



บทที่ 1

บทนำ

1.1 นิยามกระบวนการกาซซีพีเคเอ็น

กระบวนการกาซซีพี หมายถึง กระบวนการของปฏิกิริยาระหว่างเชื้อเพลิงแข็งกับอากาศ, ก๊าซออกซิเจน, ไอน้ำ, ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ หรือส่วนผสมของตัวทำปฏิกิริยาเหล่านี้ ผลิตภัณฑ์ก๊าซที่ได้รับจากกระบวนการ เหมาะที่จะนำไปใช้เป็นแหล่งพลังงาน หรือเป็นวัตถุดิบเพื่อผลิตสารเคมี เชื้อเพลิงเหลว และเชื้อเพลิงก๊าซชนิดอื่น ๆ ต่อไป (1)

กระบวนการกาซซีพีถ่านหิน แตกต่างจากกระบวนการแปลงสภาพถ่านหิน ชนิดอื่น ๆ เช่น กระบวนการกลั่นทำลาย (Pyrolysis) กระบวนการคาร์บอนในเซชัน (Carbonization) โดยกระบวนการเหล่านี้เกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะบรรยากาศของก๊าซเฉื่อย หรือกระบวนการแปลงสภาพถ่านหินให้เป็นเชื้อเพลิงเหลว (Liquefaction) ซึ่งเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะตัวกลางของเหลว (1)

แต่กระบวนการกาซซีพี สิ่งเป็นกระบวนการแปลงสภาพถ่านหินกระบวนการหนึ่ง โดยเชื้อเพลิงแข็งจะเข้าทำปฏิกิริยาในบรรยากาศของก๊าซที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี

กระบวนการแปลงสภาพถ่านหิน ได้มีการค้นคว้าวิจัยและพัฒนามาตั้งแต่ปี ค.ศ. 1940 โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อหาแหล่งพลังงานสำรองทดแทนการใช้ น้ำมันปิโตรเลียม จนปัจจุบันความรู้ทางด้านเทคโนโลยี และความรู้ทางด้านวิทยาศาสตร์ของกระบวนการกาซซีพี ได้พัฒนาก้าวหน้าไปมาก ได้มีการพัฒนางานวิจัยทั้งทางด้านเคมีและทางกายภาพของปฏิกิริยาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในกระบวนการ ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาและจลนเคมีของปฏิกิริยา ศึกษาการถ่ายเทมวลสารและความร้อน สภาพการเคลื่อนที่ของของไหลและปรากฏการณ์ต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์ ตลอดจนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อช่วยให้เกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น หรือให้เกิดเฉพาะปฏิกิริยาที่ต้องการ

1.2 เทอร์โมไดนามิกของปฏิกิริยากระบวนการก๊าซซิไฟ

(Thermodynamics of Gasification Reactions)

ความรู้ทางด้านเทอร์โมไดนามิกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการก๊าซซิไฟของถ่านหินเป็นเรื่องที่มีความสำคัญ ทั้งในด้านการหาข้อจำกัดในคุณลักษณะการเกิดปฏิกิริยาทางทฤษฎีของปฏิกิริยาต่าง ๆ และในการปฏิบัติการเพื่อออกแบบระบบเครื่องปฏิกรณ์เคมีที่จะใช้ในห้องปฏิบัติการและในระดับโรงงานอุตสาหกรรม ดังนั้นการวิเคราะห์ถึงตัวแปรต่าง ๆ ทางเทอร์โมไดนามิกของระบบการก๊าซซิไฟมีประโยชน์ดังนี้ (1)

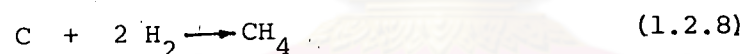
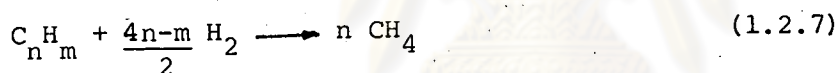
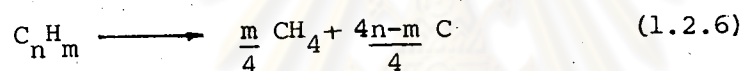
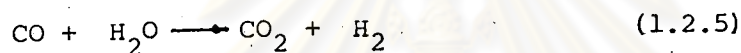
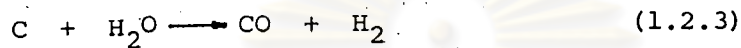
1. ใช้เปรียบเทียบกับข้อมูลการปฏิบัติการที่เกิดขึ้นจริง ๆ เพื่อที่จะแสดงถึงขอบเขตที่เป็นไปได้ในการปรับปรุงกระบวนการ หรือเพื่อข้อมูลที่สอดคล้องกันระหว่างทฤษฎีและในทางปฏิบัติ
2. เพื่อใช้ในการปฏิบัติการออกแบบ และทำนายผลการปฏิบัติการเครื่องปฏิกรณ์เคมีที่ออกแบบขึ้นมา จากสภาวะการปฏิบัติงานที่ทราบค่า
3. เพื่อประเมินความต้องการของกระบวนการและปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ จากสภาวะการปฏิบัติงานที่ตั้งไว้
4. ใช้ตรวจสอบความเป็นไปได้ของอิทธิพลต่าง ๆ ที่เปลี่ยนแปลงไปตามตัวแปรทั้งหลาย ด้วยความมุ่งหมายที่กล่าวมาแล้วนี้ คุณลักษณะทางความร้อน-เคมี ของระบบการก๊าซซิไฟ ถ่านหินจำเป็นต้องทราบล่วงหน้า หรือสามารถที่จะคาดประมาณได้ เพื่ออธิบายถึงอิทธิพลทางความร้อน และอิทธิพลจากพฤติกรรมทางสมดุลของปฏิกิริยา

การวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิก จำเป็นต้องตั้งอยู่บนพื้นฐานของข้อสมมุติฐานที่เกี่ยวข้องกับช่วงของตัวแปร หรือพารามิเตอร์ ซึ่งจะพบได้ในขณะปฏิบัติงานของเครื่องปฏิกรณ์ก๊าซซิไฟจริง ๆ ถึงแม้ว่าเทอร์โมไดนามิกจะไม่สามารถทำนายอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาได้ตามการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกจะต้องประกอบไปด้วยข้อมูลต่าง ๆ ดังนี้คือ (2)

1. สมการสมดุลมวลสารของสารองค์ประกอบแต่ละชนิด
2. สมการสมดุลทางความร้อนเพื่อใช้ในการประเมินความร้อนที่สูญเสีย หรือเกิดขึ้นในกระบวนการ

กระบวนการแบบต่อเนื่องการกาซซิฟิเคชันโดยทั่วไป ระบบการทำงานจะเป็นแบบเบตนิ่ง หรือแบบพลูวิดีโด้เบต โดยใช้ไอน้ำและก๊าซออกซิเจน หรืออากาศ เป็นตัวเข้าทำ

ปฏิกิริยาการกาซซิฟิเคชันที่บดละเอียด ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นประกอบด้วย (1)



ในสภาวะการทำงานของกระบวนการกาซซิฟิเคชัน การเกิดปฏิกิริยาของก๊าซออกซิเจน (ปฏิกิริยา 1.2.1 และ 1.2.2) เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วมาก ผลให้กาซซิฟิเคชันของก๊าซออกซิเจนเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ ส่วนปฏิกิริยาการกาซซิฟิเคชันด้วยไอน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (ปฏิกิริยา 1.2.3 และ 1.2.4) ดำเนินไปโดยไม่ถึงจุดสมดุลทางเคมี เนื่องจากปฏิกิริยาค่อนข้างช้า จุดสมดุลทางเคมีของปฏิกิริยาตั้งกล่าว จะเกิดขึ้นเมื่อไอน้ำเกิดการสลายตัว 100% โดยเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์น้อยมากที่อุณหภูมิเกินกว่า 1093°C ความดัน 1 ถึง 20 บรรยากาศ ปฏิกิริยาที่ 1.2.4 โดยทั่วไปอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้ากว่าปฏิกิริยาที่ 1.2.3 เมื่อความเข้มข้นของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาเท่า ๆ กัน (3)

ปฏิกิริยาที่ 1.2.5 เรียก "ปฏิกิริยาอวอเตอร์-ก๊าซ ชิฟท์" (Water-Gas shift Reaction) เป็นปฏิกิริยาที่ก๊าซเกิดปฏิกิริยาขึ้นบนผิวของเชื้อเพลิงแข็ง โดยส่วนใหญ่ และเกิดปฏิกิริยาขึ้นเพียงเล็กน้อยในวัฏภาคก๊าซ (Gas phase) ปฏิกิริยานี้จะอยู่ที่จุดสมดุลทางเทอร์โมไดนามิค ซึ่งโดยทั่วไปเป็นฟังก์ชันเนื่องจากการสลายตัวของไอน้ำ หรือความลึกของ

เบตเชื้อเพลิง ที่อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยานั้น ๆ แพลตฟอร์มอื่น ๆ ก็มีผลกระทบที่สำคัญ เช่น ความสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของเถ้าถ่าน เป็นต้น ที่ค่าการสลายตัวของไอน้ำต่ำ ๆ ปฏิกิริยาจะดำเนินไปไม่ถึงจุดสมดุล แต่จะกลับไปอยู่ที่จุดสมดุลใหม่โดยเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวไอน้ำผ่านปฏิกิริยาที่ 1.2.3 แทน เมื่อค่าการสลายตัวของไอน้ำสูง และมีปริมาณของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มากพอสมควรแล้ว ก็อาจจะเป็นไปได้ที่จะเกิดสมดุลของปฏิกิริยาอวเตอร่าก๊าซ ซิพท์ โดยปฏิกิริยามีแนวโน้มที่จะเกิดปฏิกิริยาในทางย้อนกลับในการเกิดสมดุล การเกิด การสลายตัวของไอน้ำจะเป็นตัวแปรตามกับอุณหภูมิ แต่ที่อุณหภูมิเกินกว่า 1093 °ซ แล้ว การสังเกตว่าเกิดสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกของปฏิกิริยานี้มีความคลาดเคลื่อนเพียงเล็กน้อยเท่านั้นตลอดการสลายตัวของไอน้ำทุกช่วง ซึ่งเป็นจริง เฉพาะปฏิกิริยาในกระบวนการก๊าซซิไฟถ่านหินบดละเอียด โดยใช้ก๊าซออกซิเจนและไอน้ำและเถ้าถ่านเกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า "สภาวะการหลอมตัวเป็นก้อนของเถ้า" (Ashslagging Condition) (4)

ปฏิกิริยาการเกิดก๊าซมีเทน (Methane-Formation Reaction) เป็นปฏิกิริยาที่สำคัญ เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาแรก ในกระบวนการก๊าซซิไฟถ่านหินที่ประกอบด้วยสารระเหยซึ่งว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1093 °ซ ความดันบรรยากาศหรือมากกว่า ในถ่านที่ประกอบด้วยถ่านคงตัว แต่เพียงอย่างเดียว ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นน้อยมากถึงแม้จะทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจน โดยตรงก็ตาม ปริมาณผลิตภัณฑ์ก๊าซมีเทนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการเติมก๊าซไฮโดรเจนของสารระเหยในถ่านจะแปรผันกับอัตราการให้ความร้อน วิธีการทำให้เกิดการสัมผัสกันของสารเข้าทำปฏิกิริยา ระดับของอุณหภูมิ และความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนและไอน้ำ เป็นสภาวะการเกิดก๊าซมีเทนที่ตีมากที่สุด ปฏิกิริยาของสารไฮโดร-คาร์บอนาเซียส (Hydro-Carbonaceous) กับไอน้ำเป็นสาเหตุให้เกิดการกระตุ้นพื้นที่ผิวที่จะเกิดปฏิกิริยาให้เป็นพื้นที่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาซึ่งง่ายในการเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนเพื่อเกิดก๊าซมีเทน

อย่างไรก็ตาม ปริมาณก๊าซมีเทนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องการก๊าซซิไฟในระบบฟลูอิด-เบตที่ปฏิบัติงานที่อุณหภูมิต่ำกว่า 2000 °ฟ จะมีปริมาณมีเทนสูงกว่าที่เกิดในกระบวนการก๊าซซิไฟแบบระบบเบต-นิ่ง ผลอันนี้สืบเนื่องมาจากการเกิดการผสมผลล้นกันอย่างต่อเนื่อง และการหมุนเวียนของก้อนของแข็งในฟลูอิด-เบต ซึ่งนำเอาอนุภาคของเชื้อเพลิงแข็งที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาจากบริเวณที่มีความดันย่อยของไอน้ำสูงทางตอนล่างของเบตไปสู่บริเวณที่มีความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนสูงทางตอนบนของเบต ส่วนในกรณีของเบต-นิ่ง ส่วนบนของเบตจะไม่ถูกนำ

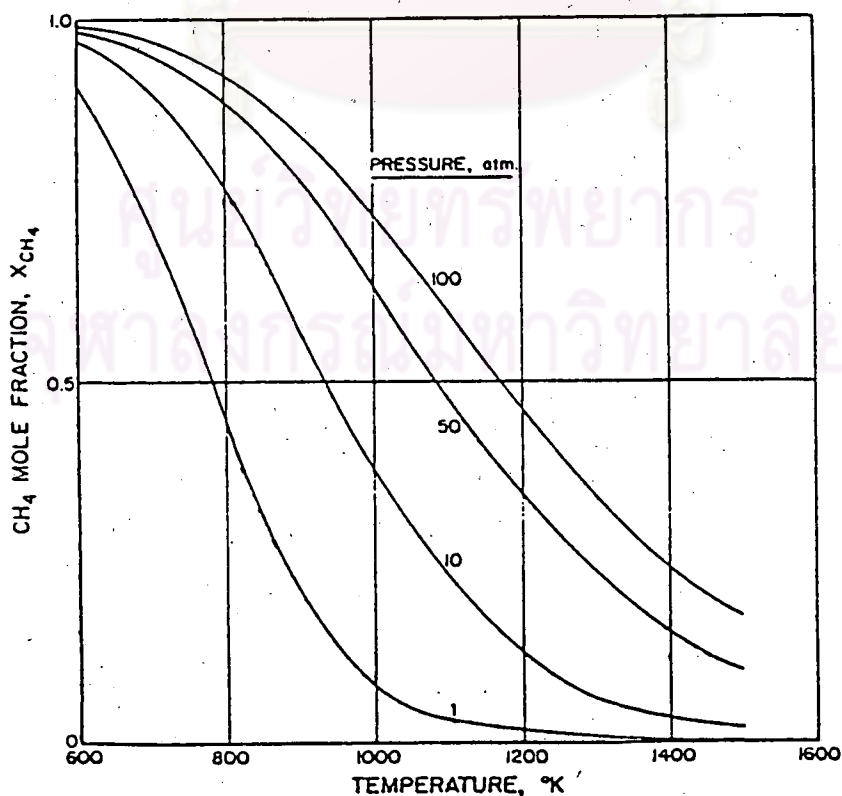
กลับมาทำให้เกิดความว่องไวในปฏิกิริยาใหม่ โดยไอน้ำ ดังนั้นปฏิกิริยาระหว่างไอน้ำและคาร์บอนจึงมีอัตราเร็วที่ลดลง โดยผลจากการหน่วงปฏิกิริยาเนื่องจากก๊าซไฮโดรเจน และความดันย่อยของไอน้ำที่ต่ำทางตอนบน ทำให้อัตราการเกิดก๊าซมีเทนลดลง

1.3 องค์ประกอบที่จุดสมดุล (Equilibrium Composition)

จากเหตุผลทางเทอร์โมไดนามิกที่ได้อธิบายไปแล้ว ถึงการที่ธาตุคาร์บอนที่อยู่ในถ่านหินมีค่าแอดติวิตีสูงกว่าธาตุคาร์บอนในกราไฟท์ องค์ประกอบของก๊าซที่ได้รับจากปฏิกิริยาก๊าซไฮโฟถ่านหินภายใต้สภาวะที่สมดุล จะมีความมากกว่าที่เกิดจากกราไฟท์ ดังนั้นในการคำนวณค่าขององค์ประกอบของก๊าซต่าง ๆ จึงตั้งสมมุติฐานให้ธาตุคาร์บอนนั้น ๆ มีค่าพลังงานอิสระมาตรฐานของการรวมกันของสาร เช่นเดียวกับกราไฟท์ ดังตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาสมดุลระหว่างกราไฟท์-ไฮโดรเจน-ก๊าซมีเทน (1)



ที่จุดสมดุลสามารถเขียนความสัมพันธ์ให้อยู่ในเทอมฟังก์ชันของอุณหภูมิและความดันรวมได้เท่าที่พิจารณาที่ 1.1 ซึ่งเป็นผลการคำนวณจาก The JANAF Thermochemical Table (7) ซึ่งพิจารณาให้ก๊าซทั้งหลายมีพฤติกรรมเป็นก๊าซในอุดมคติ



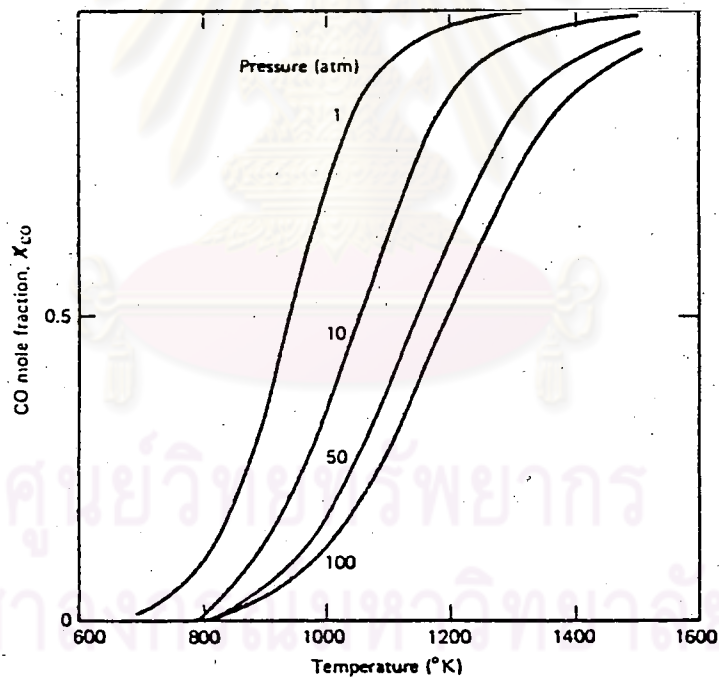
รูปที่ 1.1 คุณสมบัติสมดุลของระบบกราไฟท์-ไฮโดรเจน-มีเทน

จะเห็นได้ว่า เศษส่วนโมลที่สมดุลของก๊าซมีเทนจะมีค่าลดลง เมื่ออุณหภูมิของระบบเพิ่มขึ้น หรือเมื่อความดันลดลง

สำหรับปฏิกิริยาสมดุลของกราไฟท์-ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์-ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ สามารถเขียนสมการการเกิดสมดุลได้ดังนี้

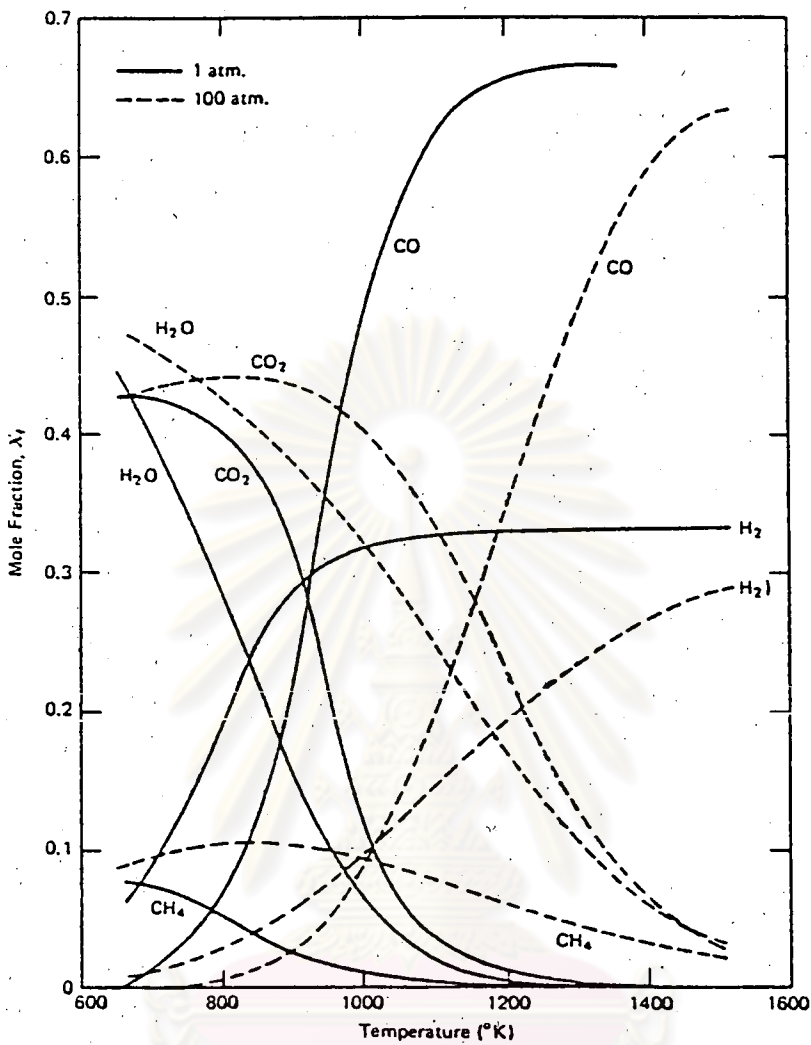


องค์ประกอบของก๊าซต่าง ๆ ที่สมดุลก็จะเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิและความดันรวมเท่านั้น พิจารณาได้จากรูป 1.2 จะเห็นได้ว่า เศษส่วนโมลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ หรือเมื่อลดความดันลง ซึ่งแนวโน้มการเกิดปฏิกิริยาจะตรงกันข้ามกับปฏิกิริยาสมดุลของก๊าซมีเทนในรูป 1.1



รูปที่ 1.2 ลักษณะสมดุลของระบบกราไฟท์-ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์-ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

ส่วนในระบบสมดุลของ คาร์บอน-ไฮโดรเจน-ออกซิเจน ซึ่งสมดุลนี้เป็นสมดุลที่สำคัญมากในกระบวนการก๊าซซิฟิ ก๊าซที่ได้รับจากการเกิดปฏิกิริยาโดยทั่วไปประกอบด้วย CO , CO_2 , H_2 , H_2O องค์ประกอบของก๊าซที่สมดุลในระบบนี้จะอยู่ในเทอมฟังก์ชันของอุณหภูมิ



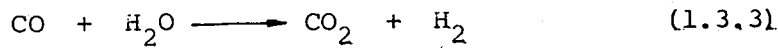
รูปที่ 1.3 ลักษณะสมดุลของระบบคาร์บอน-ไฮโดรเจน-ออกซิเจน (H/O = 1)

ตารางที่ 1.1 แสดงแนวโน้มสมดุลของระบบ C-H-O (H/O = 1 gm-atom/gm-atom)

Mole Fraction, X_i	Temperature ↑	Pressure ↓	H/O Ratio ↓
X_{CO}	↑	↓	↓
X_{CO_2}	↓	↑	↓
X_{H_2}	↓	↓	↑
X_{H_2O}	↓	↑	↔
X_{CH_4}	↑	↑	↑
$\left[\frac{X_{CH_4}}{X_{CH_4} + X_{CO} + X_{CO_2}} \right]$	↔ ↓ **	↑	↑

• H/O < 2.
 ** H/O ≥ 2.

ความดันรวมและอัตราส่วนของ H_2O (อะตอม/อะตอม) ในวัฏภาคก๊าซ ปฏิริยาสมดุลที่เกิดขึ้นในระบบนี้ค่อนข้างซับซ้อน โดยจะประกอบด้วยสมดุลในสมการที่ 1.3.1 และ 1.3.2 รวมกับสมการสมดุลปฏิริยาอะตอม-ก๊าซ ด้วย



ซึ่งจะเห็นได้ว่าระบบสมดุลนี้ประกอบด้วย ปฏิริยาต่าง ๆ เกิดร่วมกันถึง 3 ปฏิริยา ซึ่งการจะเกิดปฏิริยาไหนอย่างไรมันเป็นไปโดยอิสระ ขึ้นอยู่กับตัวแปรต่าง ๆ พิจารณารูปที่ 1.3 เป็นสมดุลของระบบเมื่อค่าอัตราส่วน $H_2O = 1$ สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 1.1 โดยให้เครื่องหมาย (\uparrow) แสดงถึงมีค่ามากขึ้น (\curvearrowright) แสดงถึงมีค่าลดลงในตอนท้าย ตัวอย่างเช่น เศษส่วนโมลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ จะมีค่ามากขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และมีค่าลดลงเมื่อความดันสูงขึ้น หรือเมื่ออัตราส่วน H_2O เพิ่มขึ้น เป็นต้น (8)

1.4 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษาถึงตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อการเกิดปฏิริยาของถ่านหินลิกไนท์ในเตาปฏิริยาเคมีแบบฟลูอิดซ์ โดยกำหนดวัตถุประสงค์ไว้ดังนี้

1. ศึกษาถึงปรากฏการณ์ต่าง ๆ ทางด้านจลนพลศาสตร์ที่เกิดขึ้น ขณะนี้ของถ่านหินเกิดปฏิริยากับไอน้ำ โดยอาศัยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ โดย Octave Levenspiel (1967) (21)
2. ศึกษาถึงความเร็วของก๊าซที่เหมาะสม ในสภาวะฟลูอิดซ์อย่างสมบูรณ์ของอนุภาคถ่านหิน
3. ศึกษาปริมาณไอน้ำที่ป้อนเข้าทำปฏิริยาต่อปริมาณการเกิดก๊าซสังเคราะห์
4. ศึกษาผลของอุณหภูมิภายในเตาปฏิริยาเคมี และเปรียบเทียบถ่านหินที่มาจากอำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง และจากอำเภอสี จังหวัดลำพูน ว่ามีผลอย่างไรต่อการเกิดปฏิริยา

1.5 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ถ่านหินที่ใช้ในการทดลองเป็นถ่านตัวอย่างจาก อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง อำเภอสี จังหวัดลำพูน

2. ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองระหว่าง 700-950 °C ความดันบรรยากาศ
3. สภาวะการทดลองแบบฟลูอิดไคซ์เบด
4. อุณหภูมิกำหนดมีขนาด -20+30 เทลเลอร์เมลล์



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย