



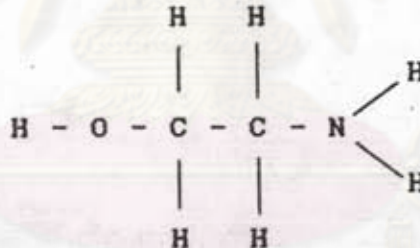
## บทที่ 3

## การพหุอัตราการถ่ายเทมวล

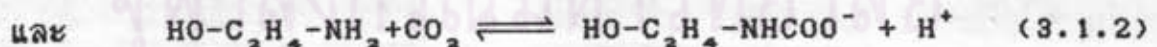
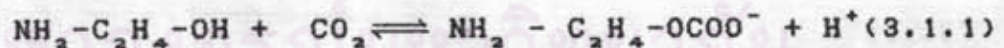
## 3.1 จลนพลศาสตร์ (Kinetics) และกลไก (Mechanism) ของปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์ กับโมโนเอธาโนลามีน (MEA)

มีผู้ทำการศึกษา และกล่าวถึงเรื่องนี้อย่างมากมาย (2,3,5,6,18) ซึ่งสามารถสรุปได้ดังนี้

โมโนเอธาโนลามีน,  $\text{HO-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$ , มีหมู่ฟังก์ชันัล 2 หมู่ คือ  $-\text{OH}$  และ  $-\text{NH}_2$  ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการ

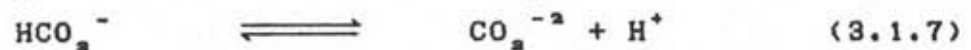
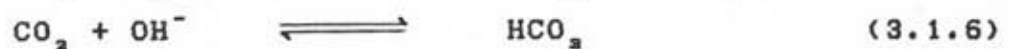
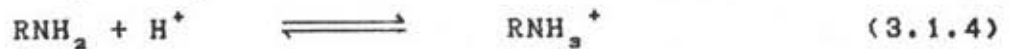


## รูปที่ 3.1.1 สูตรโครงสร้างของโมโนเอธาโนลามีน



ปฏิกิริยา (3.1.1) เกิดขึ้นเฉพาะในสารละลายต่าง ที่มีค่า pH มากกว่า 11 ดังนั้น จึงอาจตัดทิ้งได้ในกรณีที่สารละลายเป็นคาร์บอเนตเล็กน้อย (pH ไม่ถึง 11)

เมื่อแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ถูกดูดซึมเข้าไปในสารละลาย เอ็มอีเอ ปฏิกิริยาต่อไปนี้จะเกิดขึ้น



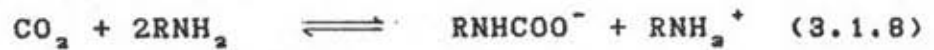
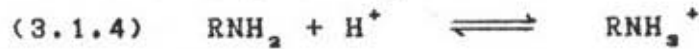
โดยที่ R แทนหมู่  $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$

ค่าคงที่อัตราเร็ว (Rate Constants) ของแต่ละปฏิกิริยาข้างบน แสดงไว้ใน ตาราง 3.1.1

ตาราง 3.1.1 ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา

ปฏิกิริยา	ค่าคงที่อัตราเร็ว ที่ 25 °ซ.	เอกสารอ้างอิง
(3.1.3)	5400-8500 ลิตร/กรัมโมล.วินาที	ซาตซ์ (Sada) และคณะ (7)
(3.1.4)	ทันทีทันใด (Instantaneous)	แอสตาริตา (Astarita) และคณะ (5)
(3.1.5)	0.025 ลิตร/กรัมโมล.วินาที	พินเซนท์ (Pinsent) และคณะ (19)
(3.1.6)	8300 ลิตร/กรัมโมล.วินาที	ซาตซ์ (Sada) และคณะ (19)
(3.1.7)	ทันทีทันใด	แดนค์เวอร์ท์ (Danckwerts) และแมคเนล (McNeil) (6)

แม้ว่าค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา (3.1.6) จะมีค่ามากพอๆ กับของปฏิกิริยา (3.1.3) แต่อัตราการใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์น้อยจนตัดทิ้งได้เมื่อเทียบกับของปฏิกิริยา (3.1.3) (5, 18) ดังนั้น ทำให้ไม่ต้องคำนึงถึงปฏิกิริยา (3.1.7) ด้วย ปฏิกิริยาที่ (3.1.5) ช้ามาก และใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์น้อยมาก ดังนั้น ปฏิกิริยารวมทั้งหมดคือ ผลรวมของปฏิกิริยา (3.1.3) กับ (3.1.4)

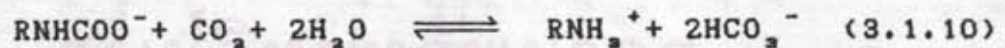


เนื่องจากปฏิกิริยา (3.1.4) เกิดขึ้นทันทีทันใด ดังนั้น อัตราเร็วของปฏิกิริยารวมเป็น ดังนี้

$$r = k_2 [\text{CO}_2] [\text{RNH}_2] \quad (3.1.9)$$

ค่าสัมประสิทธิ์ทางปริมาณสัมพันธ์ (Stoichiometric Coefficient) ของปฏิกิริยารวม (3.1.8) คือ 2

ค่าอัตราส่วนการจับคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbonation Ratio, CR) ของปฏิกิริยา (3.1.8) มีค่าสูงสุดได้เท่ากับ 0.5 อย่างไรก็ตาม ค่า CR อาจมีค่ามากกว่า 0.5 ได้ โดยเกิดไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ของคาร์บาเมต ( $\text{RNHCOO}^-$ ) เป็นไบคาร์บอเนต ( $\text{HCO}_3^-$ ) ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้ (5,6)



ในงานวิจัยนี้ จะพิจารณาเฉพาะแบบจำลองที่สอดคล้องกับค่า CR ที่น้อยกว่า 0.5

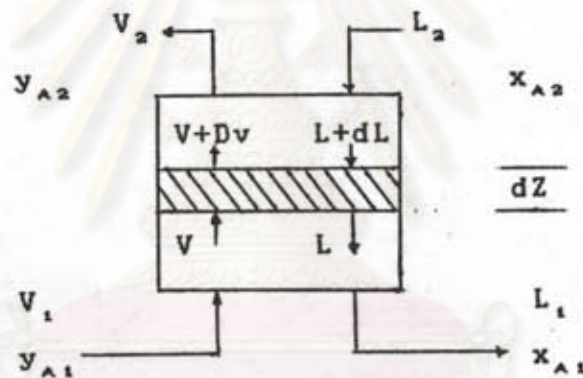
### 3.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในวัฏภาคแก๊ส ( $P_A$ ) กับความสูงของหอคอกซึม (Z)

ขณะที่ของไหลไหลผ่านหอแพค ของไหลทั้งสองวัฏภาคจะสัมผัสกันตลอดความสูงของหอ คาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ในวัฏภาคแก๊สจะถ่ายเทไปยังวัฏภาคของเหลวตลอดทาง ดังนั้น อัตราการไหลของของไหล และความเข้มข้นของ  $\text{CO}_2$  ในทั้งสองวัฏภาคจะเปลี่ยนแปลงตลอดความสูงของหอ ซึ่งจะส่งผลให้

ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลเปลี่ยนแปลงไปตามความสูงของหอด้วย ดังนั้น เราจะพิจารณาในส่วนย่อยของหอก่อน แล้วทำการอินทิเกรตตลอดความสูงของหอ

### ข้อกำหนดในหอแพค

1. การถ่ายเทมวลจากวัฏภาคของเหลวไปยังวัฏภาคแก๊ส ใช้ เครื่องหมายบวก
2. การอินทิเกรตสมการ จะอินทิเกรตจากกันหอ (ตำแหน่งที่ 1) ไปยังยอดหอ (ตำแหน่งที่ 2)
3. วัฏภาคที่ไหลขึ้นภายในหอให้เป็นวัฏภาคแก๊ส ( $V$ ) ส่วนวัฏภาคที่ไหลลงให้เป็นวัฏภาคของเหลว ( $L$ )



### รูปที่ 3.2.1 รูปทั่วไปของหอแพค

- $V$  = อัตราไหลเชิงโมลของวัฏภาคแก๊ส  
 $L$  = อัตราไหลเชิงโมลของวัฏภาคของเหลว  
 $y_A$  = เศษส่วนโมลของสาร  $A$  ( $CO_2$ ) ที่อยู่ในวัฏภาคแก๊ส  
 $x_A$  = เศษส่วนโมลของสาร  $A$  ( $CO_2$ ) ที่อยู่ในวัฏภาคของเหลว  
 $Z$  = ความสูงของหอ  
 1 หมายถึง กันหอ  
 2 หมายถึง ยอดหอ

## สมมติฐาน

- 1) ภาวะของหอไม่เปลี่ยนแปลงตามเวลา หรือสถานะคงตัว (Steady State)
- 2) ไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้นระหว่างที่มีการถ่ายเทมวล

พิจารณาส่วยย่อยของหอ (ส่วนที่แรเงา ในรูป 3.2.1)

สมการอนุรักษ์มวลรวม รอบส่วนย่อยของหอ คือ

$$\text{อัตราการสะสม} = \text{อัตราการผลิตสารขึ้นมาใหม่} + \text{อัตราเข้าสู่หิของสาร} \quad (3.2.1)$$

ในที่นี้ อัตราสะสมและอัตราการผลิตสารขึ้นมาใหม่เท่ากับศูนย์ ดังนั้น อัตราเข้าสู่หิของสารที่เข้าสู่ส่วนย่อยที่กำลังพิจารณาเท่ากับศูนย์

$$V + (L+dL) - L - (V+dV) = 0 \quad (3.2.2)$$

$$dL = dV \quad (3.2.3)$$

สมการอนุรักษ์มวลย่อยสาร A (CO<sub>2</sub>) รอบส่วนที่แรเงา

อัตราเข้าสู่หิของสาร A ที่เข้าสู่ส่วนย่อยที่กำลังพิจารณาเท่ากับศูนย์

$$Vy_A + (L+dL)(x_A+dx_A) - Lx_A - (V+dV)(y_A+dy_A) = 0$$

$$Vy_A + (Lx_A + x_A dL + Ldx_A + dLdx_A) - Lx_A - (Vy_A + y_A dV + Vdy_A + dy_A dV) = 0 \quad (3.2.4)$$

$dLdx_A$  และ  $dVdy_A$  เป็นผลคูณของค่าที่น้อย จึงมีค่าน้อยมาก สามารถตัดทิ้งได้ ดังนั้น จาก (3.2.4) จัดเทอมใหม่เป็น

$$d(Lx_A) = d(Vy_A) \quad (3.2.5)$$

สมการอนุรักษ์มวลย่อย A รอบเฉพาะในวัฏภาคแก๊ส ในส่วนที่แรเงา (รูป 3.2.2)

$dR_A$  เป็นอัตราการถ่ายเทมวลย่อยจากวัฏภาคแก๊สไปยังวัฏภาคของเหลว

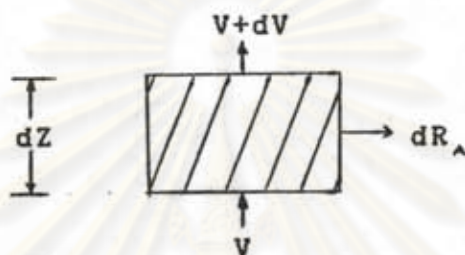
$$Vy_A - (V+dV)(y_A+dy_A) - dR_A = 0$$

$$d(Vy_A) = -dR_A \quad (3.2.6)$$

อัตราการถ่ายเทมวล A สามารถเขียนได้จากคำจำกัดความว่า

$$\text{วัฏภาคแก๊ส : } dR_A = k_a (P_A - P_{A_i}) dA_x \quad (3.2.7)$$

$$\text{วัฏภาคของเหลว : } dR_A = k_L (C_{A_i} - C_{A_b}) dA_x \quad (3.2.8)$$



รูปที่ 3.2.2 แสดงวัฏภาคแก๊ส ในส่วนย่อยที่กำลังพิจารณา

โดยที่  $dA_x$  เป็นพื้นที่ผิวสัมผัสที่มีการถ่ายเทมวลภายในส่วนที่แรเงาของท่อที่กำลังพิจารณา โดยที่การถ่ายเทมวลจะมีทิศทางตั้งฉากกับพื้นที่ผิวนี้ ดังนั้น  $dA_x$  สามารถเขียนแยกออกเป็น

$$dA_x = aAdZ \quad (3.2.9)$$

โดยที่  $a$  = พื้นที่ที่มีการถ่ายเทมวลผ่านต่อปริมาตรของส่วนที่  
 แรเงาของท่อที่กำลังพิจารณา  
 $A$  = พื้นที่ตัดขวางของท่อ  
 $dZ$  = ส่วนสูงของส่วนที่แรเงาของท่อ

แทนค่า  $dA_x$  ลงใน (3.2.7) และ (3.2.8)

$$\text{วัฏภาคแก๊ส : } dR_A = k_a (P_A - P_{A_i}) aA dZ \quad (3.2.10)$$

$$\text{วัฏภาคของเหลว : } dR_A = k_L (C_{A_i} - C_{A_b}) aAdZ \quad (3.2.11)$$

แทนค่า  $dR_A$  ลงใน (3.2.10) และ (3.2.11)

$$\text{วัฏภาคแก๊ส : } d(Vy_A) = -k_g(P_A - P_{A_i})aA dZ \quad (3.2.12)$$

$$\text{วัฏภาคของเหลว : } d(Vy_A) = -k_L(C_{A_i} - C_{A_b})aA dZ \quad (3.2.13)$$

พิจารณาวัฏภาคของเหลว สมการ (3.2.13)

กรณีที่ 1 กำหนดให้  $V$  คงที่ตลอดความสูงของหอ

$$y_A = P_A / P_T$$

$$P_T = \text{ความดันรวมทั้งหมด}$$

สมการ (3.2.13) จะเป็น

$$dP_A/dZ = -k_L(C_{A_i} - C_{A_b})a AP_T/V \quad (3.2.14)$$

จากสมการอัตราถ่ายเทมวล (3.2.8)

$$R_A = A_x k_L (C_{A_i} - C_{A_b}) \quad (3.2.15)$$

$$R_A/A_x = N_A = k_L (C_{A_i} - C_{A_b}) \quad (3.2.16)$$

ดังนั้น จะได้สมการความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในวัฏภาคแก๊ส ( $P_A$ ) กับความสูงของหอคูดซิม ( $Z$ )

$$dP_A/dZ = -N_A a AP_T/V \quad (3.2.17)$$

กรณีที่ 2 ถ้าไม่คิดรวมสาร A ค่าอัตราไหลของทั้งสองวัฏภาคจะคงที่ตลอดความยาวของหอ

กำหนดให้  $V'$  คืออัตราไหลของวัฏภาคแก๊สที่ไม่รวมสาร A พบว่า

$$V' = V(1 - y_A)$$

$$Vy_A = V'y_A/(1 - y_A)$$

$$d(Vy_A) = V'd(y_A/(1 - y_A))$$

$$\begin{aligned}
 &= V' dy_A / (1 - y_A) \\
 &= V' dP_A / (P_T - P_A) dP_A \quad (3.2.18)
 \end{aligned}$$

ดังนั้น สมการ (3.2.13) จะเป็น

$$dP_A / dZ = -k_L (C_{A1} - C_{A2}) a A (P_T - P_A) / V' \quad (3.2.19)$$

แทนค่า  $N_A = k_L (C_{A1} - C_{A2})$  ลงใน (3.2.19)

ดังนั้น จะได้สมการความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในวัฏภาคแก๊ส ( $P_A$ ) กับความสูงของหอคอยดูดซึม ( $Z$ ) ในกรณีที่อัตราการไหลของวัฏภาคแก๊สไม่รวมสาร A

$$dP_A / dZ = -N_A a A (P_T - P_A) / V' \quad (3.2.20)$$

กรณีที่มิมีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้น อัตราการดูดซึมสามารถแสดงได้ ดังนี้

$$N_A a = E k_L a (C_{A1} - C_{A2}) \quad (3.2.21)$$

หรือ  $N_A a = k_G a (P_A - P_{A1}) \quad (3.2.22)$

ความสัมพันธ์ของ  $P_{A1}$  กับ  $C_{A1}$  คือ

$$P_{A1} = H C_{A1} \quad (3.2.23)$$

โดย  $H =$  ค่าคงที่เฮนรี่ (Henry Constant),  
(บาร์. ลูกบาศก์เมตร/กิโลกรัมโมล)

$E =$  ค่าเอนฮานซ์เมนต์แฟคเตอร์ หาได้จากหัวข้อ 2.2

ค่า  $C_{A2} =$  ความเข้มข้นของ  $A (CO_2)$  ในเนื้อของเหลว กรณีที่เป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับไม่ได้  $C_{A2} = 0$ , กรณีที่เป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ สามารถหาค่า  $C_{A2}$  ได้จากค่าสมดุลของปฏิกิริยา (ดูการคำนวณในภาคผนวก ก)