

การประชุมวิชาการเครือข่ายวิศวกรรมเครื่องกลแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 24
20-22 ตุลาคม 2553 จังหวัดอุบลราชธานี

การศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลาย NaOH ต่อการดูดซับ CO₂ จากก๊าซชีวภาพ
สำหรับกระบวนการการผลิตเชื้อเพลิงในระบบเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง
Study the Concentrations of NaOH Solution which Effect to CO₂ Absorption from
Biogas for Fuel Processing in SOFC System

นิตินัย ปญญาศยกุล¹, กรรณิกา พรโสภณ³, ชีรวัฒน์ อุตตะโมท², ปวิวัติ อ่อนพุทธา², จารุวัตร เจริญสุข⁴
และ สุมิตรา จรสโรจน์กุล²

¹ Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Mahanakorn University of Technology, Bangkok, Thailand

² National Metal and Materials Technology Center, Pathumthani, Thailand

³ Department of Automotive Engineering, International College and

⁴ Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's
Institute of Technology Ladkrabang Bangkok, Thailand.

* Corresponding Author: E-mail: nitinai_oak1@hotmail.com

บทคัดย่อ

ก๊าซชีวภาพเป็นแหล่งพลังงานทางเลือก ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง (SOFC) โดยกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง ก๊าซชีวภาพจะต้องมีระบบดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ระบบดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H₂S) และระบบปฏิรูปมีเทน (CH₄) เพื่อนำก๊าซมีเทน (CH₄) ส่วนที่เหลือเปลี่ยนเป็นก๊าซไฮโดรเจน (H₂) ซึ่งก๊าซไฮโดรเจนจะถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง ซึ่งระบบดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะเป็นกระบวนการแรกของระบบ โดยจากการศึกษาพบว่าก๊าซชีวภาพประกอบด้วยปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ประมาณ 45-50 %vol. และก๊าซมีเทน 50-60 %vol. ซึ่งการออกแบบระบบเพื่อกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จำเป็นต้องมีการศึกษาปัจจัยต่างๆ การศึกษาครั้งนี้ได้ทำการปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของ NaOH จาก 2 ถึง 4 โมลาร์ เพื่อศึกษาอิทธิพลต่อการดูดซับเทียบกับช่วงเวลาที่ใช้ในการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ระดับ 100% ผลลัพธ์จะถูกอธิบายด้วยปริมาณความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และค่า pH จากการทดลองพบว่าถ้าปริมาณความเข้มข้นของสารละลาย NaOH ที่ช่วงเริ่มต้นสูงจะทำให้ช่วงเวลาในการดูดซับเพิ่มขึ้น โดยที่ความเข้มข้น 4 molar และ ประสิทธิภาพในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 100% จะใช้เวลาน้อยกว่า 4.5 ชั่วโมง. โดยผลการทดลองที่ได้จะเป็นส่วนหนึ่งของการพัฒนาระบบป้อนเชื้อเพลิงไฮโดรเจนสำหรับการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งขนาด 1 kW

คำหลัก: การดูดซับ, ก๊าซชีวภาพ, คาร์บอนไดออกไซด์, โซเดียมไฮดรอกไซด์, เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

Abstract

Biogas is a source of renewable energy which can be applied for use in a solid oxide fuel cell (SOFC) by fuel processing. There are carbon dioxide (CO_2) absorption, hydrogen sulphide (H_2S) adsorption and methane (CH_4) reforming for convert CH_4 to hydrogen (H_2). Hydrogen product gas is use into SOFC to generate electricity. The CO_2 absorption is the first unit of SOFC system. Studying found that biogas has the composition of CO_2 about 45-50%vol. and CH_4 about 50-60%vol. The CO_2 absorption is designed to remove CO_2 and it must study on a variety of factor. In this study, focus on the concentration of sodium hydroxide (NaOH) solution between 2-4 molar and study the effect of the CO_2 absorption compared with time. The discussion of the results leads to an acceptable recommended CO_2 concentration and pH ranges for the given process. The experimental results show that the concentration of NaOH solution at high concentration the period of time is longer than the others. At 4 molar and at 100% capability of CO_2 absorption, use time less than 4.5 hours. This experimental is one part of fuel processing development for 1 kW SOFC operation.

Key words: Absorption, Biogas, CO_2 , NaOH , SOFC.

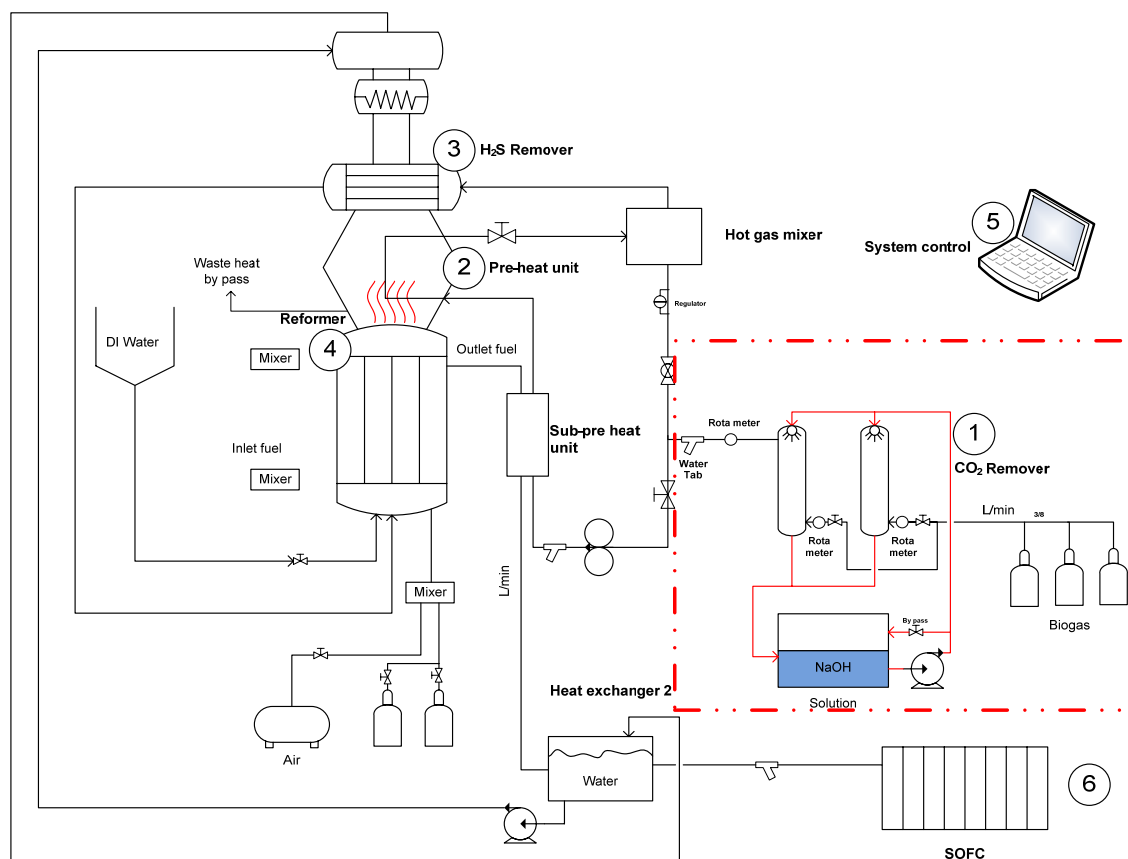
1. บทนำ

ก๊าซชีวภาพเป็นก๊าซที่ผลิตได้จากซากพืชและมูลสัตว์ โดยก๊าซชีวภาพสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งเพื่อใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า [1-7] โดยงานวิจัยนี้ได้นำก๊าซชีวภาพมาป้อนเป็นเชื้อเพลิงให้กับระบบปฏิรูปเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งดังแสดงในรูปที่ 1 ซึ่งก๊าซชีวภาพจำเป็นต้องทำการปฏิรูปเชื้อเพลิงที่มีองค์ประกอบของสารไฮโดรคาร์บอนให้กลายเป็นไฮโดรเจนก่อนป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง ทั้งนี้ประกอบด้วยส่วนหลักๆ 6 ส่วน ได้แก่ ระบบดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ระบบแลกเปลี่ยนความร้อน ระบบดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์ ระบบปฏิรูปเชื้อเพลิง ระบบควบคุม และเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง การศึกษานี้สนใจในส่วนของอุปกรณ์ดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ โดยส่วนประกอบหลักของก๊าซชีวภาพประกอบไปด้วย มีเทน (CH_4) คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ก่อนที่จะเข้าสู่กระบวนการปฏิรูปเชื้อเพลิง คาร์บอนไดออกไซด์จะถูกกำจัดออกไปจากองค์ประกอบของก๊าซชีวภาพ เพื่อลดความเข้มข้นของ

คาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นก๊าซที่ไม่จำเป็นต่อระบบเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง และอาจจะเป็นเหตุให้เกิดการเจือจาง เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน เป็นเหตุให้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการปฏิรูปเชื้อเพลิงลดลง

การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ เกิดจากปฏิกิริยาเคมีระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์กับสารละลายที่เป็นด่าง (Alkaline Salt Solution) [8] ซึ่งในที่นี้จะใช้สารละลายโซเดียม-ไฮดรอกไซด์ (NaOH) ในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งจะทำปฏิกิริยาในหอดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ (Packed Bed Column)

งานวิจัยนี้ศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ภายใต้ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ป้อนเข้าสู่เครื่องดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ 45% โดยปริมาตร และกำหนดความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 2, 3 และ 4 โมลาร์ โดยใช้เครื่อง Gas Chromatograph (GC) ทำการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้จากทางออกของเครื่องดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์



รูปที่ 1 ระบบปฏิรูปเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง

2. การดำเนินทดลอง

2.1 เครื่องดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

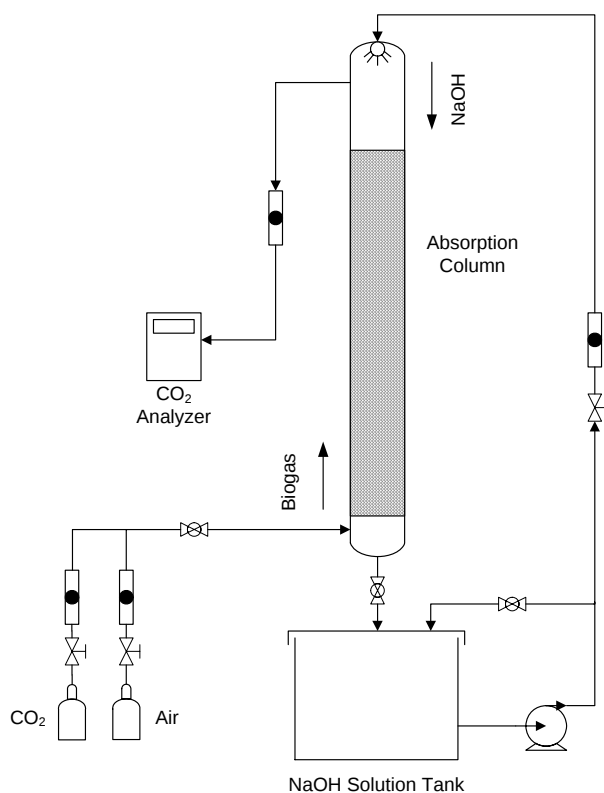
หอดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์แสดงในรูปที่ 2 (Absorption Column) [9-16] มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4 นิ้ว โดยภายในบรรจุวัสดุช่วยเพิ่มผิวสัมผัส และ turbulent mixing rate ระหว่างก๊าซและสารละลายเรียกว่า Raschig Ring โดยบรรจุให้มีความสูง 1.5 เมตร ขณะที่การไหลเป็นแบบไหลสวนทางกันที่ด้านบนของหอดูดซับจะติดตั้งหัวสเปรย์เพื่อพ่นสารละลายให้เป็นฝอย ขณะที่ถังเก็บสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH Solution Tank) เป็นทั้งแหล่งจ่ายสารละลายและรับสารละลาย [11] หลังจากสารละลายเข้าไปทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์แล้ว ทั้งนี้การควบคุมอัตราการไหลของก๊าซและสารละลายถูกควบคุมโดยโรตามิเตอร์ (Rotameter) การวิเคราะห์ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กระทำโดยการเก็บตัวอย่างที่ทางออกของเครื่องดูดซับ โดยใช้ถุงเก็บก๊าซเก็บตัวอย่างแล้วนำไปวิเคราะห์

กับเครื่อง GC เพื่อวัดปริมาณความเข้มข้นของ
คาร์บอนไดออกไซด์ต่อไป

2.2 ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง

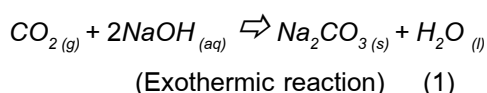
การทดลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้กำหนดค่าตัวแปรต่างๆ ตามตารางที่ 1 การทดลองใช้ก๊าซผสมระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และอากาศเพื่อจำลองก๊าซชีวภาพที่อัตราส่วน 45:55 และใช้สารละลาย NaOH ที่ความเข้มข้น 2, 3 และ 4 โมลาร์ ก๊าซผสมมีอัตราการไหลเข้าสู่หอดูดซับที่ 20 ลิตรต่อนาที เตรียมสารละลายโดยนำ NaOH ผสมกับน้ำ 50 ลิตร ให้ได้ความเข้มข้นที่ต้องการ หลังจากนั้นสารละลาย NaOH จะถูกปั๊มเข้าสู่หอดูดซับทางด้านบนที่อัตราการไหล 5 ลิตรต่อนาที สารละลายถูกปล่อยเป็นฝอยเข้าสู่ด้านในหอดูดซับ ก๊าซผสมและสารละลาย NaOH จะไหลสวนทางกัน แล้วจะเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์และสารละลายในหอดูดซับ หลังจากสารละลายเข้าทำ

ปฏิกิริยาแล้วก็จะไหลเข้าสู่ถังเก็บสารละลาย และสารละลายจะถูกใช้หมุนเวียนในระบบจนกว่าความเข้มข้นของสารละลายจะลดลงจนไม่สามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้อีกต่อไป โดยความเข้มข้นของสารละลายสามารถอธิบายด้วยค่าความเป็นกรดหรือด่าง (ค่า pH) ของสารละลายด้วยกระดาศ pH [11] โดยก่อนเริ่มการทดลองค่า pH ของสารละลายมีค่าเท่ากับ 14 เมื่อดำเนินการทดลองจนกระทั่งสามารถตรวจวัดพบคาร์บอนไดออกไซด์ ค่า pH ที่วัดจากสารละลายจะเปลี่ยนแปลงไป



รูปที่ 2 เครื่องดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

ปฏิกิริยาเคมีระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ [8] แสดงดังสมการด้านล่าง



สารที่เกิดจากปฏิกิริยาดูดซับ ได้แก่ โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) และ น้ำ (H_2O) ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic Reaction) โดยจากการทดลองภายใต้ชุดทดลองนี้สามารถวัดความ

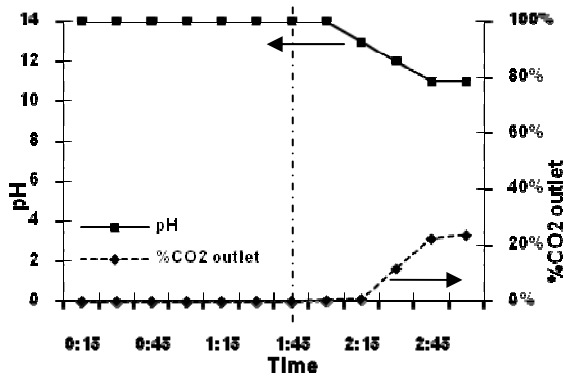
ร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาดูดซับที่ความเข้มข้นของสารละลายต่างๆ กันได้ประมาณ 55 องศาเซลเซียส สำหรับก๊าซที่ได้หลังจากเกิดปฏิกิริยาหรือก๊าซที่ทางออกของหอดูดซับจะถูกเก็บทุกๆ 15 นาที เพื่อนำเข้าสู่เครื่อง GC วิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซที่ได้ จนกว่าจะตรวจพบความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในองค์ประกอบของก๊าซที่เก็บมาได้

ตารางที่ 1 กำหนดค่าตัวแปรของการทดลอง

	Case 1	Case 2	Case 3
Gas			
CO ₂ (% by volume)	45	45	45
Air (% by volume)	55	55	55
Flow rate (l/min)	20	20	20
Inlet pressure (Bar)	1	1	1
Liquid (NaOH)			
Initial Concentration (M)	2	3	4
Volume (l)	50	50	50
Flow rate (l/min)	5	5	5

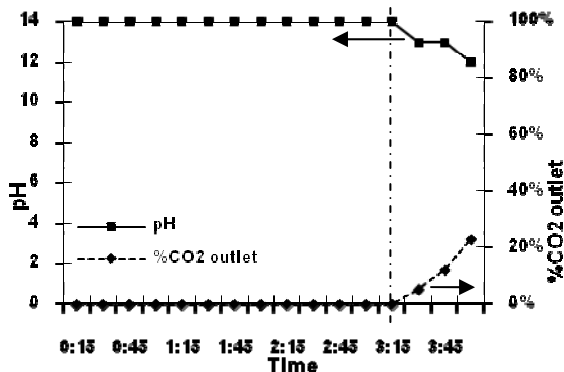
3. ผลการทดลองและการอภิปราย

ผลที่เกิดจากความเข้มข้นของสารละลาย NaOH ต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ถูกเปรียบเทียบเพื่อหาระยะเวลาที่สารละลายสามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ไว้ได้ จนกระทั่งตรวจพบคาร์บอนไดออกไซด์ที่อัตราความเข้มข้นต่างๆ ของสารละลาย ผลการทดลองถูกแสดงภายใต้ความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH และค่าความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ (%) ที่ทางออกเทียบกับเวลา ดังแสดงดังรูปที่ 3-5 จากผลการทดลองที่ความเข้มข้น 2 โมลาร์ (ดังรูปที่ 3) สารละลายสามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จนถึงเวลาประมาณ 1:45 ชั่วโมง หลังจากนั้นจึงตรวจพบคาร์บอนไดออกไซด์ที่ทางออกซึ่งสอดคล้องกับค่า pH ที่ลดลงจาก 14



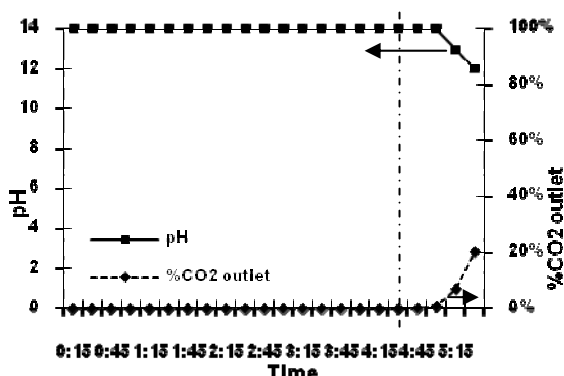
รูปที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่าง CO₂ ที่ทางออกและค่า pH กับเวลา ที่สารละลาย NaOH 2 โมลาร์

จากรูปที่ 4 แสดงให้เห็นว่าที่ความเข้มข้น 3 โมลาร์ สามารถตรวจพบคาร์บอนไดออกไซด์ที่ทางออก หลังจากเวลา 3:15 ชั่วโมง



รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่าง CO₂ ที่ทางออกและค่า pH กับเวลา ที่สารละลาย NaOH 3 โมลาร์

จากรูปที่ 5 แสดงให้เห็นว่าที่ความเข้มข้น 4 โมลาร์ ระยะเวลาที่ยังไม่ตรวจพบคาร์บอนไดออกไซด์มี ระยะเวลาถึง 4:30 ชั่วโมง



รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่าง CO₂ ที่ทางออกและค่า pH กับเวลา ที่สารละลาย NaOH 4 โมลาร์

4. สรุปผลการทดลอง

การดูดซับ CO₂ ในหอดูดซับอยู่บนพื้นฐานการ ทำปฏิกิริยาเคมี ระหว่าง CO₂ and NaOH. ผลลัพธ์ที่ได้ แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาและความเข้มข้น ของ CO₂ ที่ทางออก เทียบกับความเข้มข้นของ CO₂ ที่ทางเข้า จากการทดลองทำให้ทราบถึงขีดจำกัดของ เวลาของสารดูดซับที่ใช้ในการดูดซับ CO₂ ในก๊าซ ชีวภาพ โดยเมื่อทำการปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของ สารละลาย NaOH ที่ 2, 3 และ 4 โมลาร์ พบว่า ระยะเวลาที่ยังไม่ตรวจพบ CO₂ มีระยะเวลาถึง 1.45, 3.15 และ 4:30 ชั่วโมง ตามลำดับ ซึ่งจะพบว่ามี ความสัมพันธ์เป็นแบบเชิงเส้น ค่าที่ได้จะถูกนำไปใช้ ทำนายระยะเวลาในการทำงานของ CO₂ absorption unit และถูกใช้ในการกำหนดระยะเวลาในการดูดซับ CO₂ ก่อนกระบวนการปฏิรูปก๊าซในระบบ SOFC

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุ แห่งชาติ (MTEC) ที่เอื้อเฟื้อสนับสนุนสถานที่ อุปกรณ์ สำหรับงานวิจัยและการศึกษา

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Piroonlerkgul, P., Laosiripojana, N., Adesina, A.A. and Assabumrungrat, S. (2008). Performance of biogas -fed solid oxide fuel cell systems integrated with membrane module for CO₂ removal, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 48(2), February 2009, pp. 672 – 682.
- [2] Piroonlerkgul, P., Assabumrungrat, S., Laosiripojana, N. and Adesina, A.A. (2008). Selection of appropriate fuel processor for biogas-fuelled SOFC system, *Chemical Engineering Journal*, vol. 140(1-3), July 2008, pp. 341 – 351.
- [3] Van herle, J., Marechal, F. and Leuenberger, S. (2004). Process flow model of solid oxide fuel cell system supplied with sewage biogas, *Journal*

of *Power Sources*, vol.131(1-2), May 2004, pp. 127 – 141.

[4] Van herle, J., Membrez, Y. and Bucheli, O. (2003). Biogas as fuel source for SOFC co-generators, *Journal of Power Sources*, vol.127(1 – 2), March 2004, pp. 300 – 312.

[5] Shiratori, Y., Oshima, T. and Sasaki, K. (2008). Feasibility of direct-biogas SOFC, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.33(21), November 2008, pp. 6316 – 6321.

[6] Seitarides, Th., Athanasiou, C. and Zabaniotou, A. (2008). Modular biomass gasification-based solid oxide fuel cell (SOFC) for sustainable development, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.12(5), June 2008, pp. 1251 – 1276.

[7] Pornsopin, G., Punbusayakul, N., Uttamote, T., Hanamura, K., Charojrochkul, S. and Charoensuk, J. (2009). Study behavior of CO₂ absorption in packed bed column form synthesis biogas to produce hydrogen for SOFC operation, *International Conference on Green and Sustainable Innovation*, December 2009.

[8] Kohl, A. and Nielsen, R. (1997). *Gas Purification*, 5th edition, Gulf Publish Company, Texas.

[9] Yeh, J.T. and Pennline, H.W. (2001). Study of CO₂ absorption and desorption in a packed column, *Energy Fuels*, vol.15(2), February 2001, pp. 274 – 278.

[10] Aroonwilas, A. and Veawab, A. (2004). Characterization and comparison of the CO₂ absorption performance into single and blended alkanolamines in a packed column, *Industrial and Engineering Chemical Research*, vol.43(9), April 2004, pp. 2228 – 2237.

[11] Brettschneider, O., Thiele, R., Faber, R., Thielert, H. and Wozny, G. (2003). Experimental

investigation and simulation of the chemical absorption in a packed column for the system NH₃ – CO₂ – H₂S – NaOH – H₂O, *Separation and Purification Technology*, vol.39(3), November 2004, pp. 139 – 159.

[12] Won, J.C., Jong, B.S., Sang, Y.J., Jong, H.J. and Kwang, J.O. (2009). Removal characteristics of CO₂ using aqueous MEA/AMP solutions in the absorption and regeneration process, *Journal of Environmental Sciences*, vol.21(7), 2009, pp. 907 – 913.

[13] Mangalapally, H.P., Notz, R., Hoch, S., Asprion, N., Sieder, G., Carcia, H. and Hasse, H. (2009). Pilot plant experimental studies of post combustion CO₂ capture by reactive absorption with MEA and new solvents, *Energy Procedia*, vol.1(1), February 2009, pp. 963 – 970.

[14] Dey, A. and Aroonwilas, A. (2009). CO₂ absorption into MEA-AMP blend: mass transfer and absorber height index, *Energy Procedia*, vol.1(1), February 2009, pp. 211 – 215.

[15] Aroonwilas, A., Tontiwachwuthikul, P. and Chakma, A. (2001). Effects of operating and design parameters on CO₂ absorption in columns with structured packings, *Separation and Purification Technology*, vol.24(3), September 2001, pp. 403 – 411.

[16] Aroonwilas, A., Chakma, A., Tontiwachwuthikul, P. and Veawab, A. (2003). Mathematical modeling of mass-transfer and hydrodynamics in CO₂ absorbers packed with structured packings, *Chemical Engineering Science*, vol.58(17), September 2003, pp. 4037 – 4053.