการปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศมากขึ้นเนื่องจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล ซึ่งก่อให้เกิดปัญหาภาวะโลกร้อน ดังนั้น การดักจับและกักเก็บคาร์บอนไดออกไซด์ก่อนปลดปล่อยสู่บรรยากาศจึงมีความสำคัญ การใช้ตัวดูดซับของแข็งเป็นตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เป็นทางเลือกหนึ่งที่มีความเหมาะสม โดยเฉพาะโลหะในกลุ่มแอลคาไลเนื่องจากสามารถเกิดการดูดซับได้ที่อุณหภูมิต่ำ สำหรับการออกแบบและการจำลองกระบวนการแยกสาร ข้อมูลสมดุลการดูดซับถือเป็นข้อมูลพื้นฐานที่มีความสำคัญและจำเป็นในการพัฒนาและหาแบบจำลองที่บ่งบอกระบบชาติของการดูดซับนั้นๆ ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาสมดุลการดูดซับของตัวดูดซับโพแทสเซียมคาร์บอเนตและโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแกมมาอลูมินา โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 45, 60, 75 และ 90 องศาเซลเซียส ความดันช่วง 0-1 บาร์ ข้อมูลที่ได้จะนำมาสร้างความสัมพันธ์กับแบบจำลองการดูดซับฟรันทิช แบบจำลองการดูดซับชิปส์ และแบบจำลองการดูดซับทอ ค่าพารามิเตอร์ของแต่ละแบบจำลองจะถูกวิเคราะห์และหาแบบจำลองการดูดซับที่เหมาะสมกับการดูดซับที่สุด ตัวดูดซับจะนำไปทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค SEM, EDX และ N₂ adsorption/desorption

คำสำคัญ: การดักจับคาร์บอนไดออกไซด์, สมดุลการดูดซับ, ฟลูอิดไรซ์เบด, โพแทสเซียมคาร์บอเนต

Abstract

Today, world population is continuously increasing. New technology and the increase in people consumption is leading to the high demand of electricity and more CO₂ emission to the atmosphere since electricity is mainly produced by combusting fossil fuels. This leads to the global warming problem. Thus, CO₂ capture becomes an important. Solid sorbent is an effective alternative for CO₂ capture, especially alkali metal-based sorbent since the reaction can take place at low temperature. For the design and simulation of separation processes, the equilibrium adsorption is essential basic information for developing and validating models that represent the nature of the adsorption processes. In this study, the equilibrium adsorption isotherms of CO₂ on a potassium carbonate (K₂CO₃) and a potassium carbonate supported on gamma alumina (K₂CO₃/γ-Al₂O₃) were measured using a static volumetric method. The CO₂ adsorption measurements were performed at different temperatures and pressures. The obtained equilibrium data were fitted with the Freundlich, Sips, and Toth isotherms. The isotherm parameters were determined for each mechanism by non-linear regression. To evaluate the suitability of the isotherm models, two different error functions (i.e., the average relative error and the nonlinear regression coefficient) were calculated. Finally, the sorbents were characterized by SEM, EDX and N₂ adsorption/desorption analysis.

Keywords: Carbon dioxide capture, Equilibrium adsorption, Fluidized bed reactor, Potassium carbonate

บทนำ

ปัจจุบันประชากรโลกมีจำนวนเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง การบริโภคที่เพิ่มขึ้นของมนุษย์และเทคโนโลยีใหม่ๆ เข้ามามีบทบาทกับภาคอุตสาหกรรมมากขึ้น ส่งผลให้มีการใช้พลังงานไฟฟ้ามากขึ้น ซึ่งได้มาจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล จึงก่อให้เกิดการปลดปล่อยมลภาวะจากโรงไฟฟ้าถ่านหินออกสู่บรรยากาศมากขึ้น โดยเฉพาะคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นก๊าซเรือนกระจกที่ก่อให้เกิดปัญหาภาวะโลกร้อน จากการวัดความเข้มข้นคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศทั่วโลกโดย Mauna Loa ในฮาวาย พบว่า ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 396 ppm เป็น 406 ppm ในปี 2014 ถึงปี 2018 [1] ดังนั้น การดักจับและกักเก็บคาร์บอนไดออกไซด์จากโรงไฟฟ้าถ่านหินก่อนปลดปล่อยสู่บรรยากาศจึงมีความสำคัญ

กระบวนการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 3 กระบวนการ ดังนี้ 1. กระบวนการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์ก่อนการเผาไหม้ (Pre-combustion process) เป็นการดักจับ

คาร์บอนไดออกไซด์หลังจากกระบวนการแปรสภาพเป็นแก๊ส (Gasification) แก๊สสังเคราะห์ที่ได้จะมีความดันสูงประมาณ 2-7 เมกะปาสคัล และ คาร์บอนไดออกไซด์ที่ออกมาจะมีความเข้มข้นสูง 15-60% 2. กระบวนการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์หลังการเผาไหม้ (Post-combustion) เป็นการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ถ่านหินก่อนปล่อยออกสู่บรรยากาศ โดยคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปล่อยออกมาจะมีความเข้มข้นประมาณ 3-15% และ 3. กระบวนการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์โดยการเผาไหม้ด้วยออกซิเจน (Oxy-fuel) เป็นการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นระหว่างการเผาไหม้ถ่านหินด้วยการใช้ออกซิเจนแทนการใช้อากาศเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเผาไหม้ถ่านหินและเป็นการลดมลพิษที่เกิดจากการเผาไหม้ โดยเทคโนโลยีการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์หลังการเผาไหม้ เป็นเทคโนโลยีที่มีความน่าจะเป็นไปได้ และ มีความคุ้มค่ามากที่สุด เนื่องจากสามารถทำได้โดยไม่กระทบกับกระบวนการผลิตกระแสไฟฟ้า โดยวิธีการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์หลังการเผาไหม้มีหลากหลายวิธี เช่น การใช้สารละลายเอมีน การแยกด้วยเมมเบรน และ การแยกด้วยตัวดูดซับของแข็ง ในปัจจุบัน วิธีที่ใช้งานทั่วไปคือการใช้สารละลายเอมีน แต่อย่างไรก็ตาม พบว่า วิธีนี้มีข้อเสีย เนื่องจาก สารละลายเอมีนมีความเป็นพิษก่อผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ใช้พลังงานในการฟื้นฟูสูง และต้องใช้งบประมาณจำนวนมาก ในการสร้างหอดูดซับ ดังนั้น การใช้ตัวดูดซับของแข็งเป็นตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เป็นทางเลือกหนึ่งที่มีความเหมาะสม เนื่องจากตัวดูดซับของแข็งมีราคาถูก หาได้ง่าย และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ซึ่งเป็นสิ่งที่ทำให้กระบวนการนี้เกิดความคุ้มค่าทางเศรษฐกิจ

จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาชนิดของตัวดูดซับของแข็งที่ใช้ในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์หลายชนิดทั้งตัวดูดซับเชิงกายภาพ เช่น ซีโอไลต์ [2] ถ่านกัมมันต์ [3] และตัวดูดซับเชิงเคมี เช่น โพแทสเซียมคาร์บอเนต โซเดียมคาร์บอเนต [4] พบว่า การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยตัวดูดซับเชิงเคมี ให้ค่าความสามารถในการดูดซับที่สูงกว่าตัวดูดซับเชิงกายภาพมาก ในงานวิจัยนี้จึงสนใจตัวดูดซับเชิงเคมี โดยจากงานวิจัยของ Diana และคณะ [4] พบว่า ตัวดูดซับของแข็งโพแทสเซียมคาร์บอเนตถือเป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพและเหมาะสมกับการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์หลังการเผาไหม้ เนื่องจากสามารถเกิดการดูดซับได้ที่อุณหภูมิต่ำและอุณหภูมิที่ใช้ในการฟื้นฟูตัวดูดซับไม่สูงมาก นอกจากนี้ ยังพบว่าการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยตัวดูดซับของแข็งภายใต้เครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไชน์เบดจะช่วยให้เกิดการดูดซับได้ดีขึ้น เนื่องจากเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไชน์เบดเป็นอุปกรณ์ที่ให้อัตราการผสมที่สูงทำให้อุณหภูมิของตัวดูดซับของแข็งและคาร์บอนไดออกไซด์มีการสัมผัสกันมากขึ้น รวมถึงเป็นอุปกรณ์ที่มีการกระจายตัวของอุณหภูมิอย่างสม่ำเสมอตลอดทั้งเครื่องปฏิกรณ์ อย่างไรก็ตาม พบว่างานวิจัยที่ผ่านมายังไม่มีการศึกษาสมมูลของการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยตัวดูดซับของแข็งโพแทสเซียมคาร์บอเนตภายใต้เครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไชน์เบด ซึ่งเป็นข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญในการออกแบบและจำลองกระบวนการดูดซับ

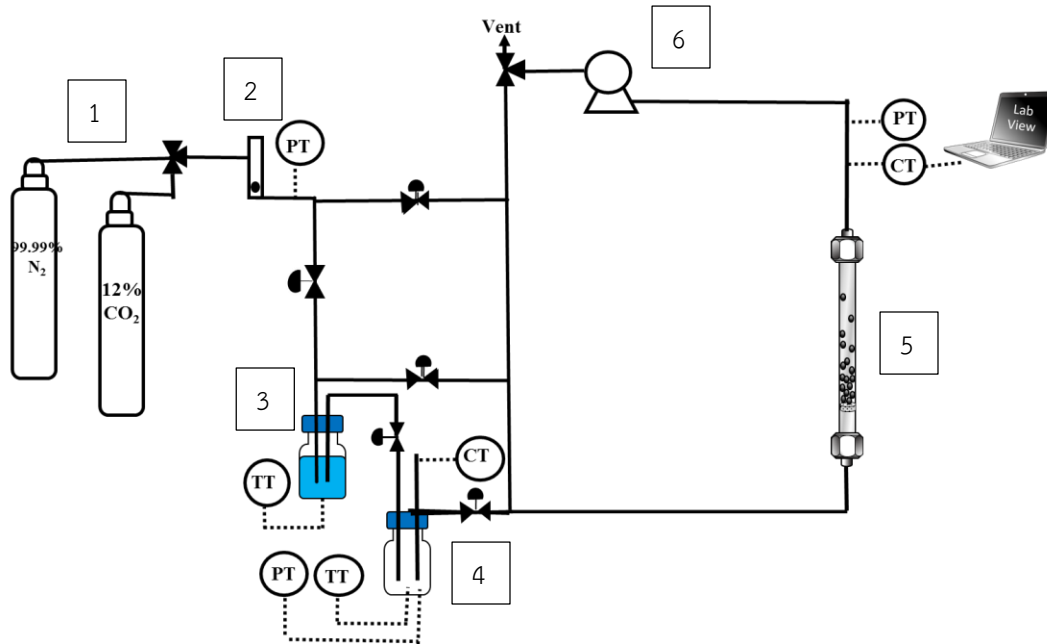
ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่ทำการศึกษสมมูลการดูดซับของคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยตัวดูดซับของแข็งโพแทสเซียมคาร์บอเนตและตัวดูดซับโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแกมมาอลูมินา ภายใต้เครื่องปฏิกรณ์

ฟลูอิดซ์เบดที่อุณหภูมิ 45, 60, 75 และ 90 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ ยังศึกษาแบบจำลองไอโซเทิร์มของการดูดซับอีกด้วย

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

อุปกรณ์

อุปกรณ์การทดลองในการศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในงานวิจัยนี้ จะทำการศึกษาสมดุลการดูดซับของคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งจะต้องทำการดูดซับในระบบปิด โดยมีส่วนประกอบต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 1 โดย ส่วนประกอบหลักๆ จะประกอบไปด้วย 1. แก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์เข้มข้น 12% และแก๊สไนโตรเจน 99.99% 2. เครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส (Mass flow controller) ที่มีการควบคุมการเปิด-ปิดวาล์วอัตโนมัติ การป้อนแก๊สเข้าระบบจึงมีความแม่นยำสูง 3. ส่วนทำการสร้างไอน้ำให้ระบบ ในส่วนนี้จะมีการควบคุมอุณหภูมิเพื่อสร้างไอน้ำ 4. ส่วนกักเก็บแก๊สก่อนดูดซับ 5. คอลัมน์ดูดซับ เป็นคอลัมน์ฟลูอิดซ์เบดที่ทำจากแก้วมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2.5 เซนติเมตร และสูง 40 เซนติเมตร ที่ส่วนนี้จะมีการให้ความร้อนด้วยเตาปฏิกรณ์และมีการควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ด้วยเครื่องควบคุมอุณหภูมิ นอกจากนี้ ยังมีการเก็บข้อมูลอุณหภูมิที่คอลัมน์ในช่วงเวลาต่างๆ และความเข้มข้นคาร์บอนไดออกไซด์หลังดูดซับ เข้าคอมพิวเตอร์ และ 6. ส่วนปั๊มเพอริสแตติกเพื่อใช้ในการหมุนเวียนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์หลังการดูดซับให้เข้ามาดูดซับใหม่จนกว่าจะเข้าสู่ภาวะสมดุล



รูปที่ 1 แผนผังอุปกรณ์การทดลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

วิธีการทดลอง

การเตรียมตัวดูดซับ

ในงานวิจัยนี้จะใช้ตัวดูดซับ 2 ชนิด คือ ตัวดูดซับโพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) และตัวดูดซับโพแทสเซียมคาร์บอเนตบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา ($K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$) โดยใช้วิธีอิมเพกนชันในการเตรียมตัวดูดซับ ซึ่งทำได้โดยนำโพแทสเซียมคาร์บอเนต (บริษัท Merck ผลิตที่ประเทศเยอรมัน) และ แกมมาอะลูมินา (บริษัท Merck ผลิตที่ประเทศเยอรมัน) ปริมาณอย่างละ 5 กรัม มาละลายด้วยน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 25 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปเขย่าในเครื่องเขย่าอัตโนมัติที่ความเร็วรอบ 230 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายมากรองและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำตัวดูดซับที่ได้มาบดให้เป็นผงแล้วนำไปเผาเพื่อเปลี่ยนวัฏภาคของสารตั้งต้นให้อยู่ในรูปที่พร้อมนำไปใช้งาน โดยทำการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมงภายใต้สภาวะบรรยากาศ

การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

สำหรับการศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จะประกอบไปด้วย 4 ขั้นตอน ดังนี้ 1. ก่อนทำการทดสอบต้องทำการกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ที่ค้างในระบบด้วยการป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้ามาในระบบจนเซนเซอร์วัดไม่พบคาร์บอนไดออกไซด์ 2. นำตัวดูดซับใส่ในคอลัมน์และป้อนแก๊สไนโตรเจนออกให้เป็นสุญญากาศ 3. ป้อนแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์เข้าสู่ระบบด้วยเครื่องควบคุมอัตราการไหล ผ่านส่วนสร้างไอน้ำ และเข้ามาพักที่ส่วนเก็บแก๊สเปิกตามความดันที่ต้องการ และ 4. ป้อนแก๊สเปิกเข้าสู่คอลัมน์ดูดซับและเปิดปั๊มให้หมุนเวียนแก๊สในระบบ รอจนกระทั่งระบบเข้าสู่สมดุล เมื่อระบบเข้าสู่สมดุลความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์หลังดูดซับ

จะคงที่ ซึ่งในงานวิจัยนี้จะศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 45, 60, 75 และ 90 องศาเซลเซียส ความดันสมดุลในช่วง 0-1 บาร์ จากข้อมูลที่ได้สามารถนำมาคำนวณค่าความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ ดังสมการที่ 1

$$q = \frac{1}{m} \int_0^t Q (C_{in} - C_{out}) dt \quad (1)$$

เมื่อ q = ความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ [มิลลิกรัมคาร์บอนไดออกไซด์ ต่อ 1 กรัมตัวดูดซับ]
 m = มวลของโลหะกัมมันต์ (Active-site) บนตัวดูดซับ [กรัม]
 C_{in} = ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ขาเข้า (% มวล) [-]
 C_{out} = ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ขาออก (% มวล) [-]
 Q = อัตราการไหลของแก๊สโดยมวล [กรัมต่อวินาที]
 t = เวลาที่ใช้ในการดูดซับ [วินาที]

แบบจำลองไอโซเทิร์มการดูดซับ

ไอโซเทิร์มแบบฟรุนดิช (Freundlich isotherm)

สมการฟรุนดิช มีสมมติฐานของการดูดซับว่า พื้นผิวของตัวดูดซับไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Heterogeneous) พื้นที่ผิวและพลังงานมีการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอ และพื้นผิวของตัวถูกดูดซับจะเป็นแบบหลายชั้น (Multilayer)

$$q = K_F P^{1/n} \quad (2)$$

เมื่อ q = ความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่สมดุล [มิลลิกรัม/กรัม]
 K_F = ค่าพารามิเตอร์ของไอโซเทิร์ม [โมล กิโลกรัม⁻¹ บาร์^{1/n}]
 P = ความดันที่สมดุล [บาร์]
 n = ค่าพารามิเตอร์ของไอโซเทิร์ม [-]

ไอโซเทอรัมแบบซิปส์ (Sips isotherm)

แบบจำลองซิปส์เป็นแบบจำลองที่รวมแบบจำลองแลงก์เมียร์และแบบจำลองฟรุนดิชเข้าด้วยกัน โดยเมื่อ n มีค่าเท่ากับ 1 จะกลายเป็นแบบจำลองแลงก์เมียร์ โดยที่แบบจำลองของแลงก์เมียร์มีสมมติฐานว่าตัวดูดซับมีการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) พลังงานในการดูดซับเท่ากันทุกตำแหน่ง และพื้นผิวตัวดูดซับมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous)

$$q = \frac{q_m (BP)^{1/n}}{1 + (BP)^{1/n}} \quad (3)$$

- เมื่อ q = ความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ [มิลลิกรัม/กรัม]
 q_m = ความสามารถสูงสุดในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ [มิลลิกรัม/กรัม]
 B = ค่าพารามิเตอร์ของไอโซเทอรัม [บาร์⁻¹]
 P = ความดันที่สมดุล [บาร์]
 n = ค่าพารามิเตอร์ของไอโซเทอรัม [-]

ไอโซเทอรัมแบบทอธ (Toth isotherm)

แบบจำลองทอธเป็นแบบจำลองที่พัฒนามาจากแบบจำลองของแลงก์เมียร์ และสามารถใช้ได้ทั้งในระบบที่มีความดันต่ำและความดันสูง

$$q = \frac{q_m BP}{(1 + (BP)^n)^{1/n}} \quad (4)$$

- เมื่อ q = ความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ [มิลลิกรัม/กรัม]
 q_m = ความสามารถสูงสุดในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ [มิลลิกรัม/กรัม]
 B = ค่าพารามิเตอร์ของไอโซเทอรัม [บาร์⁻¹]
 P = ความดันที่สมดุล [บาร์]
 n = ค่าพารามิเตอร์ของไอโซเทอรัม [-]

เมื่อนำข้อมูลที่ได้จากการทดลองมาเทียบกับแบบจำลองเพื่อหาค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ของแต่ละแบบจำลองแล้ว จะทำการพิจารณาเลือกแบบจำลองที่เหมาะสมกับกระบวนการดูดซับ เพื่อใช้เป็นสมการแทนระบบการดูดซับในการออกแบบกระบวนการดูดซับ โดยแบบจำลองที่เหมาะสมจะต้องมีค่าความคลาดเคลื่อนเฉลี่ยที่ต่ำและค่า R^2 ที่ใกล้เคียง 1 มากที่สุด

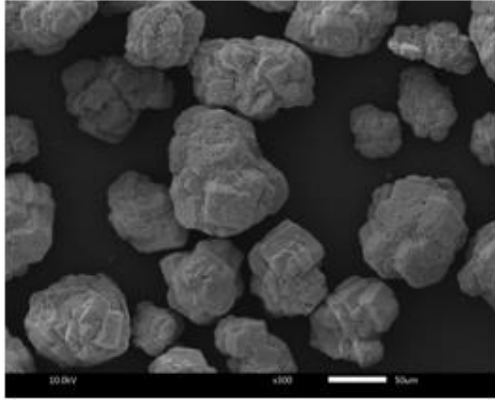
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

การพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวดูดซับ

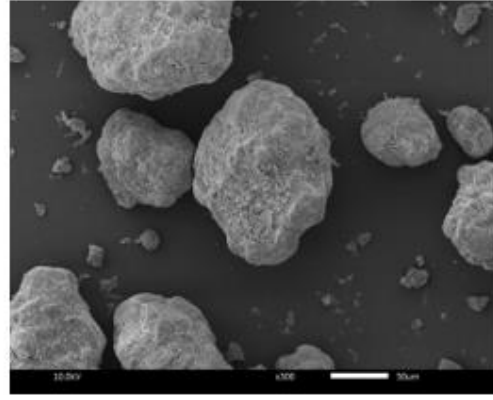
ในกระบวนการดูดซับ ปริมาณโลหะกัมมันต์ พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวดูดซับ เป็นสิ่งที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับ ในงานวิจัยนี้จึงทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวดูดซับ K_2CO_3 และตัวดูดซับ $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ ด้วยเทคนิค N_2 physisorption measurement, Energy dispersive X-ray spectrometry (EDX) และ Scanning electron microscopy (SEM)

เมื่อนำตัวดูดซับ $\gamma-Al_2O_3$ และ $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM (ดังแสดงในรูปที่ 2) โดยรูป 2 (ก) และ 2 (ข) แสดงภาพ SEM ของตัวดูดซับ $\gamma-Al_2O_3$ และ $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ ที่กำลังขยาย 300 เท่า และรูป 2 (ค) และ 2 (ง) แสดงภาพ SEM ของตัวดูดซับ $\gamma-Al_2O_3$ และ $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ ที่กำลังขยาย 2500 เท่า ตามลำดับ เมื่อพิจารณาภาพ SEM ของตัวดูดซับ $\gamma-Al_2O_3$ เทียบกับ ตัวดูดซับ $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ พบว่า มีอนุภาคโพแทสเซียมคาร์บอเนตเกาะติดบนพื้นผิวของแกมมาอะลูมินาจริง โดยสังเกตจากที่กำลังขยายต่ำ อนุภาคแกมมาอะลูมินาจะมีความคมของเหลี่ยมและมุม และที่กำลังขยายสูงพื้นผิวหน้าของแกมมาอะลูมินามีความเรียบ แต่เมื่อทำการอิมเพรกออนุภาคโพแทสเซียมคาร์บอเนตลงไป ภาพ SEM ที่กำลังขยายต่ำ พบว่า อนุภาคแกมมาอะลูมินามีเหลี่ยมและมุมที่มีความคมน้อยลง เนื่องจากมีอนุภาคโพแทสเซียมคาร์บอเนตไปเกาะติดอยู่ และที่กำลังขยายสูงจะสังเกตเห็นอนุภาคโพแทสเซียมคาร์บอเนตได้ชัดเจน [5]

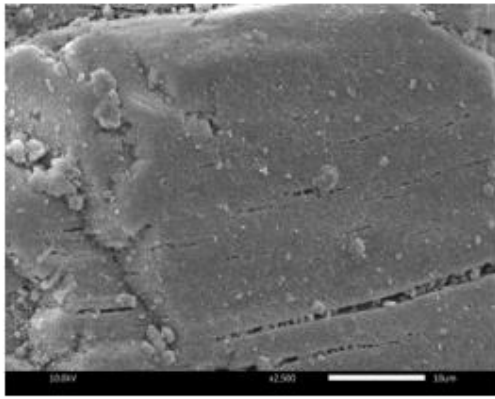
จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวดูดซับด้วยเทคนิค EDX เพื่อหาปริมาณองค์ประกอบของธาตุแต่ละชนิดในตัวดูดซับ จะบ่งบอกปริมาณโพแทสเซียมคาร์บอเนตที่ทำการอิมเพรกลงไปบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา และเป็นการยืนยันว่าอนุภาคของโพแทสเซียมคาร์บอเนตเกาะติดบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินาจริง ผล EDX จะแสดงดังรูปที่ 3 โดยรูป 3 (ก) แสดงผลของตัวดูดซับ $\gamma-Al_2O_3$ และรูป 3 (ข) แสดงผลของตัวดูดซับ $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ เมื่อพิจารณารูป 3 (ก) เทียบกับ 3 (ข) พบว่า การวิเคราะห์ EDX พบตำแหน่งพีคของโพแทสเซียมในตัวดูดซับ $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ ซึ่งเป็นการยืนยันว่าอนุภาคโพแทสเซียมคาร์บอเนตติดอยู่บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินาจริง และเมื่อคำนวณจากปริมาณธาตุโพแทสเซียมที่พบ จะได้ว่ามีปริมาณโพแทสเซียมคาร์บอเนตที่ติดบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินาประมาณ 28% โดยน้ำหนัก



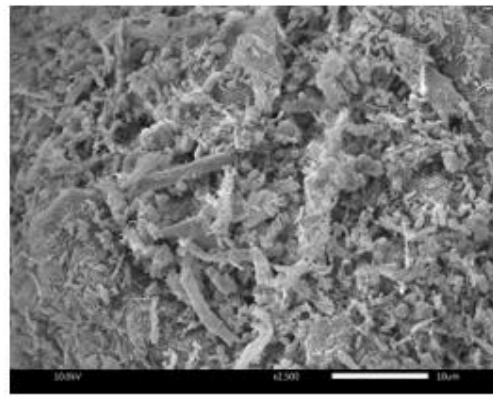
(ก)



(ข)

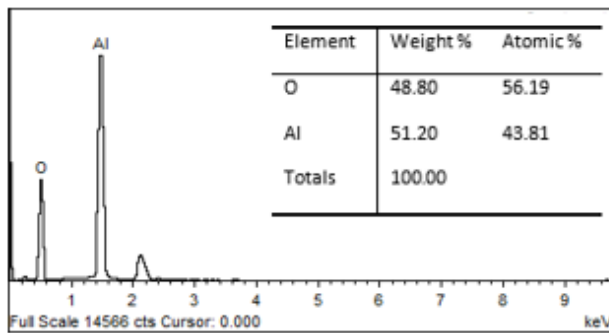


(ค)

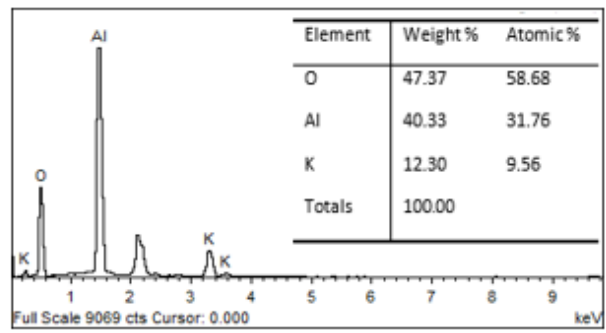


(ง)

รูปที่ 2 ภาพ SEM (ก) γ - Al_2O_3 กำลังขยาย 300 เท่า (ข) $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma$ - Al_2O_3 กำลังขยาย 300 เท่า
(ค) γ - Al_2O_3 กำลังขยาย 2500 เท่า (ง) $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma$ - Al_2O_3 กำลังขยาย 2500 เท่า



(ก)



(ข)

รูปที่ 3 รูปแบบ EDS และปริมาณองค์ประกอบธาตุ (ก) γ - Al_2O_3 (ข) $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma$ - Al_2O_3

ตารางที่ 1 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวดูดซับด้วยเทคนิค N_2 physisorption measurement

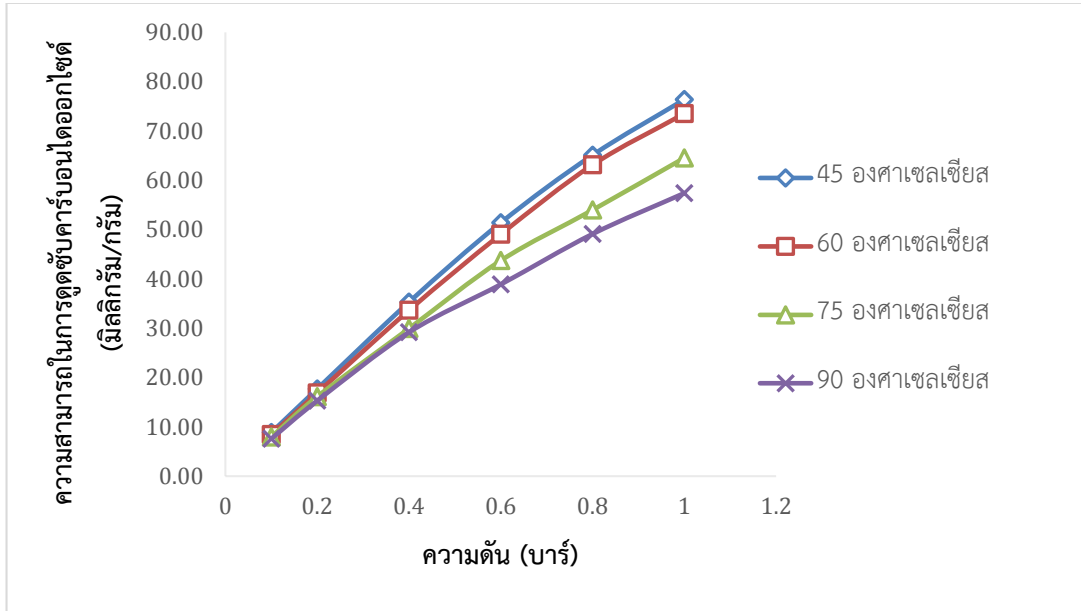
ตัวดูดซับ	พื้นที่ผิวตัวดูดซับ (ตารางเมตรต่อกรัม)	ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม)	ขนาดรูพรุน (อังสตรอม)
K_2CO_3	3.74	0.002	21.67
$\gamma-Al_2O_3$	148.72	0.348	115.86
$K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$	84.48	0.194	91.96

จากตารางที่ 1 เมื่อพิจารณาพื้นที่ผิวตัวดูดซับ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวดูดซับ K_2CO_3 , ตัวดูดซับ $\gamma-Al_2O_3$ และตัวดูดซับ $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ พบว่า การอิมเพรกโพลีเมอร์คาร์บอนเอตลงบนตัวรองรับแกมมาอลูมินาจะช่วยให้ตัวดูดซับมีพื้นที่ผิวที่สูงขึ้น มีความเป็นรูพรุนที่สูงขึ้น พิจารณาจากค่าปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เกิดขึ้นเนื่องมาจากตัวแกมมาอลูมินามีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนสูง เมื่อเราทำการอิมเพรกอนุภาคโพลีเมอร์คาร์บอนเอตลงไป ทำให้เกิดการกระจายตัวของโพลีเมอร์คาร์บอนเอตลงบนตัวรองรับ ส่งผลให้ตัวดูดซับที่มีตัวรองรับ มีพื้นที่ผิว และความเป็นรูพรุนที่สูงกว่าตัวดูดซับที่ไม่มีตัวรองรับ นอกจากนี้ การเพิ่มตัวรองรับจะช่วยให้ตัวดูดซับมีความคงทนในการใช้งานเพิ่มขึ้นอีกด้วย [6]

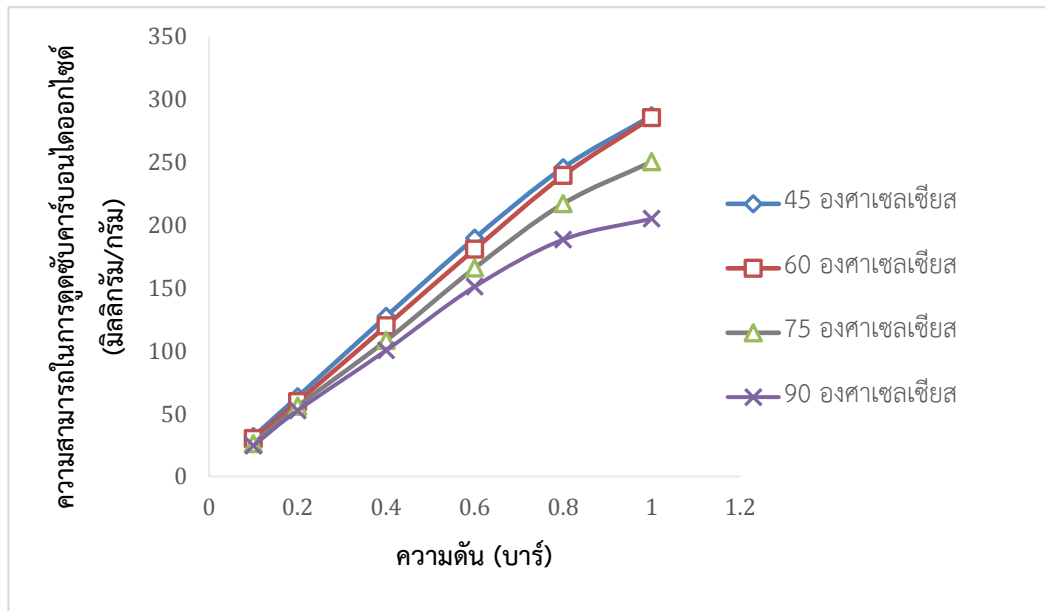
การศึกษาสมดุลการดูดซับ

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาดุลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวดูดซับ K_2CO_3 และตัวดูดซับ $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ ในเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไธด์เบด โดยรูปแบบการไหลเป็นแบบฟองแก๊ส ทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 45, 60, 75 และ 90 องศาเซลเซียส ในช่วงความดัน 0-1 บาร์ โดยเส้นไอโซเทิร์มการดูดซับจะเขียนขึ้นระหว่างค่าความสามารถในการดูดซับ และความดันที่สมดุล ดังแสดงในรูปที่ 4 จากรูปจะพบว่า เมื่อเพิ่มความดันค่าความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จะมีค่าเพิ่มมากขึ้นในทุกๆ อุณหภูมิของตัวดูดซับ K_2CO_3 และตัวดูดซับ $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ เนื่องมาจากการเพิ่มความดันของคาร์บอนไดออกไซด์จะทำให้จำนวนโมลของคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มมากขึ้น ตัวดูดซับจึงสามารถดูดซับได้มากยิ่งขึ้น เมื่อพิจารณาค่าความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวดูดซับ K_2CO_3 และตัวดูดซับ $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ พบว่าตัวดูดซับ $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ จะสามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้สูงกว่าตัวดูดซับ K_2CO_3 ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากการอิมเพรกโพลีเมอร์คาร์บอนเอตลงบนตัวรองรับแกมมาอลูมินา ทำให้ตัวดูดซับมีพื้นที่ผิวและมีความพรุนที่สูง ซึ่งช่วยกระจายอนุภาคของโพลีเมอร์คาร์บอนเอตไม่ให้เกิดการจับตัวเป็นก้อน จึงเพิ่มโอกาสในการสัมผัสกันระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์และอนุภาคโพลีเมอร์คาร์บอนเอต และเมื่อพิจารณาค่าความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่า ที่อุณหภูมิ 45 และ 60 องศาเซลเซียส ค่าความสามารถในการดูดซับมีค่าสูงมากที่สุดและมีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากปฏิกิริยาการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์สามารถเกิดได้ดีที่อุณหภูมิช่วง 50-60 องศาเซลเซียส แต่เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิดูดซับเป็น

75 และ 90 องศาเซลเซียส ความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าลดลงอย่างชัดเจน เพราะว่าการดูดซับเป็นกระบวนการคายความร้อน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจึงเกิดการดูดซับได้น้อยลง [7]



(ก)



(ข)

รูปที่ 4 ไอโซเทอรัมการดูดซับที่อุณหภูมิต่างๆ (ก) K_2CO_3 (ข) $K_2CO_3/V-Al_2O_3$

แบบจำลองการดูดซับ

กราฟสมมูลการดูดซับที่อุณหภูมิต่างๆ ของตัวดูดซับ K_2CO_3 และตัวดูดซับ $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ จะนำมาหาแบบจำลองการดูดซับ ที่เหมาะสมกับข้อมูลที่ได้จากการทดลองมากที่สุด โดยแบบจำลองที่นำมาเปรียบเทียบ คือ แบบจำลองฟรุนดิส แบบจำลองชิปส์ และ แบบจำลองทอธ ซึ่งค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ของแบบจำลองที่อุณหภูมิต่างๆ จะแสดงดังตารางที่ 2

จากตารางที่ 2 เมื่อพิจารณาค่าพารามิเตอร์ของไอโซเทิร์ม ค่า K_F บ่งบอกความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์, ค่า q_m บ่งบอกความสามารถสูงสุดในการดูดซับ และ n บ่งบอกถึงพลังงานของการจับคู่กันระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ ความเข้มข้นของการดูดซับ และความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของพื้นผิวตัวดูดซับ เมื่อพิจารณาพารามิเตอร์ต่างๆ พบว่า ความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และ จากค่า n ที่แตกต่างกัน แสดงว่าตัวดูดซับมีพื้นผิวที่ไม่สม่ำเสมอ เมื่อพิจารณาค่าความคลาดเคลื่อนเฉลี่ยและค่า R^2 พบว่าแบบจำลองการดูดซับของชิปส์มีค่าเหมาะสมกับค่าที่ได้จากการทดลองมากที่สุด โดยมีค่าความคลาดเคลื่อนไม่เกิน 4% และค่า R^2 อยู่ในช่วง 0.9959-0.9988

ตารางที่ 2 ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ได้จากไอโซเทิร์มการดูดซับที่อุณหภูมิต่างๆ

แบบจำลอง	อุณหภูมิ (°C)	ค่าพารามิเตอร์ถดถอย					
		K (mol kg ⁻¹ bar ^{-1/n})	q_m (mol kg ⁻¹)	B (bar ⁻¹)	n	R^2	ARE (%)
ฟรุนดิส	45	6.67	-	-	1.10	0.9952	4.83
	60	6.60	-	-	1.04	0.9987	2.58
	75	5.94	-	-	1.02	0.9971	3.61
	90	5.12	-	-	1.01	0.9693	8.58
ชิปส์	45	-	34.34	0.25	0.98	0.9965	3.71
	60	-	34.65	0.24	0.97	0.9973	3.42
	75	-	32.03	0.24	0.95	0.9988	2.40
	90	-	28.97	0.24	0.95	0.9959	3.89
ทอธ	45	-	42.14	0.19	0.98	0.9969	3.66
	60	-	40.28	0.19	0.97	0.9953	4.70
	75	-	38.54	0.18	0.95	0.9950	4.84
	90	-	35.76	0.16	0.93	0.9815	6.24

สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองการศึกษาสมมูลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวดูดซับ $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ และตัวดูดซับ $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ ที่อุณหภูมิ 45, 60, 75 และ 90 องศาเซลเซียส และความดันในช่วง 0-1 บาร์ เมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวดูดซับที่มีตัวรองรับและตัวดูดซับไม่มีตัวรองรับ พบว่าตัวดูดซับที่มีตัวรองรับจะให้ค่าความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงกว่าตัวดูดซับไม่มีตัวรองรับ และเมื่อนำข้อมูลไอโซเทิร์มการดูดซับของตัวดูดซับ $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ มาศึกษาหาแบบจำลองการดูดซับที่เหมาะสมกับผลการทดลองมากที่สุด โดยพิจารณาจากค่าความคลาดเคลื่อนเฉลี่ยและ ค่า R^2 พบว่า ตัวดูดซับ $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ เหมาะสมกับแบบจำลองการดูดซับของซีปส์มากที่สุด แสดงให้เห็นธรรมชาติของกระบวนการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยตัวดูดซับ $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ เป็นการดูดซับที่ตัวดูดซับไม่เป็นเนื้อเดียวกัน มีการกระจายตัวของตำแหน่งกัมมันต์และพลังงานในการดูดซับที่ไม่สม่ำเสมอ

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ในการดำเนินงานวิจัย รวมทั้งอุปกรณ์ต่างๆ ที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัยทุน 72 พรรษา จากบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และ ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ ที่ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัย ขอขอบคุณอาจารย์ที่ปรึกษาและผู้ช่วยเหลือให้งานวิจัยให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

เอกสารอ้างอิง

- [1] NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration): Earth System Research Laboratory (ESRL), Mauna Loa hourly temperature data for 1 January 2014 to 7 February 2018, updated 2018, <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends>, last access: 13 August 2018.
- [2] Garshasbi, V., Jahangiri, M., Anbia, M. (2017). Equilibrium CO_2 adsorption on zeolite 13X prepared from natural clays. *Applied Surface Science*, 393, 225–233.
- [3] Shafeeyan, M. S., Shamiri, S., Aghamohammadi, N. (2015). Adsorption equilibrium of carbon dioxide on ammonia-modified activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, 104, 42-52.
- [4] Diana I., Xiaowen H., Milo S. P. S., David C. (2015). Influence of Alkali Metals (Na, K, and Cs) on CO_2 Adsorption by Layered Double Oxides Supported on Graphene Oxide, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 11610–11618.

- [5] Boonprasop, S., Chalermssinsuwan, B., Piumsomboon, P. (2017). Effect of the operating parameters on the CO₂ capture capacity of potassium carbonate supported on gamma alumina (K₂CO₃/γ-Al₂O₃) using conventional heat regeneration. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 78, 282-289.
- [6] Dong, W., Chen, X., Wu, Y. (2016). Regenerable potassium-based alumina sorbents prepared by CO₂ thermal treatment. *Korean J. Chem. Eng.*, 33(11), 3207-3215
- [7] Maroto, V., Tang, Z., Zhang, Y. (2010). CO₂ capture by activated and impregnated anthracites. *Fuel Process Technology*, 86, 1487-1502