



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ผลของการใช้แคลเซียมออกไซด์ร่วมกับโลหะออกไซด์อื่น
เป็นตัวพาออกซิเจนต่อการเผาไหม้แบบเคมิกอลลูปปิงของเชื้อเพลิง
แก๊สและของแข็ง

โดย

ดร.ศศิธร สรรพอคำ และคณะ

30 มิถุนายน พ.ศ. 2560

สัญญาเลขที่ TRG5880062

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ผลของการใช้แคลเซียมออกไซด์ร่วมกับโลหะออกไซด์อื่น
เป็นตัวพาออกซิเจนต่อการเผาไหม้แบบเคมีคอลสลับปิงของเชื้อเพลิง
แก๊สและของแข็ง

คณะผู้วิจัยและสังกัด

1. ดร.ศศิธร สรรพอคำ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลตะวันออก
2. รองศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คุณชลาธารา จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลตะวันออก

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. และมหาวิทยาลัยเทคโนโลยี
ราชมงคลตะวันออก ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: TRG5880062

ชื่อโครงการ : ผลของการใช้แคลเซียมออกไซด์ร่วมกับโลหะออกไซด์อื่นเป็นตัวพาออกซิเจน
ต่อการเผาไหม้แบบเคมีคอลลูบปิงของเชื้อเพลิงแก๊สและของแข็ง

ชื่อนักวิจัย : ดร.ศศิธร สรรพอคำ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลตะวันออก
(หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน)

รองศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชลธารา จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
(นักวิจัยที่ปรึกษา)

E-mail Address : sunphorka_s@hotmail.com

ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการทดลองเพื่อทดสอบประสิทธิภาพการใช้แคลเซียมซัลเฟต และโลหะออกไซด์อื่นในการเป็นตัวพาออกซิเจนในระบบการเผาไหม้เคมีคอลลูบปิงของเชื้อเพลิงแก๊สและของแข็ง ศึกษาผลของปัจจัยการทดลองต่างๆ ได้แก่ อัตราส่วนระหว่างโลหะออกไซด์และแคลเซียมซัลเฟต อุณหภูมิ และเวลา เป็นต้น รวมทั้งทดสอบความเสถียรและการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวพาออกซิเจนที่ใช้โดยใช้ปฏิกิริยารีดักชันสลับกับออกซิเดชัน (reduction-oxidation cycles) การทดลองการเผาไหม้แบบเคมีคอลลูบปิงของมีเทนดำเนินการด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งและการทดลองการเผาไหม้แบบเคมีคอลลูบปิงของถ่านหินดำเนินการด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไต์เบด จากการทดลองเพื่อศึกษาประสิทธิภาพแคลเซียมซัลเฟตและแมกนีเซียมออกไซด์ในการเผาไหม้แบบเคมีคอลลูบปิงของมีเทน พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแคลเซียมซัลเฟตคือ 950 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของแมกนีเซียมออกไซด์ที่เหมาะสมคือร้อยละ 30 เมื่อทำการทดลอง reduction-oxidation cycles เพื่อทดสอบเสถียรของตัวพาออกซิเจนผสม พบว่าเมื่อทำการทดลองผ่านไป 4 รอบ สัดส่วนโดยน้ำหนักของตัวพาออกซิเจนยังคงมากกว่าร้อยละ 60

จากการทดลองเพื่อศึกษาประสิทธิภาพแคลเซียมซัลเฟตและไอร์ออน (III) ออกไซด์ในการเผาไหม้แบบเคมีคอลลูบปิงของมีเทน พบว่าอัตราส่วนโดยน้ำหนักของไอร์ออน (III) ออกไซด์ที่เหมาะสมคือร้อยละ 20 ซึ่งพบว่าการเกิดสารประกอบใหม่ ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) ขึ้นในกระบวนการซึ่งอาจเป็นสาเหตุให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้นและช่วยป้องกันการหลอมรวมตัวกันของตัวพาออกซิเจน เมื่อนำแคลเซียมซัลเฟตและไอร์ออน (III) ออกไซด์มาเป็นตัวพาออกซิเจนในการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงแข็งนั้น มีการดำเนินการด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไต์เบด เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการสัมผัสกันของเชื้อเพลิงและตัวพาออกซิเจน จากการทดลอง

พบว่าตัวพาออกซิเจนผสมระหว่างแคลเซียมซัลเฟตและไอร์ออน (III) ออกไซด์สามารถนำมาใช้ได้ในระบบ ฟลูอิดไธด์เบดและเชื้อเพลิงแข็งได้ โดยเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ภายในเวลา 1 ชั่วโมง และได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์การทดสอบเสถียรภาพของตัวพาออกซิเจนในการเผาไหม้แบบเคมีคอลลูบิงโดยใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงนั้นจะศึกษาจากการทดสอบ reduction-oxidation cycles จำนวน 3 รอบ ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไอร์ออน (III) ออกไซด์ในแคลเซียมซัลเฟตร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ผลการทดลองพบว่า ในรอบแรกนั้นปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นด้วยอัตราสูงสุดเทียบกับรอบที่ 2 และ 3 และเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ทั้งหมด 0.68 มิลลิโมลในระยะเวลา 140 นาที และเมื่อเกิดปฏิกิริยาในรอบที่ 2 และ 3 พบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงจากลักษณะการเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และพื้นที่ใต้กราฟ แสดงให้เห็นว่ามีแนวโน้มค่อนข้างคงที่ในปฏิกิริยารอบที่ 2 และ 3 ในเบื้องต้นจึงสรุปได้ว่าตัวพาออกซิเจนผสมนี้มีความเสถียรในการเผาไหม้แบบเคมีคอลลูบิงของถ่านหิน

คำหลัก:การเผาไหม้แบบเคมีคอลลูบิง แคลเซียมซัลเฟต ถ่านหิน มีเทน

Abstract

Project Code :TRG5880062

Project Title : Performance of CaSO_4 and additional metal oxide as oxygen carriers for chemical looping combustion of gaseous and solid fuels

Investigator : Dr. SasithornSunphorka, Faculty of Engineering and Architecture, Rajamangala University of Technology. (Principal investigator)
Assoc. Prof. Dr. PrapanKuchonthara, Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University(mentor)

E-mail Address :sunphorka_s@hotmail.com

Project Period :2 years

Abstract

This work studied the performance of mixed oxygen carriers those consist of calcium sulphate and metal oxides in chemical looping combustion (CLC) process of gaseous and solid fuels. The effects of calcium sulphate and metal oxides mixing ratios, temperature and operation time were investigated. The reduction-oxidation cycles were performed to explore the stability of oxygen carriers. The CLC process of gaseous fuel and solid fuel were carried out in fixed bed reactor and fluidized bed reactor, respectively. In the CLC process of methane, the calcium sulphate mixed with magnesium oxide and calcium sulphate mixed with iron (III) oxide were used as oxygen carriers. By using calcium sulphate mixed with magnesium oxide, the results revealed that the suitable condition was 950°C and 30 wt.% MgO/CaSO_4 . Moreover, the results from reduction-oxidation cycle test showed that the mass fraction of regenerated oxygen carrier was more than 60% after 4th cycles.

In the CLC process of methane, the mixture of calcium sulphate and iron (III) oxide was also studied as oxygen carrier. The results demonstrated that the suitable mixing ratio was 20 wt.% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaSO}_4$ and illustrated the new compound ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) which probably contributed to the reaction acceleration and prevention of bed agglomeration. This mixed oxygen carrier was applied into CLC process of coal. The fluidized bed reactor was used to improve the well mixing of fuel and oxygen carrier. The results showed that the reaction was finished within 1 hr and carbon dioxide was the main gaseous product. The results from 3 reduction-oxidation cycles test revealed that reduction rate was highest at the first cycle and then decreased in the second and third cycle. However, by means of carbon dioxide generation and the area under a curve, the results illustrated almost equal values obtained from the second and third cycles. Therefore, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaSO}_4$ oxygen carrier could provide the stability during CLC process of coal.

Keywords :Chemical looping combustion, Calcium sulfate, Coal, Methane

สรุปย่อ (Executive summary)

หลายปีที่ผ่านมา การพัฒนาเทคโนโลยีการเผาไหม้ที่สามารถลดการปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจก โดยเฉพาะแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สู่บรรยากาศกำลังเป็นที่น่าสนใจ เนื่องจากเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อน เทคโนโลยีหนึ่งที่มีการเสนอและได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง คือ ระบบการเผาไหม้แบบเคมีคอลลูปปิงที่นำตัวพาออกซิเจนซึ่งเป็นของแข็งที่สามารถให้ออกซิเจนแก่เชื้อเพลิงแทนอากาศมาใช้ ซึ่งงานวิจัยที่เกี่ยวข้องแสดงให้เห็นว่าการใช้ตัวพาออกซิเจนในการเผาไหม้นั้นสามารถเผาไหม้เชื้อเพลิงได้อย่างมีประสิทธิภาพ แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสัดส่วนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูง จึงมีผลดีต่อกระบวนการหลังการเผาไหม้ ได้แก่ การดักจับหรือแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยช่วยลดความซับซ้อนและต้นทุนของกระบวนการอย่างไรก็ตามตัวพาออกซิเจนที่มีอยู่ในงานวิจัยต่างๆ ยังจำเป็นต้องมีการพัฒนาด้านประสิทธิภาพในการส่งผ่านออกซิเจน ความเสถียรและการนำกลับมาใช้ใหม่ งานวิจัยนี้จึงมุ่งไปที่การพัฒนาตัวพาออกซิเจนให้สามารถใช้ได้ทั้งการเผาไหม้เชื้อเพลิงแก๊สและเชื้อเพลิงแข็ง ในระบบการเผาไหม้เคมีคอลลูปปิงที่ดำเนินการด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งและเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไbezตามลำดับ ตัวพาออกซิเจนที่ใช้ในงานวิจัยคือแคลเซียมซัลเฟตผสมกับแมกนีเซียมออกไซด์หรือไฮดรอกไซด์ (III) ออกไซด์ ผลการทดลองพบว่าในการเผาไหม้แบบเคมีคอลลูปปิงของมีเทนในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งนั้น อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันคือ 950 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของแมกนีเซียมออกไซด์ที่เหมาะสมคือร้อยละ 30 และ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของไฮดรอกไซด์ (III) ออกไซด์ที่เหมาะสมคือร้อยละ 20 ซึ่งพบว่าการใช้แคลเซียมซัลเฟตผสมกับไฮดรอกไซด์ (III) ออกไซด์มีการเกิดสารประกอบใหม่ ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) ขึ้นในกระบวนการ และทำให้การนำกลับมาใช้ใหม่มีความเสถียรมากขึ้น เมื่อนำตัวพาออกซิเจนแคลเซียมซัลเฟตผสมกับไฮดรอกไซด์ (III) ออกไซด์ที่อัตราส่วนไฮดรอกไซด์ (III) ออกไซด์ร้อยละ 20 มาใช้ในระบบเคมีคอลลูปปิงของถ่านหินในเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไbezพบว่าสามารถเผาไหม้ถ่านหินได้และมีแนวโน้มในการนำกลับมาใช้ใหม่ได้เช่นกัน คณะผู้วิจัยได้นำผลงานวิจัยนี้ไปเสนอในการประชุมวิชาการ ได้แก่ การประชุม The 7th Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology and The 22nd PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers การประชุม The 6th TIChE International Conference 2016 "Innovative Technology toward Sustainable Development" และการประชุม TRF-OHEC Annual Congress 2017 (TOAC 2017) นอกจากนั้นยังมีบทความวิจัยที่คาดว่าจะได้รับการตีพิมพ์ในวารสารระดับชาติและระดับนานาชาติอีกด้วย

1. ความเป็นมาและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

The carbon dioxide (CO_2) emission from coal and fossil fuel combustion causes greenhouse effect. Since CO_2 has high residence time in the atmosphere which is approximately 300 years, it is considered as the gas which makes high contribution to the greenhouse effect [1]. The decrease of CO_2 emission is thus urgently necessary to protect environment from this problem. The CO_2 Capture and Storage (CCS) is one attractive optional for reducing net CO_2 emission. This technology produces the concentrated stream of CO_2 , then transport and storage it into a suitable storage location for a long period of time. The CO_2 capture, transport and storage processes were overviewed in “IPCC special report on carbon dioxide capture and storage” [2]. Considering the CO_2 capture, there are three main approaches applying in industry and power plant: (i) post combustion, (ii) oxy-fuel combustion, and (iii) pre combustion. For post combustion, CO_2 is captured from the exiting flue gas. This approach offers main advantage as it can be applied to the existing technologies without radical changes [3]. In oxy-fuel combustion, the pure oxygen is used instead of air oxygen and recycled combustion gases producing concentrated CO_2 which are readily separated [4]. Finally, pre-combustion combines WGS converting CO to CO_2 and bulk CO_2 removal with solvents [5].

Among these approaches, pre-combustion capture offers some advantages and favors for an integrated gasification combined cycle (IGCC). One of several advantages of pre-combustion capture is the high removal capability of concentrated CO_2 in synthesis gas under high pressure, providing a smaller size of a CO_2 removal unit compared to that used in post-combustion capture process at atmospheric pressure [6]. Regarding to the report from The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program, several technologies related to pre-combustion capture were discussed [6]. Chemical Looping Combustion (CLC) is one of pre-combustion process which has been conducted in laboratory-scale and pilot scale [7]. CLC is the indirect combustion process which fuel is reacted with oxygen transferred from solid oxygen carrier, instead of air or gaseous oxygen. It is carried out in two fluidized beds: air reactor and fuel reactor. In air reactor, a metal-based compound is oxidized with air to form an oxide form. An oxide form of metal-based compound is then introduced to the fuel reactor. In this reactor, the oxide is reduced to the metal form by the fuel. The gas with a high concentration of CO_2 is produced consequently which can be captured and sequestered. The reactions in air reactor and fuel reactor were shown in Eq. (1) and (2), respectively [6], and the diagram of CLC system are illustrated in Fig. 1.

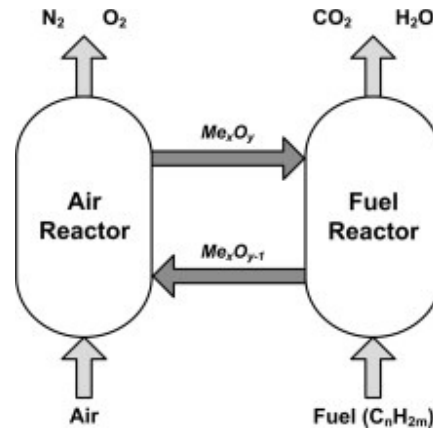
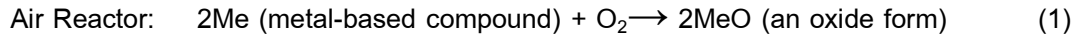


Figure 1. General concept of CLC [8].

There was reported that the CLC process have higher efficiency with lower capital cost and cost of electricity than a conventional solvent-based pre-combustion CO_2 capture for IGCC power plant [9]. The CLC has potential for efficiency and cost savings for applying CLC concept to power plant and other related industry.

The selection of solid oxygen carrier is an important issue. The criteria for good oxygen carrier are including high reactivity with fuel, good fluidization properties, low cost, low risk for health and environment and high oxygen transfer capacity [7]. Metal oxides of Fe, Ni, Co, Cu, Mn, and Cd as well as the metal oxides on different solid supports have been used as solid oxygen carrier for CLC of gaseous fuels. Their properties and efficiencies were compared in some literatures [1, 10, 11]. Nickel and cobalt exhibit the highest risk during operation. The Ni derived compounds from the air-reactor have carcinogenic properties whilst Co is expensive and also involves health and safety aspects. On the other hand, Fe and Mg are considered as non-toxic materials for CLC applications. However, Ni-based oxygen carriers (NiO on support materials) show highest lifetime values and do not present the agglomeration problem at typical temperatures. Cu-based oxygen carriers had a higher tendency to defluidization due to low melting temperature of Cu.

Recently, the performance of using calcium sulfate (CaSO_4) metal oxide oxygen carriers have been investigated because of its advantages [12-15]. The oxygen transport capability of CaSO_4 is greater than Ni-based oxygen carrier and other metal oxides. It is very cheap since it is a

stable sulfate which distributes widely in all regions over the world including Thailand. Moreover, CaSO_4 is environment friendly and seem favorable for the CLC system. The general reactions of CaSO_4 in fuel reactor are shown as followed [1].



The simulation performed using the ASPEN Plus software-package showed that only trace amount of CO and H_2 remained after fuel reactor [16].

The big problem of using CaSO_4 is the formation of CaO and SO_2 as side reaction. The formed CaO cannot be converted to CaSO_4 in the air reactor, resulting in the reduction of oxygen transport capacity and recyclability of CaSO_4 . This side reaction is dependent on the operating conditions, including temperature and gas composition, which is not completely understood yet. The additional researches are required to evaluate the relevance of this side reaction. The addition of other metal oxides to CaSO_4 to improve the reactivity of oxygen carrier and reduce the CaO formation is investigated in some literatures [15, 17, 18]. The literatures revealed that the additional metal oxides such as CaO and Fe_2O_3 reduce the chance of CaSO_4 reduction to CaO whilst the oxygen transfer capacity of CaSO_4 is maintained.

Besides applying the CLC into natural gas combustion, CLC is also applied to IGCC power plant which uses coal as a primary fuel [15, 19]. In this case, coal is pyrolyzed and gasified with steam into gaseous fuel via Eq. (6) [15] and then the syngas is oxidized by CaSO_4 to CO_2 and H_2O . CaSO_4 can be used as an oxygen carrier in this process.



To improve the performance of CaSO_4 for CLC process, this work investigated the effects of CaSO_4 /additive ratios, temperatures and operating times on the reduction reaction and recyclability. MgO was selected as the additive since it is also the natural metal oxide that can be found all over the world as well as CaO, may be in form of dolomite. Therefore, it is expected to help in the same manner as CaO. Moreover, the CLC processes for CH_4 combustion and coal combustion were compared. In case of coal combustion, the effect of CaSO_4 (with/without additive)/coal ratios were also evaluated.

2. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

CLC process for gaseous fuel

Wang, B. et al. (2011) [20] conducted thermodynamic simulations to investigate the sulfur distribution in a CLC system with CaSO_4 as oxygen carrier and syngas derived from coal as the fuel. The simulation results indicated that, in fuel reactor, at 100°C – 400°C , the main sulfur species and carbon deposit were H_2S and CaCO_3 . At 400°C – 915°C , CaS and CO_2 were the main products and both products increased with increasing temperature of fuel reactor. At above 915°C , CaO appeared and the percentages of CaO , H_2 and CO increased due to the side reaction. Therefore, lattice oxygen was not enough at this temperature range. In the air reactor, the CaS was oxidized by air into CaSO_4 as dominant reaction. Sufficient supply of air at 915°C and atmospheric pressure was important for the oxidization of CaS and prevention the emission of SO_2 and formation of CaO as well.

Ding, N. et al. (2013) [12] studied the CLC of CH_4 with CaSO_4 oxygen carrier prepared by impregnation in fixed bed reactor. The effects of reaction temperature, CH_4 percent, particle size and sample mass on reduction (fuel reactor) were discussed. The results revealed that the suitable reaction temperature is around 925°C . The lower in CH_4 percent and higher in sample mass inhibited carbon decomposition but increased gas conversion. The particle size has a little effect on the reduction. The Ni-Fe mixed additive greatly improved the reactivity of CaSO_4 . X-ray diffraction analysis illustrated that CaSO_4 could be fully reduced into CaS which was also almost regenerated into CaSO_4 .

Zhang, S. et al. (2013) [17] suggested that SO_2 emission in CLC process limits practical application of CaSO_4 . The authors investigated the use of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaSO}_4$ composite oxygen carriers with different Fe_2O_3 loading contents prepared by impregnation method to inhibit SO_2 release and enhance the reactivity of CaSO_4 . The experiments were conducted in a laboratory scale fixed-bed reactor under $\text{CO-H}_2\text{-N}_2$ atmosphere. The results showed that $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaSO}_4$ oxygen carrier revealed its promising aspect and could be a good candidate in CLC. Over 85% SO_2 released from the decomposition of CaSO_4 alone was inhibited by $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaSO}_4$ oxygen carriers ($> 5 \text{ wt}\%$ Fe_2O_3 loading). Therefore, Fe_2O_3 could help CaSO_4 reducing to CaS and raise the calcium sulfide yield. Moreover, higher conversion of CO and H_2 obtained at higher temperature and Fe_2O_3 loading content. Redox cyclic tests showed that $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaSO}_4$ oxygen carrier had better recyclability and stability than CaSO_4 alone.

Pans, M.A. et al. (2014) [21] evaluates the performance of a low cost material including iron ore (mainly Fe_2O_3) as an oxygen carrier for CLC. The CH_4 , syngas and a PSA off-gas were used as fuels. The oxygen carrier was able to fully convert syngas at 880 °C, excepting in case of using CH_4 as fuel. The Ni-based oxygen carrier was added to increase the reactivity in this case but its catalytic effect of Ni was not observed. However, the attrition and fluidization behavior of iron ore were satisfied for 56 hrs in the continuous 500 W_{th} CLC plant. Therefore, iron ore is a suitable oxygen carrier for syngas or gaseous fuels which mainly composed of H_2 and CO.

SaurabhBhavsar et al. (2014) [22] investigated the use of iron- and manganese-based mono- and mixed-metallic oxygen carriers ($\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{-CeO}_2$) supported on CeO_2 as oxygen carriers in CLC. The H_2 and CH_4 were used as fuel. The results indicated that bimetallic carriers with high Fe content, which contain a FeMnO_3 phase, exhibit reversible de-alloying/re-alloying behavior during cyclic redox operation, resulting in slowed reduction kinetics. However, Mn-rich carriers with small amount of Fe increased carrier reactivity and selectivity for total oxidation of methane, indicating the promise of appropriately designed FeMn carriers as low-cost, environmentally benign oxygen carrier materials for CLC combustion.

CLC process for solid fuel

Xiao, R. et al. (2012) [23] examined the potential of using iron ore as oxygen carrier in a pilot-scale unit consisting of two fluidized bed reactors of pressurized chemical-looping combustion (PCLC). The Shenhua bituminous coal was used as fuel. The experiments were operated for 19 hrs with steady coal-feeding under three operation pressures (0.1, 0.3 and 0.5 MPa). The results revealed that PCLC of coal demonstrated many advantages over the conventional CLC of coal by means of higher carbon conversion in the fuel reactor, CO_2 concentration of exhaust gas and combustion efficiency. The increase in pressure increased the loss of fine particles of iron ore. No agglomeration of iron ore particles occurred.

Song, T. et al. (2013) [14] used CaSO_4 added together with hematite as a oxygen carrier for CLC of coal to reduce the CaO formation during reduction reaction. The CaO formation caused the sulfur species evolution and decreased reactivity of CaSO_4 . Experiments were carried out in a batch fluidized-bed reactor with ten reduction/oxidation cycles. The results showed that CaSO_4 oxygen carrier showed an increasing reactivity in the initial cycles but the side reactions were occurred toward the sulfur species (SO_2 and H_2S) formation. By the addition of hematite (about

7wt.%), the gaseous sulfur species was decreased in both reduction and oxidation processes while the coal conversion and CO₂ capture were enhanced.

Zheng, M. et al. (2014) [15] studied the addition of small amount of natural ore to CaSO₄ oxygen carrier to improve its reactivity and stability in CLC. Fe₂O₃-based oxygen carrier was selected since it is inexpensive, has resistance to H₂S for high-sulfur fuels and has higher reactivity compared to CaSO₄. The results showed that the addition of Fe₂O₃ improves the performance of coal gasification and the subsequent conversion of syngas to CO₂ and H₂O. The chance of CaSO₄ reduction to CaO was reduced by coal syngas whilst the oxygen transfer capacity of CaSO₄ is maintained. The optimum temperature in fuel reactor was shifted from 950°C to 900°C. The CO, SO₂ and H₂S in flue gas were decreased and CO₂ was increased from 81.63% up to 95.35%.

3. วัตถุประสงค์โครงการ

1. เพื่อประเมินความเป็นไปได้ในการใช้แคลเซียมซัลเฟตเป็นตัวพาออกซิเจนในการเผาไหม้แบบเคมีคอลลูบปิงของเชื้อเพลิงแข็งและแก๊ส
2. เพื่อศึกษาผลของตัวพาออกซิเจนร่วมที่มีต่อประสิทธิภาพของตัวพาออกซิเจนแคลเซียมซัลเฟต
3. เพื่อศึกษาผลของปัจจัยการทดลองต่างๆ เช่น อุณหภูมิ เวลา ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของเชื้อเพลิง

4. ระเบียบวิธีวิจัย

1. สรุปรายงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. ออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์ โดยมีองค์ประกอบตามรูปที่ 2 และ 3 สำหรับกระบวนการเคมีคอลลูบปิงของมีเทน และกระบวนการเคมีคอลลูบปิงของถ่านหิน ตามลำดับ
3. ทำการทดลองเพื่อศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ เช่น ผลของการใช้แคลเซียมซัลเฟต อัตราส่วนระหว่างแคลเซียมซัลเฟตร่วมกับตัวพาออกซิเจนร่วม อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ ต่อกระบวนการเผาไหม้แบบเคมีคอลลูบปิงของมีเทนในเชิงการเปลี่ยนของมีเทนและร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ โดยในรูปที่ 2 ตัวพาออกซิเจนใหม่ถูกบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นทำการป้อนมีเทนและไนโตรเจนทางด้านใต้ของเครื่องปฏิกรณ์จนอัตราส่วนระหว่างมีเทนและไนโตรเจนที่เข้าเครื่องปฏิกรณ์จะคงที่ ทำการเพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ให้เท่ากับที่กำหนด แก๊สที่ได้จะผ่านเข้าอุปกรณ์ทำความเย็นเพื่อให้ไอน้ำควบแน่นกลายเป็นของเหลวและแยกออกจากแก๊สผลิตภัณฑ์ได้ จากนั้นแก๊สผลิตภัณฑ์แห้งจะผ่านเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีเพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบ การศึกษานำกลับมาใช้ใหม่ของแคลเซียมซัลเฟตและแคลเซียมซัลไฟด์ทำได้โดย

นำเอาเครื่องปฏิกรณ์พร้อมด้วยตัวพาออกซิเจนใช้แล้วมาซึ่งน้ำหนักและนำกลับไปเผาโดยการผ่านแก๊สออกซิเจนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส จนกระทั่งความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนขาออกจะคงที่ จากนั้นจึงนำเครื่องปฏิกรณ์พร้อมด้วยตัวพาออกซิเจนมาซึ่งน้ำหนักอีกครั้ง และนำเสนอผลการทดลองในรูปแบบการเปลี่ยนของน้ำหนักตัวพาออกซิเจน

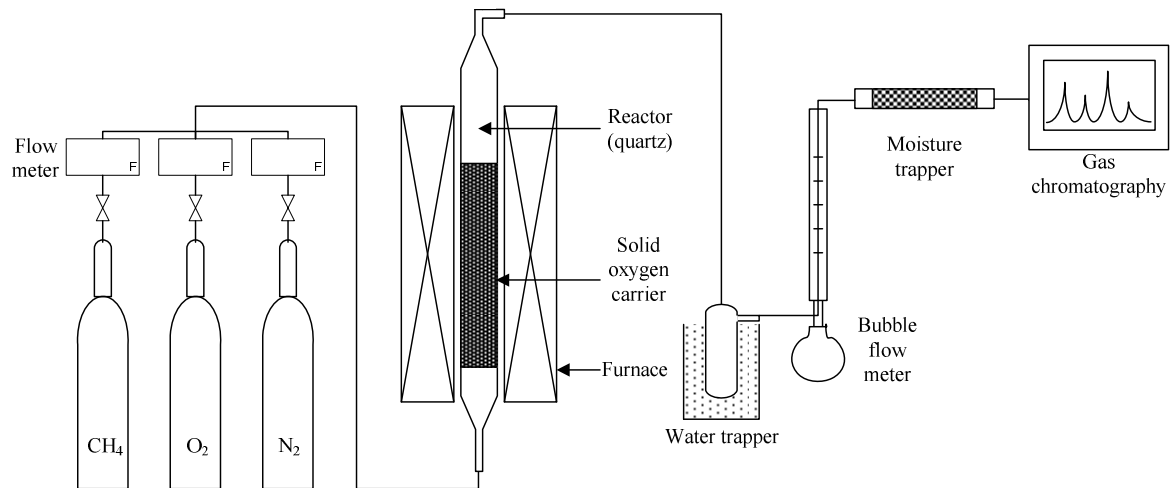
4. ทำการทดลองเพื่อศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ เช่น อัตราส่วนระหว่างแคลเซียมซัลเฟตร่วมกับตัวพาออกซิเจนรวม และเวลาที่ใช้ ต่อกระบวนการเผาไหม้แบบเคมีคอลลูบปีงของถ่านหินในเชิงร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ในรูปที่ 3 ตัวพาออกซิเจนและถ่านหินถูกบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เพื่อให้ฟลูอิด์เบด วิธีการทดลองคล้ายกับการทดลองการเผาไหม้ขงมีเทนในข้อ 3
5. วิเคราะห์ผลการทดลอง ระบุปัจจัยที่มีผลต่อการทดลอง
6. เสนอภาวะที่เหมาะสมในการเผาไหม้แบบเคมีคอลลูบปีงของมีเทนและถ่านหิน
7. ทดสอบเสถียรภาพของตัวพาออกซิเจนโดยการทดสอบการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงด้วยภาวะเดียวกันทั้งช่วงรีดักชันและออกซิเดชันหลายรอบ
8. วิจัยและสรุปผลการทดลอง
9. เตรียมรายงานฉบับสมบูรณ์

5. ขอบเขตงานวิจัย

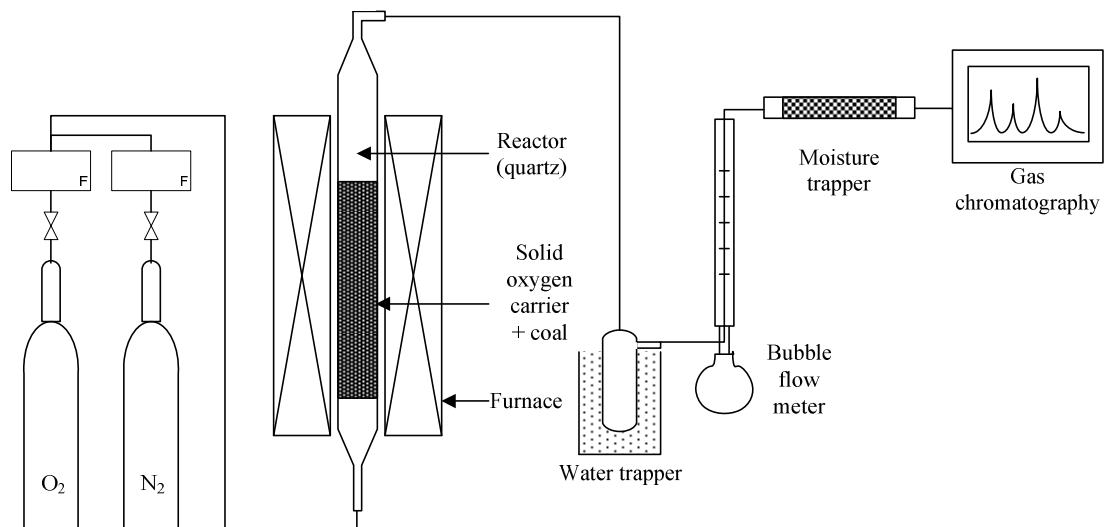
งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการศึกษากระบวนการเผาไหม้แบบเคมีคอลลูบปีงของมีเทนและถ่านหิน โดยใช้แคลเซียมซัลเฟตเป็นตัวพาออกซิเจนร่วมกับแมกนีเซียมออกไซด์หรือตัวพาออกซิเจนรวมอื่นๆ

6. เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

คณะผู้วิจัยได้เตรียมเครื่องปฏิกรณ์เพื่อใช้ในการทดลองโดยมีองค์ประกอบของระบบดังนี้



รูปที่ 2 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งสำหรับกระบวนการเคมีคอลลูบปีงของมีเทน
(เครื่องปฏิกรณ์ทำจากแก้วควอตซ์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 12 มิลลิเมตร สูง 400 มิลลิเมตร)



รูปที่ 3 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไรซ์เบดสำหรับกระบวนการเคมีคอลลูบปีงของถ่านหิน
(เครื่องปฏิกรณ์ทำจากแก้วควอตซ์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 21 มิลลิเมตร สูง 400 มิลลิเมตร)

7. วิธีทดลอง

7.1 ทำการทดลองเพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการเป็นตัวพาออกซิเจนของแคลเซียมซัลเฟตและแคลเซียมซัลเฟตผสมกับแมกนีเซียมออกไซด์ในระบบเคมีคอลลูปปิงของมีเทน

➤ การเตรียมตัวพาออกซิเจน

นำตัวพาออกซิเจน (แคลเซียมซัลเฟตและแมกนีเซียมออกไซด์) มาเผาไล่ความชื้นออกที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส สำหรับตัวพาออกซิเจนผสมที่ใช้ในการทดลองคือแคลเซียมซัลเฟตและแมกนีเซียมออกไซด์ เตรียมโดยนำสารทั้งสองมาผสมกันในปริมาณร้อยละของแมกนีเซียมออกไซด์ในตัวพาออกซิเจนผสมคิดเป็นร้อยละ 5 10 30 และ 50 โดยน้ำหนัก

➤ การทดลองเพื่อศึกษาการใช้ตัวพาออกซิเจนในปฏิกิริยารีดักชัน

- (1) บรรจุใยแก้ว (quartz wool) ที่ด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์ ตามด้วยการบรรจุอะลูมินาบอลในเครื่องปฏิกรณ์จนมีความสูงของอะลูมินาบอลประมาณ 2 เซนติเมตร
- (2) ชั่งน้ำหนักตัวพาออกซิเจนให้มีน้ำหนักรวม 8 กรัมเพื่อบรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์
- (3) เปิดแก๊สไนโตรเจนและแก๊สมีเทนเข้าสู่ระบบ โดยมีอัตราการไหล 45 และ 5 มิลลิลิตรต่อนาที ตามลำดับ วัดอัตราการไหลและความเข้มข้นของแก๊สขาออก
- (4) เมื่อความเข้มข้นของแก๊สมีเทนขาออกมีค่าคงที่ที่ร้อยละ 10 โดยปริมาตร เปิดสวิตช์เตาให้ความร้อน และเริ่มจับเวลาเมื่อถึงอุณหภูมิที่กำหนด คือ 900 950 หรือ 1,000 องศาเซลเซียส
- (5) วิเคราะห์ชนิดและความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สขาออกด้วยเครื่อง Micro GC เก็บข้อมูลทุก 5 นาทีจนกระทั่งความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นมีค่าต่ำจนถึงศูนย์
- (6) ปิดสวิตช์เตาให้ความร้อนและแก๊สมีเทนรอจนอุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียสจึงปิดแก๊สไนโตรเจน
- (7) ชั่งน้ำหนักของตัวพาออกซิเจน

➤ การทดลองเพื่อศึกษาการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวพาออกซิเจนโดยการทำปฏิกิริยารีดักชันสลับกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน

- (1) ดำเนินการทดลองของปฏิกิริยารีดักชันดังรายละเอียดข้างต้น
- (2) นำเครื่องปฏิกรณ์ที่ผ่านการชั่งน้ำหนักแล้วมาใส่ในเตาให้ความร้อน
- (3) เปิดแก๊สไนโตรเจนและแก๊สออกซิเจนด้วยอัตราการไหล 79 และ 21 มิลลิลิตรต่อนาที ตามลำดับ วัดอัตราการไหลและความเข้มข้นของแก๊สขาออก
- (4) เมื่อความเข้มข้นของแก๊สขาออกคงที่ เปิดสวิตช์เตาให้ความร้อน และเริ่มจับเวลาเมื่อถึงอุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส

- (5) วิเคราะห์ชนิดและความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สขาออกด้วยเครื่อง Micro GC เก็บข้อมูลทุก 5 นาทีจนกระทั่งความเข้มข้นของแก๊สไนโตรเจนและแก๊สออกซิเจนจะมีค่าเท่ากับก่อนทำการทดลอง
- (6) ปิดเตาให้ความร้อน รอจนอุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียสจึงปิดแก๊ส
- (7) ชั่งน้ำหนักตัวพาออกซิเจนคิดเป็นหนึ่งรอบการทดลอง
- (8) ทำการทดลองปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันซ้ำจนได้จำนวนรอบการทดลองที่ต้องการ

7.2 ทำการทดลองเพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการเป็นตัวพาออกซิเจนของแคลเซียมซัลเฟตและแคลเซียมซัลเฟตผสมกับไฮดรอกไซด์ในกระบวนการเคมีคอลลูบิ๊งของมีเทน

➤ การเตรียมตัวพาออกซิเจน

นำตัวพาออกซิเจน (แคลเซียมซัลเฟตและไฮดรอกไซด์) มาเผาไล่ความชื้นออกที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส สำหรับตัวพาออกซิเจนผสมที่ใช้ในการทดลองคือแคลเซียมซัลเฟตและไฮดรอกไซด์ เตรียมโดยนำสารทั้งสองมาผสมกันในปริมาณร้อยละของไฮดรอกไซด์ในตัวพาออกซิเจนผสมคิดเป็นร้อยละ 5 10 20 30 และ 40 โดยน้ำหนักในน้ำกลั่น กวนที่ความเร็วรอบ 250 รอบต่อนาที จากนั้นอบแห้งเป็นเวลา 24 ชั่วโมงและเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5.5 ชั่วโมง

➤ การทดลองเพื่อศึกษาการใช้ตัวพาออกซิเจนในปฏิกิริยารีดักชัน

- (1) บรรจุใยแก้ว (quartz wool) ที่ด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์ ตามด้วยการบรรจุอะลูมินาบอลในเครื่องปฏิกรณ์จนมีความสูงของอะลูมินาบอลประมาณ 2 เซนติเมตร
- (2) ชั่งน้ำหนักตัวพาออกซิเจนให้มีน้ำหนักรวม 3 กรัมเพื่อบรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์
- (3) เปิดแก๊สไนโตรเจนและแก๊สมีเทนเข้าสู่ระบบ โดยมีอัตราการไหล 45 และ 5 มิลลิลิตรต่อนาที ตามลำดับ วัดอัตราการไหลและความเข้มข้นของแก๊สขาออก
- (4) เมื่อความเข้มข้นของแก๊สมีเทนขาออกมีค่าคงที่ที่ร้อยละ 10 โดยปริมาตร เปิดสวิตช์เตาให้ความร้อน และเริ่มจับเวลาเมื่อถึงอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส
- (5) วิเคราะห์ชนิดและความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สขาออกด้วยเครื่อง Micro GC เก็บข้อมูลทุก 5 นาทีจนกระทั่งความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นมีค่าต่ำจนถึงศูนย์
- (6) ปิดสวิตช์เตาให้ความร้อนและแก๊สมีเทนรอจนอุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียสจึงปิดแก๊สไนโตรเจน
- (7) ชั่งน้ำหนักของตัวพาออกซิเจน

➤ การทดลองเพื่อศึกษาการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวพาออกซิเจนโดยการทำปฏิกิริยารีดักชันสลับกับปฏิกิริยาออกซิเดชันตามวิธีที่ระบุข้างต้น

7.3 ทำการทดลองเพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการเป็นตัวพาออกซิเจนของแคลเซียมซัลเฟตผสมกับไฮดรอกไซด์ในกระบวนการเคมีคอลลูบปีงของถ่านหิน

➤ การเตรียมตัวพาออกซิเจนถ่านหิน

ตัวพาออกซิเจนที่ใช้คือแคลเซียมซัลเฟตผสมกับไฮดรอกไซด์ในร้อยละของไฮดรอกไซด์คิดเป็นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก นำมาเผาไล่ความชื้นออกที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส สำหรับถ่านหิน นำมาอบเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส

➤ การทดลองเพื่อศึกษาการใช้ตัวพาออกซิเจนในปฏิกิริยารีดักชัน

- (1) บรรจุแก้ว (quartz wool) ที่ด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์ ตามด้วยการบรรจุอะลูมินาบอลในเครื่องปฏิกรณ์จนมีความสูงของอะลูมินาบอลประมาณ 2 เซนติเมตร
- (2) ชั่งน้ำหนักตัวพาออกซิเจนให้มีน้ำหนักรวม 2 กรัม และถ่านหินน้ำหนัก 1 กรัม เพื่อบรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์
- (3) เปิดแก๊สไนโตรเจน โดยมีอัตราการไหล 300 มิลลิลิตรต่อนาที ตามลำดับ
- (4) เปิดสวิตช์เตาให้ความร้อน และเริ่มจับเวลาเมื่ออุณหภูมิถึง 950 องศาเซลเซียส
- (5) วิเคราะห์ชนิดและความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สออกด้วยเครื่อง Micro GC เก็บข้อมูลทุก 5 นาทีจนกระทั่งความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นมีค่าต่ำลงจนถึงศูนย์
- (6) ปิดสวิตช์เตาให้ความร้อนรอจนอุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียสจึงปิดแก๊สไนโตรเจน
- (7) ชั่งน้ำหนักของตัวพาออกซิเจนและถ่านหินที่เหลือ

➤ การทดลองเพื่อศึกษาการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวพาออกซิเจนโดยการทำปฏิกิริยารีดักชันสลับกับปฏิกิริยารีดักชันโดยดำเนินการตามวิธีที่ระบุในกรณีกระบวนการเคมีคอลลูบปีงของแก๊สมีเทน

สรุปภาวะที่ใช้ในการทดลองได้ดังนี้

ตารางที่ 1 ภาวะที่ใช้ในการทดลอง

ระบบเคมีคอลลูบปีงของมีเทน	
ลักษณะเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้	Fixed-bed reactor
ชนิดและอัตราเร็วของแก๊สในปฏิกิริยารีดักชัน	แก๊สไนโตรเจน 45 มิลลิลิตรต่อนาที แก๊สมีเทน 5 มิลลิลิตรต่อนาที
ชนิดและอัตราเร็วของแก๊สในปฏิกิริยาออกซิเดชัน	แก๊สไนโตรเจน 79 มิลลิลิตรต่อนาที แก๊สออกซิเจน 21 มิลลิลิตรต่อนาที
อุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยารีดักชัน	900 950 หรือ 1,000 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 1 ภาวะที่ใช้ในการทดลอง(ต่อ)

ระบบเคมีคอลลูบปีงของมีเทน(ต่อ)	
อุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน	850 องศาเซลเซียส
ตัวพาออกซิเจน	➤ แคลเซียมซัลเฟต ➤ แมกนีเซียมออกไซด์ ➤ ไอร์ออน(III) ออกไซด์ ➤ แคลเซียมซัลเฟตและแมกนีเซียมออกไซด์ โดยมีแมกนีเซียมออกไซด์ปริมาณร้อยละ 5 10 30 50 โดยน้ำหนัก ➤ แคลเซียมซัลเฟตและไอร์ออน(III) ออกไซด์ โดยมีไอร์ออน(III) ออกไซด์ปริมาณร้อยละ 5 10 20 30 โดยน้ำหนัก
ระบบเคมีคอลลูบปีงของถ่านหิน	
ลักษณะเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้	Fluidized-bed reactor
ขนาดถ่านหิน	250 – 500 ไมครอน
ชนิดและอัตราเร็วของแก๊สในปฏิกิริยารีดักชัน	แก๊สไนโตรเจน 300 มิลลิลิตรต่อนาที
ชนิดและอัตราเร็วของแก๊สในปฏิกิริยาออกซิเดชัน	แก๊สไนโตรเจน 79 มิลลิลิตรต่อนาที แก๊สออกซิเจน 21 มิลลิลิตรต่อนาที
อุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยารีดักชัน	950 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน	850 องศาเซลเซียส
ตัวพาออกซิเจน	➤ แคลเซียมซัลเฟต ➤ ไอร์ออน(III) ออกไซด์ ➤ แคลเซียมซัลเฟตและไอร์ออน(III) ออกไซด์ โดยมีไอร์ออน(III) ออกไซด์ปริมาณร้อยละ 5 10 20 30 โดยน้ำหนัก
อัตราส่วนระหว่างถ่านหินและตัวพาออกซิเจน	2:1

ตารางที่ 2 สมบัติของถ่านหินที่ใช้ในการทดลอง

Proximate analysis (wt.%), as received				Ultimate analysis (wt.%), daf basis				HHV
Moisture	Volatile matter	Fixed carbon	Ash	C	H	N	O (diff.)	(MJ/kg)
10.53	48.52	25.77	15.18	49.62	6.01	0.62	43.75	16.56

7.4 ทำการวิเคราะห์ตัวพาทออกซิเจนและผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องมือต่าง ๆ

➤ ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ของเครื่องไมโครแก๊สโครมาโทกราฟี (Micro GC)

เครื่อง Micro Gas Chromatography โมเดล 490 ยี่ห้อ Agilent ประกอบด้วย 2 คอลัมน์คือ คอลัมน์ชนิด Molecular Sieve 5A (MS5A) ใช้ในการวิเคราะห์ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน และคอลัมน์ชนิด PoraPLOT Q (PPQ) ใช้ในการวิเคราะห์คาร์บอนไดออกไซด์มีภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์

Chanel 1	
ชนิดคอลัมน์	Molecular Sieve 5A (MS5A)
แก๊สพา (carrier gas)	อาร์กอน
อุณหภูมิการฉีด (injection temperature)	70 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคอลัมน์ (oven column temperature)	100 องศาเซลเซียส
ระบบตรวจวัด (detector)	TCD
Chanel 2	
ชนิดคอลัมน์	PoraPLOT Q (PPQ)
แก๊สพา (carrier gas)	ฮีเลียม
อุณหภูมิการฉีด (injection temperature)	70 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคอลัมน์ (oven column temperature)	100 องศาเซลเซียส
ระบบตรวจวัด (detector)	TCD

➤ ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

เครื่อง X-ray diffraction ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8advance ประเทศสหรัฐอเมริกา ทำการทดสอบโดยใช้อัตราการสแกน (scan speed) 0.1 องศาต่อนาที มุมที่ใช้ในการทดสอบ 10 – 80 องศาใช้ในการวิเคราะห์สารประกอบของแข็งในตัวพาทออกซิเจนทั้งก่อนและหลังทำการทดลอง

8. การคำนวณค่าต่าง ๆ

- ร้อยละการเปลี่ยนของมีเทน

$$x_{CH_4} = \frac{C_{CH_4,i} \cdot F_i - C_{CH_4,o} \cdot F_o}{C_{CH_4,i} \cdot F_i} \times 100, \quad (1)$$

โดยที่ $C_{CH_4,i}$ และ $C_{CH_4,o}$ คือความเข้มข้นขาเข้าและขาออกของมีเทนตามลำดับ
 F_i และ F_o คืออัตราการไหลรวมของแก๊สผลิตภัณฑ์แต่ละช่วงเวลา (i) และขาออกตามลำดับ

- สัดส่วนโดยน้ำหนักของตัวพาออกซิเจน (Mass fraction)

$$\text{Mass fraction (wt. \%)} = \frac{\text{wt. of spent solid} - \text{wt. of MgO}}{\text{wt. of fresh solid} - \text{wt. of MgO}} \times 100 \quad (2)$$

- ร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide selectivity)

$$\text{Carbon dioxide selectivity (\%)} = \frac{\text{total mol. CO}_2(\text{generated})}{\text{total mol. CH}_4(\text{consumed})} \times 100\% \quad (3)$$

9. ผลการทดลอง

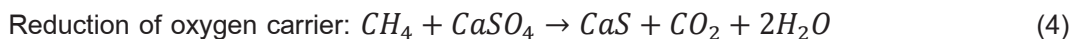
9.1 ผลการทดลองเพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการเป็นตัวพาออกซิเจนของแคลเซียมซัลเฟตและแคลเซียมซัลเฟตผสมกับแมกนีเซียมออกไซด์ในระบบเคมีคอลลูบิંગของมีเทน

- ผลของอุณหภูมิที่มีต่อประสิทธิภาพของตัวพาออกซิเจน

รูปที่ 4 แสดงร้อยละการเปลี่ยนของมีเทนและอัตราการไหลของแก๊สต่างๆ (มีเทนคาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์) โดยอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยารีดักชันของมีเทน คือ 900 950 และ 1,000 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊สมีเทนมีค่าน้อยมาก และส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของมีเทนมีค่าน้อยด้วยเช่นกัน (รูปที่ 4(a)) ในขณะที่การเกิดแก๊สอื่นๆ ได้แก่ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก แสดงให้เห็นว่าแคลเซียมซัลเฟตไม่สามารถให้ออกซิเจนได้ดีเท่าที่ควรที่อุณหภูมินี้ เมื่ออุณหภูมิสูงถึง 950 และ 1,000 องศาเซลเซียส พบว่ามีเทนเกิดการเปลี่ยนแปลงได้เร็วขึ้นและมีค่าสูงสุดที่เวลา 95 นาที (ร้อยละ 26.7) และ 40 นาที (ร้อยละ 52.2) ตามลำดับ จากการทดลองทั้งสามอุณหภูมิบ่งบอกว่าการเพิ่มอุณหภูมิทำให้มีเทนถูกออกเดชันได้ดีขึ้น

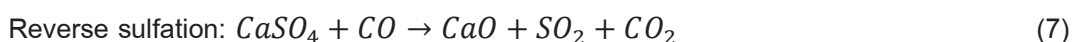
อย่างไรก็ตาม จากรูปที่ 4(b) จะเห็นว่านอกจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะเกิดขึ้นแล้วนั้น ยังมีแก๊สอื่นๆ คือไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นด้วย โดยที่คาดว่าปฏิกิริยาหลักของการเผาไหม้มีเทนด้วยตัวพาออกซิเจนแคลเซียมซัลเฟตหรือปฏิกิริยารีดักชันของแคลเซียมซัลเฟตนั้น เกิดขึ้นตามสมการที่ (4) และมีปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆ เกิดขึ้นพร้อมกันไปด้วย ได้แก่ ปฏิกิริยาการเปลี่ยนมีเทนด้วยไฮ

น้ำ (Steam reforming) และปฏิกิริยาเปลี่ยนน้ำเป็นแก๊ส (Water gas shift; WGS) ดังสมการที่ (5) และ (6) ตามลำดับ



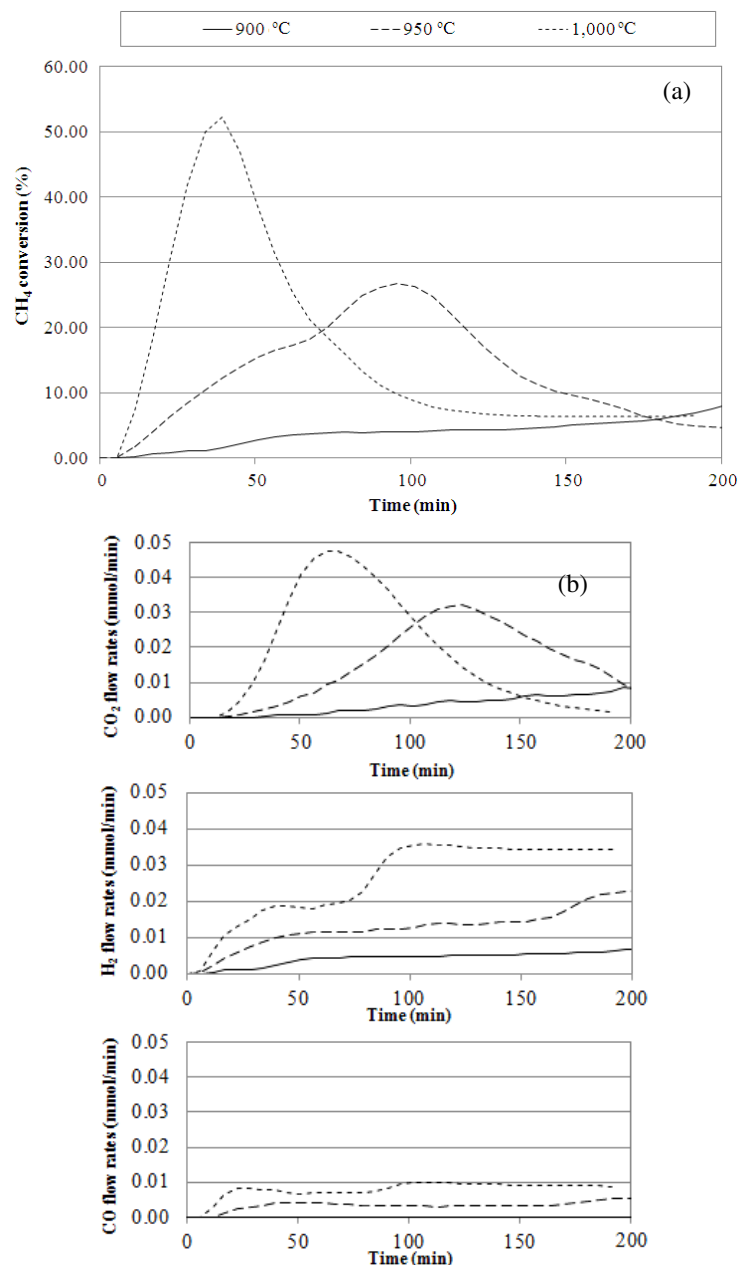
ที่อุณหภูมิ 950 และ 1,000 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าน้อยมากตลอดการทดลอง ในขณะที่เมื่อพิจารณาอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนพบว่าอัตราการไหลของไฮโดรเจนที่เวลา 70 นาทีแรกมีค่ามากกว่าแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์แต่เมื่อเวลาผ่านไปหลังจากนั้น อัตราการไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะเพิ่มขึ้นและมีค่ามากกว่าแก๊สผลิตภัณฑ์ชนิดอื่นๆ จากผลการทดลองดังกล่าวแสดงว่าในช่วงแรกของการทดลอง $CaSO_4$ เป็นตัวพาออกซิเจนไปออกซิเดชันมีเทนได้อย่างช้าๆ ด้วยสมการที่ (4) ซึ่งทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ จากนั้นน้ำที่เกิดขึ้น จะไปเกิดปฏิกิริยากับมีเทนและคาร์บอนมอนอกไซด์ดังสมการที่ (5) และ (6) ทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นผลจากการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนมีเทนด้วยไอน้ำ (สมการที่ (5)) ทำให้อัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นมีค่าประมาณ 1 ต่อ 3 จากนั้นปฏิกิริยารีดักชันของแคลเซียมซัลเฟต (สมการที่ (4)) จึงกลับมาเป็นปฏิกิริยาหลักและก่อให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น จนกระทั่งปฏิกิริยารีดักชันของแคลเซียมซัลเฟตเกิดได้น้อยลงเนื่องจากออกซิเจนในแคลเซียมซัลเฟตเหลือน้อย ปฏิกิริยาหลักในเครื่องปฏิกรณ์จึงกลับมาเป็นปฏิกิริยาการเปลี่ยนมีเทนด้วยไอน้ำอีกครั้ง ดังจะสังเกตได้ว่าอัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นมีค่าประมาณ 1 ต่อ 3 อย่างไรก็ตามแม้ว่าปรากฏการณ์นี้จะสามารถสังเกตเห็นได้ทั้งที่อุณหภูมิ 950 และ 1,000 องศาเซลเซียสนั้น จากการสังเกตจะเห็นว่าอัตราการไหลของคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงมีค่ามากกว่าเมื่อเทียบกับกรณีที่ใช้อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส แสดงว่าอุณหภูมิที่สูงขึ้นมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาข้างเคียง

เมื่อนำตัวพาออกซิเจนที่ใช้แล้วมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ดังรูปที่ 5 พบว่ายังคงมีแคลเซียมซัลเฟตเหลืออยู่เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นถึงการทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์เนื่องจากอุณหภูมิต่ำเกินไป ในขณะที่ไม่มีการสังเกตเห็นแคลเซียมซัลเฟตเมื่อใช้อุณหภูมิในการทดลองสูงถึง 950 และ 1,000 องศาเซลเซียส เนื่องจากแคลเซียมซัลเฟตทำหน้าที่เป็นตัวพาออกซิเจนให้มีเทนและเปลี่ยนสภาพไปเป็นของแข็งชนิดอื่นจนหมด อย่างไรก็ตาม พบว่าเกิดแคลเซียมออกไซด์ขึ้นที่อุณหภูมิสูงเนื่องมาจากปฏิกิริยาข้างเคียง สามารถแสดงได้ดังสมการที่ (7)

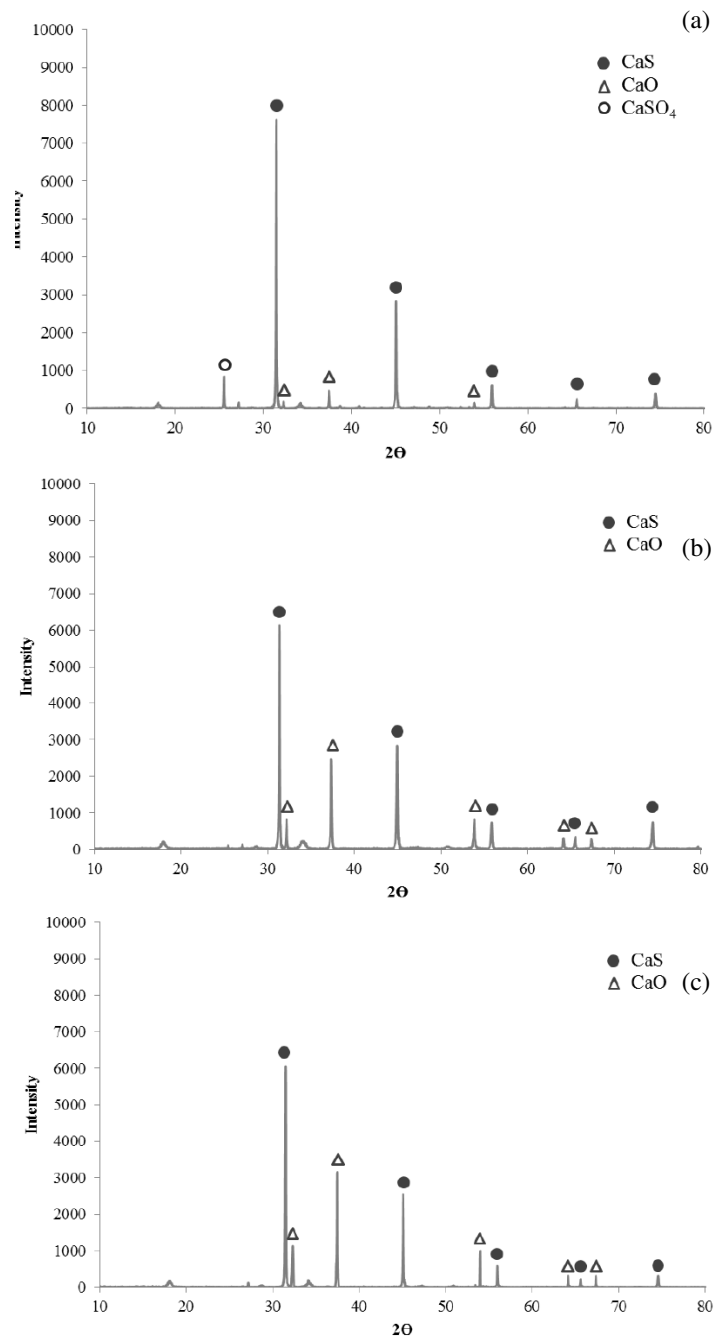


แคลเซียมออกไซด์ที่เกิดขึ้นนี้มีผลเสียต่อกระบวนการเนื่องจากเกิดการสูญเสียซัลเฟอร์ไปในรูปของซัลเฟอร์ไดออกไซด์และไม่สามารถนำกลับมาใช้เป็นตัวพาออกซิเจนในรูปของแคลเซียมซัลเฟตได้อีก

โดยอัตราส่วน intensity ของ CaO/CaS ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียสมีค่ามากกว่าที่ 950 และ 900 องศาเซลเซียสตามลำดับ จากผลการทดลองข้างต้น สามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำการทดลองคือ 950 องศาเซลเซียส ซึ่งทำให้แคลเซียมซัลเฟตสามารถรีดิวส์ให้ออกซิเจนกับมีเทนได้อย่างสมบูรณ์และเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4(a) ร้อยละการเปลี่ยนของมีเทน และ(b) อัตราการไหลของคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 900 950 และ 1,000 องศาเซลเซียส



รูปที่ 5 กราฟ XRD ของตัวพาทอกซิเจนที่ใช้แล้วที่อุณหภูมิ (a) 900 องศาเซลเซียส
(b) 950 องศาเซลเซียส และ (c) 1,000 องศาเซลเซียส

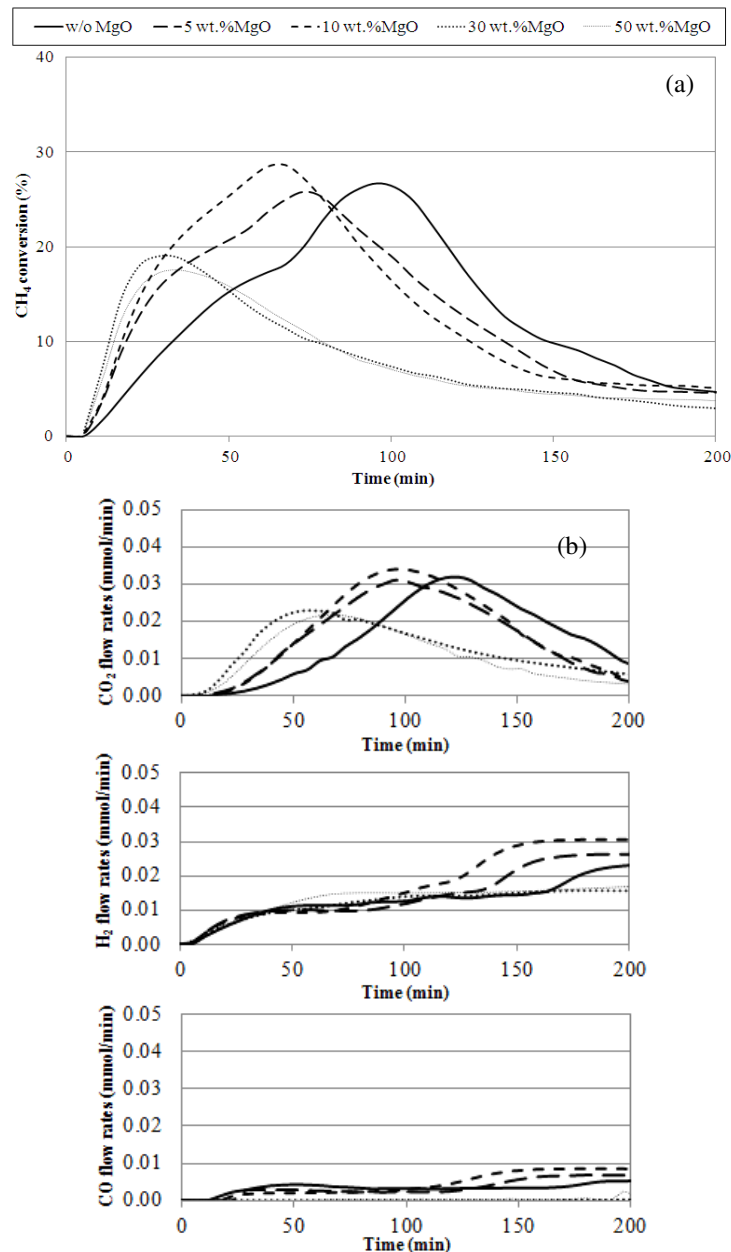
➤ ผลของปริมาณแมกนีเซียมออกไซด์ในตัวพาออกซิเจนในระบบเคมีคอลลูบิงของมีเทน

รูปที่ 6 แสดงร้อยละการเปลี่ยนของมีเทนและอัตราการไหลของแก๊สผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียสและร้อยละโดยน้ำหนักของแมกนีเซียมออกไซด์ในตัวพาออกซิเจนผสมเป็น 0 5 10 30 และ 50 จากการทดลองพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของมีเทนมีค่ามากขึ้นและอัตราการไหลของคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้นเมื่อร้อยละโดยน้ำหนักของแมกนีเซียมออกไซด์ในตัวพาออกซิเจนมีค่ามากขึ้น ในขณะเดียวกัน เมื่อร้อยละโดยน้ำหนักของแมกนีเซียมออกไซด์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 0 เป็นร้อยละ 5 และ 10 พบว่าอัตราการไหลของแก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์สูงขึ้นด้วย ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของแมกนีเซียมออกไซด์ต่อปฏิกิริยาข้างเคียงคือสมการที่ (5) และ (6) [9, 10] โดยแมกนีเซียมออกไซด์ทำหน้าที่ในการดูดซับน้ำที่เกิดขึ้นจากสมการที่ (4) และใช้น้ำในการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง ดังนั้น เมื่อน้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาหลักถูกดึงออกมาขึ้นปฏิกิริยาหลักจะมีการเลื่อนไปในทิศทางที่ทำให้เกิดการออกซิไดซ์มีเทนมากขึ้น แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพในการเป็นตัวพาออกซิเจนของแคลเซียมซัลเฟตที่มากขึ้นเมื่อเติมแมกนีเซียมออกไซด์ อย่างไรก็ตามเมื่อร้อยละโดยน้ำหนักของแมกนีเซียมออกไซด์มีค่ามากขึ้นจนถึงร้อยละ 30 และ 50 พบว่าอัตราการไหลของไฮโดรเจนเกิดเร็วขึ้นแต่สามารถผลิตคาร์บอนมอนอกไซด์ได้น้อยลง ซึ่งอาจเป็นผลมาจากสมการที่ (6) ที่คาร์บอนมอนอกไซด์เกิดปฏิกิริยากับน้ำทำให้เกิดคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนหรืออาจเป็นไปได้ว่าเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆ เพิ่มขึ้นเมื่อร้อยละโดยน้ำหนักของแมกนีเซียมซัลเฟตมากเกินไป

ตารางที่ 4 แสดงปริมาณแก๊สที่เกิดขึ้นหรือใช้ไปทั้งหมด (หน่วย mmol gas/g fresh CaSO_4) จะพบว่าปริมาณการใช้มีเทนและการผลิต ไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อร้อยละโดยน้ำหนักของแมกนีเซียมออกไซด์ในตัวพาออกซิเจนผสมเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 10 ดังที่อภิปรายข้างต้น แต่เมื่อร้อยละโดยน้ำหนักของแมกนีเซียมออกไซด์ในตัวพาออกซิเจนผสมเพิ่มขึ้นจนถึงร้อยละ 30 และ 50 พบว่าปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ผลิตได้มีค่าน้อยลง เมื่อพิจารณาการใช้มีเทน เมื่อร้อยละโดยน้ำหนักของแมกนีเซียมออกไซด์เพิ่มจากร้อยละ 10 เป็น 30 พบว่าการใช้มีเทนน้อยลงแต่ปริมาณการผลิตคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าใกล้เคียงกัน จากผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่ามีเทนเลือกเปลี่ยนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อร้อยละโดยน้ำหนักของแมกนีเซียมออกไซด์เพิ่มจากร้อยละ 10 เป็น 30 เมื่อพิจารณาที่ร้อยละโดยน้ำหนักของแมกนีเซียมออกไซด์ในตัวพาออกซิเจนผสมร้อยละ 50 พบว่าการใช้มีเทนและการผลิตไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดในขณะที่การผลิตคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเล็กน้อยและมีคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นน้อยมาก แสดงให้เห็นว่ามีการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงเพิ่มขึ้นเมื่อร้อยละโดยน้ำหนักของแมกนีเซียมออกไซด์ในตัวพาออกซิเจนผสมมากเกินไป นอกจากนั้นจากการคำนวณสมดุลคาร์บอนพบว่ามีเทนทั้งหมดไม่ได้เปลี่ยนไปเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์หรือคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งอาจเนื่องมาจากการเกิดโค้ก

องค์ประกอบของแข็งในตัวพาออกซิเจนใช้แล้วถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 7 จากรูปแบบ XRD ที่ได้พบว่าองค์ประกอบของแข็งประกอบด้วยแคลเซียมซัลไฟด์ (CaS) แคลเซียมซัลเฟต

และแมกนีเซียมออกไซด์ เมื่อเปรียบเทียบอัตราส่วน intensity ของ CaO/CaS ที่ได้จากการใช้ตัวพาออกซิเจนผสมกับการใช้แคลเซียมซิลเฟตเพียงอย่างเดียว (รูปที่ 4(b)) พบว่า intensity ของ CaO/CaS ที่ได้จากการใช้ตัวพาออกซิเจนผสมมีค่าน้อยกว่า แสดงว่ามีแคลเซียมออกไซด์เกิดขึ้นน้อยกว่า และเป็นการยืนยันผลการทดลองได้ว่าการเติมแมกนีเซียมออกไซด์ช่วยส่งเสริมประสิทธิภาพการเป็นตัวพาออกซิเจนของแคลเซียมซิลเฟต

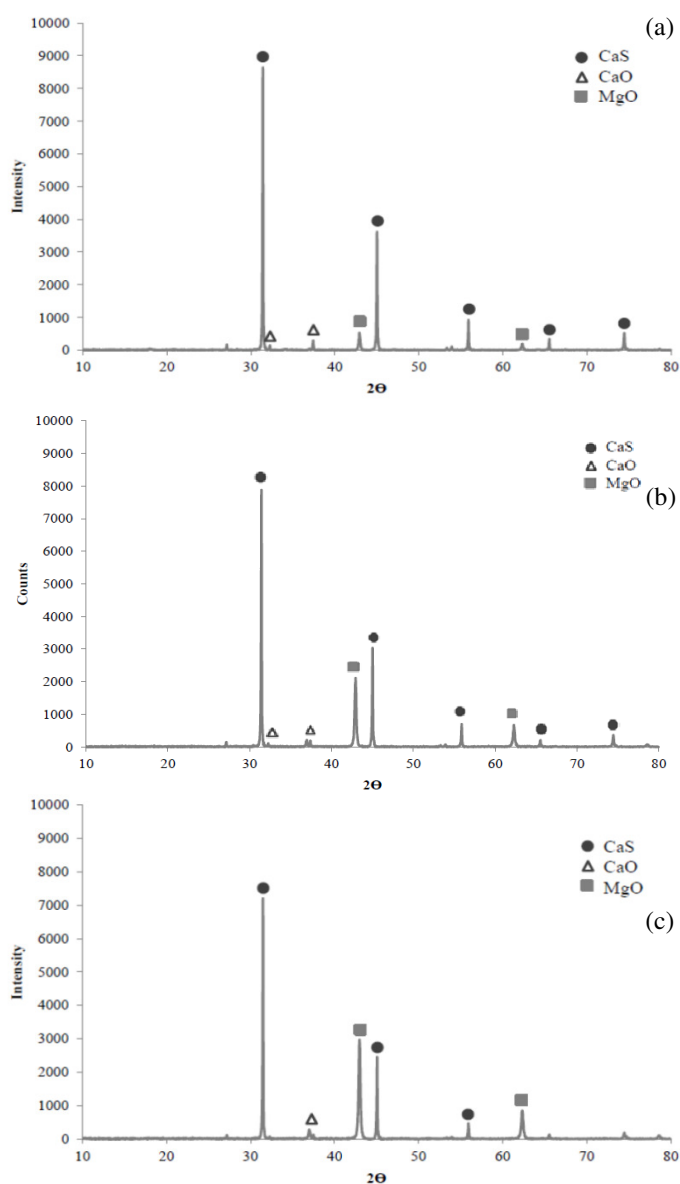


รูปที่ 6(a) ร้อยละการเปลี่ยนของมีเทน และ (b) อัตราการไหลของคาร์บอนไดออกไซด์ไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ร้อยละโดยน้ำหนักของแมกนีเซียมออกไซด์ในตัวพาออกซิเจนผสมเป็น

0 5 10 30 และ 50

ตารางที่ 4 ปริมาณมีเทนที่ใช้ไปและแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นตลอดกระบวนการ

	Pure CaSO_4	10 wt.% MgO	30 wt.% MgO	50 wt.% MgO
CH_4 consumption	7.01	7.41	5.69	7.93
H_2 production	3.19	4.83	4.31	6.62
CO_2 production	3.85	4.92	5.31	5.93
CO production	0.83	1.21	0.01	0.13



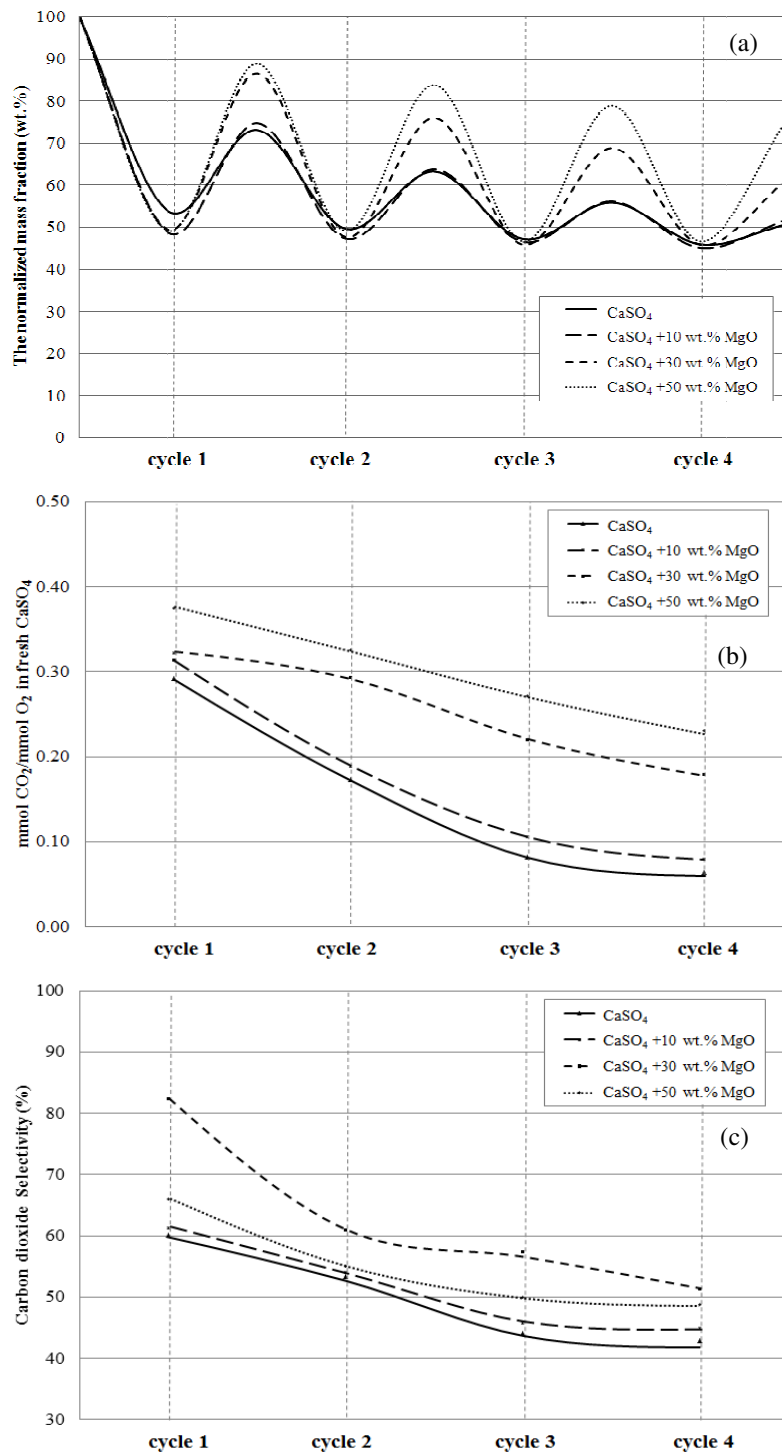
รูปที่ 7 กราฟ XRD ของตัวพาทอกซิเจนที่ใช้แล้ว
ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของแมกนีเซียมออกไซด์ร้อยละ (a) 10 (b) 30 และ (c) 50

➤ การนำตัวพาทออกซิเจนกลับมาใช้ใหม่ในระบบเคมีคอลรูปปิงของมีเทน

การทดสอบเสถียรภาพและการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวพาทออกซิเจนผสมที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่างๆ ได้แก่ ร้อยละ 0 10 30 และ 50 ทำได้โดยการทดสอบ reduction-oxidation cycles ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 8 โดยที่รูป 8(a) แสดงร้อยละสัดส่วนโดยน้ำหนัก (mass fraction (wt.%)) รูป 8(b) แสดงปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่ผลิตได้ต่อปริมาณออกซิเจนในตัวพาทออกซิเจน ($\text{mmol CO}_2/\text{mmol O}_2$) และรูป 8(c) แสดงร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์

จากการคำนวณเบื้องต้นตามสมมติฐานที่ว่าเกิดเพียงปฏิกิริยาหลักหรือแคลเซียมซัลเฟต (มวลโมเลกุล 136 g/mol) ถูกรีดิวส์ไปเป็นแคลเซียมซัลไฟด์ (มวลโมเลกุล 72 g/mol) เพียงอย่างเดียว ร้อยละสัดส่วนโดยน้ำหนักของตัวพาทออกซิเจนหลังการเกิดปฏิกิริยาควรเป็น 52.9 ในขณะเดียวกัน หากในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงเพียงอย่างเดียวจะทำให้เกิดแคลเซียมออกไซด์ (มวลโมเลกุล 56 g/mol) ขึ้นมาแทนที่ ร้อยละสัดส่วนโดยน้ำหนักของตัวพาทออกซิเจนหลังการเกิดปฏิกิริยาควรเป็น 41.2 ดังนั้นกราฟแสดงสัดส่วนโดยน้ำหนักของตัวพาทออกซิเจนหลังจากทำปฏิกิริยาในรอบที่หนึ่ง (ปฏิกิริยารีดักชัน) จึงควรอยู่ระหว่างร้อยละ 41.2 – 52.9 จากการทดสอบ reduction-oxidation cycles จำนวน 4 รอบพบว่าน้ำหนักของตัวพาทออกซิเจนหลังจากปฏิกิริยารีดักชันรอบแรกในกรณีที่ใช้แคลเซียมซัลเฟตเพียงอย่างเดียวลดลงเหลือร้อยละ 53.9 แสดงว่าแคลเซียมซัลเฟตไม่สามารถเปลี่ยนไปได้อย่างสมบูรณ์ ในขณะที่น้ำหนักของตัวพาทออกซิเจนหลังจากปฏิกิริยารีดักชันรอบแรกในกรณีที่ใช้ตัวพาทออกซิเจนผสมลดลงน้อยกว่านั้น แสดงว่าแคลเซียมซัลเฟตสามารถเปลี่ยนแปลงไปได้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

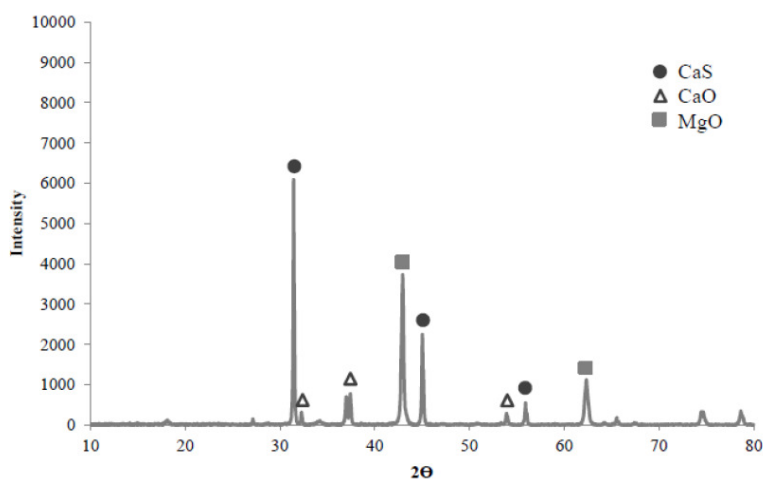
ในการทำการทดลองรอบแรกหลังจากปฏิกิริยาออกซิเดชันพบว่าในกรณีที่ใช้แคลเซียมซัลเฟตเพียงอย่างเดียวสัดส่วนโดยน้ำหนักของตัวพาทออกซิเจนเพิ่มขึ้นมาเป็นร้อยละ 73.3 เนื่องจากแคลเซียมซัลไฟด์ถูกออกซิไดซ์กลับมาเป็นแคลเซียมซัลเฟต ในขณะที่สัดส่วนโดยน้ำหนักของตัวพาทออกซิเจนหลังจากการออกซิไดซ์ในกรณีที่ใช้ตัวพาทออกซิเจนผสมเพิ่มขึ้นมากกว่า แสดงให้เห็นว่าของแข็งที่ได้หลังจากปฏิกิริยารีดักชันในกรณีที่ใช้ตัวพาทออกซิเจนผสมมีส่วนประกอบที่เป็นแคลเซียมซัลไฟด์มากกว่ากรณีที่ใช้แคลเซียมซัลเฟตเพียงอย่างเดียว ปริมาณแคลเซียมซัลเฟตที่ได้กลับคืนมาหลังปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงเพิ่มขึ้น ส่งผลให้น้ำหนักรวมของตัวพาทออกซิเจนเพิ่มขึ้นด้วย โดยที่มีสัดส่วนโดยน้ำหนักของตัวพาทออกซิเจนหลังจากปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงสุดที่ร้อยละ 88.9 เมื่อใช้ตัวพาทออกซิเจนผสมที่มีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของแมกนีเซียมร้อยละ 50



รูปที่ 8 ผลการทดสอบเสถียรภาพและการนำตัวพาออกซิเจนกลับมาใช้ใหม่

- (a) ร้อยละสัดส่วนโดยน้ำหนัก (mass fraction (wt. %))
 (b) ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่ผลิตได้ต่อปริมาณออกซิเจนในตัวพาออกซิเจน ($\text{mmol CO}_2/\text{mmol O}_2$)
 และ (c) ร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์

สำหรับการทดลองในรอบที่ 2 – 4 พบว่าสัดส่วนโดยน้ำหนักของตัวพาทออกซิเจนในกรณีใช้แคลเซียมซัลเฟตเพียงอย่างเดียวและอัตราส่วนโดยน้ำหนักของแมกนีเซียมออกไซด์ร้อยละ 10 มีค่าใกล้เคียงกัน นอกจากนั้นสัดส่วนโดยน้ำหนักของตัวพาทออกซิเจนมีค่าลดลงตามรอบการทดลองที่เพิ่มขึ้นเนื่องมาจากการเกิดแคลเซียมออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ซึ่งไม่สามารถเปลี่ยนกลับมาเป็นแคลเซียมซัลเฟตได้ สำหรับกรณีที่ใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของแมกนีเซียมออกไซด์ร้อยละ 50 นั้น พบว่าเมื่อทำการทดลองผ่านไป 4 รอบ สัดส่วนโดยน้ำหนักของตัวพาทออกซิเจนยังคงมากกว่าร้อยละ 75 แสดงให้เห็นถึงการเพิ่มประสิทธิภาพการเป็นตัวพาทออกซิเจนของแคลเซียมซัลเฟตเมื่อเติมแมกนีเซียมออกไซด์ลงไป จากแผนภาพแสดงองค์ประกอบของแข็งของตัวพาทออกซิเจนที่ได้หลักจากการทำการทดลองปฏิกิริยารีดักชันในรอบที่สี่ ดังแสดงในรูปที่ 9 พบว่าสัดส่วน intensity ของ CaO/CaS มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับสัดส่วน intensity ของ CaO/CaS ที่ได้จากรอบที่หนึ่ง (รูปที่ 7)



รูปที่ 9 กราฟ XRD ของตัวพาทออกซิเจนที่ใช้แล้วหลังปฏิกิริยารีดักชันรอบที่สี่ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของแมกนีเซียมออกไซด์ร้อยละ 50

รูปที่ 8(b) แสดงเสถียรภาพของตัวพาทออกซิเจนในรูปของปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ต่อปริมาณออกซิเจนในตัวพาทออกซิเจนเริ่มต้น ($\text{mmol CO}_2/\text{mmol O}_2$) แสดงให้เห็นว่ามีการผลิตคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณแมกนีเซียมออกไซด์ในตัวพาทออกซิเจนผสมเพิ่มขึ้น นอกจากนั้นที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของแมกนีเซียมออกไซด์ในตัวพาทออกซิเจนผสมต่ำๆ พบว่าปริมาณการผลิตออกซิเจนมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อเพิ่มรอบการทดลอง ในขณะที่การผลิตคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าคงที่มากขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยน้ำหนักของแมกนีเซียมออกไซด์ในตัวพาทออกซิเจนผสม

รูปที่ 8(c) แสดงร้อยละการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อเทียบกับปริมาณมีเทนที่ใช้ไป พบว่าร้อยละการเลือกเกิดเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนโดยน้ำหนักของแมกนีเซียมออกไซด์ในตัวพาทออกซิเจนผสมเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่ออัตราส่วนโดยน้ำหนักของแมกนีเซียมออกไซด์ในตัวพาทออกซิเจน

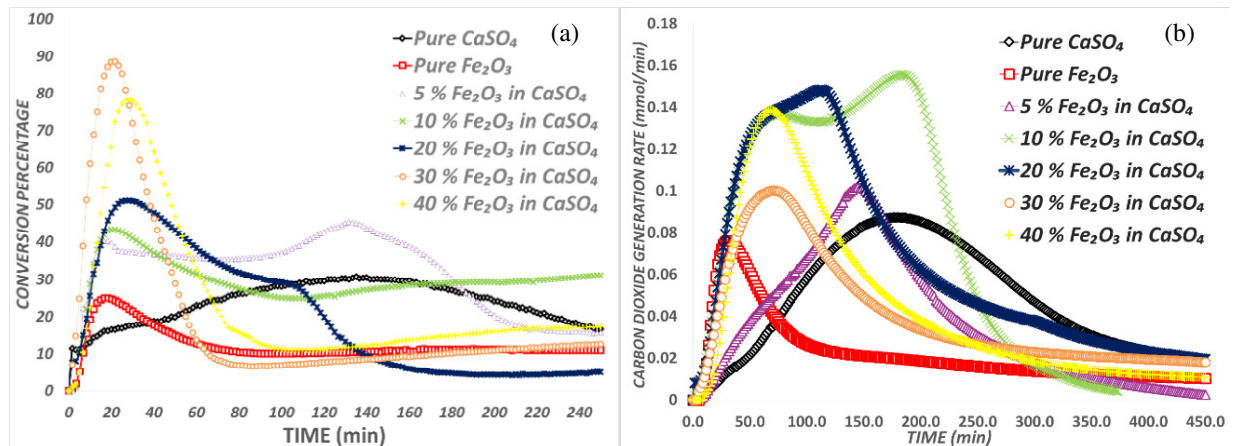
ผสมเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 30 เป็น 50 พบว่ามีการผลิตคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นดังที่อธิบายข้างต้น จึงสามารถสรุปได้ว่าอัตราส่วนโดยน้ำหนักที่เหมาะสมคือร้อยละ 30

9.2 ผลการทดลองเพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการเป็นตัวพาออกซิเจนของแคลเซียมซัลเฟตและแคลเซียมซัลเฟตผสมกับไฮดรอกไซด์ (III) ออกไซด์ในระบบเคมีคอลลูบิงของมีเทน

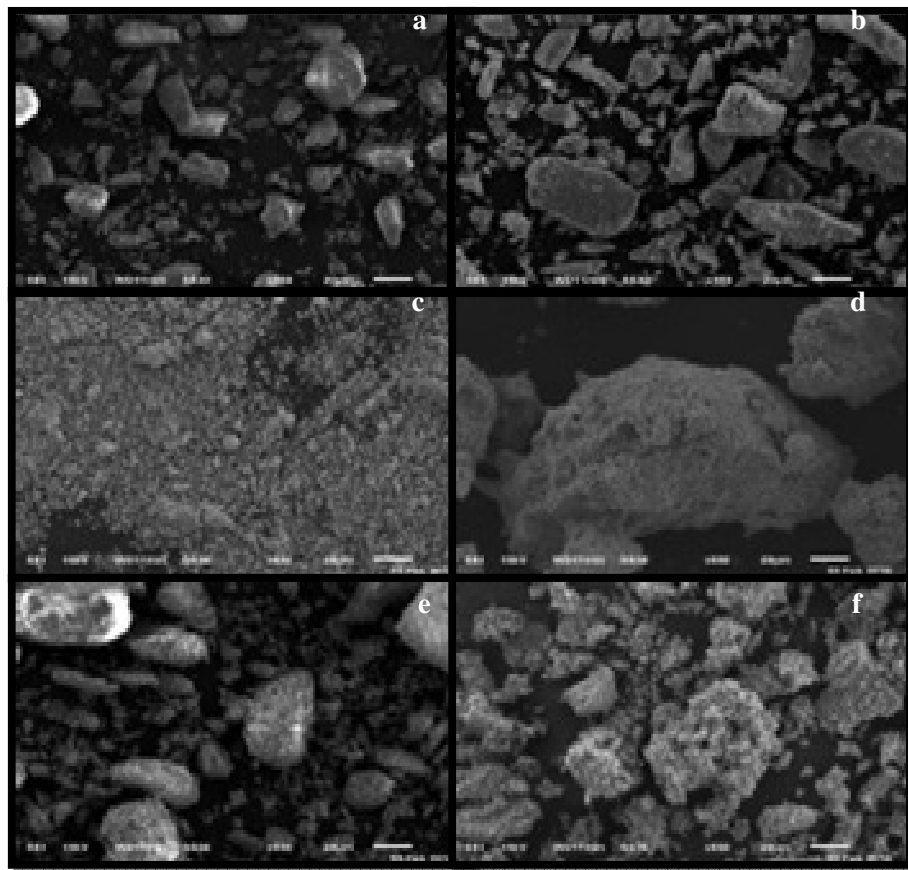
➤ ผลของปริมาณไฮดรอกไซด์ (III) ออกไซด์ในตัวพาออกซิเจนในระบบเคมีคอลลูบิงของมีเทน

รูปที่ 10 แสดงร้อยละการเปลี่ยนของมีเทน (รูปที่ 10(a)) และอัตราการไหลของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ผลิตขึ้น (รูปที่ 10(b)) ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาอัตราการเปลี่ยนของมีเทน พบว่าการใช้ไฮดรอกไซด์ (III) ออกไซด์ทำให้เกิดปฏิกิริยารวดเร็วขึ้น นอกจากนี้เมื่อนำแคลเซียมซัลเฟตผสมกับไฮดรอกไซด์ (III) ออกไซด์ พบว่าปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้นตามปริมาณไฮดรอกไซด์ (III) ออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาจากพื้นที่ใต้กราฟพบว่านอกจากจะเกิดปฏิกิริยารวดเร็วขึ้นแล้ว ปริมาณมีเทนที่ถูกใช้ไปยังเพิ่มขึ้นและปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาข้อมูลดังกล่าวร่วมกับลักษณะกราฟที่เกิดขึ้น พบว่าการใช้ตัวพาออกซิเจนเพียงชนิดเดียวทำให้ได้ลักษณะของกราฟร้อยละการเปลี่ยนของมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกผลิตขึ้นเพียงหนึ่งพีค ในขณะที่การใช้ตัวพาออกซิเจนผสมทำให้ได้กราฟสองพีค ซึ่งอาจเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาของแคลเซียมซัลเฟตและไฮดรอกไซด์ (III) ออกไซด์ที่เป็นอิสระต่อกัน ยกเว้นกรณีที่ใช้ตัวพาออกซิเจนผสมที่มีไฮดรอกไซด์ (III) ออกไซด์ปริมาณร้อยละ 20 ขึ้นไป กราฟที่ได้ปรากฏเพียงหนึ่งพีค อาจเนื่องมาจากการเปลี่ยนรูปแบบขององค์ประกอบตัวพาออกซิเจนผสมไปเป็นสารประกอบตัวใหม่เมื่อพิจารณาจากลักษณะของกราฟร่วมกับพื้นที่ใต้กราฟซึ่งแสดงถึงปริมาณการใช้มีเทนและการผลิตคาร์บอนไดออกไซด์รวมกัน พบว่าที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักร้อยละ 20 เป็นอัตราส่วนที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วและมีปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นมาก จึงเลือกให้เป็นอัตราส่วนที่ใช้ต่อไป

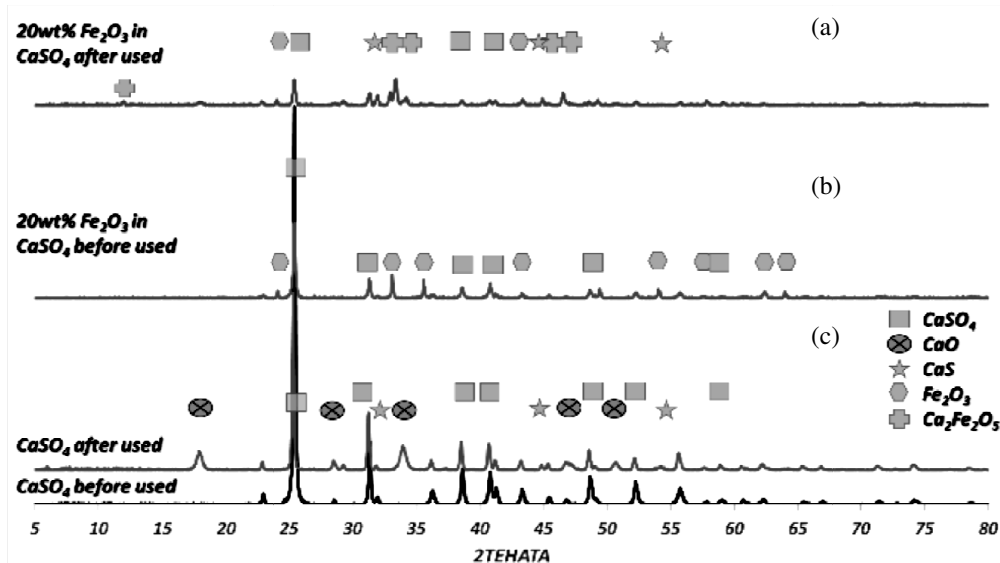
เมื่อนำตัวพาออกซิเจนไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM ดังรูปที่ 11 พบว่าการใช้ตัวพาออกซิเจนชนิดเดียวทำให้เกิดการหลอมรวมตัวหลังเกิดปฏิกิริยา แต่เมื่อใช้ตัวพาออกซิเจนผสมระหว่างแคลเซียมออกไซด์และไฮดรอกไซด์ (III) ออกไซด์ พบว่าลักษณะของตัวพาออกซิเจนก่อนและหลังใช้มีความคล้ายคลึงกัน แสดงให้เห็นว่าการใช้ตัวพาออกซิเจนผสมสามารถป้องกันการรวมตัวกันของของแข็งได้ นอกจากนี้จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของของแข็งก่อนและหลังการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD ดังรูปที่ 12 พบว่าตัวพาออกซิเจนผสมที่มีไฮดรอกไซด์ (III) ออกไซด์ปริมาณร้อยละ 20 หลังเกิดปฏิกิริยามีสารประกอบใหม่เกิดขึ้นคือ $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ซึ่งอาจเป็นสาเหตุที่ทำให้ผลการทดลองที่ได้จากการใช้ตัวพาออกซิเจนผสมแตกต่างจากการใช้ตัวพาออกซิเจนเพียงชนิดเดียว ตามที่อธิบายข้างต้น



รูปที่ 10(a) ร้อยละการเปลี่ยนของมีเทน (b) อัตราการไหลของคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้น



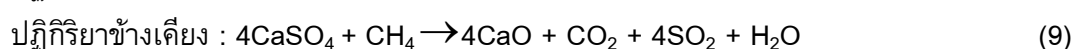
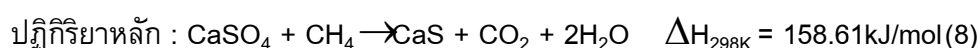
รูปที่ 11 ภาพ SEM ของ (a) แคตลิสต์เหล็กก่อนใช้ (b) แคตลิสต์เหล็กหลังใช้ (c) ไอร์ออน(III) ออกไซด์ก่อนใช้ (d) ไอร์ออน(III) ออกไซด์หลังใช้ (e) ตัวพาออกซิเจนผสมที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของไอร์ออน(III) ออกไซด์ร้อยละ 20 ก่อนใช้ (f) ตัวพาออกซิเจนผสมที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของไอร์ออน(III) ออกไซด์ร้อยละ 20 หลังใช้



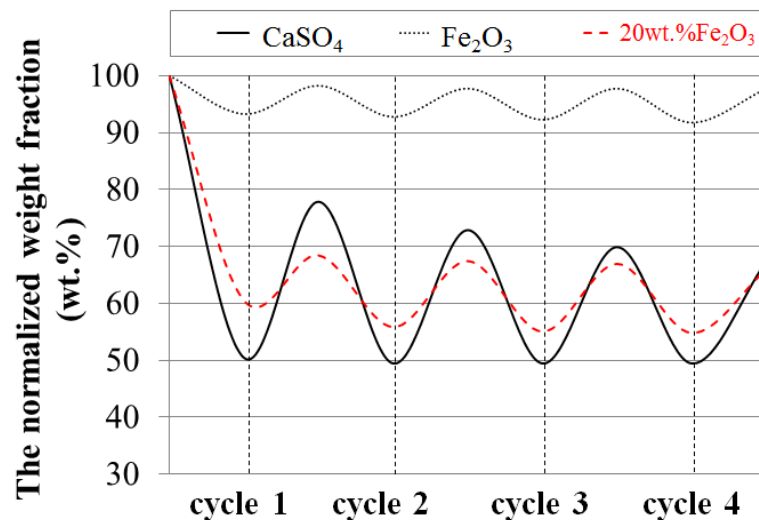
รูปที่ 12 กราฟ XRD ของ (a) ตัวพาออกซิเจนผสมที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของไอร์ออน(III) ออกไซด์ร้อยละ 20 หลังใช้ (b) ตัวพาออกซิเจนผสมที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของไอร์ออน(III) ออกไซด์ร้อยละ 20 ก่อนใช้ (c) ตัวพาออกซิเจนแคลเซียมซัลเฟตหลังเกิดปฏิกิริยา ที่ใช้แล้วหลังปฏิกิริยารีดักชันรอบที่สี่

- ผลของการนำตัวพาออกซิเจนและตัวพาออกซิเจนผสม (แคลเซียมซัลเฟตผสมกับไอร์ออน (III) ออกไซด์) กลับมาใช้ใหม่ในระบบเคมีคอลลูปิงของมีเทน

คณะผู้วิจัยจึงทำการทดสอบ reduction-oxidation cycles จำนวน 4 รอบ เพื่อศึกษาเสถียรภาพของตัวพาออกซิเจนผสมระหว่างแคลเซียมซัลเฟตและไอร์ออน (III) ออกไซด์ที่อัตราส่วนดังกล่าว เทียบกับการใช้ตัวพาออกซิเจนแคลเซียมซัลเฟตผสมหรือไอร์ออน (III) ออกไซด์อย่างใดอย่างหนึ่ง พบว่ามีผลการทดลองเป็นไปตามรูปที่ 13 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการใช้ตัวพาออกซิเจนแคลเซียมออกไซด์เพียงอย่างเดียวจะทำให้สัดส่วนน้ำหนักที่ได้ในแต่ละรอบปฏิกิริยา reduction-oxidation นั้นมีแนวโน้มลดลงเรื่อยๆ เพราะตัวพาออกซิเจนไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อย่างสมบูรณ์ เนื่องจากมีแคลเซียมออกไซด์ถูกสร้างขึ้นมาจากปฏิกิริยาข้างเคียง (สมการที่ 9) ซึ่งไม่สามารถเปลี่ยนกลับไปเป็นแคลเซียมซัลเฟตได้ ในขณะที่การใช้ไอร์ออน (III) ออกไซด์เพียงอย่างเดียว นั้น การเปลี่ยนแปลงสัดส่วนโดยน้ำหนักค่อนข้างคงที่ในแต่ละรอบปฏิกิริยา reduction-oxidation แต่จะเห็นว่าสัดส่วนน้ำหนักเปลี่ยนแปลงค่อนข้างน้อยในปฏิกิริยารีดักชัน แสดงให้เห็นว่าไอร์ออน (III) ออกไซด์เป็นตัวพาออกซิเจนที่ทำให้สามารถให้ออกซิเจนได้ไม่มากนักเมื่อเทียบกับแคลเซียมซัลเฟต

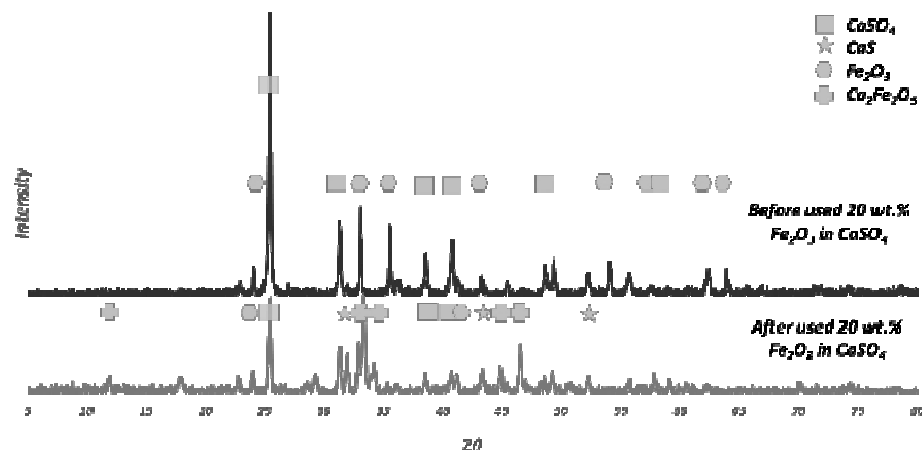


$$\Delta H_{298\text{K}} = 1,206.5 \text{ kJ/mol}$$



รูปที่ 13 สัดส่วนน้ำหนักของตัวพาทออกซิเจนที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส

เมื่อทำการทดลองโดยใช้ตัวพาทออกซิเจนผสมระหว่างแคลเซียมซัลเฟตและไอร์ออน (III) ออกไซด์ที่อัตราส่วนร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก พบว่าในรอบปฏิกิริยา reduction-oxidation แรก สัดส่วนน้ำหนักของตัวพาทออกซิเจนลดลงอย่างมาก และเมื่อนำตัวพาทออกซิเจนที่ไปงานแล้วไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน สัดส่วนโดยน้ำหนักก็ไม่เพิ่มขึ้นเท่าใดนัก แต่เมื่อทำการทดลองในรอบต่อไป พบว่าการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนโดยน้ำหนักค่อนข้างคงที่ เมื่อเทียบกับการใช้ตัวพาทออกซิเจนตัวใดตัวหนึ่งเท่านั้น อาจเนื่องมาจากการทำปฏิกิริยารีดักชันในรอบแรก แคลเซียมซัลเฟตเกิดการรวมตัวกับไอร์ออน (III) ออกไซด์เกิดไปสารประกอบไดแคลเซียมเฟอร์ไรต์ ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 14 ซึ่งเป็นโครงสร้างที่สามารถให้ออกซิเจนกับเชื้อเพลิงได้ [24] แสดงให้เห็นว่าตัวพาทออกซิเจนผสมระหว่างแคลเซียมซัลเฟตและไอร์ออน (III) ออกไซด์ มีเสถียรภาพและสามารถนำมาใช้ในระบบเคมีคอลลูบ์ปิงของมีเทนได้อย่างน้อย 4 รอบการทดลอง

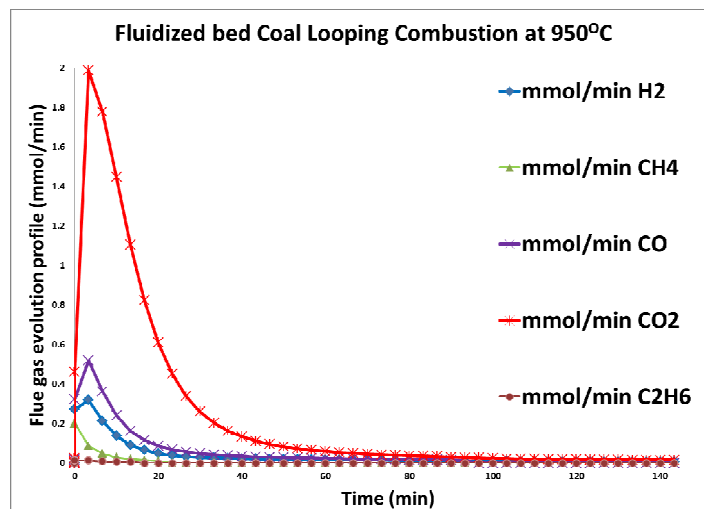


รูปที่ 14 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวพาออกซิเจนก่อนและหลังปฏิกิริยารีดักชันในรอบปฏิกิริยา reduction-oxidation แรก ด้วยเทคนิค XRD

9.3 ผลการทดลองเพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการเป็นตัวพาออกซิเจนของแคลเซียมซัลเฟตผสมกับไฮดรอกไซด์ในกระบวนการเคมีคอลลูบปีงของถ่านหิน

- การทดลองเบื้องต้นเพื่อทดสอบประสิทธิภาพของตัวพาออกซิเจนในระบบเคมีคอลลูบปีงของถ่านหิน

การทดลองเพื่อทดสอบประสิทธิภาพของตัวพาออกซิเจนผสมในกระบวนการเคมีคอลลูบปีงของถ่านหินนั้น ทำในระบบฟลูอิด์เบดเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการสัมผัสกันของถ่านหินและตัวพาออกซิเจนดีขึ้น และใช้ตัวพาออกซิเจนผสมที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของไฮดรอกไซด์ร้อยละ 20 ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 15 พบว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นสูงสุดภายใน 15 นาที และสิ้นสุดภายใน 1 ชั่วโมง ได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวพาออกซิเจนที่เลือกใช้สามารถนำมาประยุกต์ใช้กับระบบฟลูอิด์เบดและเชื้อเพลิงแข็งได้ ทั้งนี้จะทำการทดลองเพิ่มเติมดังรายละเอียดในส่วนถัดไป



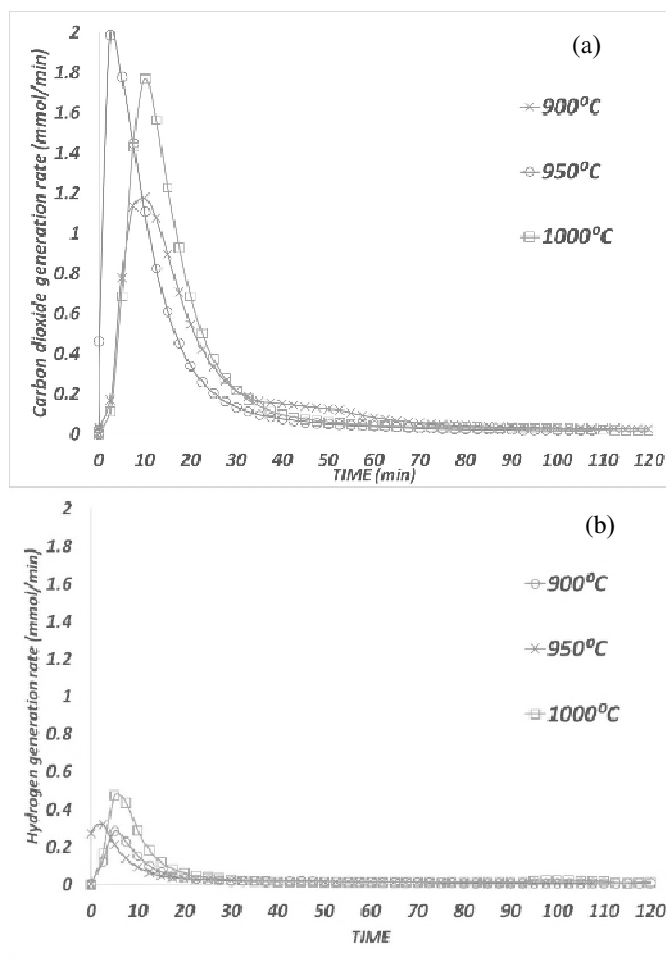
รูปที่ 15 อัตราการไหลของแก๊สผลิตภัณฑ์หลังจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของถ่านหิน

- ประสิทธิภาพของตัวพาออกซิเจนผสม (แคลเซียมซัลเฟตผสมกับไฮดรอกไซด์ (III) ออกไซด์) ในระบบเคมีคอลลูบปีงของถ่านหินด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด

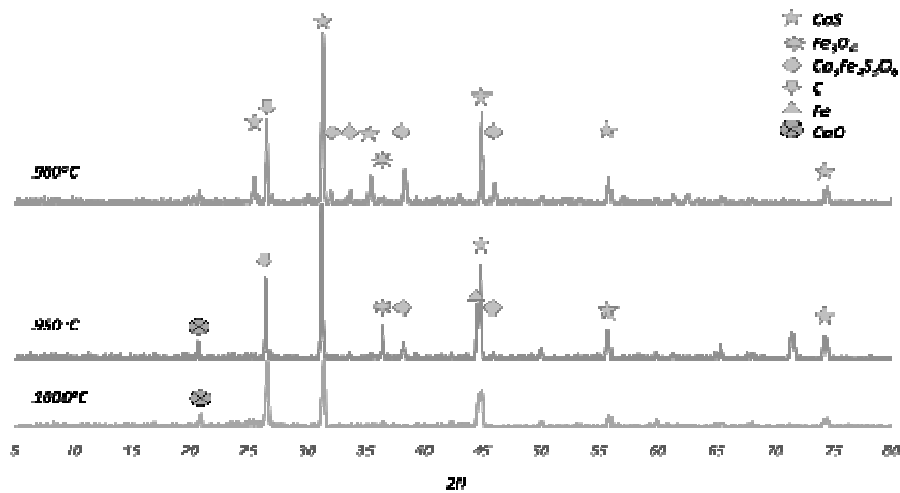
การศึกษาประสิทธิภาพของตัวพาออกซิเจนผสมระหว่างแคลเซียมซัลเฟตผสมกับไฮดรอกไซด์ (III) ออกไซด์ ในระบบเคมีคอลลูบปีงของถ่านหินนั้น มีการดำเนินการด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด โดยใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สตัวพาที่อัตราการไหล 300 มิลลิลิตรต่อวินาที เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการสัมผัสกันของเชื้อเพลิงและตัวพาออกซิเจนและเลือกใช้ตัวพาออกซิเจนที่ให้ผลการทดลองดีที่สุดจากหัวข้อที่แล้วคือตัวพาออกซิเจนผสมระหว่างแคลเซียมซัลเฟตและไฮดรอกไซด์ (III) ออกไซด์ที่อัตราส่วนร้อยละ 20 ผลการทดลองเพื่อศึกษาการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและผลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราการเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แสดงดังรูปที่ 16(ก) พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 900 เป็น 950 องศาเซลเซียส อัตราการเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มสูงขึ้น อาจเนื่องมาจากสารระเหยที่เกิดขึ้นจากการสลายตัวของถ่านหินทำปฏิกิริยากับออกซิเจนจากตัวพาออกซิเจนได้ดีขึ้น

อย่างไรก็ตาม เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 1,000 องศาเซลเซียส อัตราการเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการขยายตัวของแก๊สตัวพามากเกินไป ส่งผลให้เวลาที่อนุภาคของแก๊สที่อยู่ในเบดลดลง และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ นอกจากนี้เมื่อพิจารณาปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นทั้งหมดจากพื้นที่ใต้กราฟของรูปที่ 16(ก) และพื้นที่ใต้กราฟของรูปที่ 16(ข) ตามลำดับ พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 1,000 องศาเซลเซียส ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นมีแนวโน้มลดลง ในขณะที่ปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นถึงการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์

นอกจากนั้น รูปที่ 17 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวพาทอกซิเจนหลังจากปฏิกิริยารีดักชัน พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เกิดแคลเซียมออกไซด์เพิ่มมากขึ้นเช่นเดียวกับการระบบเคมีคอลลูบิงของมีเทน จากข้อมูลการทดลองทั้งหมดทำให้สามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา ในแง่ของการเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปริมาณมาก รวดเร็ว และตัวพาทอกซิเจนหลังจากการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในรูปแบบที่สามารถนำกลับไปใช้ใหม่ได้ คือ 950 องศาเซลเซียส



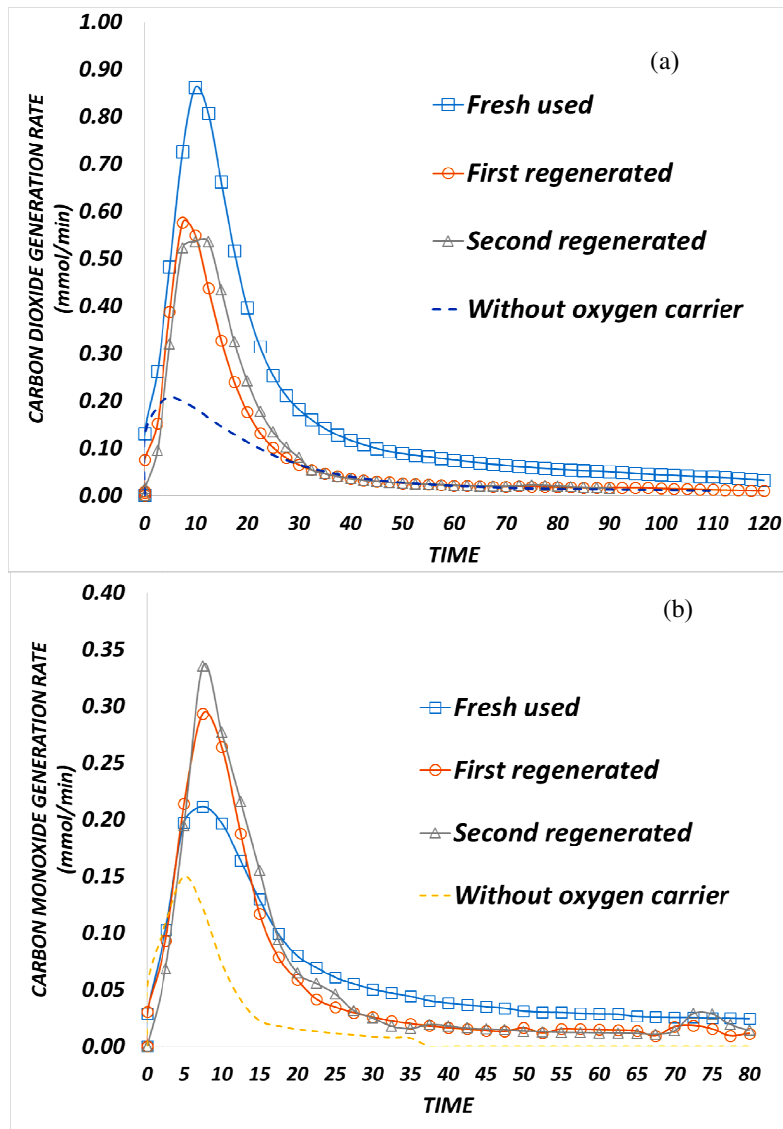
รูปที่ 16 แสดงอัตราการเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ (ก) และคาร์บอนมอนอกไซด์ (ข) โดยการทำปฏิกิริยาระหว่างแคลเซียมซัลเฟตผสมไฮดรอกไซด์ที่อัตราส่วนร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก กับถ่านหินที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 17 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวพาทออกซิเจนในปฏิกรณ์ในปฏิกรณ์ฟลูอิดซ์ที่อุณหภูมิต่างๆ

- ผลของการนำตัวพาทออกซิเจนและตัวพาทออกซิเจนผสม (แคลเซียมซัลเฟตผสมกับไฮดรอกไซด์) กลับมาใช้ใหม่ในระบบเคมีคอลลูบิงของถ่านหิน

การทดสอบเสถียรภาพของตัวพาทออกซิเจนในกระบวนการเผาไหม้แบบเคมีคอลลูบิงโดยใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงนั้นจะศึกษาจากการทดสอบ reduction-oxidation cycles จำนวน 3 รอบ ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส อัตราส่วนไฮดรอกไซด์ (III) ออกไซด์ในแคลเซียมซัลเฟตร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก โดยใช้ อัตราการไหลของแก๊สตัวพาเพียง 200 มิลลิลิตรต่อนาทีเพื่อทำให้อุปกรณ์ตรวจจับแก๊สสามารถทำงานได้อย่างละเอียดมากขึ้น ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 18 พบว่า ในรอบแรกนั้นปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นด้วยอัตราสูงสุดที่ 0.86 มิลลิลิตรต่อนาทีและเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ทั้งหมด 0.68 มิลลิโมลในระยะเวลา 140 นาที และเมื่อเกิดปฏิกิริยาในรอบที่ 2 และ 3 พบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงอยู่ที่ประมาณ 0.55 มิลลิโมลต่อนาทีและเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ทั้งหมด 0.46 และ 0.43 มิลลิโมลตามลำดับ จากลักษณะการเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และพื้นที่ใต้กราฟ แสดงให้เห็นว่ามีแนวโน้มค่อนข้างคงที่ในปฏิกิริยาในรอบที่ 2 และ 3 ในเบื้องต้นจึงสรุปได้ว่าตัวพาทออกซิเจนผสมนี้น่าจะมีความเสถียรในกระบวนการเคมีคอลลูบิงของถ่านหิน อย่างไรก็ตามจะนำตัวพาทออกซิเจนที่ผ่านการใช้งานแล้วไปทดสอบด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น XRD และ TGA เพื่อใช้ในการวิเคราะห์ผลการทดลองได้อย่างแม่นยำมากขึ้น



รูปที่ 18 อัตราการเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ (a) และคาร์บอนมอนอกไซด์ (b) จากปฏิกิริยารีดักชันในการเผาไหม้แบบเคมีคอลลูบิงฟลูอิดซ์ ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส

10. สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ทำการทดลองเพื่อทดสอบประสิทธิภาพการใช้แคลเซียมซัลเฟต และโลหะออกไซด์ ได้แก่ แคลเซียมซัลเฟตและไฮดรอกไซด์ (III) ออกไซด์ในการเป็นตัวพาออกซิเจนในระบบเคมีคอลลูบิંગของเชื้อเพลิง แก๊สและของแข็งซึ่งดำเนินการด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งและเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไซ์ เบด ตามลำดับจากการทดลองเพื่อศึกษาประสิทธิภาพแคลเซียมซัลเฟตและแมกนีเซียมออกไซด์ในระบบ เคมีคอลลูบิ้งของมีเทนพบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแคลเซียมซัลเฟตคือ 950 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของแมกนีเซียมออกไซด์ที่เหมาะสมคือร้อยละ 30 เมื่อทำการ ทดลอง reduction-oxidation cycles เพื่อทดสอบความเสถียรของตัวพาออกซิเจนผสม พบว่าเมื่อทำการ ทดลองผ่านไป 4 รอบ สัดส่วนโดยน้ำหนักของตัวพาออกซิเจนยังคงมากกว่าร้อยละ 60 อย่างไรก็ตามตัวพา ออกซิเจนผสมระหว่างแคลเซียมซัลเฟตและแคลเซียมซัลเฟตไม่สามารถใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ระบบฟลูอิดไซ์ เบดที่มีอยู่ได้ เนื่องจากของแข็งไม่พ่นกระจายเท่าที่ควร จึงเปลี่ยนมาใช้ไฮดรอกไซด์ (III) ออกไซด์ โดยทดสอบใน กระบวนการเคมีคอลลูบิ้งของมีเทนในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งก่อน พบว่าอัตราส่วนโดยน้ำหนักของไฮดรอกไซด์ (III) ออกไซด์ที่เหมาะสมคือร้อยละ 20 ซึ่งทำให้ปฏิกิริยาเกิดดีขึ้น และพบว่ามีสารประกอบใหม่ ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) ขึ้นในกระบวนการซึ่งอาจเป็นสาเหตุให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้นและช่วยป้องกันการหลอมรวมตัวกัน ของตัวพาออกซิเจน เมื่อนำตัวพาออกซิเจนผสมนี้มาทดสอบเสถียรภาพของตัวพาออกซิเจนใน กระบวนการเผาไหม้แบบเคมีคอลลูบิ้งโดยใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงนั้น จากการทดสอบ reduction-oxidation cycles จำนวน 3 รอบ ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส พบว่า ในรอบแรกนั้นปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นด้วย อัตราสูงสุดเทียบกับรอบที่ 2 และ 3 และเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ทั้งหมด 0.68 มิลลิโมลในระยะเวลา 140 นาที และเมื่อเกิดปฏิกิริยาในรอบที่ 2 และ 3 พบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงและเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ มีแนวโน้มค่อนข้างคงที่ จึงสรุปได้ว่าตัวพาออกซิเจนผสมนี้น่าจะมีความเสถียรในกระบวนการเคมีคอลลูบิ้ง ของถ่านหิน

11. ข้อเสนอแนะ

จากผลการทดลองทั้งหมด มีคณะผู้ทำวิจัยมีข้อเสนอแนะดังนี้

1. ทำการทดลองกับถ่านหินชนิดอื่นหรือแหล่งอื่นเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวพาออกซิเจน
2. ปรับเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีให้สามารถวิเคราะห์แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้ เนื่องจากเป็น องค์ประกอบสำคัญในแคลเซียมซัลเฟตและแก๊สผลิตภัณฑ์จากการเผาไหม้ถ่านหิน
3. เพิ่มตัวดักจับไอน้ำที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น เนื่องจากไอน้ำปริมาณ มากที่เกิดขึ้นเป็นส่วนหนึ่งของการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง
4. ศึกษาสมบัติด้านอื่นๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น การทนความร้อนหรือทนแรงกระแทก และปรับปรุง คุณภาพเหล่านี้เพิ่มขึ้น เพื่อเหมาะแก่การใช้งานต่อไป

12. Output จากโครงการ

ผลงานที่ได้จากโครงการ ได้รับการเผยแพร่ในรูปแบบต่างๆ ดังนี้(รายละเอียดดังแสดงในภาคผนวก)
งานวิจัยที่เผยแพร่ในที่ประชุมระดับชาติ

- 1) PanuwattanaKanokwannakorn, PrapanKuchonthara and SasithornSunphorka. "Chemical Looping Combustion of Methane or Coal using Fe_2O_3 and CaSO_4 as Oxygen Carriers"
The 7th Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology and The 22nd PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers ณ อาคารเฉลิมราชกุมารี 60 พรรษา จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพมหานครที่ 24 พฤษภาคม พ.ศ. 2559
- 2) PanuwattanaKanokwannakorn, SasithornSunphorka and PrapanKuchonthara. "Application of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaSO}_4$ Mixed Metal Oxide for Methane or Coal Chemical Looping Combustion"
The 6th TICHe International Conference 2016 "Innovative Technology toward Sustainable Development" ณ กรุงเทพฯ วันที่ 26 – 28 ตุลาคม พ.ศ. 2559
- 3) SunphorkaSunphorka, OraneePoonsritanakul, PanuwattanaKanokwannakorn and PrapanKuchonthara. " CaSO_4 and Additional Metal Oxides Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion of Gaseous and Solid Fuels"
TRF-OHEC Annual Congress 2017 (TOAC 2017) วันที่ 11-13 มกราคม พ.ศ. 2560 ณ โรงแรม เดอะรีเจนท์ ซะอ่า บีช รีสอร์ท จังหวัดเพชรบุรี วันที่ 11-13 มกราคม พ.ศ. 2560

บทความวิจัยที่อยู่ระหว่างรอตอบรับการตีพิมพ์(ระดับชาติและระดับนานาชาติ)

- 1) SasithornSunphorka, OraneePoonsritanakul and PrapanKuchonthara. "Chemical looping combustion of methane using CaSO_4 as an oxygen carrier: effects of MgO addition"
- 2) PanuwattanaKanokwannakorn, SasithornSunphorka and PrapanKuchonthara. "Application of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaSO}_4$ mixed metal oxide for methane or coal chemical looping combustion"

13. เอกสารอ้างอิง

- [1] Adanez J, Abad A, Garcia-Labiano F, Gayan P, Diego LFd, Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies, Progress in Energy and Combustion Science 2012; 38: 215-282.
- [2] (IPCC) IPoCC, Carbon Dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press, New York, USA, 2005.
- [3] Wang M, Lawal A, Stephenson P, Sidders J, Ramshaw C, Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review, Chemical Engineering Research and Design 2011; 89: 1609-1624.
- [4] Scholes CA, Smith KH, Kentish SE, Stevens GW, CO₂ capture from pre-combustion processes-Strategies for membrane gas separation, International Journal of Greenhouse Gas Control 2010; 4: 739-755.
- [5] van Dijk HAJ, Cohen D, Hakeem AA, Makkee M, Damen K, Validation of a water-gas shift reactor model based on a commercial FeCr catalyst for pre-combustion CO₂ capture in an IGCC power plant, International Journal of Greenhouse Gas Control 2014; 29: 82-91.
- [6] Figueroa JD, Fout T, Plasynski S, McIlvried H, Srivastava RD, Advances in CO₂ capture technology- The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program, International Journal of Greenhouse Gas Control 2008; 2: 9-20.
- [7] Lyngfelt A, Chemical-looping combustion of solid fuels – Status of development, Applied Energy 2014; 113: 1869-1873.
- [8] Arjmand M, Leion H, Mattisson T, Lyngfelt A, Investigation of different manganese ores as oxygen carriers in chemical-looping combustion (CLC) for solid fuels, Applied Energy 2014; 113: 1883–1894.
- [9] Mantripragada HC, Rubin ES, Chemical looping for pre-combustion CO₂ capture performance and cost analysis, Energy Procedia 2013; 37: 618-625.
- [10] Rubel A, Liu K, Neathery J, Taulbee D, Oxygen carriers for chemical looping combustion of solid fuels, Fuel 2009; 88: 876-884.
- [11] Baek J-I, Ryu J, Lee JB, Eom T-H, Kim K-S, Yang S-R, Ryu CK, Highly attrition resistant oxygen carrier for chemical looping combustion, Energy Procedia 2011; 4: 349-355.
- [12] Ding N, Zheng Y, Luo C, Wu Q-I, Fu P-f, Zheng C-g, Investigation into compound CaSO₄ oxygen carrier for chemical-looping combustion, Journal of Fuel Chemistry and Technology 2011; 39: 161-168.

- [13] Song Q, Xiao R, Deng Z, Zhang H, Shen L, Xiao J, Zhang M, Chemical-looping combustion of methane with CaSO_4 oxygen carrier in a fixed bed reactor, *Energy Conversion and Management* 2008; 49: 3178-3187.
- [14] Song T, Zheng M, Shen L, Zhang T, Niu X, Xiao J, Mechanism Investigation of Enhancing Reaction Performance with $\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Oxygen Carrier in Chemical-Looping Combustion of Coal, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013; 52: 4059-4071.
- [15] Zheng M, Shen L, Feng X, In situ gasification chemical looping combustion of a coal using the binary oxygen carrier natural anhydrite ore and natural iron ore, *Energy Conversion and Management* 2014; 83: 270-283.
- [16] Wang J, Anthony EJ, Clean combustion of solid fuels, *Applied Energy* 2008; 85: 73-79.
- [17] Zhang S, Xiao R, Liu J, Bhattacharya S, Performance of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaSO}_4$ composite oxygen carrier on inhibition of sulfur release in calcium-based chemical looping combustion, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2013; 17: 1-12.
- [18] Tian H, Guo Q, Yue X, Liu Y, Investigation into sulfur release in reductive decomposition of calcium sulfate oxygen carrier by hydrogen and carbon monoxide, *Fuel Processing Technology* 2010; 91: 1640-1649.
- [19] Spallina V, Romano MC, Chiesa P, Gallucci F, van Sint Annaland M, Lozza G, Integration of coal gasification and packed bed CLC for high efficiency and near-zero emission power generation, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2014; 27: 28-41.
- [20] Wang B-w, Yan R, Zheng Y, Zhao H-b, Zheng C-g, Simulated investigation of chemical looping combustion with coal-derived syngas and CaSO_4 oxygen carrier, *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 2011; 39: 251-257.
- [21] Pans MA, Gayán P, Diego LFd, García-Labiano F, Abad A, Adánez. J, Performance of a low-cost iron ore as an oxygen carrier for Chemical Looping Combustion of gaseous fuels, *Chemical Engineering Research and Design* 2014.
- [22] Bhavsar S, Tackett B, Veser G, Evaluation of iron- and manganese-based mono- and mixed-metallic oxygen carriers for chemical looping combustion, *Fuel* 2014; 136: 268-279.
- [23] Xiao R, Chen L, Saha C, Zhang S, Bhattacharya S, Pressurized chemical-looping combustion of coal using an iron ore as oxygen carrier in a pilot-scale unit, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2012; 10: 363-373.

- [24] Ismail M, Dunstan WL M T, Scott S A. Development and performance of iron based oxygen carriers containing calcium ferrites for chemical looping combustion and production of hydrogen. International journal of hydrogen energy 2016; 41: 4073-4084.