

การจัดทำมะถันจากมิดเดิลดีสทิลเลตโดยการดูดซับบนโพแทสเซียมไอโอไดด์/ถ่านกัมมันต์



นายกฤษณ์ พลรัตน์

สถาบันวิทยบริการ
วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-17-6721-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DESULFURIZATION OF MIDDLE DISTILLATE BY ADSORPTION ON
POTASSIUM IODIDE/ACTIVATED CARBON



Mr.Kris Ponrat

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology
Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2004

ISBN 974-17-6721 -8

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การจัดกำมะถันจากมิดเดิลดีสทิลเลตโดยการดูดซับบนโฟแทสเซียม
ไอโอไดด์/ถ่านกัมมันต์

โดย

นายกฤษณ์ พลรัตน์

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษา

รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.เปี่ยมศักดิ์ เมนะเศวต)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรธน ประศาสน์สารกิจ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุชญา นิติวัดมนานนท์)

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

กฤษณ์ พลรัตน์ : การขจัดกำมะถันจากมิดเดิลดีสทิลเลตโดยการดูดซับบนโพแทสเซียมไอโอไดด์/
ถ่านกัมมันต์. (DESULFURIZATION OF MIDDLE DISTILLATE BY ADSORPTION ON
POTASSIUM IODIDE/ACTIVATED CARBON) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.
ธราพงษ์ วิทิตสานต์, 86หน้า. ISBN 974-17-6721-8.

การขจัดกำมะถัน ในมิดเดิลดีสทิลเลต โดยการดูดซับบนโพแทสเซียมไอโอไดด์/ถ่านกัมมันต์ ได้ทำ
การทดลองในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดท่อ ไหลต่อเนื่อง ปริมาตร 75 ลบ.ซม. อัตราการไหล 1.0 ลบ.ซม.ต่อนาที
ปริมาณตัวดูดซับ 44 กรัม ภายใต้ความดันบรรยากาศ ค่าพารามิเตอร์ได้จาก การทดลองแปรเปลี่ยนน้ำ
หนักของโพแทสเซียมไอโอไดด์ที่เติมลงในถ่านกัมมันต์ การแปรเปลี่ยนอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ และการ
แปรเปลี่ยนความเข้มข้นของกำมะถันในมิดเดิลดีสทิลเลต โดยการหาปริมาณกำมะถันที่หายไปจากการดูด
ซับ ด้วยเอกซ์-เรย์ ฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี(XRF)

ผลการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในงานวิจัยนี้คือ ที่ ปริมาณโพแทสเซียมไอโอไดด์
2 เปอร์เซ็นต์, อุณหภูมิ 310 องศาเซลเซียส สามารถลดปริมาณกำมะถันลงได้ถึง 80 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณ
สารประกอบกำมะถันที่ดูดซับได้ที่จุดทะลุผ่านคือ 5.08 มิลลิกรัม/กรัม ,ที่จุดอิ่มตัวคือ 0.515 มิลลิกรัม/กรัม
และความสามารถในการดูดซับเท่ากับ 13.02 มิลลิกรัม/กรัม แบบจำลองสมดุลการดูดซับ สอดคล้องกับ
ของแลงเมียร์ เนื่องจากพบว่าลักษณะการดูดซับเป็นแบบพันธะเคมี

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา	เคมีเทคนิค	ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา	2547	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

#4572209323: MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: DESULFURIZATION / ADSORPTION / MIDDLE DISTILLATE / ACTIVATED CARBON / SULFUR COMPOUND

MR.KRIS PONRAT : DESULFURIZATION OF MIDDLE DISTILLATE BY ADSORPTION ON KI/ACTIVATED CARBON. THESIS ADVISOR : ASSOC.PROF.THARAPONG VITIDSANT,Ph.D. 86 pp. ISBN 974-17-6721-8.

Desulfurization of middle distillate by adsorption on KI/activated carbon was studied. The reaction was carried out using a 75 ml. continuous-flow tube reactor with flow rate 1.0 ml/min, 44 g. of adsorbent under atmospheric pressure. The concentration of sulfur was analyzed by X-ray Fluorescence spectroscopy (XRF). The parameters were weight of KI, which impregnated on activated carbon, adsorption temperature and sulfur content in middle distillate.

The optimum conditions of this research are 2%KI impregnate and 310 °C, which reduced sulfur content upto 80%. At breakthrough point the quantity of sulfur adsorbed is 5.08 mg/g, at saturated point is 0.515 mg/g. and adsorption capacity is 13.02 mg/g. The adsorption isotherm was agreed with Langmiur model.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department..... Chemical Technology..... Student's

Field of study.....Chemical Technology..... Advisor's

Academic year 2004

Co-advisor's signature.....

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิจิตรสานต์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่กรุณาให้คำปรึกษาและความช่วยเหลือ ให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี และขอกราบขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้กรุณาให้คำแนะนำ ในการทำงานวิจัยนี้

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ชาคริต ทองอุไร ที่กรุณามอบผลงานวิจัยให้นำมาศึกษา

ขอกราบขอบพระคุณ คุณแม่ภรณีภรณ์ พูนภักดี แม่ที่คอยให้กำลังใจและสิ่งที่ดีแก่ลูกเสมอมา

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำงานวิจัย

ขอขอบพระคุณ โรงกลั่นน้ำมันระยอง ที่ให้ความอนุเคราะห์ตัวอย่างน้ำมันที่ใช้ในการทำงานวิจัย

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่เทคนิคการกลั่นโรงกลั่นน้ำมันระยอง ที่ได้ให้คำแนะนำและความช่วยเหลือในงานวิจัย

ขอขอบพระคุณ คุณสุภาพ ศิลปคัมภีร์ภาพ บริษัท ปตท.จำกัด (มหาชน) ที่ได้กรุณาให้ความช่วยเหลือในด้านการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถัน

ขอขอบพระคุณ พี่ๆ พี่ๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ได้ให้ความช่วยเหลือทำให้งานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายขอขอบคุณ คุณพรพิมล ใจจิตร ภรรยาที่แสนดี ที่คอยให้กำลังใจมาตลอดจนสำเร็จการศึกษา

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ง
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญภาพ.....	ฌ
สารบัญตาราง.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ	1
2 วารสารปริทัศน์	5
2.1 สารประกอบกำมะถัน	5
2.2 การดูดซับ	10
2.3 ตัวดูดซับในอุตสาหกรรม	14
2.4 สมดุลการดูดซับ	23
2.5 สมการพื้นฐาน	25
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	29
3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	32
4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	40
4.1 ไอโซเทอมของการดูดซับกำมะถันในมิดเดิลดิสทิลเลตด้วย 2%KI/Activated carbon	40
4.2 ผลของความเข้มข้นของโพแทสเซียมไอโอไดด์ ต่อความสามารถ ในการดูดซับ	45
4.3 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการดูดซับสารประกอบกำมะถัน.....	49
4.4 อิทธิพลของความเข้มข้นของกำมะถันในสารตั้งต้นที่มีต่อการดูดซับ....	50
4.5 ผลการวิเคราะห์ชนิดของสารประกอบกำมะถันด้วย GC-FID	56
4.6 เปรียบเทียบงานวิจัยนี้กับงานวิจัยอื่น.....	61
5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	63
รายการอ้างอิง.....	65
ภาคผนวก	68

สารบัญ (ต่อ)

บทที่		หน้า
	ภาคผนวก ก ตัวอย่างการคำนวณ.....	69
	ภาคผนวก ข ข้อมูลผลการทดลองการดูดซับ	71
	ภาคผนวก ค ผลการวิเคราะห์ข้อมูลต่างๆ	77
	ภาคผนวก ง วิธีวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นเชิงปริมาตร	85
	ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	86



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
1.1 แผนภาพกระบวนการไฮโดรดีซัลฟูไรเซชัน.....	2
2.1 ชนิดของสารประกอบกำมะถันในน้ำมันดิบ	6
2.2 แสดง GC-AED ของ Poly Aromatic Sulfur Compound	7
2.3 แสดงชนิดของสารประกอบกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิง	8
2.4 แสดงขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์	18
2.5 โครงสร้างของถ่านกัมมันต์.....	19
2.6 หมู่ฟังก์ชันนัลที่เป็นกรดบนผิวของถ่านกัมมันต์.....	21
2.7 ตัวอย่างปฏิกิริยาของถ่านกัมมันต์ที่ผิวเป็นกรด	21
2.8 การดูดซับโมเลกุลกรดด้วยถ่านกัมมันต์ที่มีผิวเบส	22
2.9 แสดงการดูดซับประกอบในวัฏภาคของเหลวภายในเบด	26
2.10 แสดงแนวโน้มความเข้มข้นในวัฏภาคของเหลวของการดูดซับภายในเบดหนึ่ง	27
2.11 แสดงเส้นโค้งผ่านทะลุของการดูดซับ	28
3.1 แสดงการจัดวางอุปกรณ์ในการทดลอง	32
3.2 แสดงเตาเผาแบบท่อกลวงพร้อมเครื่องปฏิกรณ์	33
3.3 แสดงการจำลองการจัดวางอุปกรณ์ในการทดลอง	39
4.1 แสดงพรอยต์ลิชไอโซเทอมของการดูดซับสารประกอบกำมะถันในมิดเดิลดิสทิลเลต..	41
4.2 แสดงแลงเมียร์ไอโซเทอมของการดูดซับสารประกอบกำมะถันในมิดเดิลดิสทิลเลต...	43
4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $1/C_f$ กับ $1/(x/m)$	44
4.4 แสดงผลของปริมาณ KI ต่อความสามารถในการดูดซับกำมะถันใน เดิลดิสทิลเลต.....	46
4.5 แสดงแผนภาพลักษณะโครงสร้างรูพรุนของตัวดูดซับชนิดต่างๆ.....	47
4.6 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อความสามารถในการขจัดกำมะถันในมิดเดิลดิสทิลเลต เมื่อปริมาณกำมะถันเริ่มต้น 7969 ppmW.....	49
4.7 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อความสามารถในการขจัดกำมะถันในมิดเดิลดิสทิลเลต เมื่อปริมาณกำมะถันเริ่มต้น 7888 ppmW	50
4.8 แสดงเส้นโค้งผ่านทะลุของการดูดซับกำมะถันในมิดเดิลดิสทิลเลต.....	51
4.9 แสดงความสัมพันธ์ของเวลาที่ใช้ในการดูดซับกับค่า $-\ln((C_0-C_x)/C_x)$	53
4.10 แสดงเส้นโค้งผ่านทะลุของการดูดซับกำมะถันในแก๊สออกซิเจนชนิดหนัก	54

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
4.11 เปรียบเทียบเส้นโค้งผ่านทะลุของการดูดซับกัมมะถันในมิดเดิลดิสทิลเลตกับในแก๊สออกยลซ์ชนิดหนัก	55
4.12a แสดงโครมาโตแกรมของมิดเดิลดิสทิลเลตที่ยังไม่ผ่านการดูดซับ.....	57
4.12b แสดงโครมาโตแกรมของมิดเดิลดิสทิลเลตที่ผ่านการดูดซับด้วย 2%KI/Activated carbon	57
4.12c แสดงโครมาโตแกรมของแก๊สออกยลซ์ชนิดหนักที่ยังไม่ผ่านการดูดซับ	58
4.12d แสดงโครมาโตแกรมของแก๊สออกยลซ์ชนิดหนักที่ผ่านการดูดซับด้วย 2%KI/Activated carbon	58
ค.1 แสดงโครมาโตแกรมของมิดเดิลดิสทิลเลตที่ยังไม่ผ่านการดูดซับ.....	83
ค.2 แสดงโครมาโตแกรมของมิดเดิลดิสทิลเลตที่การดูดซับด้วย 2%KI/Activated carbon	83
ค.3 แสดงโครมาโตแกรมของแก๊สออกยลซ์ชนิดหนักที่ยังไม่ผ่านการดูดซับ.....	84
ค.4 แสดงโครมาโตแกรมของแก๊สออกยลซ์ชนิดหนักที่การดูดซับด้วย 2%KI/Activated carbon.....	84

สารบัญตาราง

๗

ตาราง	หน้า
2.1 องค์ประกอบพื้นฐานของน้ำมันดิบ	6
2.2 แสดงคุณสมบัติที่สำคัญของไทโอฟินและอนุพันธ์	7
2.3 ตัวอย่างสารประกอบกำมะถันที่พบในมิดเดิลดิสทิลเลต	9
2.4 ซีโอดีที่ดูดซับด้วยโลหะหมู่ I และหมู่II	16
2.5 อัตราส่วน Si/Al ของซีโอดีชนิด X และ Y ที่ดูดซับด้วยโลหะหมู่ I และหมู่II	16
3.1 แสดงคุณสมบัติของน้ำมันตัวอย่างที่ใช้ในการทดลอง	36
4.1 แสดงข้อมูลที่ได้จากการทำการดูดซับแบบกะ โดยใช้ตัวดูดซับชนิด 2%KI/Activated carbon (Freundlich Isotherm)	41
4.2 แสดงข้อมูลที่ได้จากการทำการดูดซับแบบกะ โดยใช้ตัวดูดซับชนิด 2%KI/Activated carbon (Langmuir Isotherm)	43
4.3 แสดงการวิเคราะห์แบบแยกธาตุและพื้นที่ผิวของตัวดูดซับชนิดต่างๆ	48
4.4 แสดงความปริมาณของไทโอฟินและอนุพันธ์ในน้ำมันตัวอย่าง วิเคราะห์ด้วย GC-FID	59
4.5 เปรียบเทียบงานวิจัยนี้กับงานวิจัยอื่น	61
ข.1 แสดงข้อมูลการทดลองผลของความเข้มข้นของ KI ต่อความสามารถในการดูดซับ	71
ข.2 แสดงข้อมูลการทดลองผลของอุณหภูมิที่มีต่อความสามารถในการขจัดกำมะถัน ในมิดเดิลดิสทิลเลต	73
ข.3 แสดงข้อมูลการทดลองผลของความเข้มข้นของกำมะถันในสารตั้งต้นที่มีต่อ ความสามารถในการขจัดกำมะถันในมิดเดิลดิสทิลเลต	75
ข.4 แสดงข้อมูลเพื่อหาความสามารถในการดูดซับกำมะถันในมิดเดิลดิสทิลเลต ของตัวดูดซับชนิด 2%KI/Activated carbon	76
ค.1 แสดงผลข้อมูลวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวดูดซับชนิดต่างๆ	77
ค.2 แสดงผลข้อมูลวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวดูดซับชนิด 10%KI และ 15%KI	78
ค.3 แสดงผลข้อมูลการวิเคราะห์หาปริมาณโพแทสเซียมในถ่านกัมมันต์	79
ค.4 แสดงผลข้อมูลการวิเคราะห์หาปริมาณโพแทสเซียมในตัวดูดซับชนิด 2%KI	80
ค.5 แสดงผลข้อมูลการวิเคราะห์หาธาตุพื้นฐานในถ่านกัมมันต์	81
ค.6 แสดงผลข้อมูลการวิเคราะห์หาธาตุพื้นฐานในตัวดูดซับชนิด 2%KI	82

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

กำมะถันในน้ำมันดีเซล ซึ่งใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลนั้นมีผลเสียหลายอย่าง เช่นการเกิดฝนกรดในบรรยากาศ การกัดกร่อนชิ้นส่วนของเครื่องยนต์ การสะสมเขม่าในชิ้นส่วนเครื่องยนต์ รวมถึงไอเสียที่ออกมาจากการเผาไหม้ ซึ่งส่งผลเสียต่อระบบทางเดินหายใจ [1] ดังนั้น รัฐบาลของแต่ละประเทศจึงได้มีข้อกำหนดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลออกมาบังคับใช้สำหรับประเทศไทยตั้งแต่ปีพ.ศ.2547 เป็นต้นไป ปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว จะต้องไม่เกิน 350 ppm. และในอนาคตอันใกล้ น้ำมันดีเซลที่จำหน่ายในประเทศไทย จะต้องมีความไม่เกิน 50 ppm.[2] เมื่อมองในภาพโดยรวมจะพบว่าประเทศไทยมีการใช้ผลิตภัณฑ์น้ำมันสำเร็จรูปในปี 2547 ประมาณ 714,100 บาร์เรล/วัน โดยเฉพาะปริมาณน้ำมันดีเซลที่มีการใช้ถึง 334,300 บาร์เรล/วัน นั้นหมายความว่าปริมาณสารประกอบกำมะถันที่ปล่อยออกสู่อากาศก็มีปริมาณที่สูงมากเช่นกัน

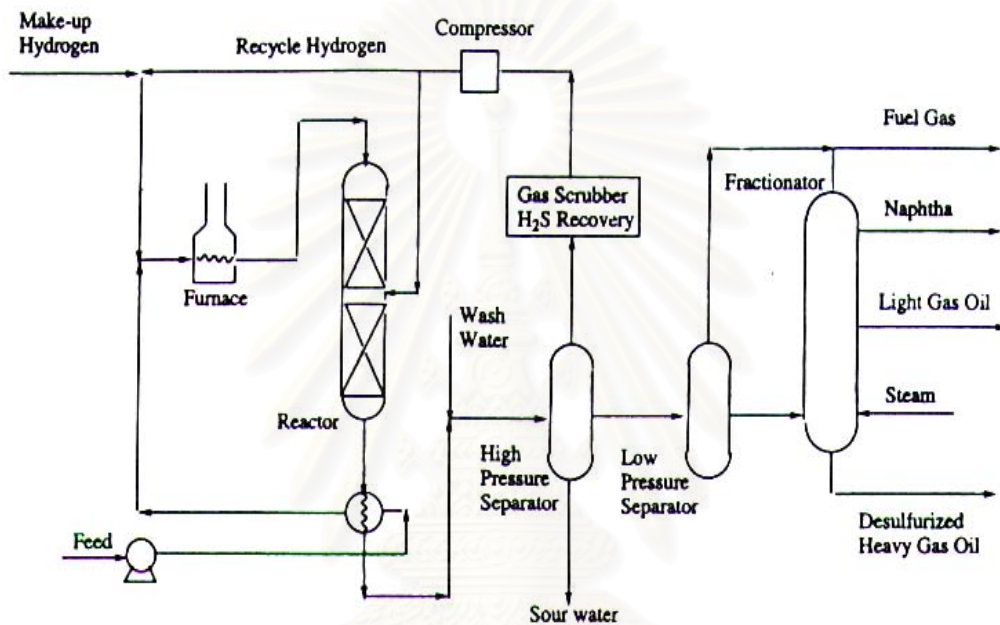
โรงกลั่นน้ำมันจึงจำเป็นต้องขจัด หรือลด ปริมาณกำมะถัน ออกจากน้ำมันดีเซลให้ได้ตามข้อกำหนด โดยทั่วไปทางโรงกลั่นน้ำมันมักจะใช้กระบวนการ ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Hydrodesulfurization:HDS) แต่วิธีการดังกล่าวจะต้องทำที่อุณหภูมิสูง ประมาณ 300-400 องศาเซลเซียส ที่ความดันประมาณ 50 บรรยากาศ มีการใช้แก๊สไฮโดรเจนจำนวนมาก และต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าช่วย ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ส่วนใหญ่คือ $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ หรือ $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นวัสดุสิ้นเปลือง ที่ต้องนำเข้ามาจากต่างประเทศในราคาแพง โรงกลั่นน้ำมันที่กำลังการผลิตขนาด 150,000บาร์เรล/วัน สามารถที่จะใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาในหน่วย HDS ได้เพียง2-3ปี (เมื่อสารป้อนมีปริมาณกำมะถันประมาณ 10,000 ppm.) โดยที่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 100 ตัน และราคาของตัวเร่ง ปฏิกิริยาประมาณ 10 เหรียญสหรัฐต่อ 1กิโลกรัมตัวเร่งปฏิกิริยา

ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลง เมื่อในสารป้อนมีสารประกอบของกำมะถันชนิดที่เป็นวงแหวนอยู่ เพราะสารประกอบกำมะถันกลุ่มนี้จะขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันระหว่างไฮโดรเจนกับกำมะถัน[3,4,5]ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณกำมะถันสูง แต่ถ้าต้องการให้ความสามารถ ในการกำจัดกำมะถันยังคงเท่าเดิม จำเป็นที่จะต้องเพิ่มปัจจัยตัวอื่นเช่น อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่เข้าทำปฏิกิริยา หรืออาจจะต้องลด

อัตราการป้อน ซึ่งส่งผลต่อความสามารถในการผลิตของโรงกลั่นน้ำมัน สุดท้ายก็คือโอกาสในการทำกำไรของธุรกิจ

โดยทั่วไป กระบวนการขจัดกำมะถันสำหรับผลิตภัณฑ์น้ำมันเชื้อเพลิง แบ่งออกได้สองกลุ่มคือ[7]

1.กระบวนการที่ใช้แก๊สไฮโดรเจน (HDS) ในกระบวนการนี้แก๊สไฮโดรเจนจะถูกใช้ในการแยกสลายสารประกอบอินทรีย์ของกำมะถันและขจัดกำมะถันออกไปในท้ายที่สุด

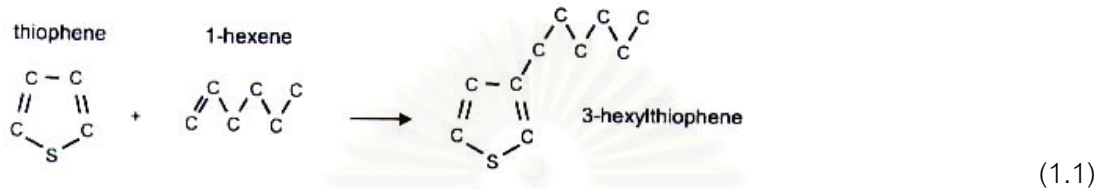


รูปที่ 1.1 แสดงแผนภาพของหน่วยไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน [6]

จากรูปที่ 1.1 สารป้อน (มิตเดิล ดิสทิลเลต) จะถูกส่งเข้าเตาเผาพร้อมกับแก๊สไฮโดรเจนเพื่อเพิ่มอุณหภูมิ จากนั้นของผสมทั้งสองจะเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งภายในบรรจุด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิด $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ หรือ $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์มีค่าประมาณ 350 –370 องศาเซลเซียส แรงดันประมาณ 50 บรรยากาศ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเข้าสู่กระบวนการทำให้บริสุทธิ์ ก่อนที่จะเข้าสู่หน่วยกลั่นลำดับส่วนได้ผลิตภัณฑ์ออกมาตามจุดเดือด ได้แก่แก๊สเชื้อเพลิง , แนฟทา , และแก๊สออยล์ทั้งสองชนิด ซึ่งมีปริมาณกำมะถันต่ำ

2. กระบวนการที่ไม่ใช้แก๊สไฮโดรเจน (non-HDS)

2.1 การเลื่อนจุดเดือดด้วยอัลคิลเลชัน (Shifting the boiling point by alkylation) อาศัยหลักการที่ว่า เมื่อสารประกอบอินทรีย์ของกำมะถันมีจุดเดือดสูงขึ้น ก็สามารถที่จะแยกองค์ประกอบที่เบากว่าออกไปได้ด้วยกระบวนการกลั่น ตัวอย่างเช่น การเกิดปฏิกิริยาอัลคิลเลชันของสารประกอบไทโอฟีนิกด้วยโอเลฟินส์



จากไทโอฟีนที่มีจุดเดือด 85 องศาเซลเซียส เมื่อเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์(3-hexylthiophene) จะมีจุดเดือดถึง 221 องศาเซลเซียส

2.2 การสกัดด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม อาศัยหลักการคือ สารประกอบอินทรีย์ของกำมะถันสามารถละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสมได้ดีกว่าไฮโดรคาร์บอน

2.3 การขจัดสารกำมะถันโดยวิธีออกซิดีซัลเฟอไรเซชัน(oxydesulfurization) [8]

เป็นกระบวนการที่จะต้องใช้ออกซิไดส์ เพื่อไปเปลี่ยนอะตอมของกำมะถันในน้ำมันให้เป็นสารประเภท sulfoxide หรือ sulfone



ซึ่งสารประเภท sulfoxide หรือ sulfone เป็นสารที่มีสภาพมีขั้ว(polarity) สูงขึ้นกว่าเดิม โดยปกติ น้ำมันเป็นสารประเภทไม่มีขั้ว(non-polar) ส่วนสารกำมะถันประเภท sulfoxide หรือ sulfone จะมีจุดเดือดสูงขึ้นกว่าเดิม การเปลี่ยนสมบัติของสารประกอบกำมะถันในน้ำมันให้ต่างจากสมบัติของน้ำมันทั่วไป ทำให้สามารถแยกสารประกอบกำมะถันจากน้ำมันได้ง่ายขึ้นเช่นการสกัดด้วยตัวทำละลาย โดยใช้ตัวทำละลายที่มีขั้วเช่น เมทานอล น้ำ หรืออื่นๆ

2.4 การดูดซับบนสารดูดซับที่เป็นของแข็ง (Desulfurization by adsorption on solid sorbent) ในงานวิจัยนี้ เลือกใช้สารดูดซับชนิดถ่านกัมมันต์ ที่เตรียมจากกะลามะพร้าว และผ่านการกระตุ้นด้วยไอน้ำ เพราะกะลามะพร้าวเป็นวัสดุเหลือใช้จากการเกษตร มีราคาถูกและมี

ความพรุนสูงเหมาะที่จะนำมาทำเป็นสารดูดซับ

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการขจัดกำมะถันจาก มิเดิล ดิสทิลเลตด้วยการดูดซับ ที่ความดันต่ำโดยใช้โพแทสเซียมไอโอไดด์บนถ่านกัมมันต์

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ทำการทดลองโดยใช้ มิเดิล ดิสทิลเลต ที่ได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมัน ของโรงกลั่นน้ำมันระยอง ซึ่งมีสารประกอบกำมะถันอยู่ประมาณ 5,000 ppm. ถึง 12,000 ppm. ให้ไหลผ่านเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งภายในบรรจุตัวดูดซับ ที่เตรียมมาจากการอิมแพกเนตถ่านกัมมันต์ด้วยสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน โดยใช้อุณหภูมิในการดูดซับตั้งแต่ 60 องศาเซลเซียส ถึง 360 องศาเซลเซียส จากนั้นวิเคราะห์หาปริมาณกำมะถันที่เหลืออยู่ โดยใช้เครื่องมือ XRF(X-ray fluorescence spectroscopy)

นอกจากนั้นก็จะหาชนิดของสารประกอบกำมะถัน ทั้งก่อนและหลังการดูดซับโดยการใช้ GC-FID

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

กระบวนการขจัดกำมะถันจาก มิเดิล ดิสทิลเลต ด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยโพแทสเซียมไอโอไดด์บนถ่านกัมมันต์ซึ่งไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและแก๊สไฮโดรเจน และเนื่องจากการดูดซับสามารถกระทำที่อุณหภูมิต่ำกว่า ทำให้สามารถลดค่าใช้จ่าย ในส่วนที่เกี่ยวข้องกับการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ และค่าความร้อนลงได้ นอกจากนี้การดูดซับสามารถที่จะขจัดสารประกอบกำมะถันชนิด refractory sulfur ได้ดีกว่า ในระบบของไฮโดรดีซัลไฟเอไรเซชัน

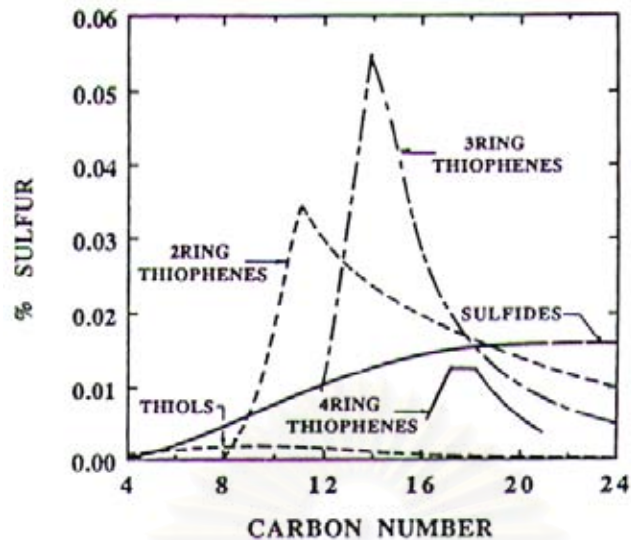
บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 สารประกอบกำมะถัน

ปริมาณกำมะถันในน้ำมันดิบอาจจะมีได้ตั้งแต่ 0.04% ถึง 7.5% โดยน้ำหนักขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันดิบ สำหรับน้ำมันดิบที่มีปริมาณกำมะถันสูง ปริมาณเนื้อกำมะถันที่วิเคราะห์ได้อาจดูไม่สูงนัก แต่จำนวนสารประกอบที่มีกำมะถันอยู่ด้วยจะมีสูงมาก ตัวอย่างเช่น น้ำมันดิบที่มีเนื้อกำมะถันอยู่ 5% โดยน้ำหนัก อาจจะมีจำนวนโมเลกุลของสารประกอบที่มีกำมะถันเป็นส่วนประกอบอยู่ด้วยมากถึง 50% ของน้ำหนักทั้งหมด ที่มีอยู่ในน้ำมัน และมักปรากฏว่าน้ำมันที่มีความถ่วงจำเพาะสูงจะมีปริมาณกำมะถันสูงเช่นกัน แต่ก็ไม่แน่เสมอไป สารประกอบกำมะถันในน้ำมันดิบมักมีโครงสร้างยุ่งยากซึ่งจะสลายตัวออกเมื่อถูกความร้อน ให้แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) และสารอินทรีย์ที่มีกำมะถันอื่นซึ่งมีโครงสร้างง่ายกว่า (organic sulfur compound) สารประกอบกำมะถันในน้ำมันดิบส่วนใหญ่จะมีจุดเดือดสูง จึงมักจะอยู่ในส่วนหนักๆ เช่นส่วนที่เป็นน้ำมันดีเซลและน้ำมันเตา ในทางอุตสาหกรรมน้ำมัน แบ่งสารประกอบกำมะถันออกเป็นสองประเภท คือประเภทที่มีฤทธิ์กัดกร่อน และประเภทที่ไม่มีฤทธิ์กัดกร่อน สารประกอบกำมะถันที่มีฤทธิ์กัดกร่อนได้แก่ก๊าซไข่เน่าและสารประกอบพวกเมอร์แคปแทน (mercaptans) ก๊าซไข่เน่ามีจุดเดือด -62 องศาเซลเซียสและละลายอยู่ในผลิตภัณฑ์เบาๆ ที่กลั่นออกมาได้ นอกจากจะเป็นกรดอ่อนแล้ว ยังมีพิษอย่างรุนแรง ซึ่งจำเป็นต้องกำจัดออกจากผลิตภัณฑ์ ส่วนสารประกอบพวกเมอร์แคปแทนซึ่งมีสูตรทั่วไปว่า $R-S-H$ (R แทนหมู่อัลคิล) ยิ่งเล็กก็จะมีฤทธิ์กัดกร่อนมาก โดยเฉพาะกับทองแดง เช่น เมทิลเมอร์แคปแทน (CH_3-S-H) เอทิลเมอร์แคปแทน (C_2H_5-S-H) สารทั้งสองนี้มีกลิ่นเหม็นมาก ส่วนสารประกอบกำมะถันที่ไม่มีฤทธิ์กัดกร่อน ได้แก่พวกเมอร์แคปแทนอื่นๆ ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง [9]

สารประกอบกำมะถันในน้ำมันปิโตรเลียม มักพบในส่วนของน้ำมันปิโตรเลียมที่มีจุดเดือดสูงที่อุณหภูมิมากกว่า 300 องศาเซลเซียส สารประกอบกำมะถันที่พบเป็นสารประกอบกลุ่มซัลไฟด์ (sulfide) ไดซัลไฟด์ (disulfide) และไทอัล (thiols) เช่น thiophene, benzothophene, dibenzothiophene และอนุพันธ์ของสารดังกล่าว หรือที่มักจะเรียกว่า refractory sulfur compound โดยเฉพาะ 4,6-dimethyldibenzothiophene ซึ่งมีหมู่เมทิลเกาะที่ตำแหน่ง 4 และ 6 จะเป็นตัวขัดขวางการสร้างพันธะระหว่างอะตอมของกำมะถันในสารประกอบกำมะถันกับผิวหน้าของตัวดูดซับ ทำให้ยากต่อการกำจัดออกด้วยวิธีไฮโดรดีซัลไฟเอชัน



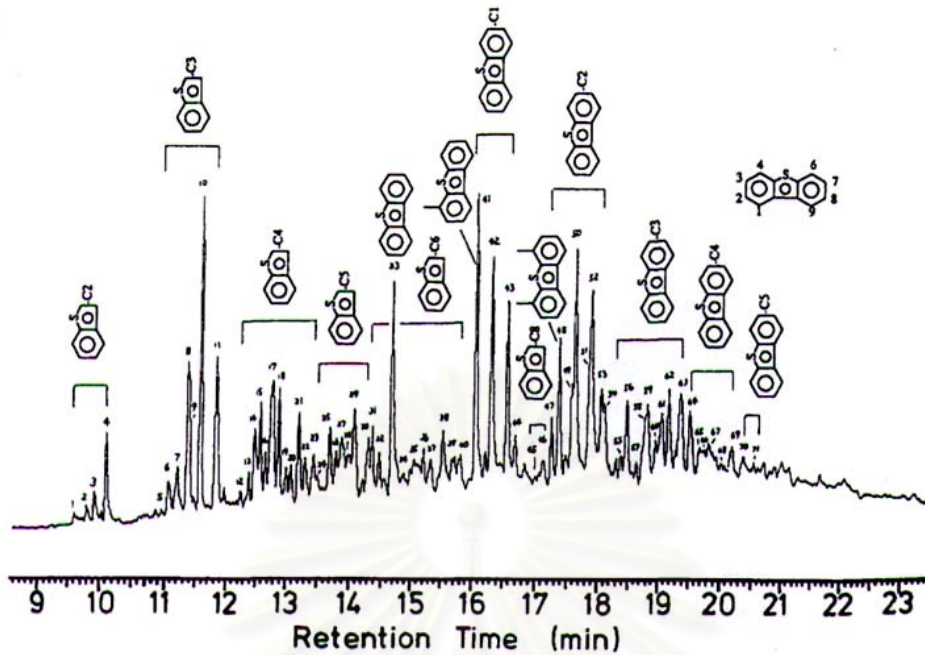
รูปที่ 2.1 แสดงชนิดสารประกอบกำมะถันที่แตกต่างกันตามจำนวนคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นในน้ำมันดิบชนิด Middle East. [6]

จากรูปที่ 2.1 สารประกอบไทโอเฟนและอนุพันธ์มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อจำนวนอะตอมของคาร์บอนเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะที่จำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 10 ถึง 16 อะตอม ซึ่งอยู่ในช่วงของแก๊สออยล์ จำนวนสารประกอบไทโอเฟนและอนุพันธ์ที่เพิ่มขึ้น แสดงถึงปริมาณกำมะถันที่เพิ่มสูงขึ้นเช่นกันในขณะที่ปริมาณของไฮอัลและซัลไฟด์ไม่สูงมากนัก

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบพื้นฐานของน้ำมันดิบ[11]

ธาตุ	ปริมาณ(%น้ำหนัก)
คาร์บอน	84-87
ไฮโดรเจน	11-14
กำมะถัน	0-3
ไนโตรเจน	0-0.6

จากตารางที่ 2.1 ปริมาณกำมะถันในน้ำมันดิบอาจจะมีค่าสูงถึง 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งจะมีผลต่อการขจัดกำมะถันในผลิตภัณฑ์น้ำมัน เพราะปริมาณกำมะถันที่สูงหมายถึงต้นทุนในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงมีค่าสูงขึ้น

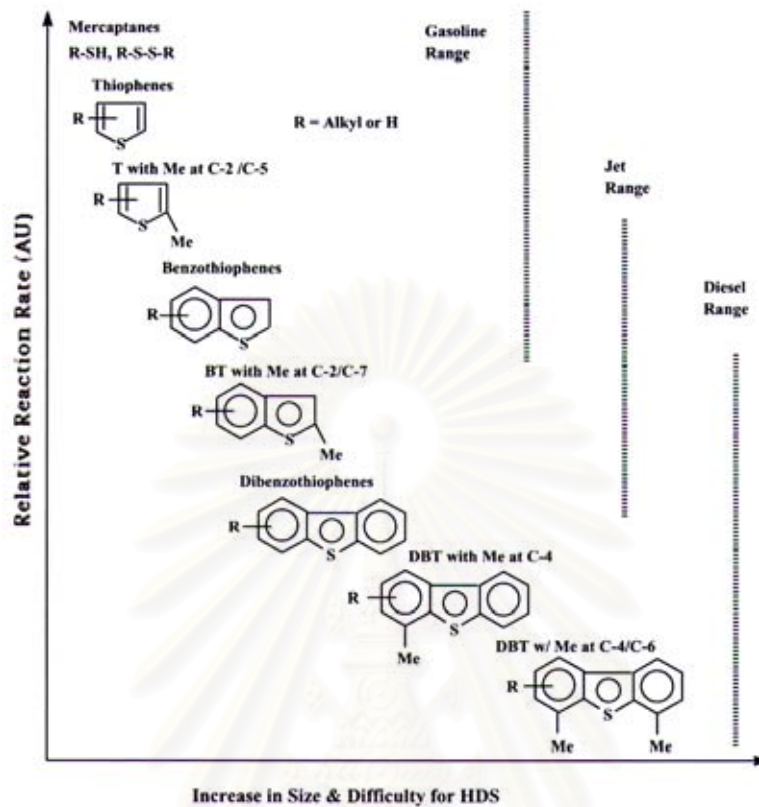


รูปที่ 2.2 แสดงโครมาโตแกรม ของ Poly aromatic sulfur compound (PASC) ในมิดเดิล ดิสทิลเลตชนิดกลั่นตรง (SR-MD) ของน้ำมันดิบ Arabian light crude. โดยใช้เครื่องมือวัด GC-AED (Gas chromatograph-atomic emission detector) [10]

จากรูปที่ 2.2 จะเห็นว่าในมิดเดิล ดิสทิลเลต มีสารประกอบไทโอฟินและอนุพันธ์เป็นจำนวนมาก และมี retention time ใกล้เคียงกัน ดังนั้นการที่จะแยกสารประกอบดังกล่าวแต่ละชนิดออกจากกันจึงทำได้ค่อนข้างยาก

ตารางที่ 2.2 แสดงคุณสมบัติที่สำคัญของไทโอฟินและอนุพันธ์

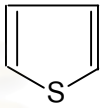
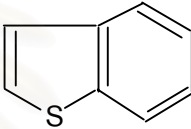
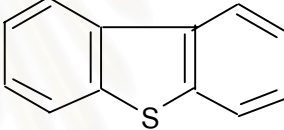
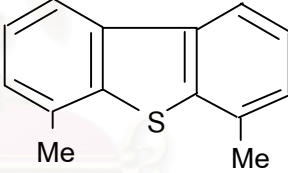
ชื่อสาร	สูตรโมเลกุล	น้ำหนักโมเลกุล	จุดเดือด (°C)
Thiophene	C_4H_4S	84.14	84
Benzothiophene	C_8H_6S	134	221
Dibenzothiophene	$C_{12}H_8S$	184	332
4,6-Dimethyldibenzothiophene	$C_{14}H_{12}S$	212.31	มากกว่า 332



รูปที่ 2.3 แสดงชนิดของสารประกอบกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ [12]

จากรูปที่ 2.3 จะเห็นว่า ในน้ำมันดีเซลมีสารประกอบกำมะถัน ชนิดที่เรียกว่า refractory sulfur compound อยู่ และมีขนาดของโมเลกุลใหญ่กว่าโมเลกุลที่พบในน้ำมันชนิดอื่นๆ ซึ่งขนาดที่เพิ่มสูงขึ้นจะส่งผลต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลไฟไรเซชัน เพื่อขจัดกำมะถันออกจากน้ำมัน

ตารางที่ 2.3 ตัวอย่างสารประกอบกำมะถันที่พบในมิดเดิลดีสทิลเลต

สารประกอบกำมะถัน	โครงสร้าง
Thiols	RSH
Sulfides	RSR
Thiophene	
Benzothiophene	
Dibenzothiophene	
4,6-Dimethyldibenzothiophene	

จากตารางที่ 2.3 สารประกอบกำมะถันที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เช่น ไธออล และ ซัลไฟด์จะมีโครงสร้างเป็นเส้นตรง ซึ่งง่ายต่อการขจัดออกโดยการทำให้ไดรตีซัลเฟอไรเซชัน แต่เมื่อโมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้นและโครงสร้างเป็นแบบวงแหวน เช่นไทโอฟินและอนุพันธ์ การขจัดออกโดยการทำให้ไดรตีซัลเฟอไรเซชันเริ่มยากขึ้น เพราะความระเกะระกะของหมู่เมทิล ที่เกาะอยู่กับวงแหวนแอโรแมติก เป็นตัวขัดขวางการทำปฏิกิริยา โดยเฉพาะอย่างยิ่ง 4,6-DMDBT (4,6-Dimethyldibenzothiophene)

2.2 การดูดซับ (Adsorption) [13]

การดูดซับเป็นกระบวนการถ่ายเทมวลของตัวถูกดูดซับ(adsorbate) โดยโมเลกุลของแก๊สหรือของเหลว จะยึดเกาะอยู่บนพื้นผิวตัวดูดซับ(Adsorbent) ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวสามารถจำแนกตามแรงที่ยึดเกาะของโมเลกุลกับพื้นผิวของตัวดูดซับ คือการยึดเกาะกันด้วยแรงทางกายภาพ ได้แก่แรงระหว่างมวลหรือแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล แรงดึงดูดระหว่างขั้ว การดูดซับด้วยแรงทางกายภาพเรียกว่าการดูดซับทางกายภาพ(Physical adsorption) หรือการยึดเกาะกันด้วยพันธะเคมี ซึ่งเป็นการใช้อิเล็กทรอนิกส์ร่วมกัน ระหว่างโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับและพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ เรียกว่าการดูดซับทางเคมี(Chemisorption) ซึ่งการดูดซับชนิดนี้จำเป็นต้องใช้พลังงานมากเหมือนการเกิดปฏิกิริยาเคมี

2.2.1 กลไกการดูดซับ

การดูดซับอธิบายได้ 3 ขั้นตอนด้วยกันคือ

1.โมเลกุลของตัวถูกดูดซับ ในสารละลายแพร่ผ่านชั้นฟิล์มระหว่างสารละลายกับตัวดูดซับไปเกาะที่ผิวด้านนอกของตัวดูดซับ

2.โมเลกุลของตัวถูกดูดซับจะแพร่ จากผิวด้านนอกของตัวดูดซับเข้าสู่ผิวด้านในของตัวดูดซับ

3.ตัวถูกดูดซับจะถูกตรึงอยู่ที่ผิวของตัวดูดซับ ด้วยแรงทางกายภาพหรือแรงทางเคมี หรืออาจจะมีแรงทั้งสองชนิดพร้อมกัน

ลักษณะการดูดซับมีสองแบบคือ

1.การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) เกิดขึ้นจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของตัวดูดซับกับองค์ประกอบที่ถูกดูดซับ ซึ่งมีค่ามากกว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลขององค์ประกอบในสารละลาย ดังนั้นองค์ประกอบจะยึดติดแน่นบนผิวของตัวดูดซับ ถ้าตัวดูดซับมีความพรุนสูง ของเหลวหรือก๊าซที่ควบแน่นนั้นจะแพร่ผ่านเข้าสู่ช่องว่างภายในของตัวดูดซับได้ ถึงแม้ว่าความดันของระบบ จะต่ำกว่าความดันไอของระบบนั้นก็ตาม ปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำ และจะให้ความร้อนออกมาเล็กน้อยแต่ยังคงมากกว่าความร้อนของการควบแน่น เมื่อลดความดันหรืออุณหภูมิของระบบลงจะทำให้ความสามารถในการดูดซับลดลง ทำให้ตัวถูกดูดซับเคลื่อนที่ออกจากตัวดูดซับ ปรากฏการณ์ในช่วงนี้เรียกว่า desorption ซึ่งเป็นการนำตัวถูก

ซับกลับมาใช้ใหม่อีกครั้ง(reversible) การดูดซับนี้สารถูกดูดซับไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางเคมี การดูดซับทางกายภาพบางครั้งเรียกว่า van der Waal's adsorption

2.การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption or chemisorption) เกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิสูง ซึ่งแตกต่างจากการดูดซับทางกายภาพทุกประการ โดยจะเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวดูดซับกับองค์ประกอบที่ต้องการดูดซับที่พื้นผิวของตัวดูดซับ ทำให้ปริมาณของตัวดูดซับลดลง ซึ่งไม่ขึ้นกับความดันมากนัก และตัวถูกดูดซับถูกดูดซับไว้ได้เพียงเล็กน้อย เนื่องจากการดูดซับเกิดปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิว จึงเกิดขึ้นได้บนพื้นผิวบางแห่งเท่านั้น แต่การดูดซับทางกายภาพเกิดขึ้นได้บนพื้นผิวทั้งหมดและการดูดซับแบบนี้จะไม่เกิดการคายการดูดซับ (desorption)

เนื่องจากองค์ประกอบที่ถูกดูดซับมีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบผันกลับไม่ได้ ปฏิกิริยานี้ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและสภาวะแวดล้อมที่เหมาะสม ซึ่งพบว่าที่อุณหภูมิปกติองค์ประกอบบางชนิดจะไม่เกิดการดูดซับทางเคมี แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นก็อาจเกิดการดูดซับทางเคมีได้

2.2.2 แรงที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับ

ในการดูดซับ ตัวถูกละลายจะถูกดูดซับด้วยแรงทางกายภาพและแรงทางเคมี ได้แก่ แรงวานเดอร์วาลส์ (van der Waal's force) แรงทางไฟฟ้าสถิตย์(electrostatic force) บริเวณผิวรอบนอกของสารประกอบ เช่น ion exchange ส่วนแรงทางเคมีจะเป็นผลเนื่องมาจากอันตรกิริยาในช่วงสั้นๆ รวมถึงการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนบริเวณผิวด้านใน ซึ่งจะเกิดกลไกการแลกเปลี่ยนลิแกนด์(ligand exchange) พันธะโควาเลนต์(covalence bonding) และพันธะไฮโดรเจน

1. แรงวานเดอร์วาลส์ อะตอมที่อยู่อย่างอิสระหรือโมเลกุลที่ไม่มีสภาพขั้วสามารถเกิดแรงดึงดูดอย่างอ่อนๆได้ เนื่องมาจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอย่างไม่เป็นระเบียบในอะตอมหรือโมเลกุลนั้น ทำให้มีความหนาแน่นของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนในแต่ละบริเวณภายในอะตอมหรือโมเลกุลไม่เท่ากัน มีผลให้เกิดสภาพขั้วขึ้น และสามารถถูกดูดซับด้วยตัวดูดซับได้ การดูดซับประเภทนี้มีพลังงานในการดูดซับต่ำ จึงเป็นการจับกันด้วยแรงอ่อนๆ ดังนั้น การคายการดูดซับ จะกระทำได้ง่าย ซึ่งเป็นข้อดีเพราะสามารถฟื้นฟูสภาพของตัวดูดซับได้ง่าย

2. แรงทางไฟฟ้าสถิตย์ เป็นแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่มีขั้วเข้าด้วยกัน หรือระหว่างสารที่ไม่มีขั้วกับสารที่ไม่มีขั้ว ซึ่งการเกาะจับของโมเลกุลชนิดต่างๆเหล่านี้เกิดขึ้นจากผล 3 อย่างดังนี้

2.1 แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่มีขั้ว เกิดจากการจัดเรียงโมเลกุล (orientation effect) ทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่มีประจุตรงข้าม

2.2 แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว เกิดจากผลของการกระจาย (dispersion effect) ซึ่งเป็นผลจากการที่โมเลกุลไม่มีขั้วสามารถเปลี่ยนไปเป็นไดโพลโมเลกุลได้ เมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปอยู่ด้านใดด้านหนึ่งมาก และเมื่อมีโมเลกุลที่ไม่มีขั้วที่มีลักษณะเดียวกันเข้ามาก็จะเกิดแรงดึงดูดซึ่งกันและกัน และมักจะเป็นแรงชนิดอ่อน เช่น อินทรีย์สารและถ่านกัมมันต์ ทั้งนี้เนื่องจากอินทรีย์สารส่วนใหญ่เป็นโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว

2.3 แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่มีขั้วกับโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว เป็นผลเนื่องมาจากการเหนี่ยวนำ (induction effect) โดยโมเลกุลที่มีขั้วเข้ามาใกล้โมเลกุลที่ไม่มีขั้วแล้วเหนี่ยวนำให้เกิดประจุที่ตรงข้าม ซึ่งจะทำให้เกิดการดึงดูดซึ่งกันและกัน

3. แรงทางเคมี เป็นการยึดเหนี่ยวกันระหว่างไอออนกับตัวดูดซับ อาจเกิดเนื่องจากปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน การที่โลหะหนักสามารถถูกดูดซับไว้ที่ผิวของตัวดูดซับต่างๆ เช่น คอลลอยด์ดินเหนียวเนื่องจากโลหะหนักเป็นธาตุทรานซิชันที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) ที่ผิวของตัวดูดซับได้ แรงทางเคมีมีลักษณะดังนี้

3.1 เป็นพันธะเคมีที่เกิดจากการใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน หรือให้อิเล็กตรอน หรือเกิดจากการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนมีผลทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวที่แรงกว่าแรงทางกายภาพ

3.2 ไม่สามารถกลับไปกลับมาได้ (irreversible) เพราะยึดเหนี่ยวด้วยแรงที่มากและมีการสร้างพันธะกันเป็นสารประกอบเคมี

2.2.3 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ

2.2.3.1 ธรรมชาติของสารดูดซับ (Nature of the adsorbent)

ก. พื้นที่ผิวและโครงสร้างของรูพรุน (Surface area and pore structure)

พื้นที่ผิวเป็นคุณสมบัติอย่างหนึ่ง ที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับของสารดูดซับ นั่นคือความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อพื้นที่ผิวของสารดูดซับมากขึ้น อย่างไรก็ตามพื้นที่ผิวของสารดูดซับเพียงอย่างเดียว ไม่เพียงพอที่จะอธิบายความสามารถในการดูดซับได้ดี โครงสร้างของรูพรุน ก็มีผลช่วยให้พื้นที่ผิวมีความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้น เพราะถ้าขนาดโมเลกุลของ

สารที่ถูกดูดซับสามารถเข้าไปในรูพรุนของสารดูดซับได้ การดูดซับก็จะเพิ่มขึ้น แต่ถ้าขนาดโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับไม่สามารถเข้าไปในรูพรุนของสารดูดซับได้ ความสามารถในการดูดซับก็จะลดลง

การจำแนกขนาดรูพรุนตามระบบ IUPAC [14]

1. แมคโครพอร์ (Macropores) มีขนาดรูพรุนโตกว่า 50 นาโนเมตร
2. เมโซพอร์ (Mesopores) มีขนาดรูพรุนอยู่ระหว่าง 2 นาโนเมตร ถึง 50 นาโนเมตร
3. ไมโครพอร์ (Micropores) มีขนาดรูพรุนไม่เกิน 2 นาโนเมตร

ข. ขนาดของอนุภาค (Particle size)

ในกรณีที่สารดูดซับไม่มีรูพรุนนั้น พื้นที่ผิวจะเพิ่มขึ้น เมื่อขนาดลดลง ซึ่งทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้นด้วย แต่ถ้าสารดูดซับมีรูพรุนมากๆ พื้นที่ผิวที่ใช้ในการดูดซับจะอยู่ในรูพรุนดังนั้นความสามารถในการดูดซับจะไม่ขึ้นกับขนาดของวัตถุ

2.2.3.2 ธรรมชาติของสารดูดซับ (Nature of the adsorbent)

ก. ความสามารถในการละลาย

สารดูดซับที่มีความสามารถในการละลายสูงจะถูกดูดซับได้น้อย เพราะก่อนที่จะเกิดกระบวนการดูดซับจะต้องมีการทำลายพันธะระหว่างตัวถูกละลายและตัวทำละลายก่อน

ข. น้ำหนักและขนาดของโมเลกุล

เมื่อน้ำหนักและขนาดของโมเลกุลของสารดูดซับเพิ่มขึ้น ความสามารถในการดูดซับจะเพิ่มขึ้น เช่นถ้าโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับเป็นสารอินทรีย์ ถ้าจำนวนคาร์บอนอะตอมมากขึ้น การดูดซับก็จะมากขึ้น เพราะการเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลจะส่งผลให้ความสามารถในการละลายลดลง

ค. ความมีขั้วของโมเลกุล (Polarity)

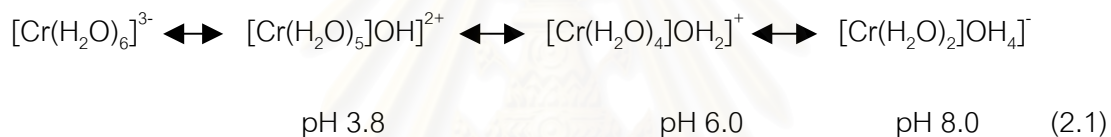
ความสามารถในการดูดซับจะลดลง เมื่อสภาพมีขั้วเพิ่มขึ้นเพราะการเพิ่มสภาพขั้วจะทำให้ความสามารถในการละลายเพิ่มขึ้น

2.2.3.3 สภาพแวดล้อม

ผลของอุณหภูมิของสารละลาย (effect of temperature) เนื่องจากการยึดเกาะระหว่างสารดูดซับกับตัวดูดซับเกี่ยวข้องกับชนิดของพันธะที่ยึดเหนี่ยวกัน ดังนั้นการดูดซับจะ

เกิดได้มากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองด้วย กล่าวคือถ้าปฏิบัติวิธีการดูดซับเป็นชนิดคายความร้อน การดูดซับจะมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง แต่ในกรณีที่เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ความสามารถในการดูดซับจะมากขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แต่อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเพียงเล็กน้อยไม่มีผลต่อการดูดซับ

ผลของความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย (Effect of pH) เนื่องจาก pH มีผลต่อรูปแบบของโลหะ เช่นไฮดรอกไซด์ของตะกั่วจะมีรูปแบบต่างๆกัน ขึ้นกับ pH ของสารละลาย ที่ pH ต่ำกว่า 6 ตะกั่วจะอยู่ในรูป Pb^{2+} เป็นส่วนใหญ่ แต่ที่ pH สูงๆ ไฮดรอกไซด์ของตะกั่วจะเกิดการรวมตัวกับโมเลกุลของน้ำเกิดเป็นสารประกอบประเภท hydroxocomplexes ชนิดต่างๆ เช่น Pb^{2+} , $\text{Pb}(\text{OH})_4^{4+}$, $\text{Pb}_6(\text{OH})_3^{4+}$, $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$ ในกรณีของ Cr^{3+} pH จะทำให้ Cr^{3+} บางรูปแบบมีประจุเปลี่ยนจากบวกเป็นลบได้ดังนี้



2.3 ตัวดูดซับในอุตสาหกรรม

เนื่องจากการดูดซับ เป็นการใช้ประโยชน์บนพื้นผิวของตัวดูดซับ การเลือกตัวดูดซับจำเป็นต้องพิจารณาถึงลักษณะสมบัติของตัวดูดซับแต่ละชนิด ซึ่งมีลักษณะที่แตกต่างกันดังนี้

2.3.1 อลูมินา

อลูมินา (Alumina) ผลิตจากสารประกอบอลูมินัมไฮดรอกไซด์ ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ซึ่งเกิดขึ้นตามธรรมชาติ โดยการเผาไหม้โมเลกุลของน้ำ ออกจากสารประกอบ ที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ เพื่อให้เกิดผลึกอลูมินา ซึ่งมีพื้นที่ผิวประมาณ $250 \text{ m}^2/\text{g}$ หรืออาจเผาน้ำที่อุณหภูมิ 400-800 องศาเซลเซียส ในช่วงเวลาสั้นๆเพื่อให้ได้อลูมินาที่มีพื้นที่ผิวประมาณ $300-350 \text{ m}^2/\text{g}$ และมีรูพรุนที่ใหญ่กว่า 50 อังสตรอม นอกจากนี้พื้นผิวของอลูมินา มีลักษณะเป็นขั้วสูงจึงเหมาะสำหรับการดูดซับโมเลกุลที่มีขั้วเช่นไอน้ำ [15]

2.3.2 ซิลิกาเจล

ซิลิกาเจล(Silica gel) เป็นสารประกอบ ที่สังเคราะห์จาก ปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารประกอบไฮเดียมซิลิเกตกับกรดเกลือ (HCl)



ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือผลึกซิลิกาที่รวมกับโมเลกุลของน้ำ ซึ่งมีลักษณะคล้ายเจล เมื่ออบให้แห้งจะได้ผลึกของซิลิกาเจล ลักษณะคุณสมบัติของซิลิกาเจลขึ้นกับ ความเข้มข้นของซิลิกา อุณหภูมิ และความเป็นกรดต่างในกระบวนการผลิต ดังนั้นซิลิกาเจลจึงแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิดคือ ชนิดธรรมดาซึ่งมีพื้นที่ผิวประมาณ 750-850 m²/g ขนาดรูพรุน 22-26 อังสตรอม และชนิดความหนาแน่นต่ำ ซึ่งมีพื้นที่ผิวประมาณ 300-350 m²/g ขนาดรูพรุน 100-150 อังสตรอม เพราะว่าพื้นที่ผิวของซิลิกาเจลมีความเป็นขั้วจึงสามารถนำไปใช้ดูดซับโมเลกุลที่มีขั้วได้ดี

2.3.3 ซีโอไลต์ [16,17]

ซีโอไลต์ (Zeolite) เป็นผลึกของสารประกอบอลูมิเนียมซิลิเกต ของธาตุหมู่ที่ 1 หรือหมู่ที่ 2 เช่น โซเดียม โพแทสเซียม แมกนีเซียม และแคลเซียม โมเลกุลของซีโอไลต์มีสูตรดังนี้



โดยที่ x และ y เป็นจำนวนเต็ม และอัตราส่วน y/x มากกว่าหรือเท่ากับหนึ่ง ส่วน n เป็นจำนวนประจุบวกของธาตุ M และ z เป็นจำนวนโมเลกุลของน้ำที่มีอยู่ในผลึกของซีโอไลต์ ซึ่งสามารถไล่ออกได้ด้วยการให้ความร้อน

โครงสร้างของผลึกซีโอไลต์ ประกอบด้วยทรงผลึกสี่หน้าของ SiO₄ และ AlO₄ ซึ่งแต่ละหน่วยจัดเรียงตัวต่อกันโดยการใช้ออกซิเจนร่วมกัน เกิดเป็นโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นวงของอะตอมออกซิเจน และต่อกันเป็นโครงสร้างที่เป็นรูปทรงหลายเหลี่ยม และโครงสร้างดังกล่าวจะประกอบเข้าด้วยกันในลักษณะสามมิติเกิดเป็นโครงผลึกของซีโอไลต์ชนิดต่างๆ โดยลักษณะโครงสร้างและขนาดรูพรุนจะมีผลต่อสมบัติการดูดซับของผลึกซีโอไลต์ ดังนั้นชนิดของซีโอไลต์จึงขึ้นกับสัดส่วนของอะตอมซิลิกอนต่ออะตอมอลูมิเนียม ชนิดของไอออนและโลหะที่ใช้ดุลประจุของผลึกตัวอย่างเช่น

ซีโอไลต์ชนิด A คือผลึกอลูมิเนียมซิลิเกต ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 1 ผลึกจะประกอบด้วยอะตอมของธาตุออกซิเจนจาก SiO₄ และ AlO₄ จำนวน 8 อะตอมเรียงกันเป็นวง ซึ่ง

ขนาดของรูพรุนจะขึ้นกับ ชนิดของโลหะประจุบวก ที่ใช้สำหรับ ดุลประจุบนอะตอมอลูมิเนียม ดังแสดงในตารางที่ 2.4

ซีโอไลต์ชนิด X และ Y มีลักษณะโครงสร้างเหมือนกันแต่แตกต่างกันที่อัตราส่วนของ Si/Al นั่นคือ 1.0-1.5 และ 1.5 ตามลำดับ ส่วนรูพรุนของผลึก ประกอบด้วยอะตอมของออกซิเจนใน SiO_4 และ AlO_4 จำนวน 12 อะตอมเรียงกันเป็นวง ซึ่งขนาดของรูพรุนจะขึ้นกับชนิดของโลหะประจุบวกที่ใช้สำหรับดุลประจุบนอะตอมอลูมิเนียมเช่นเดียวกับซีโอไลต์ชนิด A ดังแสดงในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.4 ซีโอไลต์ ที่ดุลประจุลบด้วยโลหะหมู่ I และหมู่ II

Designation	Cation	Unit Cell Formula	Aperture Size, Å°
3A	K^+	$\text{K}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$	2.9
4A	Na^+	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$	3.8
5A	Ca^{2+}	$\text{Ca}_5\text{Na}_2[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$	4.4
10X	Ca^{2+}	$\text{Ca}_{43}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}]$	8.0
13X	Na^+	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}]$	8.4

ตารางที่ 2.5 อัตราส่วน Si/Al ของซีโอไลต์ชนิด X และ Y ที่ดุลประจุลบด้วยโลหะหมู่ I และหมู่ II

Designation	Si/Al ratio	Aperture Size, Å°
NaX	1.0-1.5	8.4
CaX	1.0-1.5	8.0
NaY / KY	1.5-3.0	8.0

2.3.4 ถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon)

ถ่านกัมมันต์เป็นผลิตภัณฑ์ของคาร์บอน มีลักษณะเป็นของแข็งสีดำ อาจจะมีอยู่ในรูปของผงหรือเม็ด มีโครงสร้างเป็นรูพรุนขนาดเล็ก มีพื้นที่ในการดูดซับสูง ใช้ประโยชน์ในการกำจัดกลิ่น สี หรือแก๊ส

โดยทั่วไปมักจะเลือกวัสดุที่จะนำมาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ ส่วนใหญ่คือวัสดุเหลือทิ้งจากการเกษตรเช่น กะลามะพร้าว กะลาปาล์ม ทะลายปาล์ม มาผ่านกระบวนการกระตุ้นให้มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น มีความจุในการดูดซับสูงและมีรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก

2.3.4.1 วัสดุที่ใช้ในการผลิตถ่านกัมมันต์

วัสดุที่นำมาผลิตถ่านกัมมันต์ควรมีลักษณะดังนี้

- เป็นวัสดุเหลือทิ้งจากการเกษตรและมีราคาถูก
- มีปริมาณคาร์บอนสูง และมีปริมาณสารอินทรีย์ต่ำ
- มีความสะดวกในการนำมาใช้งาน เช่น ไม่สลายตัวเมื่อเก็บรักษา
- สามารถนำมาผลิตถ่านกัมมันต์ที่มีคุณภาพสูงได้

2.3.4.2 กระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์

โดยทั่วไปกระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์ประกอบด้วยขั้นตอนใหญ่ๆสองขั้นตอน

ก. การคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization)

การคาร์บอนไนเซชันเป็นกระบวนการไพโรไลซิสรูปแบบหนึ่ง โดยใช้ความร้อนไล่ความชื้นและสารระเหยต่างๆออกจากวัตถุดิบ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ของแข็งสีดำเรียกว่า ถ่านชาร์ ส่วนที่หลุดออกมาคือแก๊สและน้ำมันทาร์ การคาร์บอนไนเซชันเป็นการเพิ่มร้อยละของคาร์บอนให้สูงขึ้น ตัวแปรที่สำคัญในการทำคาร์บอนไนเซชัน คืออุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน ตัวกลางของปฏิกิริยา และธรรมชาติของวัตถุดิบ

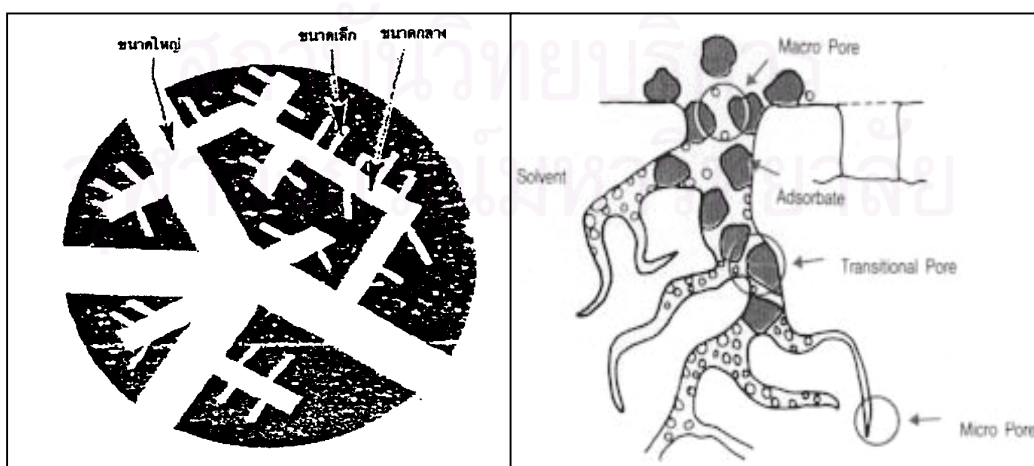
ข. การกระตุ้น (Activation)

การกระตุ้นถ่านกัมมันต์แบ่งตามกลไกที่เกิดขึ้นได้สองประเภท

- การกระตุ้นทางเคมี เป็นการนำสารกระตุ้นทำปฏิกิริยาทางเคมีกับผิวคาร์บอนโดยมีความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สารเคมีที่นิยมใช้ได้แก่ ซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เป็นต้น
- การกระตุ้นทางกายภาพ เป็นการทำให้ผิวของคาร์บอนเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพโดยมีการจัดเรียงตัวใหม่ในโครงสร้าง ซึ่งเป็นการเพิ่มความสามารถในการดูดซับของถ่านให้สูงขึ้น นิยมใช้แก๊สออกซิเดชันต่างๆ เช่น ไอน้ำร้อนยิ่งยวด แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สออกซิเจนร่วมกับการใช้ความร้อน ปฏิกิริยากระตุ้นนี้อาจใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว แต่ต้องใช้ความร้อนสูงมากถึง 1,200 องศาเซลเซียส

2.3.4.3 โครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์

เมื่อพิจารณาลักษณะผิวของถ่านกัมมันต์แล้ว จะพบว่า มีลักษณะเป็นรูพรุนจำนวนมากมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางแตกต่างกัน รูพรุนเหล่านี้จะลึกเข้าไปในเนื้อของถ่านกัมมันต์อย่างไม่เป็นระเบียบและความลึกไม่สม่ำเสมอ ลักษณะของรูพรุนเหล่านี้เปรียบได้กับหลอดแก้วขนาดเล็ก (capillary tube) ที่เสียบเข้าไปในเนื้อของถ่านกัมมันต์ โดยทั่วไปจะเรียกรูพรุนเหล่านี้ตามขนาด คือขนาดเล็ก (micropore) มีเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 2 nm., ขนาดกลาง (mesopore) มีเส้นผ่านศูนย์กลาง ประมาณ 2 ถึง 50 nm. และขนาดใหญ่ (macropore) มีเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 50 nm.

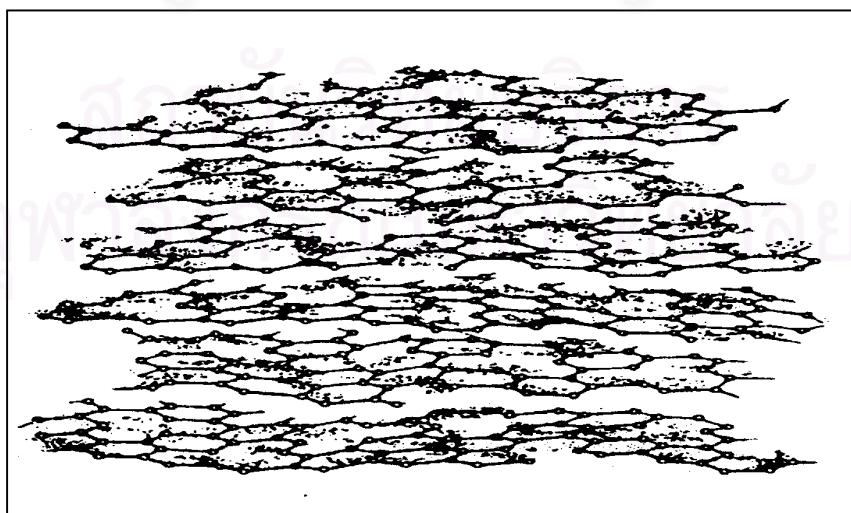


รูปที่ 2.4 แสดงขนาดของรูพรุนของถ่านกัมมันต์

2.3.4.4 โครงสร้างทางเคมีของผิวของถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์มักเตรียมจากถ่านที่ได้จากการเผาผลาญสารอินทรีย์ด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1,000 องศาเซลเซียส ซึ่งเรียกกระบวนการนี้ว่า carbonization ในระหว่างการเผาผลาญ อะตอมต่างๆที่ไม่ใช่คาร์บอน เช่นออกซิเจน ไนโตรเจนและไฮโดรเจน ถูกกำจัดออกมาในรูปของแก๊ส อะตอมของคาร์บอนที่เหลือ จะจัดเรียงเป็นชั้นๆ แต่แต่ละชั้นประกอบด้วยวงหกเหลี่ยม (aromatic ring) เชื่อมโยงกันอย่างไม่เป็นระเบียบและเกิดช่องว่างหรือโพรงซึ่งเป็นที่อยู่ของสารหรือสารอื่นที่ได้จากการเผาผลาญ ช่องว่างเหล่านี้จะกลายเป็นรูพรุนที่มีความสามารถในการดูดซับด้วยกระบวนการที่เรียกว่า การกระตุ้นโดยการล้างพวกสารและสารต่างๆ ที่ได้จากการเผาผลาญออกจากช่องว่างหรือโพรงและสร้างหมู่ฟังก์ชันนัลขึ้นมาแทน ดังนั้นความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์จึงเป็นผลสืบเนื่องมาจากโครงสร้างทางเคมีด้วย

ถ่านกัมมันต์มีโครงสร้างคล้ายผลึกแกรไฟต์ กล่าวคืออะตอมของคาร์บอนจะเรียงตัวเป็นชั้นๆ (รูปที่ 2.5) แต่แต่ละชั้นห่างกันประมาณ 0.335 นาโนเมตร แรงยึดเหนี่ยวระหว่างชั้นคือแรงแวนเดอร์วาลซึ่งเป็นแรงที่ไม่แข็งแรงนัก แต่แต่ละชั้นจะประกอบไปด้วยกลุ่มอะตอมคาร์บอนที่มีโครงสร้างคล้ายรูปหกเหลี่ยม อะตอมคาร์บอนแต่ละตัวจะใช้ซิกมาออร์บิทัลตรอนสร้างพันธะเดียวกับอะตอมข้างเคียง 3 อะตอม ความยาวพันธะระหว่างอะตอมภายในชั้นประมาณ 0.144นาโนเมตร ออร์บิทัลตรอนที่เหลืออีกหนึ่งตัวเป็นไพออร์บิทัลตรอนใช้ในการสร้างพันธะที่ไม่อิ่มตัวคือพันธะคู่ แต่โดยทั่วไปถ่านกัมมันต์จะมีออร์บิทัลตรอนไม่ครบคู่ อะตอมคาร์บอนบางตัวจึงต้องรับออร์บิทัลตรอนดังกล่าวไว้ ทำให้มีความหนาแน่นประจุสูง อะตอมดังกล่าวจะปล่อยให้ออร์บิทัลตรอนเคลื่อนที่ไปยังอะตอมข้างเคียงเพื่อลดความหนาแน่นของประจุเพื่อทำให้โครงสร้างเสถียรยิ่งขึ้น



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของถ่านกัมมันต์

ความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์ เกิดจากอิเล็กตรอนอิสระ ในวงโคจรนอกสุดมีไม่ครบสองหรือแปด (unsaturated valencies) ตามกฎออกเตต จึงพยายามที่จะเกาะกับโมเลกุลอื่นๆ เช่น ออกซิเจนในอากาศ หรืออะตอมอื่นๆที่อยู่ในสารตั้งต้น กระบวนการกระตุ้นจะช่วยให้การเกาะกันของอะตอมคาร์บอนกับอะตอมอื่น กลายเป็นพันธะเคมีที่แข็งแรงมักเกิดกับอะตอมที่อยู่ในวงอะโรมาติกส์ ถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับแบบเคมี(chemisorption) กับออกซิเจนที่อุณหภูมิ 400 ถึง 500 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนเป็นออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น

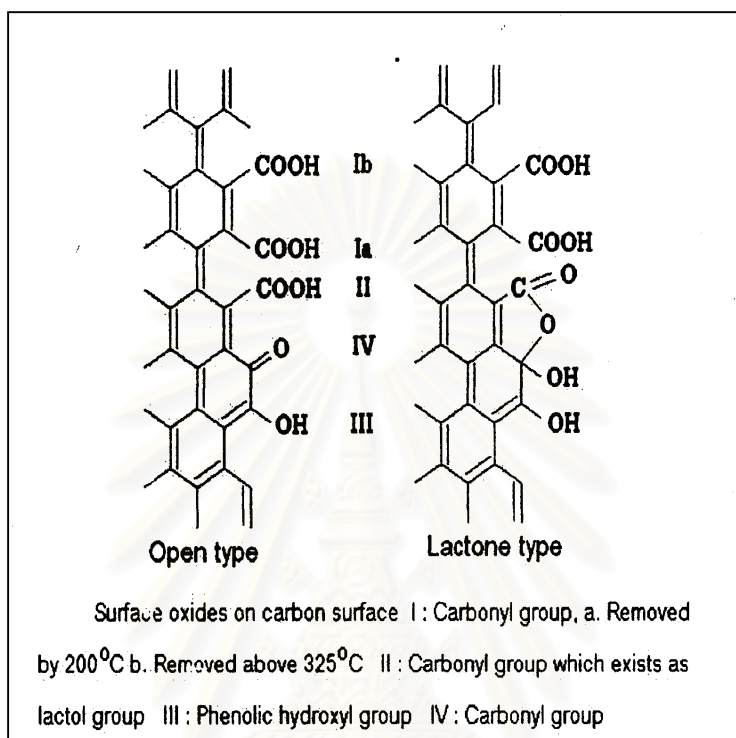
นอกจากนี้ยังสามารถสร้างพันธะที่แข็งแรง กับอะตอมไฮโดรเจนซึ่งจะไม่หลุดออก แม้จะใช้อุณหภูมิสูงถึง 1,000 องศาเซลเซียส รวมทั้งสามารถดึงอะตอมของไนโตรเจนออกจากโมเลกุลของแอมโมเนีย ดึงอะตอมกำมะถันออกจากโมเลกุลของไฮโดรเจนซัลไฟด์และดึงอะตอมกลุ่มฮาโลเจนทั้งที่อยู่ในสภาพแก๊สหรือของเหลวก็ได้ เกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันัลต่างๆ บนผิวของถ่านกัมมันต์ ที่สำคัญคือผิวที่เกิดจากอะตอมคาร์บอนและออกซิเจนที่เรียกว่าผิวออกไซด์นั้นมีสองชนิดคือ

1.ชนิดที่เป็นกรด มักเกิดในถ่านกัมมันต์ที่อุณหภูมิไม่สูงมาก หมู่ฟังก์ชันัลที่เกาะอยู่บนผิวถ่านกัมมันต์มีสมบัติคล้ายกรดได้แก่ carbonyl , phenols , lactones , aldehydes , ketones , quinones , hydroquinones , anhydride เป็นต้น (รูปที่ 2.6) ซึ่งสามารถดูดซับโมเลกุลที่เป็นเบสได้ (รูปที่ 2.7) โครงสร้างของถ่านกัมมันต์เหล่านี้ ค่อนข้างที่จะเสถียรที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้เล็กน้อย จะสลายตัวเป็น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำ แต่ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้มากจะเกิดการสลายตัวให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน

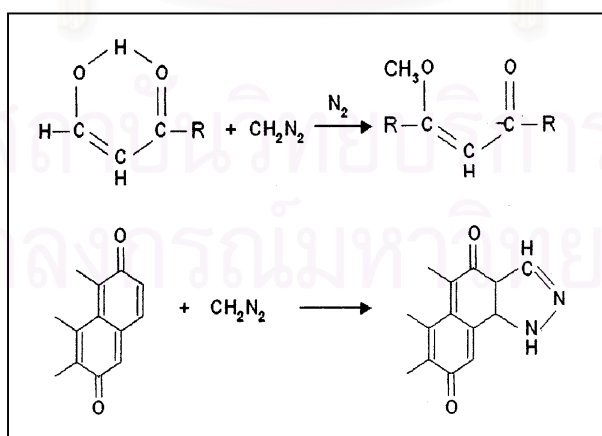
2.ชนิดที่เป็นเบส มักเป็นถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการกระตุ้นที่อุณหภูมิ 800 ถึง 900 องศาเซลเซียส หมู่ฟังก์ชันัลที่เกาะอยู่บนผิวถ่านกัมมันต์ สามารถดูดซับโมเลกุลของกรดได้ดี ได้แก่ hydroxyl , carbonate เป็นต้น ตัวอย่างปฏิกิริยาการดูดซับของถ่านกัมมันต์ประเภทนี้แสดงในรูปที่ 2.8 จะสังเกตเห็นว่า เมื่อถ่านกัมมันต์ประเภทนี้ เกิดปฏิกิริยาดูดซับกับออกซิเจนและกรดไฮโดรคลอริก จะเกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ขึ้นมาด้วย มีผู้อธิบายโดยใช้ทฤษฎีต่างๆ เช่น ทฤษฎีโครมีน(Chromene groups) , ทฤษฎีออกไซด์ เป็นต้น แต่ปัจจุบันยังไม่เป็นที่ยอมรับ

เชื่อกันว่าโมเลกุลของกรดจะถูกดูดซับด้วยแรงทางฟิสิกส์ โปรตอนและไอออนลบ จะถูกยึดเหนี่ยวด้วยแรงดึงดูดจากผิวของถ่านกัมมันต์ แต่โปรตอนจะถูกแรงกระทำมากกว่าจึงอยู่ใกล้ผิวของถ่านกัมมันต์ แล้วจึงเกิดการดูดซับไอออนลบเป็นขั้นที่สอง เมื่อนำมาถ่านกัมมันต์มากระตุ้นพบว่าเกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียงร้อยละ 10 ของปริมาณออกซิเจน ที่อยู่ในถ่านกัมมันต์ จึงคาดว่าอะตอมที่อยู่ในถ่านกัมมันต์มี 2 แบบคือ แบบที่สลายตัวกลายเป็นแก๊ส

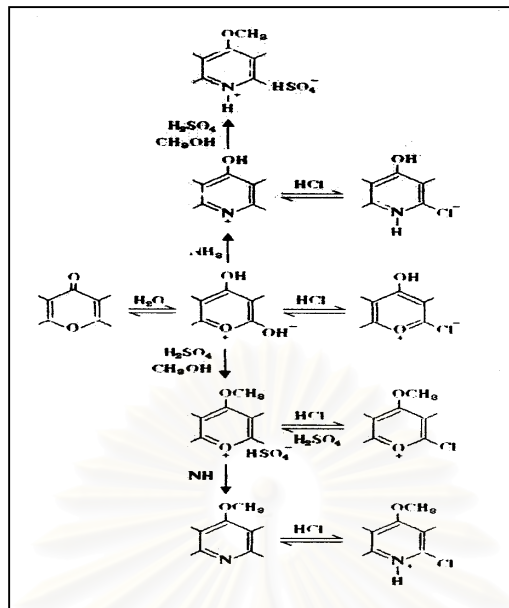
คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และแบบที่สลายตัวไป เป็นสารอื่นที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.6 ตัวอย่างหมู่ฟังก์ชันัลที่เป็นกรดบนผิวถ่านกัมมันต์



รูปที่ 2.7 ตัวอย่างของปฏิกิริยาของถ่านกัมมันต์ที่ผิวเป็นกรด



รูปที่ 2.8 ตัวอย่างการดูดซับโมเลกุลกรดด้วยถ่านกัมมันต์ที่มีผิวเบส

2.3.4.5 การดูดซับของถ่านกัมมันต์

ความจุของการดูดซับของถ่านกัมมันต์ (Adsorption Capacity) จะขึ้นกับ

- พื้นที่ผิวทั้งหมด (total surface area)
- โครงสร้างรูพรุนในเนื้อถ่านกัมมันต์
- การมีหมู่ฟังก์ชันชนิดต่าง ๆ บนผิวรูพรุนของถ่าน

ขนาดรูพรุนบริเวณผิวจะเป็นสิ่งหนึ่งที่กำหนดความจุในการดูดซับ โดยโครงสร้างทางเคมีที่ผิวถ่านกัมมันต์ จะมีผลต่อสารที่ถูกดูดซับในกรณีที่มีขั้วหรือไม่มีขั้ว นอกจากนั้น ตำแหน่งที่ว่างไวบริเวณผิวถ่านกัมมันต์ จะเป็นสิ่งที่กำหนดชนิดของปฏิกิริยาเคมีที่ผิวถ่านกัมมันต์กับโมเลกุลอื่น

ดังนั้นในการดูดซับของถ่านกัมมันต์ จึงไม่ได้ขึ้นกับพื้นที่ผิวอย่างเดียว ซึ่งถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวเท่ากันแต่ได้จากการเตรียมที่มีวิธีต่างกัน อาจจะเป็นวิธีการกระตุ้นที่ต่างกันก็สามารถให้ลักษณะการดูดซับ (Adsorption characteristics) ที่ต่างกันดังนั้นถ่านกัมมันต์ที่ดีจึงควรมีพื้นที่ผิวมากและมีขนาดรูพรุนที่เหมาะสมกับสปีชีส์ (species) ที่ถูกดูดซับ

โครงสร้างของถ่านกัมมันต์ จะมีผลึกคาร์บอนอยู่ที่บริเวณผิวและขอบของผลึกคาร์บอนโดยจะมีตำแหน่งวาเลนซ์ที่เหลืออยู่จึงทำให้บริเวณดังกล่าวเป็นตำแหน่งที่ว่างไว จะเห็น

ได้จากการดูดซับทางเคมีที่บริเวณผิวถ่านกัมมันต์ ธาตุที่ถูกดูดซับเข้ามาอาจเป็นออกซิเจน ไนโตรเจน, ไฮโดรเจน, คลอรีน, โบรมีน, ไอโอดีน และกำมะถัน ซึ่งเป็นการดูดซับแบบซับซ้อนที่บริเวณผิวจึงไม่สามารถเขียนกลไกการดูดซับออกมาในรูปแบบของสมการเคมีได้

เมื่อพิจารณาหมู่ฟังก์ชันที่บริเวณผิวของถ่านกัมมันต์ พบว่าหมู่ฟังก์ชันหลักที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบมีความสำคัญมากที่สุด เมื่อตรวจสอบที่บริเวณผิวของคาร์บอนโดยใช้เอกซ์เรย์ พบว่าอะตอมของออกซิเจนจะสร้างพันธะกับอะตอมของคาร์บอน ซึ่งจะมีเป็นจำนวนมากที่บริเวณขอบของโมเลกุลคาร์บอนที่เกาะตัวเป็นอะโรมาติกโดยพันธะระหว่างออกซิเจนและไฮโดรเจนจะมีอิทธิพลมากที่สุดต่อลักษณะพื้นผิวถ่านกัมมันต์ เช่น ความเป็นกรดที่บริเวณผิว การแลกเปลี่ยนไอออนบวก รวมถึงการดูดซับแก๊สและไอที่มีขั้วและไม่มีขั้ว

การที่จะให้เกิดหมู่ฟังก์ชันหลักที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบที่บริเวณผิวถ่านกัมมันต์ ทำได้โดยการออกซิไดซ์ถ่านกัมมันต์ ซึ่งทำได้ทั้งในภาวะแก๊สและภาวะของเหลว จากวิธีการดังกล่าวจะทำให้พื้นที่ผิวถ่านกัมมันต์เป็นได้ทั้งกรด เบส และเป็นกลาง ตัวอย่าง เช่น คาร์บอกซิล ฟีนอลิก, ไฮดรอกซิล, แล็คโตนและควิโนน ซึ่ง จะได้แบบใดนั้นขึ้นอยู่กับวิธีการออกซิไดซ์ พบว่าเมื่อมีหมู่ฟังก์ชันที่แสดงความเป็นกรดที่บริเวณผิวของถ่านกัมมันต์ จะทำให้มีคุณสมบัติในการชอบน้ำมากขึ้น (hydrophilic) และจะมีผลต่อพื้นที่ผิว และลักษณะต่าง ๆ ของถ่านกัมมันต์

จากการที่มีหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ จึงมีบทบาทที่สำคัญต่อสมบัติของถ่านกัมมันต์ ในปัจจุบัน ถ่านกัมมันต์จะมีเทคนิคในการผลิตที่ต่างกันเพื่อให้ได้ถ่านกัมมันต์ที่มีคุณสมบัติต่างกัน โดย เทคนิคที่ใช้ต่าง ๆ ในการผลิตคือความพยายามที่จะทำให้มีหมู่ฟังก์ชันบนผิวถ่านกัมมันต์

2.4 สมดุลการดูดซับ [17]

ในระบบการดูดซับ เมื่อสารดูดซับได้สัมผัสกับตัวดูดซับในช่วงเวลาที่นานเพียงพอ สมดุลการดูดซับจึงเกิดขึ้น โดยที่ปริมาณการดูดซับขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ และความดันย่อย(สำหรับระบบแก๊ส) หรือความเข้มข้น(สำหรับระบบของเหลว) แบบจำลองสมดุลการดูดซับ ณ อุณหภูมิคงที่ ซึ่งเรียกว่า ไอโซเทอม(Isotherm) ของการดูดซับมีหลายลักษณะดังนี้

2.4.1 แบบจำลองสมดุลการดูดซับของเฮนรี

สำหรับการดูดซับสารปริมาณน้อยๆ โมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับไว้มีผลกระทบต่อกันค่อนข้างน้อย ซึ่งมักเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงๆ ปริมาณการดูดซับมักเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความดันย่อยหรือความเข้มข้นของสารนั้น แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของสมดุลการดูดซับคือ

$$q = K_H P \quad (2.4)$$

โดยที่ K_H คือค่าคงที่สมดุลการดูดซับของเฮนรี แบบจำลองชนิดนี้ใช้ได้กับสารถูกดูดซับที่มีความเข้มข้นเจือจาง หรือ ณ อุณหภูมิสูง

2.4.2 แบบจำลองสมดุลการดูดซับของแลงเมียร์

สมการไอโซเทอรั่มของแลงเมียร์ตั้งอยู่บนข้อสมมุติฐานที่ว่า ผิวหน้ารูพรุนของตัวดูดซับมีลักษณะเป็นเนื้อเดียว (homogeneous ; ΔH_{ads} = ค่าคงที่) และแรงดึงดูดที่กระทำระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับมีค่าน้อยมาก ถ้ากำหนดให้ θ คือเศษส่วนของผิวหน้าที่ถูกปกคลุมด้วยโมเลกุลของตัวถูกดูดซับ ดังนั้น $(1-\theta)$ คือพื้นผิวส่วนที่ยังว่าง นั่นคืออัตราการดูดซับคือผลต่างระหว่างอัตราการดูดซับกับอัตราการคาย (desorption)

$$\frac{dq}{dt} = k_a p(1-\theta) - k_d \theta \quad (2.5)$$

ที่สมดุลจะได้ว่า $\frac{dq}{dt} = 0$ ดังนั้นสมการ (2.5) จะเหลือเพียง

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (2.6)$$

เมื่อ K คือค่าคงที่สมดุลการดูดซับ ($= \frac{k_a}{k_d}$) ดังนั้น

$$\theta = \frac{q}{q_m} \quad (2.7)$$

เมื่อ q_m คือปริมาณการดูดซับสูงสุดที่ปกคลุมเต็มพื้นผิว ดังนั้นไอโซเทอรั่มของแลงเมียร์จึงเป็นลักษณะที่โมเลกุลจะคลุมผิวหน้าเพียงชั้นเดียว (monomolecular layer) โดยการรวมสมการที่ (2.7) และ สมการที่ (2.6) จะได้ว่า

$$q = \frac{Kq_m p}{1 + Kp} \quad (2.8)$$

ที่ความดันต่ำ ถ้า $K_p \ll 1$ สมการ (2.8) ก็จะกลายเป็นสมการของเฮนรี และที่ความดันมีค่ามาก $K_p \gg 1, q = q_m$ แต่ที่ความดันปานกลางสมการที่ (2.8) จะไม่เป็นเชิงเส้นกับความดัน สามารถจัดสมการที่ (2.8) ได้ใหม่เป็น

$$\frac{p}{q} = \frac{1}{q_m K} + \frac{p}{q_m} \quad (2.9)$$

สมการที่ (2.9) เป็นสมการเส้นตรง เขียนขึ้นโดยความสัมพันธ์ของ $\frac{p}{q}$ และ p

โดยมีความชันเท่ากับ $\frac{1}{q_m}$ มีจุดตัดแกนคือ $\frac{1}{q_m K}$ ถ้าสมมุติฐานในทฤษฎีสมเหตุสมผลค่า K จะ

เปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วตามอุณหภูมิแต่ค่า q_m ไม่เปลี่ยนแปลงเราจะใช้ไอโซเทิร์มของแลงเมียร์มาทำนายปริมาณการดูดซับที่ความดันสูง ซึ่ง ณ จุดนี้ไอโซเทิร์มของฟรอยดลิชไม่สามารถใช้ได้

2.4.3 แบบจำลองสมดุลการดูดซับของฟรอยดลิช

ลักษณะของสมดุลการดูดซับเหมือนกับแบบจำลองสมดุลการดูดซับของแลงเมียร์ แต่แตกต่างกันที่รูปแบบของสมการสมดุล ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับกับความดันย่อยของสารดูดซับ ซึ่งจะอยู่ในรูปของฟังก์ชันโพลิโนเมียล ได้มาจากการทดลองสามารถแสดงได้ดังนี้

$$q = K_F P^n ; n > 1, P < P_{sat}(T) \quad (2.10)$$

โดยที่ K_F คือค่าคงที่ของฟรอยดลิช และ n คือค่าที่ได้จากการทดลอง เป็นเลขจำนวนเต็ม จากสมการแสดงความสัมพันธ์ของสมการการดูดซับของฟรอยดลิชนั้นหมายถึง เมื่อความดันของแก๊สที่ถูกดูดซับเพิ่มขึ้น ปริมาณการดูดซับจะไม่มีขีดจำกัดสูงสุด ซึ่งเป็นสมดุลการดูดซับที่เหมาะสมกับการดูดซับแบบหลายชั้น

2.5 สมการพื้นฐาน [18,19]

การที่จะอธิบายเส้นโค้งทะลุผ่าน , สมดุลไอโซเทิร์ม , สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลสารในระหว่างชั้นฟิล์มของของไหลบริเวณรอบๆตัวดูดซับ และสัมประสิทธิ์การแพร่ในเบตนิ่ง จะต้องกำหนดสมมุติฐานดังนี้

1. ตัวดูดซับเป็นทรงกลม
2. โครงสร้างรูพรุนในตัวดูดซับมีลักษณะเหมือนกัน
3. สัมประสิทธิ์การแพร่ระหว่างอนุภาคมีค่าคงที่
4. ความเร็วภายในเบตนิ่งมีค่าคงที่

ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการแพร่บริเวณผิวหน้า ก็คือความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไปของตัวถูกดูดซับตรงบริเวณผนังของรูพรุน ซึ่งสามารถแสดงค่าฟลักซ์ของการแพร่ได้ดังนี้

$$N_z = -D_x \rho_p \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2.11)$$

เมื่อ ρ_p = particle density

D_x = surface diffusion coefficient

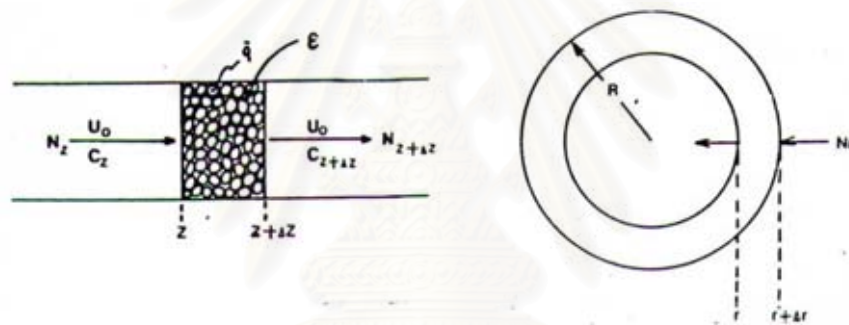
N_z = diffusion flux

สำหรับอนุภาคของสารดูดซับขนาดเล็ก(microporous) การถ่ายโอนมวลสารอธิบายได้ด้วยสมการการแพร่ โดยการให้ระบบพิกัดทรงกลมมาอธิบาย

$$\frac{\partial q}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 D_c \frac{\partial q}{\partial r}) \tag{2.12}$$

และเมื่อค่าการแพร่คงที่จะได้

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_c (\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial q}{\partial r}) \tag{2.13}$$



รูปที่ 2.9 แสดงการดุลองค์ประกอบในวัฏภาคของเหลวภายในเบด และภายในอนุภาค [20]

สมการการถ่ายโอนมวลของการดูดซับภายในเบดหนึ่ง หาได้จากการทำสมดุลมวลในเบด ดังรูปที่ 2.9 กล่าวคือสมมุติให้อนุภาคตัวดูดซับเป็นทรงกลม มีรัศมี R และโครงสร้างของรูพรุนภายในอนุภาคมีลักษณะเหมือนกัน ความเร็วก่อนเข้าสู่ตัวดูดซับและอัตราการแพร่มีค่าคงที่จะได้สมการดังนี้

$$-D_L \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial Z} + \varepsilon \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \rho_b \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + U_0 \frac{\partial \bar{C}}{\partial Z} = 0 \tag{2.14}$$

- เมื่อ ε = the void fraction of the bed D_L = Axial dispersion coefficient (cm²/min)
- ρ_b = adsorbent density in bed (g/cm³)
- U_0 = superficial velocity (cm/min)

ถ้าให้
$$\rho_b(1-\varepsilon)\frac{\partial q}{\partial t} = K_c a(C - \bar{C}) \quad (2.15)$$

และสภาวะขอบของการแพร่ด้านนอกคือ

$$D_x \frac{\partial q}{\partial t} \Big|_{r,R} = k_f (C - C_i) \quad (2.16)$$

เมื่อกำหนดสภาวะให้ดังนี้

$$\bar{C} = 0 \quad \text{for } t = 0 \quad z \geq 0$$

$$\bar{q} = 0 \quad \text{for } t = 0 \quad z \geq 0$$

$$\bar{C} = C_0 \quad \text{for } t \geq 0 \quad z = 0$$

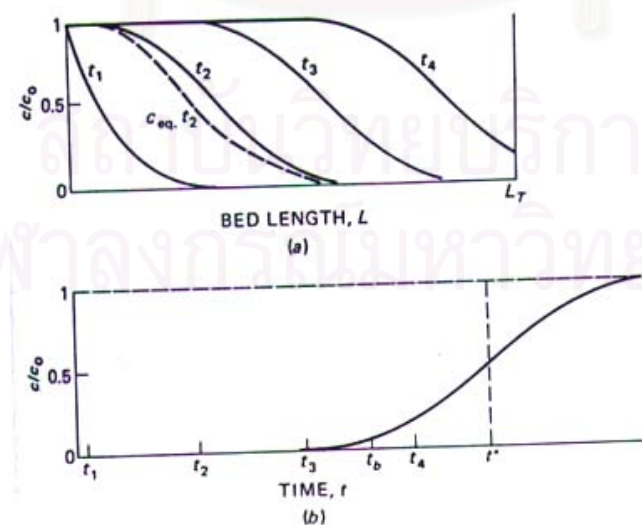
ดังนั้นความเข้มข้นเฉลี่ยในของแข็ง(ตัวดูดซับ) ; \bar{q} หาได้ดังนี้

$$\bar{q} = \frac{\partial}{R^3} \int_0^R q r^2 dr \quad (2.17)$$

ไอโซเทอมที่สอดคล้องกับ C และ q กำหนดในรูปของสมการพหอยต์ลิช

$$\bar{q} = x\bar{C}^\beta \quad (2.18)$$

การดูดซับในเบตหนึ่ง ความเข้มข้นในวัฏภาคของแข็งและของเหลวจะมีการเปลี่ยนแปลงไปตามเวลาและตำแหน่งในเบต แนวโน้มความเข้มข้นแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 แสดงแนวโน้มความเข้มข้นในวัฏภาคของเหลวของการดูดซับภายในเบตหนึ่ง [21]

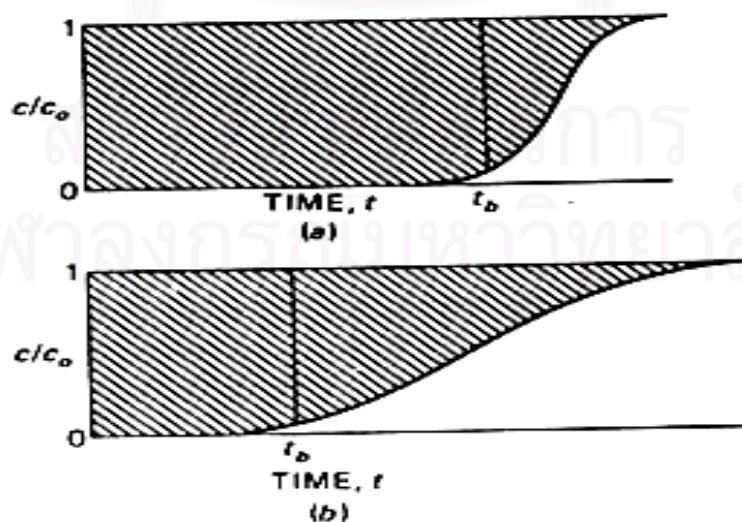
เริ่มแรกบริเวณที่มีการถ่ายโอนมวลเกิดขึ้นตรงบริเวณใกล้กับด้านเข้าของเบด ถ้าความเข้มข้นของตัวดูดซับภายในสารดูดซับขณะเริ่มต้นมีค่าเป็นศูนย์ จะพบว่าความเข้มข้นภายในของเหลวจะลดลงตามระยะห่างจากด้านเข้าจนเป็นศูนย์ ก่อนที่จะถึงจุดปลายของเบด

บริเวณที่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเป็นอย่างมากจะเรียกว่า บริเวณถ่ายโอนมวล (mass transfer zone) เส้นโค้งทะลุผ่านคือเส้นโค้งของความเข้มข้นที่ด้านปลายของเบด ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับเวลา

ความสัมพันธ์ของความเข้มข้น 0.05 หรือ 0.10 เรียกว่าจุดทะลุ (break point) จากกราฟเส้นโค้งทะลุผ่านเราจะพบบริเวณที่เกิดการถ่ายโอนมวลสาร ถ้าเส้นกราฟมีลักษณะสูงขึ้น นั้นหมายถึง จุดที่เกิดการถ่ายโอนมวลสาร มีช่วงจำกัด สัมพันธ์กับความยาวของเบดดังรูปที่ 2.11a และจะใช้ประโยชน์จากความจุของตัวดูดซับที่ตรงจุดทะลุ แต่ถ้าเส้นโค้งทะลุผ่านมีลักษณะยืดยาวออกไปดังภาพที่ 2.14b การถ่ายโอนมวลสารจะเกิดขึ้นตลอดช่วงความยาวของเบด

จุดถ่ายโอนมวลสารที่มีลักษณะแคบจะให้ประสิทธิภาพในการดูดซับได้ดีกว่า สำหรับการถ่ายโอนมวลในอุดมคติ ถ้าไม่มีความยาวของขอบเขตการถ่ายโอนมวลสาร ไม่มีการแพร่กระจายตามทิศทางความยาวแล้ว ขอบเขตของการถ่ายโอนมวลสารควรที่จะมีลักษณะแคบมากๆ และเส้นโค้งทะลุผ่านควรที่จะเป็นเส้นตรงแนวตั้งเมื่อถึงจุดอิ่มตัว

ความกว้างของขอบเขตถ่ายโอนมวลสารขึ้นอยู่กับ อัตราการถ่ายโอนมวล อัตราการไหลและลักษณะของเส้นโค้งสมดุล



รูปที่ 2.11 แสดงเส้นโค้งผ่านทะลุของการดูดซับ [18]

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เขาวนาฏ ยกรัตน์ [8] ศึกษาการลดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยกระบวนการออกซิเดชันและสกัดด้วยตัวทำละลาย โดยใช้แก๊สไอโซนเป็นสารออกซิแดนท์ เพื่อเปลี่ยนสารประกอบกำมะถันใน น้ำมันดีเซล จากสภาพไม่มีขั้วให้เป็นสภาพมีขั้ว จากนั้นใช้เมทานอล เป็นตัวทำละลายในการสกัด ซึ่งน้ำมันดีเซลที่วิจัยมาจากโรงกลั่นน้ำมันฝางจังหวัดเชียงใหม่มีปริมาณกำมะถัน 0.09 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากการวิจัยพบว่าประสิทธิภาพการขจัดกำมะถันจะขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพในสองหน่วยปฏิบัติการที่สำคัญคือ หน่วยออกซิเดชันและหน่วยสกัด ซึ่งจากผลการทดลองสรุปว่า สามารถลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลให้เหลือน้อยกว่า 0.05 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ในการทดลองสามารถลดปริมาณกำมะถันได้ถึง 66 เปอร์เซ็นต์การขจัด

Hai Mei และคณะ[21] ศึกษาการทำน้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำชนิดพิเศษ (Ultra low sulfur diesel) โดยการใช้น้ำมันดิบร่วมกับสารออกซิไดส์ ในการวิจัยนี้ได้ใช้ไดเบนโซไทโอเฟน (Dibenzothiophene) เป็นตัวแทนของกำมะถัน โดยนำไดเบนโซไทโอเฟนไปออกซิไดส์ด้วยสารละลายผสม ระหว่างเตตระออกทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ , ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ และกรดฟอสโฟทังสติก จากนั้นใช้คลื่นเสียงความถี่ 20 kHz ส่งผ่านไปยังสารตัวอย่าง พบว่าคลื่นเสียงสามารถช่วยเพิ่มการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยดูผลจากค่าไดเบนโซไทโอเฟนซัลฟอน (DBTO) ที่เพิ่มขึ้น เมื่อทำการทดลองกับน้ำมันดีเซลที่มีปริมาณกำมะถันที่ต่างกัน พบว่าคลื่นเสียง ช่วยทำให้ของผสมระหว่าง น้ำมันดีเซล กับสารละลายของไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ เกิดเป็นอิมัลชันขนาดเล็กมาก ภายหลังจากที่ทำการแยกชั้นน้ำมันดีเซลออกมา แล้วทำการสกัดด้วยตัวทำละลาย พบว่า ปริมาณกำมะถันที่เหลืออยู่ในน้ำมันดีเซลมีค่า ประมาณ 0.0012 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจากเดิมคือ 0.1867 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักหรือคิดเป็น 99.4 เปอร์เซ็นต์การขจัด

Salem ABSH และ Hamid HS. [7] ได้ทำการศึกษาการขจัดกำมะถันด้วยกระบวนการดูดซับ (Adsorptive desulfurization) โดยใช้แอฟทาที่มีกำมะถันอยู่ 550 ppm. ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ สารดูดซับที่ใช้ ได้แก่ ถ่านกัมมันต์ ซีโอไลต์ 5A และซีโอไลต์ 13X ผลการวิจัยพบว่า ถ่านกัมมันต์มีความสามารถในการขจัดกำมะถันได้ไม่มากนัก ส่วนซีโอไลต์ 13X จะให้ผลดีที่สุด เมื่อในสารป้อนมีกำมะถันไม่สูงมากนัก ณ อุณหภูมิห้อง

Xiaoliang Ma และคณะ [3] ได้ทำการศึกษาการขจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลด้วยกระบวนการ SARS (Selective Adsorption for Removing Sulfur) โดยการใช้ตัวดูดซับ A-2 ทำการทดลอง กับแบบจำลองน้ำมันดีเซล พบว่า ที่อุณหภูมิห้อง ตัวดูดซับ A-2 สามารถขจัดไดเบนโซไทโอเฟน (DBT) ได้ดีแต่แทบจะไม่สามารถขจัด 4-เมทิลไดเบนโซไทโอเฟน และ 4,6-

ไดเมทิลไดเบนโซไทโอพีน (4,6-DMDBT) แต่เมื่อทำการทดลองที่ 150 องศาเซลเซียส ตัวดูดซับ A-2 สามารถ ขจัดสารประกอบกำมะถันทั้งสามชนิดได้ดี โดยสามารถลดกำมะถันลงต่ำกว่า 1 ppmW. สำหรับ น้ำมันดีเซลที่องศาเซลเซียสที่มีกำมะถันอยู่ 47 ppmW. ที่อุณหภูมิห้องพบว่า สารประกอบกำมะถัน บางส่วน ที่มีอยู่ในน้ำมันดีเซลกำมะถันต่ำ สามารถขจัดได้ด้วยการดูดซับ บนตัว ดูดซับ A-2 โดยที่ความสามารถในการดูดซับอยู่ที่ 13.7 mg-S/g-A2

Timothy A และ คณะ. [22] ศึกษาการขจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลด้วยกระบวนการออกซิไดส์ โดยใช้ tert-butylhydroperoxide ไปออกซิไดส์แบบจำลองน้ำมันดีเซลโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดต่างๆกัน ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ถึง 500 องศาเซลเซียส พบว่า แมกนีเซียมออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียว ที่แสดงผลให้เห็นว่า สามารถลดปริมาณกำมะถันลงได้มาก กล่าวคือในสารป้อนมีกำมะถันอยู่ 540 ppm. แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีกำมะถันเหลือเพียง 140 ppm.หรือคิดเป็น 74 เปอร์เซ็นต์ การขจัด

Flora T.T. Ng. และคณะ [23] ทำการศึกษาการดูดซับสารประกอบกำมะถันไทโอพีนิก (thiophenic sulfur compounds) โดยการใส่ ไทโอพีน (T),เบนโซไทโอพีน (BT),ไดเมทิลไดเบนโซไทโอพีน(DBT) และ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอพีน(4,6-DMDBT) เป็นตัวแทนของสารประกอบกำมะถันและใช้สาร n-hexadecane เป็นตัวแทนของน้ำมันดีเซล ทำการดูดซับบนสารดูดซับจำพวกซีโอไลต์ คือ NaY, HY, USY และ 13X ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส พบว่า NaY มีความสามารถในการดูดซับไทโอพีนที่จุดอิ่มตัวได้สูงกว่าซีโอไลต์ตัวอื่นๆคืออยู่ที่ 1.89mmol-S/g-sorbent ในขณะที่ซีโอไลต์ตัวอื่นๆจะใกล้เคียงกัน ประมาณ 1.48 mmol-S/g-sorbent ทั้งนี้เนื่องมาจากว่าความเป็นกรดของซีโอไลต์เองซึ่งค่าความเป็นกรดเรียงลำดับจากมากไปน้อยดังนี้ USY>HY>13X > NaY นั่นคือความเป็นกรดมีผลต่อการดูดซับ และเมื่อใช้ NaY ดูดซับสารประกอบกำมะถันทั้งสี่ชนิดพบว่าความสามารถในการดูดซับลดลงเมื่อขนาดของโครงสร้างสารประกอบกำมะถันมีขนาดใหญ่ขึ้น นั่นคือความสามารถในการดูดซับของ NaY ที่มีต่อ T>BT>DBT>4,6-DMDBT

Yangfeng Duan.และคณะ [24] ศึกษาการดูดซับ H_2S โดยใช้ปิโตรเลียมอีเธอร์ที่มี H_2S ประมาณ 800 ถึง 1,000 $\mu g/g$. เป็นตัวแทนของน้ำมันชนิดเบา(light oil) ส่วนตัวดูดซับคือ ถ่านกัมมันต์ที่ทำกรอิมเพรกเนทด้วยเกลือโลหะผสมของ Mg, Ni, Zn, Cu และ Al ซึ่งตัวดูดซับมีพื้นที่ผิว 945.8 m^2/g ทำการทดลองที่ที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้ตัวดูดซับ 10 g ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ที่ทำจากแก้ว จากนั้นใช้ปิโตรเลียมอีเธอร์ที่มี H_2S อยู่ 580 ppmW. ไหลผ่านแล้ววัดค่า H_2S ที่ด้านขาออก ตัวแปรที่ทำการศึกษาคือองค์ประกอบที่แตกต่างกันของตัวดูดซับ, ผลของการเติมสารที่มีขั้วลงในปิโตรเลียมอีเธอร์และอัตราการไหลของสารป้อนที่แตกต่างกัน(LHSV)

จากการทดลองพบว่า องค์ประกอบที่เหมาะสมของตัวดูดซับ คือถ่านกัมมันต์ชนิด SB14 ซึ่งมีความสามารถในการขจัด H_2S ที่จุดอิ่มตัวประมาณ 23 mg/g. และถ้ามีการเติมสารที่มีขั้วลงในสารป้อนจะทำให้ความสามารถในการขจัด H_2S ดีขึ้น แต่จะต้องไม่มีปริมาณที่มากเกินไป ซึ่งปริมาณที่เหมาะสมคือ 6,000 ppmW ส่วนอัตราการไหลที่เหมาะสมในการขจัด H_2S คือ $LHSV=1 h^{-1}$ จะสามารถดูดซับได้ถึง 98.4 mg/g.

Yosuke Sano และคณะ [25] ศึกษาการขจัดกำมะถันและไนโตรเจนออกจากแก๊สออยล์กันตรง (straight run gasoil: SRGO) โดยใช้กระบวนการดูดซับบนถ่านกัมมันต์ โดยใช้แก๊สออยล์ (SRGO) ที่มีปริมาณกำมะถัน 11,780 ppm. และไนโตรเจน 200 ppm. ไหลผ่านเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 6 มม. ยาว 50 มม. ที่ภายในบรรจุด้วยถ่านกัมมันต์ไว้ ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 10, 30 และ 50 องศาเซลเซียส แรงดัน 0.14 Mpa. อัตราการไหล 0.1 ml/min. และถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการใช้งานมาแล้วถูกนำไปฟื้นฟูสภาพใหม่อีกครั้งด้วยโทลูอีน

ในการทดลองจะแบ่งออกเป็นสองส่วนด้วยกันคือ ส่วนของการดูดซับกับส่วนของการทำไฮโดรดีซัลฟูไรเซชัน(HDS)

ผลของการขจัดกำมะถันและไนโตรเจน ด้วยการดูดซับ บนตัวดูดซับชนิดถ่านกัมมันต์ MAXSORPB-II ซึ่งเป็นถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวมากที่สุดของการทดลองในครั้งนี้ พบว่าที่จุดผ่านทะลุ (Breakthrough) สามารถดูดซับถ่านกำมะถันชนิด refractory sulfur ได้ 42 mg/g. ดูดซับกำมะถันโดยรวมได้ 98 mg/g. และสามารถดูดซับไนโตรเจนได้ 39 mg/g. ที่ 30 องศาเซลเซียส

ในส่วนของการทำไฮโดรดีซัลฟูไรเซชัน(HDS) ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 100ml. ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ความดัน 50 kg/cm² โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด CoMo/SiO₂-Al₂O₃ โดยใช้ SRGO ที่ยังไม่ผ่านการดูดซับบน MAXSORPB-II กับ SRGO ที่ผ่านการดูดซับมาก่อนแล้ว พบว่า SRGO ที่ผ่านการดูดซับมาก่อนสามารถขจัดกำมะถันได้ถึง 99.88% (เหลือกำมะถัน 11ppm.) เมื่อเทียบกับ SRGO ที่ยังไม่ผ่านการดูดซับซึ่งสามารถขจัดกำมะถันได้เพียง 98.30% (เหลือกำมะถัน 193 ppm.)

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

ในส่วนของ การทดลองได้แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนคือ การเตรียมสารดูดซับโดยการ ใช้ถ่านกัมมันต์อิมแพกต์ด้วยโพแทสเซียมไฮไดรด์ และการหาปริมาณการดูดซับของสาร ประกอบกัมมะถันในเครื่องปฏิกรณ์ที่สภาวะการทดลองต่างๆ

3.1 อุปกรณ์การทดลอง



รูปที่ 3.1 แสดงภาพการจัดวางอุปกรณ์ในการทดลอง

จากรูปที่ 3.1 มิถิลเลต ดิสทิลเลตในจะถูกป้อนเข้าสู่ด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่ง ภายในเครื่องปฏิกรณ์ได้บรรจุตัวดูดซับจำนวน 44 กรัม สามารถวัดคุณสมบัติภายในเครื่องปฏิกรณ์ จากเทอร์โมคัปเปิล มิถิลเลตทางด้านขวาออกจะไหลลงสู่บิวเรตต์ จากนั้นนำไปกรองด้วย กระดาษกรอง ก่อนที่จะเก็บใส่ขวดสีชาแล้วนำไปวัดปริมาณกัมมะถันด้วยเครื่องมือ XRF

3.1.1 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการดูดซับ

เครื่องปฏิกรณ์เป็นแบบเบดนิ่ง ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 316 (Stainless Steel Type 316) เป็นรูปทรงกระบอก ความยาว 15 นิ้ว เส้นผ่านศูนย์กลางภายในมีขนาด 5/8 นิ้ว ด้านปลายทั้งสองข้างถูกปิดด้วยฝาปิดซึ่งทำมาจากโลหะชนิดเดียวกันและมีแผ่นตะแกรงที่ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิมรองรับเพื่อป้องกันสารดูดซับหลุดออกไป น้ำมันถูกป้อนเข้าด้านบนและออกทางด้านล่างมีท่อเหล็กกล้าไร้สนิม ขนาด 1/4 นิ้วยึดติดด้วยระบบเกลียว เพื่อทำหน้าที่นำพาน้ำมันที่ใช้ในการทดลอง

3.1.2 เครื่องควบคุมอุณหภูมิ

เครื่องควบคุมอุณหภูมิจะทำหน้าที่ควบคุมอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ให้คงที่ โดยจะประกอบไปด้วย เต้าเผาแบบท่อกลวง และเทอร์โมคัปเปิลวัดอุณหภูมิชนิด K

3.1.2.1 เต้าเผาให้ความร้อนแบบท่อกลวง ทำหน้าที่ควบคุมอุณหภูมิ ให้คงที่ตลอดความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ โดยจะแปรค่าจากพลังงานไฟฟ้าไปเป็นพลังงานความร้อนให้แก่เครื่องปฏิกรณ์ดังแสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 แสดงเต้าเผาแบบท่อกลวงพร้อมกับเครื่องปฏิกรณ์

3.1.2.2 เทอร์โมคัปเปิลวัดอุณหภูมิ ใช้ชนิด K อาศัยหลักการทำงานของ ความแตกต่างของอุณหภูมิที่วัดได้ระหว่างขั้วทั้งสอง เมื่อความแตกต่างของอุณหภูมิมากก็จะมีแรง เคลื่อนไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น สัญญาณของแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ส่งมาจากเทอร์โมคัปเปิลจะเข้าเครื่อง ขยายสัญญาณไฟฟ้า ซึ่งจะขยายสัญญาณประมาณ 40 เท่า สัญญาณที่ถูกขยาย จะถูกส่งเข้า ไมโครคอมพิวเตอร์ จากนั้นไมโครคอมพิวเตอร์จะประมวลผล สัญญาณไฟฟ้าที่ได้ เป็นค่าของ อุณหภูมิเบด ซึ่งปรากฏให้เห็นบนจอแสดงผล (Monitor)

3.1.3 เครื่องสูบลม (Peristaltic Pump)

ยี่ห้อ ATTO รุ่น SJ-1211 ซึ่งสามารถปรับอัตราการไหลและรอบของมอเตอร์ได้

3.1.4 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatograph; GC)

ยี่ห้อ Thermofinigan รุ่น Trace GC

GC เป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารผสมที่ระเหยง่าย [20,26] โดยสารผสมจะถูกฉีดเข้าไปในคอลัมน์ ที่บรรจุด้วยสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวยึดจับที่เรียกว่า Stationary Phase และมีแก๊สพา (Carrier gas) เป็นเฟสที่เคลื่อนที่ เคลื่อนไปตามคอลัมน์เข้าสู่เครื่องวัด (Detector) สัญญาณที่เครื่องตรวจวัดได้รับจะถูกส่งไปบันทึกเป็น Chromagram โดยเครื่องบันทึก (Recorder)

Gas chromatograph มีส่วนประกอบที่สำคัญดังนี้

ก) แก๊สพา เป็นแก๊สที่ใช้สำหรับพาสารตัวอย่างที่ถูกทำให้เป็นไอที่ injector port ให้เข้าสู่คอลัมน์ โดยจะต้องมีการควบคุมอัตราการไหลให้คงที่ แก๊สพาโดยทั่วไปมีคุณสมบัติดังนี้ เป็นแก๊สเฉื่อยไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง มีความบริสุทธิ์สูง และหาง่าย ที่นิยมได้แก่ ไนโตรเจน ฮีเลียม อาร์กอน และไฮโดรเจน

ข) คอลัมน์ วัสดุที่ใช้ทำคอลัมน์มีหลายชนิด สำหรับในงานวิจัยนี้ได้ใช้คอลัมน์ ชนิด RTX-1

ค) ดีเทคเตอร์ คือเครื่องมือที่สามารถบอกว่ามีสารที่ต้องการวิเคราะห์หรือมีสารอื่นที่แตกต่างไปจากแก๊สพา ออกมาจากคอลัมน์หรือไม่ ถ้ามีก็สามารถวัดได้ว่ามีปริมาณเท่าใด ด้วย ดังนั้นเครื่องตรวจวัดจึงต้องมีลักษณะเฉพาะสามารถให้สัญญาณกับสารต่างๆได้ มีความไว

มีการตอบสนองที่ดีในช่วงความเข้มข้นของสารที่กว้างพอ และอาจจะมีหลายชนิดตามความเหมาะสมของงาน

ลักษณะเฉพาะที่ต้องการของดีเทคเตอร์

- มีความไวสูง (High sensitivity)
- มีความเฉพาะต่อการตรวจหาสาร (Selectivity)
- มี Dynamic Range ที่กว้าง
- มีเสถียรภาพ (Stability)

ในงานวิจัยนี้ใช้ดีเทคเตอร์ชนิด FID

ดีเทคเตอร์แบบ FID เป็นดีเทคเตอร์ที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในการตรวจหาสารประกอบอินทรีย์ แก๊สไฮโดรเจนจะถูกจุดให้ติดไฟด้วยเครื่องให้ความร้อนแบบไฟฟ้าที่อยู่บริเวณใกล้ๆกับ Flame Jet ส่วนอากาศที่ผ่านเข้าไปนั้นจะทำหน้าที่สองอย่างคือ ช่วยเผาไหม้แก๊สไฮโดรเจน และช่วยพาแก๊สที่เผาไหม้ออกไป แก๊สพาและสารตัวอย่างที่ออกจากคอลัมน์จะเข้าสู่เปลวไฟ ทำให้สารเหล่านั้นเกิดไอออนในเซชันเป็นอิเล็กตรอนและไอออนบวก อิเล็กตรอนจะวิ่งไปยัง Flame Jet ไอออนบวกจะเคลื่อนที่ไปยังอิเล็กโทรด สัญญาณที่เกิดขึ้นจะถูกส่งไปยังอิเล็กทรอนิกส์ และบันทึกสัญญาณด้วยเครื่องบันทึกได้เป็นโครมาโตแกรม

3.1.5 เอกซ์-เรย์ ฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี (XRFs)

ยี่ห้อ Phillips รุ่น PW-2400 X-ray spectrometer.

เอกซ์-เรย์ ฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีแบบไม่ต้องทำลาย สามารถทำได้ทั้งวิเคราะห์ธาตุเดี่ยวๆที่ละธาตุหรือหลายธาตุพร้อมกัน สามารถนำไปวิเคราะห์ทางเคมีได้แทบทุกชนิดของสารตัวอย่างในระดับความเข้มข้นสูงถึงระดับความเข้มข้นต่ำ บางครั้งสามารถวิเคราะห์ได้ถึงระดับ trace analysis(ppm) ซึ่งวิเคราะห์ได้ง่ายและรวดเร็ว

3.2 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้

1. มิดเดิลดีสติลเลต (Middle distillate) ที่มีปริมาณกำมะถันต่างกัน จากโรงกลั่นน้ำมันระยอง
2. แก๊สออยล์ชนิดหนัก (Heavy gas oil) จากโรงกลั่นน้ำมันระยอง

3. ถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าวผ่านการกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์
4. โฟแทสเซียมไอโอไดด์ชนิด Analytical grade
5. น้ำกลั่น
6. ไทโอฟีน 99%
7. เบนโซไทโอฟีน 97%
8. ไดเบนโซไทโอฟีน 99%
9. 4,6 -ไดเมทิลไดเบนโซไทโอฟีน 95%

ตารางที่ 3.1 แสดงคุณสมบัติของน้ำมันตัวอย่างที่ใช้ในการทดลอง ซึ่งได้จากการทดสอบคุณสมบัติภายในห้องทดลองของโรงกลั่นน้ำมันระยอง

	Middle distillate	Heavy Gas Oil
Density: g/ml		
(ASTM D-4052)	0.8305	0.8438
Distillation : °C		
(ASTM D-86)		
IBP	146.6	247.4
10	194.6	301.4
50	281.7	356.5
90	358.5	364.5
FBP	386.4	380.2

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมสารดูดซับ KI/Activated carbon

- 1) คัดขนาดถ่านกัมมันต์ ที่เตรียมเสร็จแล้ว ให้มีขนาดประมาณ 1.18-2.0 มม.
- 2) อบถ่านกัมมันต์ที่คัดขนาดแล้ว ที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส ประมาณ 12 ชั่วโมง
- 3) ชั่งน้ำหนักถ่านกัมมันต์ตามสัดส่วนความเข้มข้นสารละลาย โพลีแทสเซียมไอโอไดด์ ในแต่ละชุดตัวแปรที่ทำการศึกษา ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 1,000 ลบ.ซม.
- 4) ชั่งน้ำหนักโพลีแทสเซียมไอโอไดด์ตามสัดส่วนในบีกเกอร์ แล้วเติมน้ำกลั่นพอที่จะให้สารสามารถละลายได้หมด จากนั้นจึงเทรวมลงในถ่านกัมมันต์ที่เตรียมไว้ แล้วเติมน้ำกลั่นลงไปอีกเล็กน้อยเพื่อให้ระดับสารละลายท่วมผิวหน้าของถ่านกัมมันต์
- 5) คนถ่านกัมมันต์ที่ผสมสารละลายแล้วประมาณ 30 นาที จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เพื่อให้น้ำค่อยๆระเหยออกไป โดยในระหว่างนี้ต้องนำออกมาคน สลับกับการอบ ประมาณ 5 ครั้ง ก่อนที่จะทำการอบข้ามคืนใช้เวลา ประมาณ 12 ชั่วโมง
- 6) ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการอบ จนแห้งสนิทแล้ว สามารถนำไปใช้งานในการทดลองได้
- 7) นำถ่านกัมมันต์ที่เตรียมขึ้นมาได้ไปหาพื้นที่ผิว (BET surface) และวิเคราะห์หาธาตุพื้นฐาน

3.3.2 การดูดซับสารประกอบกำมะถันในน้ำมัน

- 1) ประกอบอุปกรณ์ที่ต้องใช้ในการทำการดูดซับดังรูปที่ 3.1
- 2) ชั่งสารดูดซับที่จะใช้งานซึ่งผ่านการอบข้ามคืนมาก่อนแล้ว จำนวน 44 g. แล้วนำมาบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นนำไปใส่ในเตาเผาแบบท่อกลวง
- 3) ค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิของเตาเผาในอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จนกระทั่งอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่จะทำการทดลองแล้วปล่อยให้อุณหภูมิกคงที่

4) เริ่มป้อนสารตัวอย่างที่จะทำการดูดซับ เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ทางด้านบน โดยใช้อัตราการไหลตามที่กำหนด และพยายามปรับให้คงที่ตลอดเวลาที่ทำการทดลองในแต่ละครั้ง

5) เก็บสารตัวอย่างที่ผ่านการดูดซับแล้วด้วยขวดสีชา ก่อนนำไปกรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 โดยการเก็บสารตัวอย่างจะเว้นช่วงระยะเวลาตามความเหมาะสม

6) จำนวนความถี่ในการเก็บสารตัวอย่างขึ้นอยู่กับการออกแบบการทดลอง จากนั้นสารตัวอย่างที่ได้จะถูกส่งไปวัดปริมาณกำมะถันโดยรวม ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ XRF (X-ray fluorescence spectroscopy)

3.3.3 ไอโซเทิร์มของการดูดซับ

1) ชั่งน้ำหนักของสารดูดซับจำนวน 20 g. ใส่ในขวดสีชาขนาด 150 ml. จากนั้นเติมตัวอย่างของน้ำมันที่มีสารประกอบกำมะถันลงในขวด จำนวน 40 ml.

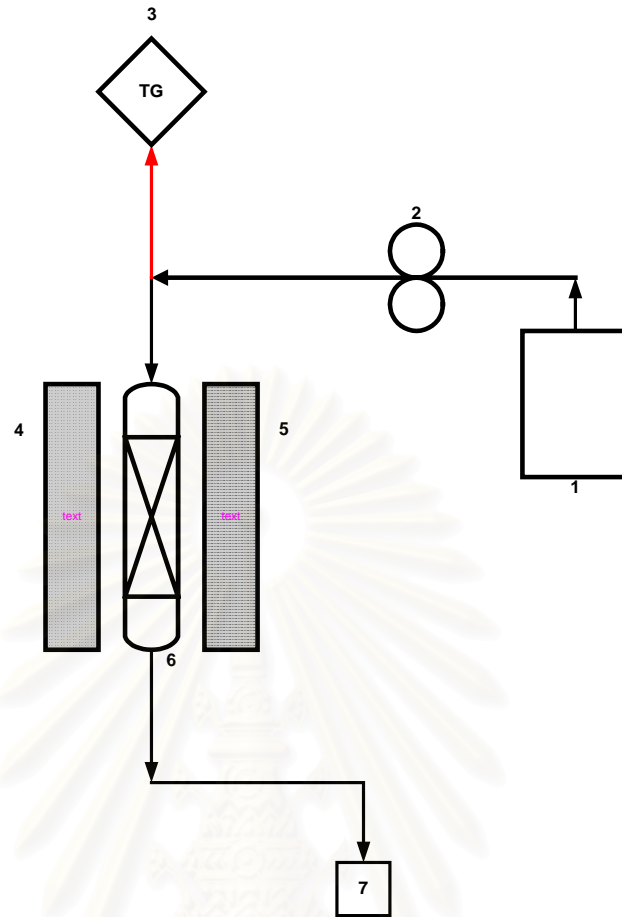
2) ทำซ้ำข้อที่ 1) แต่เปลี่ยนความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถันต่างๆกัน จำนวน 6- 8 ค่า

3) นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า ที่ความเร็วรอบของมอเตอร์ประมาณ 200 รอบ/นาที นานประมาณ 24 ชั่วโมง

4) กรองเอาเฉพาะส่วนของน้ำมันเพื่อนำไปหาปริมาณสารประกอบกำมะถันที่เหลืออยู่ด้วยวิธี XRF.

5) สร้างกราฟไอโซเทิร์มการดูดซับของฟรอยด์ลิซและแลงเมียร์โดยอาศัยข้อมูลที่ได้จากผลการวิเคราะห์ด้วย XRF.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.3 แสดงแผนภาพการจัดวางอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1=Feed tank , 2=Peristaltic pump , 3=Temperature indicator , 4-5=Tubular furnace,
6=Fixed bed reactor , 7=Sample point.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

ในการทดลองนี้แบ่งออกเป็น 4 ส่วนด้วยกันคือ ผลของการดูดซับสารประกอบกำมะถันในน้ำมันตัวอย่าง(middle distillate) เมื่อใช้ตัวดูดซับที่มีการอิมเพกเนทด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮโอไดด์ ในปริมาณที่แตกต่างกัน, อิทธิพลของอุณหภูมิ ที่มีผลต่อการดูดซับสารประกอบกำมะถัน, ผลของการดูดซับเมื่อความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถันในสารป้อนมีความแตกต่างกัน และผลการ วิเคราะห์ชนิดของสารประกอบกำมะถันในน้ำมันตัวอย่างด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (GC)

4.1 ไอโซเทิร์มของการดูดซับกำมะถันในมิดเดิลดิสทิลเลตด้วย 2%KI/Activated carbon

จุดประสงค์ของการทดลองในส่วนนี้ เพื่อที่จะหารูปแบบจำลองการดูดซับ ที่สอดคล้องกับการดูดซับสารประกอบกำมะถันด้วยตัวดูดซับชนิด 2%KI/Activated carbon ในงานวิจัยนี้ เพราะในการประเมินความสามารถของการดูดซับ สามารถพิจารณาได้จากลักษณะของไอโซเทิร์ม หมายความว่า กรณีที่ความสามารถในการดูดซับสูง ไอโซเทิร์มของการดูดซับมักจะมีแนวโน้มเบี่ยงเบนจากไอโซเทิร์มเชิงเส้น หรือค่าคงที่ของแลงเมียร์จะมาก ซึ่งจะขึ้นกับคุณสมบัติเฉพาะที่เหมาะสมระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับและลักษณะพื้นผิวของตัวดูดซับ นอกจากนี้รูปแบบจำลองการดูดซับที่ได้ สามารถนำมาอธิบายลักษณะการดูดซับที่เกิดขึ้น ว่าเป็นการดูดซับทางกายภาพหรือการดูดซับแบบสร้างพันธะเคมี

การทดลองทำที่สภาวะบรรยากาศ โดยใช้มิดเดิล ดิสทิลเลต ที่มีปริมาณกำมะถันแตกต่างกัน และใช้ตัวดูดซับจำนวน 20 กรัม ตลอดการทดลอง ข้อมูลและผลการทดลองที่ได้แสดงในรูปที่ 4.1, รูปที่ 4.2, รูปที่ 4.3, ตารางที่ 4.1 และตารางที่ 4.2 ดังต่อไปนี้

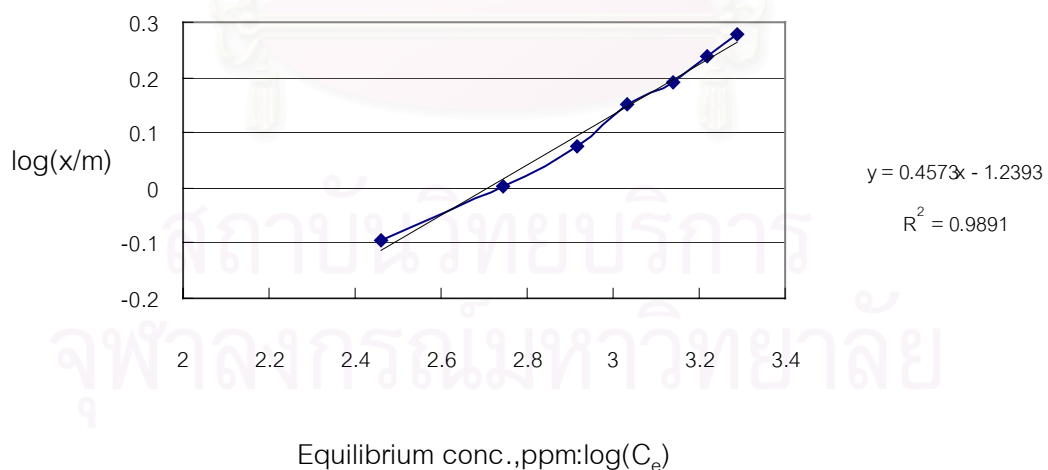
4.1.1 ฟรอยด์ลิช ไอโซเทิร์ม

แบบจำลองการดูดซับของฟรอยด์ลิช เป็นลักษณะของการดูดซับที่ปริมาณการดูดซับจะไม่มีขีดจำกัดสูงสุด ซึ่งเป็นสมดุลการดูดซับที่เหมาะสมกับการดูดซับแบบหลายชั้น หรืออาจกล่าวได้ว่าแนวโน้มการดูดซับนี้เป็นแบบการดูดซับทางกายภาพ(Physical adsorption) ผลการทดลองในส่วนนี้แสดงในตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.1 ดังนี้

ตารางที่ 4.1 แสดงข้อมูลของการดูดซับสารประกอบกำมะถัน ในมิดเดิล ดิสทิลเลต โดยใช้ตัวดูดซับชนิด 2%KI/Activated carbon

Sample number	C_i (ppm)	C_e (ppm)	$C_i - C_e$	x/m (mg/g)	$\log(C_e)$	$\log(x/m)$
1	773	290	483	0.802	2.46	-0.10
2	1158	554	604	1.004	2.74	0.00
3	1544	828	716	1.189	2.92	0.08
4	1929	1076	853	1.417	3.03	0.15
5	2315	1383	932	1.548	3.14	0.19
6	2700	1658	1042	1.731	3.22	0.24
7	3086	1943	1143	1.898	3.29	0.28

เมื่อ C_i คือ ความเข้มข้นของกำมะถันตอนเริ่มต้น, ส่วนในล้านส่วน
 C_e คือ ความเข้มข้นของกำมะถันที่สมดุล, ส่วนในล้านส่วน
 x/m คือ ปริมาณกำมะถันที่ถูกดูดซับได้ต่อน้ำหนักของตัวดูดซับ (วิธีการคำนวณแสดงในภาคผนวก ก 3.1)



รูปที่ 4.1 แสดง Freundlich isotherm ของการดูดซับสารประกอบกำมะถันในมิดเดิลดิสทิลเลตบน 2%KI/Activated carbon

จากสมการ
$$q_e = \frac{x}{m} = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4.1)$$

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log K_F + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (4.2)$$

เมื่อ q_e = มวลของตัวดูดซับที่ถูกดูดซับไว้ต่อมวลของตัวดูดซับ, มิลลิกรัมต่อกรัม

C_e = ความเข้มข้นของตัวดูดซับที่สมดุล, ส่วนในล้านส่วน

K_F = ค่าคงที่พหุคูณที่ได้จากการทดลอง

n = ค่าคงที่จากการทดลอง

จากรูปที่ 4.1 จะได้ slope = 1/n ; จุดตัดแกน y = log K_F นั่นคือ

$$\text{Slope} = \frac{1}{n} = \frac{[\log(\frac{x}{m_2}) - \log(\frac{x}{m_1})]}{(\log C_2 - \log C_1)}$$

$$\text{Slope} = \frac{1}{n} = \frac{0.13 + 0.098}{3 - 2.5}$$

$$\text{Slope} = \frac{1}{n} = 0.456$$

จะได้จุดตัดแกน y = log K_F = -0.124

$$K_F = 0.058$$

$$\therefore \frac{x}{m} = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

$$\frac{x}{m} = 0.058 C_e^{0.456} \quad (4.3)$$

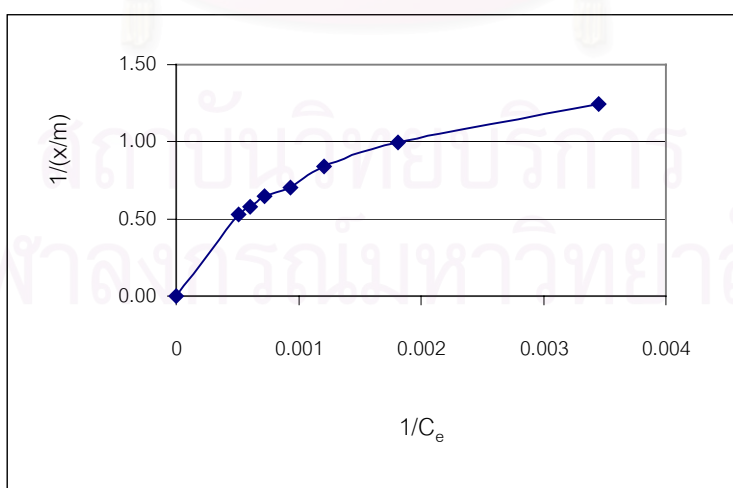
เมื่อ C ในสมการที่ 4.3 คือความเข้มข้นของตัวดูดซับที่จะนำมาทำการดูดซับ

4.1.2 Langmuir isotherm

จากข้อสมมุติฐานของแลงเมียร์ที่ว่า การดูดซับเกิดได้เพียงชั้นเดียว(monolayer) และโมเลกุลที่ถูกดูดซับไว้แล้วไม่ส่งผลต่อโมเลกุลอื่นๆ ดังนั้นปริมาณการดูดซับจึงขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและสัดส่วนของพื้นที่ว่าง นั่นคือการดูดซับเป็นลักษณะการดูดซับทางเคมีหรือ chemical adsorption. ผลการทดลองเพื่อหาไอโซเทิร์มของแลงเมียร์แสดงในตารางที่ 4.2, รูปที่ 4.2 และรูปที่ 4.3

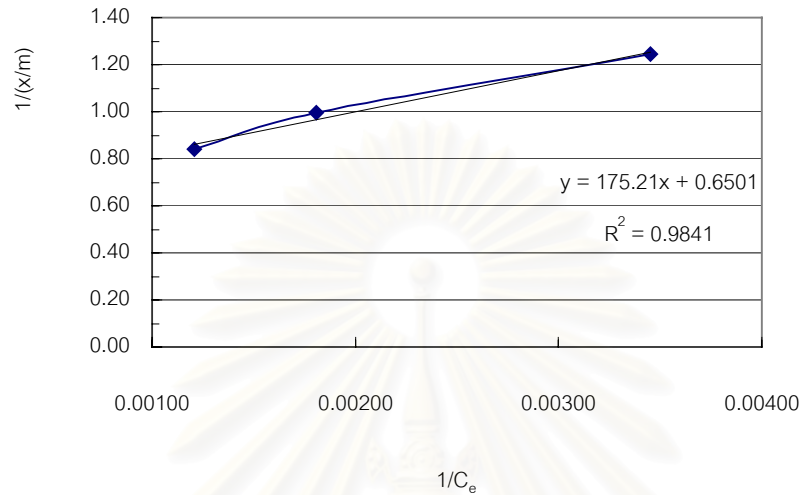
ตารางที่ 4.2 แสดงข้อมูลของการดูดซับ สารประกอบกำมะถันในมิดเดิลดิสทิลเลต โดยใช้ตัวดูดซับ ชนิด 2%KI/Activated carbon

Sample number	C_i (ppm)	C_e (ppm)	$C_i - C_e$	x/m (mg/g)	$1/C_e$	$1/(x/m)$
1	773	290	483	0.802	0.00345	1.25
2	1158	554	604	1.004	0.00181	1.00
3	1544	828	716	1.189	0.00121	0.84
4	1929	1076	853	1.417	0.00093	0.71
5	2315	1383	932	1.548	0.00072	0.65
6	2700	1658	1042	1.731	0.00060	0.58
7	3086	1943	1143	1.898	0.00051	0.53



รูปที่ 4.2 แสดง Langmuir isotherm ของการดูดซับสารประกอบกำมะถันในมิดเดิลดิสทิลเลต ด้วย 2%KI/Activated carbon

จากตารางที่ 4.2 ถ้าพิจารณาข้อมูลที่ $1/C_e$ มีค่ามากๆ (ข้อมูล 3 ชุดแรก) มีแนวโน้มว่าจะสามารถใช้แลงเมียร์ไอโซเทอริซึมมาอธิบายได้ เมื่อนำข้อมูล 3 ชุดแรกมาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $1/C_e$ กับ $1/(x/m)$ จะได้ดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $1/C_e$ กับ $1/(x/m)$ โดยอาศัยข้อมูลจากตารางที่ 4.2

จากรูปที่ 4.3 มาหาค่าคงที่ของแลงเมียร์โดยใช้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{KQ^0 C_e}{1 + KC_e} \quad (4.3)$$

เมื่อ Q^0 = ค่าคงที่แสดงจำนวนมวลของตัวถูกดูดซับต่อมวลของตัวดูดซับที่จุดอิ่มตัว (มวล/มวล)

K_L = ค่าคงที่ของแลงเมียร์ที่ได้จากการทดลอง (L/mg)

จากสมการที่ 4.3 เขียนใหม่เป็น

$$\left(\frac{1}{(x/m)} \right) = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{KQ^0} \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad (4.4)$$

เมื่อ x/m คือปริมาณกำมะถันที่ถูกดูดซับได้ต่อน้ำหนักของตัวดูดซับ (วิธีการคำนวณแสดงในภาคผนวก ก 3.1)

C_e = ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่สมดุล, ส่วนในล้านส่วน

จากรูปที่ 4.3 และสมการที่ (4.4) จะได้ความชันเท่ากับ $\frac{1}{KQ^0}$ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 175.21

และจุดตัดแกน y คือ $\frac{1}{Q^0}$ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.6501

$$\frac{1}{Q^0} = 0.6501$$

$$Q^0 = 1.538$$

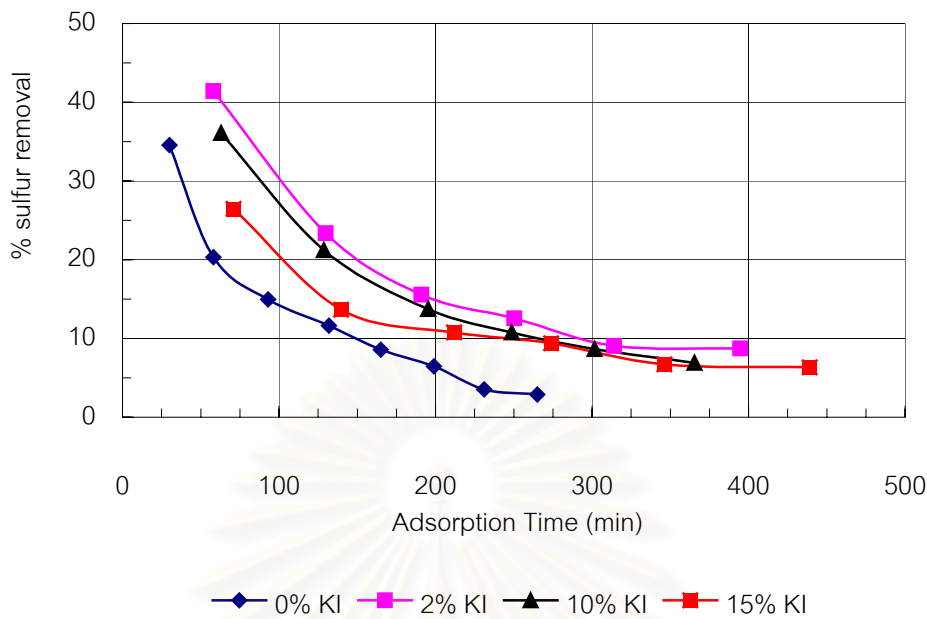
$$K = \frac{1}{(175.21)Q^0} = \frac{1}{(175.21)(1.538)}$$

$$K_L = 0.0037$$

ผลการทดลองที่ได้แสดงในตารางที่ 4.1, ตารางที่ 4.2, รูปที่ 4.1, รูปที่ 4.2 และรูปที่ 4.3 สามารถที่จะนำมาอธิบายได้ว่า การดูดซับสารประกอบกำมะถันในน้ำมันมิดเดิลดิสทิลเลต โดยใช้ตัวดูดซับ 2%KI/Activated carbon เป็นลักษณะการดูดซับที่ผสมผสานกันระหว่างการดูดซับทางกายภาพกับการดูดซับทางเคมี ทั้งนี้เนื่องจาก การอิมเพกเนต โพลีเอทิลีนไฮโดรไลต์ในถ่านกัมมันต์ อาจจะมีพื้นผิวหน้าบางส่วนของถ่านกัมมันต์ที่ไม่ถูกปกคลุมด้วยโพลีเอทิลีน ซึ่งบริเวณนี้ก็จะเกิดการดูดซับแบบทางกายภาพ ไม่มีการสร้างพันธะทางเคมี แต่ในขณะเดียวกัน บริเวณที่ถูกปกคลุมด้วยโพลีเอทิลีนก็จะเกิดการดูดซับแบบทางเคมี เกิดการสร้างพันธะระหว่างโมเลกุลของสารประกอบกำมะถันกับโพลีเอทิลีน แต่อย่างไรก็ตามการที่จะเกิดการดูดซับแบบสร้างพันธะทางเคมีได้นั้น จะต้องเกิดการดูดซับทางกายภาพขึ้นก่อนเสมอ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสามารถสรุปได้ว่า การดูดซับสารประกอบกำมะถันในน้ำมันมิดเดิลดิสทิลเลตโดยใช้ตัวดูดซับชนิด 2%KI/Activated carbon เป็นลักษณะการดูดซับแบบสร้างพันธะทางเคมี และแบบจำลองสมดุลการดูดซับที่เหมาะสมสำหรับนำมาอธิบายในงานวิจัยนี้คือแบบจำลองของแลงเมียร์

4.2 ผลของความเข้มข้นของโพลีเอทิลีนไฮโดรไลต์ต่อความสามารถในการดูดซับกำมะถัน

การทดลองนี้จะเป็นการศึกษา เพื่อหาปริมาณที่เหมาะสมของโพลีเอทิลีนไฮโดรไลต์ที่อิมเพกเนตบนถ่านกัมมันต์ซึ่งมีผลต่อความสามารถในการดูดซับกำมะถัน ในมิดเดิลดิสทิลเลต โดยทำการทดลองด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ขนาด 75 ml. ภายในบรรจุด้วยตัวดูดซับจำนวน 44 กรัม อุณหภูมิที่ทำการทดลองคือ 200 °C อัตราการไหล 1.0 ml/min ผลการทดลองที่ได้แสดงในรูปที่ 4.4, รูปที่ 4.5 และตาราง ข 1.

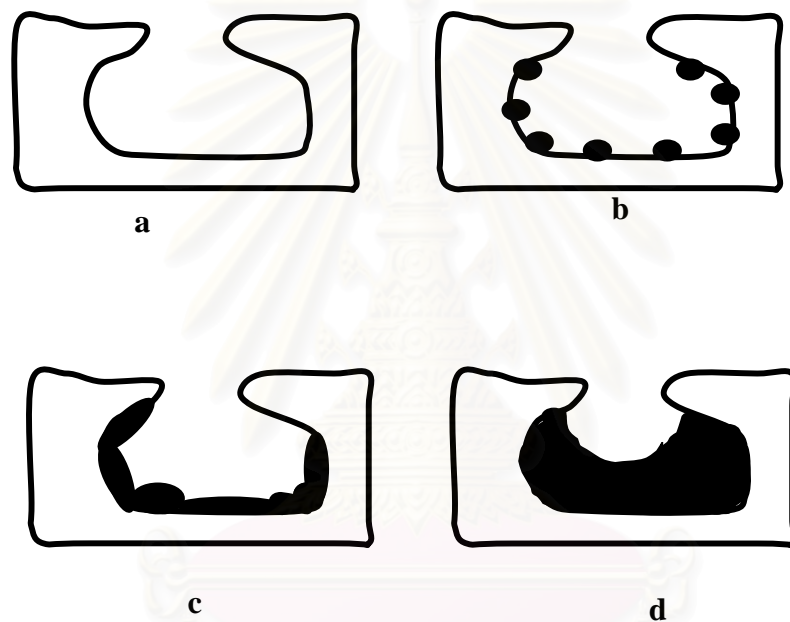


รูปที่ 4.4 ผลของความเข้มข้นของ KI ต่อความสามารถในการดูดซับกำมะถันในมิดเดิล ดิสทิลเลต ทำการทดลองที่อุณหภูมิเครื่องปฏิกรณ์ 200 องศาเซลเซียส, อัตราการไหลของมิดเดิล ดิสทิลเลต 1.0 ml/min

จากการศึกษาผลของความเข้มข้นของโพแทสเซียมไอโอไดด์ ที่มีต่อความสามารถในการดูดซับกำมะถันในมิดเดิลดิสทิลเลตแสดงดังรูปที่ 4.4 และตาราง ข.2

จากรูปที่ 4.4 ผลที่ได้มีแนวโน้มคล้ายกัน ดังนี้ ความสามารถในการดูดซับเริ่มอิ่มตัว เมื่อเวลาในการดูดซับผ่านไปประมาณ 340 นาที ยกเว้นเมื่อใช้ตัวดูดซับชนิด 0 เปอร์เซ็นต์ แต่เมื่อพิจารณาในแต่ละความเข้มข้นของโพแทสเซียมไอโอไดด์ จะพบว่า ที่ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไอโอไดด์ 2 เปอร์เซ็นต์ ความสามารถในการขจัดกำมะถันจะดีกว่าที่ 10 เปอร์เซ็นต์ , 15 เปอร์เซ็นต์ และที่ 0 เปอร์เซ็นต์ (ถ่านกัมมันต์ที่ไม่อิมเพรกเนท) อย่างเห็นได้ชัด กล่าวคือเมื่อปล่อยให้การดูดซับดำเนินไปประมาณ 1 ชั่วโมง ร้อยละของการขจัดกำมะถัน ของตัวดูดซับชนิด 2%KI/Activated carbon จะมีค่าถึง 41.41 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ของตัวดูดซับชนิด 10%KI/Activated carbon , 15%KI/Activated carbon และ 0% KI มีค่าเพียง 36.08 , 26.47 และ 20.34 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ

การที่ความสามารถในการดูดซับกำมะถัน ของตัวดูดซับลดลง เมื่อความเข้มข้นของโพแทสเซียมไอโอไดด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากว่าพื้นที่ผิวภายในรูพรุนของถ่านกัมมันต์เกิดการอุดตันเมื่อมีปริมาณโพแทสเซียมไอโอไดด์มากเกินไป ในขณะที่ปริมาณของโพแทสเซียมไอโอไดด์เพียง 2 เปอร์เซ็นต์จะเพียงแค่ว่าเป็นการเคลือบบางๆเท่านั้น ดังรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 แสดงแผนภาพลักษณะโครงสร้างรูพรุนของตัวดูดซับชนิดต่างๆที่อาจเป็นไปได้

- โครงสร้างภายในรูพรุนของถ่านกัมมันต์
- โครงสร้างภายในรูพรุนของ 2%KI/Activated carbon
- โครงสร้างภายในรูพรุนของ 10%KI/Activated carbon
- โครงสร้างภายในรูพรุนของ 15%KI/Activated carbon

จากรูปที่ 4.4 และตาราง ข.1 เมื่อพิจารณากรณีของ 2% KI/Activated carbon เทียบกับ 0% KI/Activated carbon จะพบว่า ความสามารถในการขจัดกำมะถันเมื่อทำการทดลองโดยใช้ตัวดูดซับชนิด 2% KI/Activated carbon จะให้ผลดีกว่าเมื่อใช้ตัวดูดซับชนิด Activated carbon โดยสังเกตได้จากแนวโน้มของเส้นกราฟ กล่าวคือความสามารถในการขจัดของตัวดูดซับชนิด Activated carbon จะลดลงอย่างรวดเร็วภายในเวลา 100 นาทีแรกจากระดับ

34.35 เปอร์เซ็นต์ เหลือเพียง 15 เปอร์เซ็นต์ และเริ่มที่จะไม่ดูดซับเมื่อเวลาผ่านไป 250 นาที ในขณะที่เมื่อใช้ตัวดูดซับชนิด 2% KI/Activated carbon ความสามารถในการกำจัดกำมะถันที่ระยะเวลา 100 นาทีแรกจะต่างกับตอนเริ่มต้นเพียงเล็กน้อย คือจากระดับ 34.35 เปอร์เซ็นต์ มาอยู่ที่ 27.69 เปอร์เซ็นต์

ตารางที่ 4.3 แสดงการวิเคราะห์แบบแยกธาตุและพื้นที่ผิวของตัวดูดซับชนิดต่างๆ

ชนิดสารดูดซับ	ปริมาณธาตุ(wt.%)				พื้นที่ผิว m ² /g
	C	H	N	K	
Activated carbon	90.424	0.275	0.066	1.406	772.13
2%KI/Activated carbon	77.237	0.084	0.028	3.022	712.29
10%KI/Activated carbon	N/A	N/A	N/A	N/A	541.94
15%KI/Activated carbon	N/A	N/A	N/A	N/A	519.89

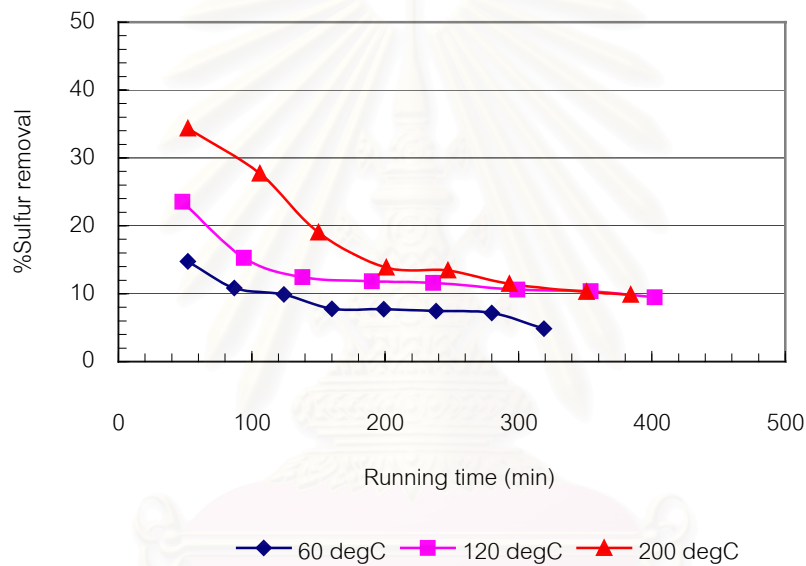
N/A หมายถึงไม่มีการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุ

จากรูปที่ 4,4 ตารางที่ 4.3 และตารางที่ ข.1 สามารถสรุปได้ว่า ตัวดูดซับชนิด 2% KI/Activated carbon สามารถกำจัดกำมะถันใน มิถดิล ดิสทิลเลต ได้ดีกว่าตัวดูดซับชนิด 10% KI/Activated carbon, 15% KI/Activated carbon และชนิด 0% KI/Activated carbon ที่สภาวะการทดลองเดียวกัน ทั้งนี้เพราะว่าการดูดซับเป็นไปในลักษณะของการดูดซับแบบการสร้างพันธะทางเคมี โดยมีโพแทสเซียมไอโอไดด์ ช่วยปรับสภาพพื้นผิวรูพรุนของตัวดูดซับให้มีประสิทธิภาพในการดูดซับดียิ่งขึ้น

และจากผลการทดลองในส่วนนี้ทำให้สามารถเลือกตัวดูดซับที่เหมาะสมที่สุดคือ 2%KI/Activated carbon มาใช้ในการทดลองในส่วนต่อไป

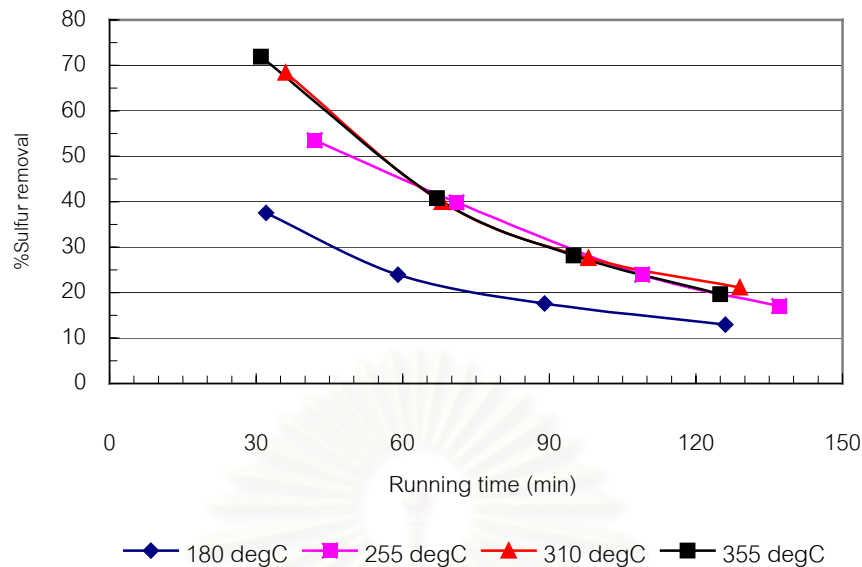
4.3 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการดูดซับสารประกอบกำมะถัน

การทดลองในส่วนนี้จะเป็นการศึกษา เพื่อหาอุณหภูมิในการดูดซับที่เหมาะสม สำหรับการขจัดกำมะถันในมิดเดิลดิสทิลเลต โดยการดูดซับด้วย 2% KI/Activated carbon โดยทำการทดลองด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง ขนาด 75 ml. ภายในบรรจุด้วยตัวดูดซับจำนวน 44 กรัม อัตราการไหล 1.0 ml/min ผลการทดลองที่ได้แสดงในรูปที่ 4.6, รูปที่ 4.7 และตาราง ข.2



รูปที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิ ที่มีต่อความสามารถ ในการขจัดกำมะถันในมิดเดิล ดิสทิลเลต โดยที่ ปริมาณกำมะถันในมิดเดิล ดิสทิลเลตเริ่มต้น 7,969 ppm.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.7 ผลของอุณหภูมิ ที่มีต่อความสามารถ ในการขจัดกำมะถันในมิดเดิลดิสทิลเลต โดยที่ ปริมาณกำมะถันในมิดเดิลดิสทิลเลตเริ่มต้น 7,888 ppm.

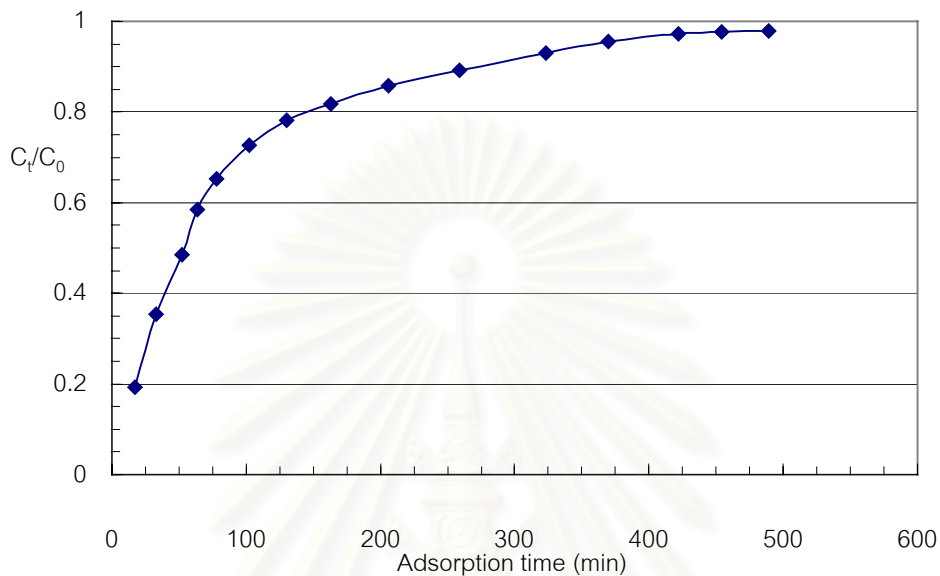
จากการทดลองของการดูดซับที่อุณหภูมิแตกต่างกันซึ่งแสดงในรูปที่ 4.6, รูปที่ 4.7 และตาราง ข.2 พบว่าอุณหภูมิของการดูดซับมีผลต่อความสามารถในการดูดซับ กล่าวคือเมื่อ เพิ่มอุณหภูมิในการดูดซับให้สูงขึ้นจาก 60 °C ถึง 355 °C ความสามารถในการขจัดกำมะถันยังมี ค่าสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากการดูดซับเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ซึ่งต้องใช้พลังงานจำนวนหนึ่ง มาช่วยในการสร้างพันธะเคมี ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นประสิทธิภาพในการดูดซับก็สูงตามไปด้วย จนกระทั่งถึงอุณหภูมิ 355 °C ความสามารถในการขจัดกำมะถันก็จะไม่เพิ่มขึ้น แต่จะไปใกล้เคียงกับผลที่ได้ ณ อุณหภูมิ 310 °C

ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการขจัดกำมะถันในมิดเดิล ดิสทิลเลต ด้วยการดูดซับบน 2%KI/Activated carbon สำหรับงานวิจัยนี้คือ ที่ 310 °C

4.4 อิทธิพลของความเข้มข้นของกำมะถันในสารตั้งต้นที่มีต่อการดูดซับ

การทดลองในส่วนนี้จะเป็นการศึกษา ผลของปริมาณกำมะถันซึ่งมีอยู่ในน้ำมันใน ปริมาณที่แตกต่างกัน ซึ่งจะส่งผลกระทบต่ออายุการใช้งานของตัวดูดซับ และความสามารถในการขจัด กำมะถัน โดยใช้ตัวดูดซับชนิด 2% KI/Activated carbon ทำการทดลองด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบ เเบดนิ่ง ขนาด 75 ml. ภายในบรรจุด้วยตัวดูดซับจำนวน 44 กรัม ที่อุณหภูมิ 310 °C. อัตราการไหล

1.0 ml/min น้ำมันตัวอย่างที่นำมาศึกษาคือ มิดเดิลดีสทิลเลต ที่มีปริมาณกำมะถัน 9,696 ppm. และแก๊สออยล์ชนิดหนัก (Heavy Gas Oil: HGO) ที่มีปริมาณกำมะถัน 625 ppm. ผลการทดลองที่ได้ แสดงในรูปที่ 4.8, รูปที่ 4.9, รูปที่ 4.10 และตาราง ข.3



รูปที่ 4.8 แสดงเส้นโค้งผ่านทะเลของการดูดซับกำมะถันในมิดเดิลดีสทิลเลต ปริมาณกำมะถันเริ่มต้น 9,690 ppm., อุณหภูมิเครื่องปฏิกรณ์ 310 องศาเซลเซียส, อัตราการไหลของน้ำมัน 1.0 ml/min ปริมาณตัวดูดซับ 44 g.

ผลการทดลองที่ได้พบว่า ตอนเริ่มต้นการดูดซับสามารถขจัดกำมะถันได้ถึง 80.65 เปอร์เซ็นต์ จากนั้นความสามารถในการขจัดกำมะถันก็จะลดลงจนเข้าสู่จุดผ่านทะเล เมื่อเวลาผ่านไป 100 นาที และมีแนวโน้มที่จะขจัดกำมะถันได้น้อยลง จนเข้าสู่จุดอิ่มตัวที่เวลาผ่านไป 420 นาที ซึ่ง ณ จุดนี้สามารถขจัดกำมะถันได้เพียง 2.82 เปอร์เซ็นต์

จากรูปที่ 4.8 และตาราง ข.3 นำไปคำนวณหาความสามารถในการดูดซับที่จุดผ่านทะเลและที่จุดอิ่มตัวได้ดังนี้ [26]

ที่จุดผ่านทะเล คือที่เวลา 100 นาที ปริมาณกำมะถันขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์อ่านได้ 7,000 ppm

$$X_g = \frac{(C_0 - C_t)\rho V}{M} \quad (4.4)$$

เมื่อ X_g = ปริมาณที่ดูดซับ; mg/g

C_0 = ความเข้มข้นของกัมมะถันก่อนดูดซับ; $\frac{\mu g}{g}$

C_t = ความเข้มข้นของกัมมะถันที่เวลาใดๆ; $\frac{\mu g}{g}$

ρ = ความหนาแน่นของน้ำมัน; $\frac{g}{ml}$

V = ปริมาตรน้ำมันที่ผ่านการดูดซับ ณ เวลา t ใดๆ

M = น้ำหนักของสารดูดซับที่ใช้; g

จะได้ว่าที่จุดผ่านทะลุ

$$X_g = \frac{(9,690 - 7,000) \frac{\mu g}{g} (0.8305 \frac{g}{ml})(100ml)}{44g}$$

$$X_g = 5.08 \frac{mg}{g}$$

ที่จุดอิ่มตัว คือที่เวลา 420 นาที ปริมาณกัมมะถันขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์อ่านได้ 9,417 ppm และสามารถคำนวณได้โดยสมการที่ 4.4 เช่นกัน โดยที่จุดอิ่มตัว ปริมาณกัมมะถันที่ถูกดูดซับจะมีค่าเท่ากับ 0.515 mg/g

ปริมาณการดูดซับ (Adsorption capacity)

สามารถคำนวณหาปริมาณการดูดซับได้โดยใช้สมการดังนี้ [29]

$$\tau_t = \frac{\rho_b WL}{C_0 u} - \frac{\rho_b W}{C_0 K} \ln\left(\frac{C_0 - C_t}{C_t}\right) \quad (4.5)$$

$$-\ln\left(\frac{C_0 - C_t}{C_t}\right) = \frac{C_0 K}{\rho_b W} \tau_t - \frac{LK}{u} \quad (4.6)$$

เมื่อ

C_0 = ความเข้มข้นขาเข้า (ppmW)

C_t = ความเข้มข้นขาออก ณ เวลาใดๆ (ppmW)

K = ค่าคงที่อัตราการดูดซับ (นาที)

L = ความสูงของเบตนิ่ง (เซนติเมตร)

u = ความเร็วของน้ำมัน (เซนติเมตรต่อนาที)

τ = ระยะเวลาในการดูดซับ (นาที)

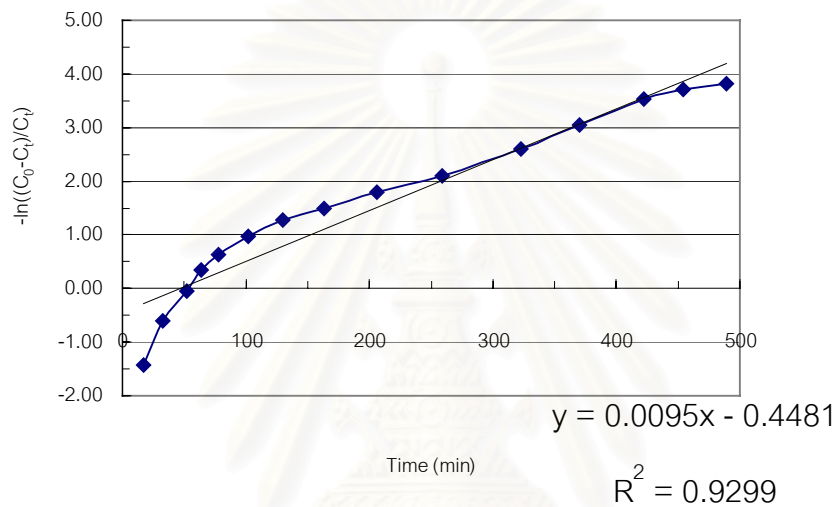
โดยที่ความสูงของเบตนิ่งเท่ากับ 30 เซนติเมตร

และความเร็วของน้ำมันเท่ากับ 0.505 เซนติเมตรต่อวินาที

bulk density ของถ่านกัมมันต์เท่ากับ 0.4881 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ความหนาแน่นของน้ำมันเท่ากับ 0.8305 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

จากตารางที่ ข.4 นำมาเขียนกราฟได้ดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 แสดงความสัมพันธ์ของเวลาที่ใช้ในการดูดซับกับ $-\ln((C_0 - C_t)/C_0)$ โดยอาศัยข้อมูลจากตารางที่ ข.4

จากรูปที่ 4.9, ตาราง ข.4, สมการที่ 4.5 และสมการที่ 4.6 ได้จุดตัดเท่ากับ $-0.4481 = -\frac{LK}{u}$

$$K = \frac{(0.4481)(0.505) \frac{cm}{min}}{30cm}$$

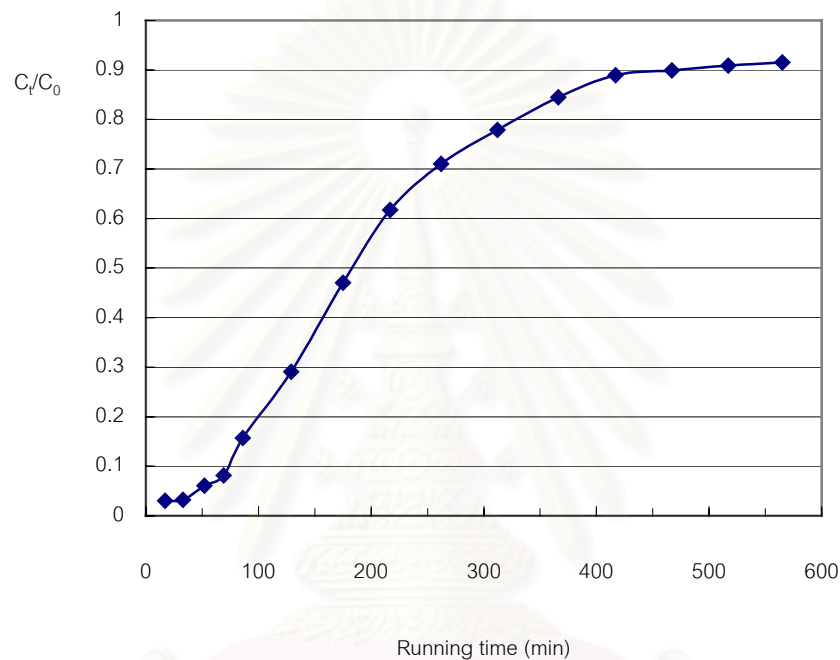
$$K = 0.0075 \text{ min}^{-1}$$

$$\text{ความชันมีค่าเท่ากับ } 0.0095 = \frac{C_0 K}{\rho_b W}$$

$$W = \frac{(9690 \frac{\mu g}{g}) (\frac{1g}{1.204cm^3}) (0.0075) \text{ min}^{-1}}{(0.4881) \frac{g}{cm^3} (0.0095) \text{ min}^{-1}}$$

$$W = 13.02 \frac{mg}{g}$$

นั่นคือปริมาณการดูดซับของตัวดูดซับชนิด 2%KI/Activated carbon เมื่อนำมาใช้ดูดซับกำมะถันในมิดเดิลดีเซลทีลเลตที่มีปริมาณกำมะถันเริ่มต้น 9,690 ppmW จะมีค่าเท่ากับ 13.02 mg/g-adsorbent.



รูปที่ 4.10 แสดงเส้นโค้งผ่านทะเลของการดูดซับกำมะถัน ในแก๊สออยล์ชนิดหนัก (Heavy gas oil : HGO). ปริมาณกำมะถันเริ่มต้นคือ 625 ppm.

จากรูปที่ 4.10 นำไปคำนวณหาความสามารถในการดูดซับที่จุดทะลุผ่านและที่จุดอิ่มตัวได้โดยใช้สมการที่ 4.4

ที่จุดผ่านทะลุ คือที่เวลา 220 นาที ปริมาณกำมะถันขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์อ่านได้ 385 ppm

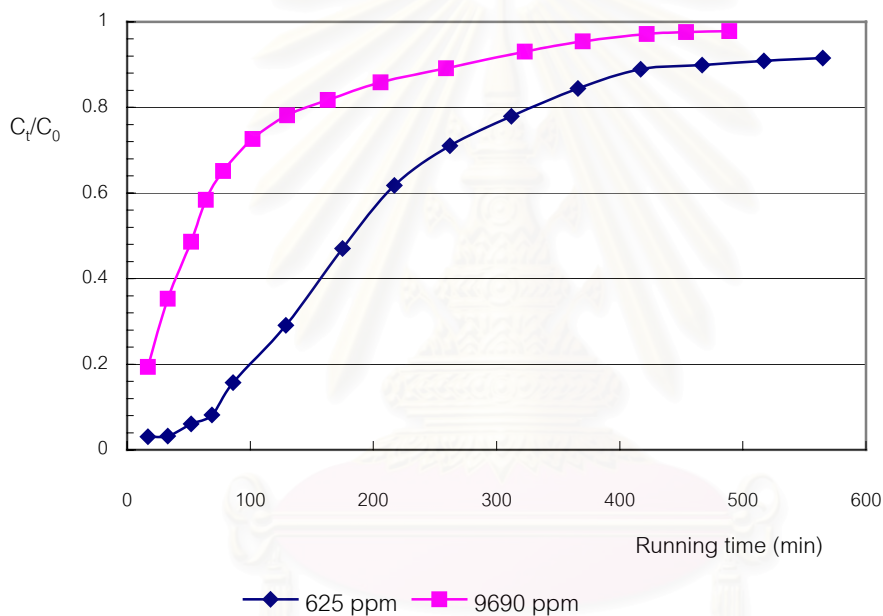
ดังนั้นปริมาณกำมะถันที่ถูกดูดซับ

$$X_g = \frac{(625 - 385) \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} (0.8438 \frac{\text{g}}{\text{ml}}) (220) \text{ml}}{44 \text{g}}$$

$$X_g = 1.01 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$$

ที่จุดอิ่มตัว คือที่เวลา 470 นาที ปริมาณกำมะถันขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์อ่านได้ 560 ppm

ดังนั้นปริมาณกำมะถันที่ถูกดูดซับ $X_g = 0.59 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$



รูปที่ 4.11 เปรียบเทียบเส้นโค้งผ่านทะลุ ของแก๊สออยล์ชนิดหนัก (Heavy gasoil : HGO) กับ มิถิลดีเซล โดยใช้อัตราดูดซับชนิด 2%KI/Activated carbon จำนวน 44 g., ที่อุณหภูมิ 310 °C, อัตราการไหล 1.0 ml/min.

จากผลการทดลองซึ่งแสดงดัง รูปที่ 4.8, รูปที่ 4.10, รูปที่ 4.11, ตาราง ข.3 และ ตาราง ข.4 จะพบว่าตัวดูดซับชนิด 2%KI/Activated carbon สามารถที่จะนำมาใช้ในการขจัด กำมะถันออกจากมิถิลดีเซลและแก๊สออยล์ชนิดหนักได้ แต่ความสามารถในการขจัด กำมะถันแตกต่างกัน กล่าวคือ มิถิลดีเซล จะเข้าสู่จุดทะลุผ่าน ก่อนแก๊สออยล์ชนิดหนัก เนื่องจากปริมาณกำมะถัน ในมิถิลดีเซล มีค่าสูงกว่าในแก๊สออยล์ชนิดหนัก อยู่ประมาณ

15.5 เท่า (9,690 ppm / 625 ppm) ทำให้พื้นที่ผิวหน้าของตัวดูดซับที่ใช้ ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ว่าง เหลืออยู่น้อยกว่า

มิดเดิลดิสทิลเลต จะเข้าสู่จุดอิ่มตัวก่อนแก๊สออยล์ชนิดหนัก แต่ที่จุดอิ่มตัว สัดส่วนในการขจัดกำมะถันของมิดเดิล ดิสทิลเลต มีค่าสูงกว่าของแก๊สออยล์ชนิดหนัก

การที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากว่า อัตราส่วนระหว่าง non-refractory sulfur กับ refractory sulfur ในมิดเดิล ดิสทิลเลต กับในแก๊สออยล์ชนิดหนัก มีค่าแตกต่างกัน ดังนี้

ในมิดเดิล ดิสทิลเลต ซึ่งมีปริมาณกำมะถันโดยรวมเท่ากับ 9,690 ppm. แต่เป็นกำมะถันที่อยู่ในรูปของไทโอฟินและอนุพันธ์ประมาณ 589 ppm. ดังนั้นจะได้ว่า อัตราส่วนของ non-refractory sulfur / refractory sulfur คือ 9,101 ppm. / 589 ppm. ซึ่งมีค่าเท่ากับ 15.45

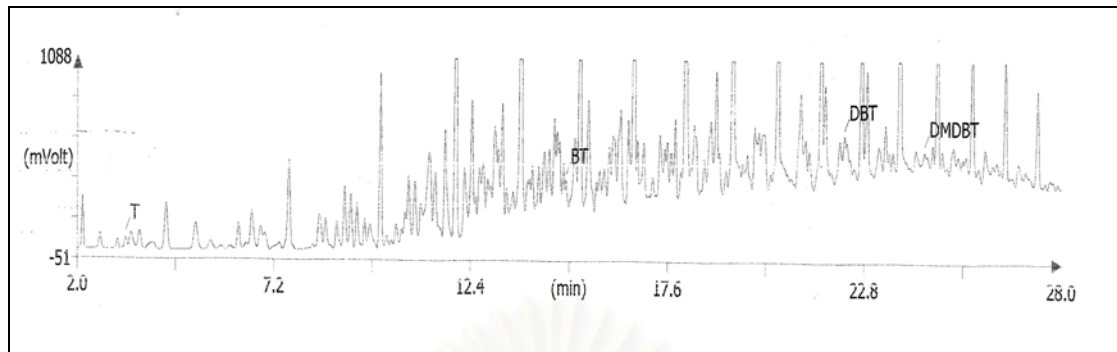
ในแก๊สออยล์ชนิดหนัก ซึ่งมีปริมาณกำมะถันโดยรวมเท่ากับ 625 ppm. แต่เป็นกำมะถันที่อยู่ในรูปของไทโอฟินและอนุพันธ์ประมาณ 96 ppm. ดังนั้นจะได้ว่า อัตราส่วนของ non-refractory sulfur / refractory sulfur คือ 625 ppm. / 96 ppm. ซึ่งมีค่าเท่ากับ 5.51

จะพบว่ามิดเดิล ดิสทิลเลต ซึ่งมีสัดส่วนของ non-refractory sulfur น้อยกว่าเมื่อเทียบกับสัดส่วนของ non-refractory sulfur ในแก๊สออยล์ชนิดหนัก จึงส่งผลให้ที่จุดอิ่มตัว โอกาสที่จะดูดซับกำมะถันในมิดเดิล ดิสทิลเลต ของตัวดูดซับ มีค่าสูงกว่าโอกาสที่จะดูดซับกำมะถันในแก๊สออยล์ชนิดหนัก เพราะโอกาสที่รูพรุนจะถูกขัดขวางจากโครงสร้างระเกะระกะของ refractory sulfur มีน้อยกว่า

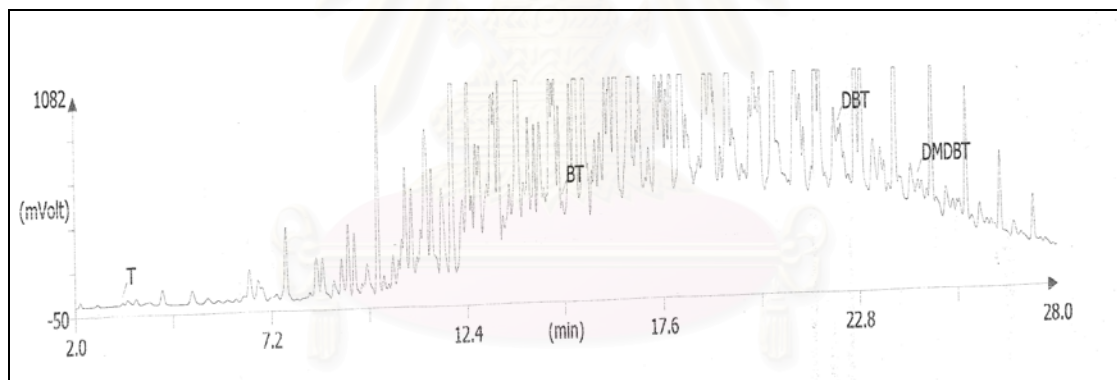
4.5 ผลการวิเคราะห์ชนิดของสารประกอบกำมะถันด้วย GC-FID

จุดประสงค์ของการทดลองในส่วนนี้ เพื่อที่จะหาชนิด และปริมาณที่มีอยู่ ของสารประกอบกำมะถันจำพวก Refractory sulfur ในน้ำมันตัวอย่าง ทั้งในมิดเดิลดิสทิลเลต และแก๊สออยล์ชนิดหนัก โดยเปรียบเทียบกันระหว่าง น้ำมันที่ผ่านการขจัดกำมะถันโดยการดูดซับ ด้วยตัวดูดซับชนิด 2%KI/Activated carbon กับน้ำมันที่ยังไม่ผ่านการขจัดกำมะถัน โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ และตัวตรวจวัดชนิด Flame ionization detector (GC-FID) เพื่อเป็นการยืนยันความสามารถของตัวดูดซับที่ใช้ในการวิจัย

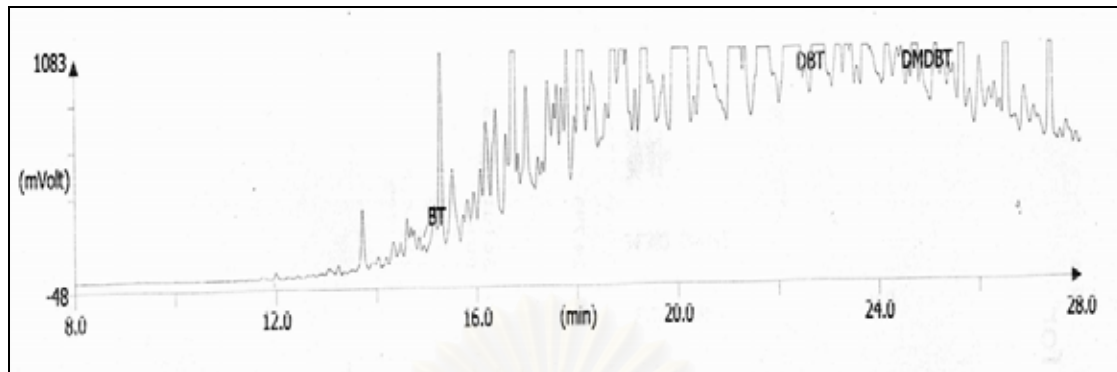
ผลการวิเคราะห์แสดงในรูปที่ 4.12, ตารางที่ 4.4, และรูปที่ ค.1, รูปที่ ค.2, รูปที่ ค.3, และรูปที่ ค.4



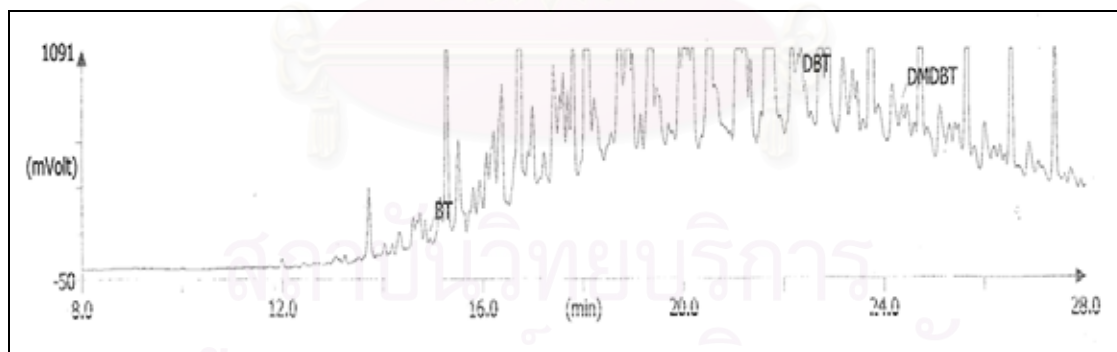
รูปที่ 4.12a แสดงโครมาโตแกรมของสารประกอบกำมะถัน ในมิดเดิลดีเซลที่ผลิตที่ยังไม่ผ่านการ
ขจัดกำมะถัน โดยมีปริมาณกำมะถันเริ่มต้นคือ 9,690 ppm.



รูปที่ 4.12b แสดงโครมาโตแกรมของสารประกอบกำมะถัน ในมิดเดิลดีเซล ที่ผ่านการขจัด
กำมะถันโดยการดูดซับด้วย 2%KI/Activated carbon



รูปที่ 4.12c แสดงโครมาโตแกรมของสารประกอบกำมะถัน ในแก๊สออกซิเจนชนิดหนัก ที่ยังไม่ผ่านการดูดซับด้วย 2%KI/Activated carbon ปริมาณกำมะถันเริ่มต้นคือ 625 ppm.



รูปที่ 4.12d แสดงโครมาโตแกรมของสารประกอบกำมะถัน ในแก๊สออกซิเจนชนิดหนัก ที่ผ่านการขจัดกำมะถัน โดยการดูดซับด้วย 2%KI/Activated carbon

ตารางที่ 4.4 แสดงปริมาณของไทโอฟินและอนุพันธ์ในน้ำมันตัวอย่าง วิเคราะห์ด้วย GC-FID

Figure	Concentration (ppmW)			
	T	BT	DBT	4,6-DMDBT
4.12a	987(375)	394(94)	493(86)	225(34)
4.12b	663(252)	237(57)	180(31)	219(33)
4.12c	-	180(43)	166(29)	159(24)
4.12d	-	178(43)	152(26)	72(11)

เมื่อ

T	คือ	thiophene
BT	คือ	benzothiophene
DBT	คือ	dibenzothiophene
4,6-DMDBT	คือ	4,6-dimethyldibenzothiophene
ในวงเล็บ	คือ	ปริมาณกำมะถันที่อยู่ในสารประกอบไทโอฟินและอนุพันธ์ (ปริมาณกำมะถันแสดงตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก ก.4)

จากรูปที่ 4.12a, 4.12b, 4.12c, 4.12d, ตารางที่ 4.4, และรูปที่ ค.1, ค.2, ค.3, และ ค.4 พบว่าปริมาณของสารประกอบกำมะถันแต่ละชนิดจะแตกต่างกัน ดังนี้

รูปที่ 4.12 a เป็นมิดเดิล ดิสทิลเลตที่ยังไม่ผ่านการดูดซับ จึงพบปริมาณของสารประกอบไทโอฟินและอนุพันธ์เป็นจำนวนมาก

รูปที่ 4.12b เป็นมิดเดิล ดิสทิลเลต ที่ผ่านการดูดซับมาแล้ว ปริมาณกำมะถัน มีแนวโน้มลดลง จาก 589 ppmW. เหลือเพียง 373 ppmW. ยกเว้น 4,6-DMDBT ที่ยังคงมีปริมาณใกล้เคียงกับก่อนการดูดซับ คือ จาก 34 ppmW. ในมิดเดิลดิสทิลเลต ที่ยังไมผ่านการดูดซับ เหลือ 33 ppmW. ซึ่งถือว่าไม่มีนัยสำคัญ ดังนั้นสารดูดซับชนิด 2%KI/Activated carbon สามารถที่จะลดปริมาณของสารประกอบกำมะถันประเภท refractory sulfur ได้เพียงบางส่วน การที่ไม่สามารถลด 4,6-DMDBT ได้เป็นเพราะว่าโครงสร้างของ 4,6-DMDBT ซึ่งมีหมู่เมทิลเกาะอยู่ 2 ตำแหน่ง

นั้น มีความระเกะระกะ (steric hindrance) เพราะโมเลกุลมีขนาดใหญ่ โอกาสที่จะแพร่ผ่านเข้าไปภายในรูพรุนค่อนข้างยากและบางครั้งตัวมันเองก็ขวางการเข้าสู่ภายในรูพรุนของโมเลกุลอื่นๆ หรือเนื่องมาจากการที่สารดูดซับเริ่มที่จะอิ่มตัว จึงไม่สามารถดูดซับโมเลกุลของ 4,6-DMDBT ไปได้ในปริมาณที่มาก จึงส่งผลให้ปรากฏอยู่ในสารตัวอย่างเป็นจำนวนมาก

รูปที่ 4.12d ใช้สารตัวอย่างที่มีการทำไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันมาแล้ว มาทำการดูดซับอีกครั้ง ปริมาณสารประกอบกำมะถันบางชนิด (ไทโอฟีน;T) ไม่ปรากฏเพราะถูกกำจัดไปก่อนหน้านี้แล้ว ในขณะที่ปริมาณสารประกอบกำมะถันโดยรวม (Total sulfur) ก็อยู่ในระดับที่ต่ำมากเมื่อเทียบกับตัวอย่าง b (รูปที่ 4.12b) คือ 80 ppmW. เมื่อพิจารณาความสามารถในการดูดซับเบนโซไทโอฟีน (BT), ไดเบนโซไทโอฟีน (DBT), และ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอฟีน (4,6-DMDBT) พบว่า ตัวดูดซับ 2%KI/Activated carbon สามารถดูดซับสารประกอบกำมะถันประเภท refractory sulfur ที่เหลืออยู่ในน้ำมันแก๊สออยล์ชนิดหนัก ได้เพียงบางส่วน จากปริมาณกำมะถัน 96 ppmW เหลือเพียง 80 ppmW. เนื่องมาจาก คุณสมบัติที่แตกต่างกันของมิดเดิลดีสทิลเลตกับน้ำมันแก๊สออยล์ชนิดหนัก กล่าวคือ น้ำมันแก๊สออยล์ชนิดหนัก มีสารประกอบกำมะถันที่มีโครงสร้างโมเลกุลใหญ่กว่าในมิดเดิลดีสทิลเลต และเป็นโครงสร้างโมเลกุลชนิดที่ยากต่อการขจัดออก

4.6 เปรียบเทียบงานวิจัยนี้กับงานวิจัยอื่น

ตารางที่ 4.5 แสดงผลงานวิจัยของคณะบุคคลต่างๆ ที่มีลักษณะใกล้เคียงกับงานวิจัยนี้

Adsorption condition	Yosuke S (adsorption +HDS) [25]	Xiaoliang Ma (adsorption) [5]	Yaowanart Y (oxy-desulfurization) [8]	This research
Feed type	SRGO	Model diesel	Diesel	Middle distillate
Sulfur content (ppmW)	11,780	486	900	9,690
Adsorbent	Carbon material	Transition metal (A2)	N/A	2%KI/Activated carbon
Type of reactor	Fixed bad	Fixed bad	Continuous	Fixed bad
Temperature (°C)	10 - 50	25 and 150	Ambient	310
%sulfur removal	22(ads) 99.91(HDS)	>99	66	80.65
Adsorption capacity(mg/g)	98	13.7	N/A	13.02

จากตารางที่ 4.5 จะพบว่างานวิจัยนี้เหมือนกับของ Yosuke S และของ Xiaoliang Ma ซึ่งเป็นการขจัดกำมะถันโดยกระบวนการดูดซับ แต่แตกต่างจากของ เยาวนาฏ ยกรัตน์ ที่ใช้กระบวนการ oxy-desulfurization ซึ่งทั้งหมดต่างก็เป็น การขจัดกำมะถันโดยกระบวนการที่เรียกว่า non-HDS

เมื่อพิจารณาสารตัวอย่างที่นำมาศึกษาจะพบว่า ทุกงานวิจัยต่างก็ใช้กลุ่มของ น้ำมันดีเซลหรือสารตั้งต้นของน้ำมันดีเซล สำหรับงานวิจัยนี้ใช้สารตัวอย่างเป็นมิดเดิล ดิสทิลเลต ซึ่งมีความเข้มข้นของกำมะถันใกล้เคียงกับของ Yosuke S ที่ใช้แก๊สออกยลซินิกดัดแปลง (SRGO)

พบว่า ร้อยละของการขจัดกำมะถันของงานวิจัยทั้งสองต่างกันค่อนข้างมาก กล่าวคือของ Yosuke S สามารถขจัดได้ถึง 99.91 เปอร์เซ็นต์ ขณะที่งานวิจัยนี้ทำได้เพียง 80.65 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากงานวิจัยนี้ใช้การดูดซับเพียงอย่างเดียว ไม่มีการทำไฮโดรดีซัลไฟไรเซชันหลังจากที่ผ่านการดูดซับ

เมื่อพิจารณาความสามารถในการดูดซับ พบว่าของ Yosuke S มีค่าถึง 98 mg/g ในขณะที่งานวิจัยนี้ทำได้เพียง 13.02 mg/g ซึ่งใกล้เคียงกับของ Xiaoliang Ma ที่ทำได้ 13.7 mg/g แต่ชนิดตัวดูดซับของ Xiaoliang Ma เป็นพวกโลหะทรานซิชัน สำหรับงานวิจัยนี้ใช้ถ่านกัมมันต์



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 ข้อสรุปผลการวิจัย

จากการวิจัยเรื่อง การขจัดกำมะถันในมิดเดิลดิสทิลเลต โดยการดูดซับด้วย โฟแทสเซียมไอโอไดด์บนถ่านกัมมันต์สามารถที่จะสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

1. ปริมาณของสารละลายโฟแทสเซียมไอโอไดด์ มีผลต่อความสามารถในการดูดซับ ที่ความเข้มข้นมากกว่า 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พื้นที่ผิวโดยรวมของตัวดูดซับจะลดลง นั่นคือโอกาสที่จะดูดซับได้ก็ลดลงด้วย แต่ในขณะเดียวกันถ้าไม่มีโฟแทสเซียมไอโอไดด์อยู่บ้างเลย ความสามารถในการดูดซับจะลดลงด้วยเช่นกัน ดังนั้นปริมาณของโฟแทสเซียมไอโอไดด์ ที่เหมาะสมสำหรับงานวิจัยนี้คือ ที่ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
2. อุณหภูมิในการดูดซับมีผลต่อความสามารถในการดูดซับ เนื่องจากงานวิจัยนี้เป็นการดูดซับแบบสร้างพันธะทางเคมี พลังงานสำหรับการสร้างพันธะจึงเป็นสิ่งจำเป็น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการดูดซับให้สูงขึ้นเรื่อยๆ ความสามารถในการดูดซับก็จะเพิ่มขึ้น แต่เมื่อถึงอุณหภูมิค่าหนึ่งความสามารถในการดูดซับเริ่มคงที่ อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับงานวิจัยนี้คือ 310 องศาเซลเซียส
3. ความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถันมีผลต่อประสิทธิภาพของตัวดูดซับ ถ้าสารตัวอย่างมีความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถันสูง ก็จะถึงจุดอิ่มตัว ก่อนสารตัวอย่างที่มีความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถันต่ำกว่า อายุการใช้งานของตัวดูดซับก็จะสั้นลง
4. มิดเดิลดิสทิลเลตที่มีปริมาณกำมะถัน 9,690 ppmW. ที่จุดผ่านทะลุ (breakthrough point) ความสามารถในการดูดซับคือ 5.08 mg/g และที่จุดอิ่มตัวความสามารถในการดูดซับคือ 0.515 mg/g ความสามารถในการดูดซับเท่ากับ 13.02 mg/g
5. ค่าคงที่ของแลงเมียร์ สำหรับการดูดซับสารประกอบกำมะถันในมิดเดิลดิสทิลเลตด้วยตัวดูดซับ 2%KI/Activated carbon คือ $K_L = 0.0037$
6. การขจัดกำมะถันในมิดเดิลดิสทิลเลต โดยการดูดซับด้วย KI/Activated carbon ที่อัตราการไหลเท่ากับ 1.0 ml. และความดันที่บรรยากาศ พบว่าสภาวะที่เหมาะสมคือ ใช้ปริมาณโฟแทสเซียมไอโอไดด์ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก, อุณหภูมิของการดูดซับคือ

310 องศาเซลเซียส, ด้ร้รอยละของการขจัดกำมะถันเท่ากับ 80.65 และความสามารถในการดูดซับคือ 13.02 mg/g

5.2 ข้อเสนอแนะ

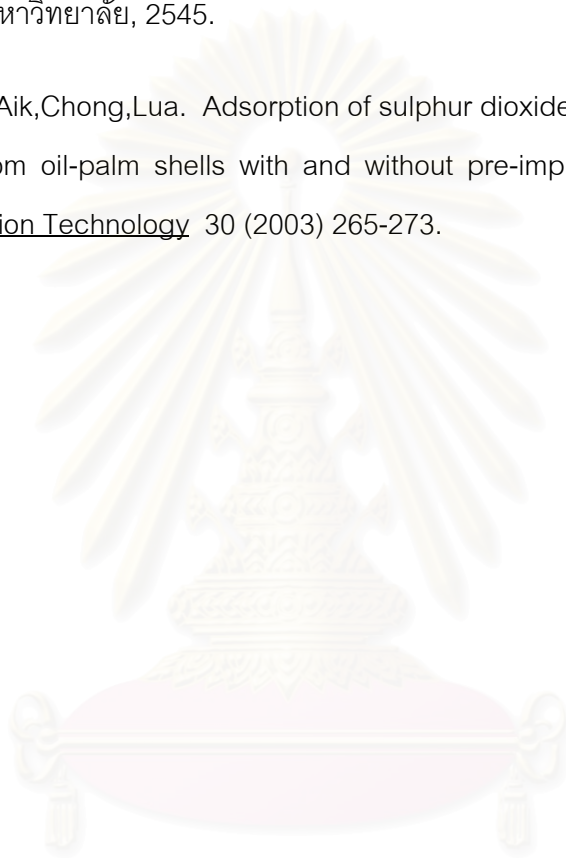
1. ในการทดลองเตรียมตัวดูดซับ 2%KI/Activated carbon พบว่าเมื่อนำตัวดูดซับที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์ปริมาณธาตุพื้นฐาน จะเห็นว่าปริมาณของโพแทสเซียมที่เจอ มีค่าไม่เท่ากับค่าที่คำนวณไว้ก่อนหน้าที่จะทำการเตรียม ทั้งนี้เนื่องจากว่าในขั้นตอนการเตรียมตัวดูดซับ โดยเฉพาะในขั้นตอนของการระเหยน้ำ จะพบคราบผลึกสีขาวติดอยู่ที่ภาชนะที่ใช้เตรียม ทำให้ปริมาณโพแทสเซียมที่ได้มีค่าน้อยกว่าที่ต้องการ ดังนั้นควรที่จะลดอุณหภูมิในการอบ ให้มีค่าใกล้เคียงกับจุดเดือดของน้ำ
2. สารประกอบกำมะถันที่อยู่ในมิดเดิลดิสทิลเลตมีกลิ่นเหม็น และเป็นอันตรายต่อสุขภาพ ดังนั้นการทำการทดลองในห้องวิจัย ควรที่จะทำในตู้ดูดอากาศเพื่อป้องกันการฟุ้งกระจายของสารประกอบกำมะถัน
3. มิดเดิลดิสทิลเลต มีความไวไฟสูง ดังนั้นในการทำการทดลอง จึงต้องมีการป้องกันการสัมผัสกับประกายไฟ มีการจัดเก็บที่มิดชิดห่างจากแหล่งกำเนิดประกายไฟ
4. ในการดูดซับสารประกอบกำมะถันในมิดเดิลดิสทิลเลตนั้น ควรที่จะศึกษาหาวิธีที่จะนำตัวดูดซับกลับมาใช้อีก รวมถึงการนำน้ำมันที่ติดไปกับตัวดูดซับกลับมา
5. การขจัดกำมะถันในมิดเดิลดิสทิลเลตของงานวิจัยนี้ ควรที่จะได้มีการเปรียบเทียบกับการขจัดกำมะถันในมิดเดิลดิสทิลเลต ด้วยกระบวนการไฮโดรดีซัลฟูไรเซชัน ของโรงกลั่นน้ำมันจริง ในแง่ของ ประสิทธิภาพของตัวดูดซับกับตัวเร่งปฏิกิริยา,อายุการใช้งานระหว่างตัวดูดซับกับตัวเร่งปฏิกิริยา และค่าใช้จ่ายในการดำเนินงานของแต่ละกรณีต่อหน่วยราคาของผลิตภัณฑ์สำเร็จรูป

รายการอ้างอิง

1. Chunshan,S., Chang,S,Hsu., and Isao,M. Chemistry of Diesel Fuels. United States of America:Taylor & Francis,2000.
2. ฐกรกิจพลังงาน,กรม. กำหนดลักษณะและคุณภาพของน้ำมันดีเซล. กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน,2546.
3. Xiaoliang,M. Deep desulfurization of diesel fuel by a Novel Integrated Approach [online]. 2002. Available from E-mail:cong@psu.edu/Tel
4. Xiaoliang,M.,Lu,S., and Chunshan,S. A new approach to deep desulfurization of gasoline,diesel fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and fuel cell application. Journal of Catalysis Today 77 (2002):107-116.
5. Jeevanadam,P.,K.J.Klabunde., and S.H.Tetzler. Adsorption of thiophenes out of hydrocarbons using metal impregnated nanocrystalline aluminum oxide. Microporous and Mesoporous Materials 79 (2005):101-110.
6. Toshiaki,K.,Atsushi,I.,andWeihua,Q. Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation. United States of America: Wiley-VCH, 1999.
7. Babich,I.V., and Moulijn,J.A. Science and technology of novel process for deep desulfurization of oil refinery stream:a review. Journal of Fuel 82 (2003):607-631.
8. เยาวนาฏ ยกรัตน์. การลดสารกำมะถันในน้ำมันดีเซลโดยกระบวนการออกซิเดชันและสกัดด้วยตัวทำละลาย. วิทยานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์,2544.
9. ปราโมทย์ ไชยเวช และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. ปิโตรเลียมเทคโนโลยี. พิมพ์ครั้งที่ 1. (ม.ป.ท). , 2543.
10. M,V.Landau. Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils. Catalysis Today 36 (1997): 393-429.
11. รงค์พะงา ศรีวรรณ. ไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันของสารกลุ่มเบนโซไทโอฟินเร่งปฏิกิริยาด้วยโมลิบดีนัม/โคบอลต์/รูทีเนียม. วิทยานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต ภาควิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2546.
12. Chunshan Song. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline,diesel fuel and jet fuel. Catalysis Today 86 (2003): 211-263.

13. ธีรวิทย์ ทับทอง. การดูดซับไอออนโลหะหนักในน้ำเสียด้วยวัสดุชีวมวลเหลือทิ้งที่ถูกตรึงเป็นเม็ด. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2541.
14. Rodrigues, A.E., LeVan, M.D., and Tondeur, D. Adsorption: Science and Technology. vol 158. The Netherlands: Kluwer Academic, 1988.
15. Ralph, T., Yang. Adsorbents: Fundamentals and Applications. United States of America: John Wiley & Sons, Inc., 2003.
16. J.D. Seader and Ernest, J. Henley. Separation Process Principles. United States of America: John Wiley & Sons, Inc., 1998.
17. กฤติยา เสือสีนาค. การดูดซับแก๊สโพรเพนด้วยตัวดูดซับชนิดถ่านที่เตรียมจากกะลามะพร้าวโดยการกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2542.
18. วิลาวัลย์ แก้วนิยมชัยศรี. การแยกนาฟทีนและพาราฟีนที่มีจำนวนคาร์บอน 6 อะตอมในเฟสเหลวออกจากกันโดยวิธีการดูดซับ. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2533.
19. Warren, L. McCabe., Julian, C. Smith and Peter, Harriott.. Unit Operations of Chemical Engineering. Fifth Edition. United States of America: McGraw-Hill, Inc., 1993.
20. แม้น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ชวนพิมพ์, 2535.
21. Hai, M., Mei, B.W., and Yen, T.F. A new method for ultra low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization. Journal of Fuel 82 (2003): 405-414.
22. Brandvold, T.A., Kocal, J.A., and Bolding, E., Oxidative desulfurization [online]. (n.d.). Available from <http://www.18nam.org/Program/Orals/202Oxidative%2003,December%2015>
23. Flora, T.T. Ng., Ataur, Rahman., Tomatsugu, Ohasi., and Ming, Jiang. A study of the adsorption of thiophenic sulfur compounds using flow calorimetry. Journal of Applied Catalysis B: Environmental xxx (2004) xxx-xxx.
24. Yongfeng, Duan., Yuzhi, Xiang., and Daohong, Xia. Removal of hydrogen sulfide from light oil with solid base. Fuel Processing Technology 86 (2004) 237 - 244.

25. Yosuke, Sano.,Ki-Hyouk,Choi.,Yozo,Korai., and Isao,Mochida. Adsorptive removal of sulfur and nitrogen species from a straight run gas oil over activated carbons for its deep hydrodesulfurisation. Journal of Applied Catalysis B:Environmental 49 (2004) 219 - 225.
26. วสิน กาญจนภุ. การทำไฮโดรเจนให้บริสุทธิ์จากแก๊สสังเคราะห์โดยวอเตอร์แก๊สชิฟต์และตัวดูดซับทางเคมี. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.
27. Jia Guo. , and Aik,Chong,Lua. Adsorption of sulphur dioxide onto activated carbon prepared from oil-palm shells with and without pre-impregnation. Separation and Purification Technology 30 (2003) 265-273.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

ตัวอย่างการคำนวณ

ก.1 ร้อยละในการขจัดกำมะถัน

$$\% \text{ Sulfur removal} = \left(\frac{S_i - S_t}{S_i} \right) * 100$$

เมื่อ S_i = ปริมาณกำมะถันเริ่มต้น

S_t = ปริมาณกำมะถันที่เวลาใดๆ

ก.2 ปริมาณกำมะถันที่ถูกดูดซับ [26]

$$X_g = \frac{(C_0 - C_t) \rho V}{M}$$

เมื่อ X_g = ปริมาณกำมะถันที่ถูกดูดซับ; $\frac{mg}{g}$

C_0 = ความเข้มข้นของกำมะถันก่อนดูดซับ; $\frac{\mu g}{g}$

C_t = ความเข้มข้นของกำมะถันที่เวลาใดๆ; $\frac{\mu g}{g}$

ρ = ความหนาแน่นของน้ำมัน; $\frac{g}{ml}$

V = ปริมาตรน้ำมันที่ผ่านการดูดซับ ณ เวลา t ใดๆ

M = น้ำหนักของสารดูดซับที่ใช้; g

ก.3 ไอโซเทอมการดูดซับ

ก.3.1 ฟรอยด์ลีช ไอโซเทอม

ปริมาณที่ถูกดูดซับ :

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_e)V_s}{m}$$

เมื่อ x = มวลของตัวถูกดูดซับ (มก.หรือ โมล)

m = มวลของตัวถูกดูดซับ (มก.)

C_0 = ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับตอนเริ่มต้น (มก./ลิตร)

C_e = ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับ ณ สมดุล (มก./ลิตร)

V_s = ปริมาตรของสารละลายที่มีตัวถูกดูดซับอยู่ (ลิตร)

m = มวลของตัวดูดซับ (มก.)

ก.4 ปริมาณกัมมะถันในไทโอพีนและอนุพันธ์ (ข้อมูลจากตารางที่ 4.4)

ไทโอพีนมีสูตรโมเลกุล C_4H_4S มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 84.14

ไทโอพีน 84.14 กรัม มีกัมมะถันอยู่ 32 กรัม

ไทโอพีน 987×10^{-6} กรัม จะมีกัมมะถันอยู่เท่ากับ 3.754×10^{-4} กรัม
 = 375.4×10^{-6} กรัม

เบนโซไทโอพีนมีสูตรโมเลกุล C_8H_6S มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 134

เบนโซไทโอพีน 134 กรัม มีกัมมะถันอยู่ 32 กรัม

เบนโซไทโอพีน 394×10^{-6} กรัม จะมีกัมมะถันอยู่เท่ากับ 9.409×10^{-5} กรัม
 = 94.09×10^{-6} กรัม

ไดเบนโซไทโอพีนมีสูตรโมเลกุล $C_{12}H_8S$ มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 184

ไดเบนโซไทโอพีน 184 กรัม มีกัมมะถันอยู่ 32 กรัม

ไดเบนโซไทโอพีน 493×10^{-6} กรัม จะมีกัมมะถันอยู่ เท่ากับ 8.574×10^{-5} กรัม
 = 85.7×10^{-6} กรัม

4,6-DMDBT มีสูตรโมเลกุล $C_{14}H_{12}S$ มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 212.31

4,6-DMDBT 212.31 กรัม มีกัมมะถันอยู่ 32 กรัม

4,6-DMDBT 225×10^{-6} กรัม จะมีกัมมะถันอยู่ เท่ากับ 3.3913×10^{-5} กรัม
 = 33.91×10^{-6} กรัม

ภาคผนวก ข

ข้อมูลผลการทดลองการดูดซับ

ตาราง ข.1 แสดงข้อมูลการทดลองผลของความเข้มข้นของโพแทสเซียมไอโอไดด์ต่อความสามารถในการดูดซับ ปริมาณตัวดูดซับที่ใช้ = 44 g. อัตราการไหล 1.0 ml/min. อุณหภูมิเครื่องปฏิกรณ์ 200 องศาเซลเซียส.

Sample	Adsorption time (min)	Sulfur Inlet (ppmW)	Sulfur Outlet (ppmW)	KI loading (%)	C_t / C_0	% Sulfur removal
A1	58	5199	3046	2	0.59	41.41
A2	130	5199	3984	2	0.77	23.37
A3	191	5199	4390	2	0.84	15.56
A4	250	5199	4545	2	0.87	12.58
A5	314	5199	4728	2	0.91	9.06
A6	395	5199	4745	2	0.91	8.73
B1	59	7969	5860	15	0.74	26.47
B2	128	7969	6880	15	0.86	13.67
B3	200	7969	7110	15	0.89	10.78
B4	262	7969	7222	15	0.91	9.37
B5	334	7969	7435	15	0.93	6.70
B6	427	7969	7462	15	0.94	6.36
C1	63	5199	3323	10	0.64	36.08
C2	129	5199	4095	10	0.79	21.23
C3	195	5199	4484	10	0.86	13.75
C4	249	5199	4639	10	0.89	10.77
C5	302	5199	4750	10	0.91	8.64
C6	366	5199	4839	10	0.93	6.92

ตาราง ข.1(ต่อ) แสดงข้อมูลการทดลอง ผลของความเข้มข้นของโพแทสเซียมไอโอไดด์ ต่อความสามารถในการดูดซับ ปริมาณตัวดูดซับที่ใช้ = 44 g. อัตราการไหล 1.0 ml/min. อุณหภูมิเครื่องปฏิกรณ์ 200 องศาเซลเซียส.

Sample	Adsorption time (min)	Sulfur Inlet (ppmW)	Sulfur Outlet (ppmW)	KI loading (%)	C_t / C_0	% Sulfur removal
G1	30	7701	5078	0	0.66	34.06
G2	58	7701	6135	0	0.80	20.34
G3	93	7701	6550	0	0.85	14.95
G4	132	7701	6807	0	0.88	11.61
G5	165	7701	7042	0	0.91	8.56
G6	199	7701	7204	0	0.94	6.45
G7	231	7701	7430	0	0.96	3.52
G8	265	7701	7478	0	0.97	2.90

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ข.2 แสดงข้อมูลการทดลอง ผลของอุณหภูมิการดูดซับ ที่มีต่อความสามารถในการดูดซับ กำมะถันในมิดเดิลดิสทิลเลต ตัวดูดซับที่ใช้คือ 2%KI/Activated carbon ปริมาณตัวดูดซับที่ใช้ 44 g. อัตราการไหล 1.0 ml/min.

Sample	Adsorption time (min)	Sulfur Inlet (ppmW)	Sulfur Outlet (ppmW)	Temp (°C)	C_t / C_0	% Sulfur removal
D1	52	7969	5232	200	0.66	35.35
D2	106	7969	5762	200	0.72	27.69
D3	150	7969	6455	200	0.81	19.00
D4	201	7969	6864	200	0.86	13.87
D5	247	7969	6898	200	0.87	13.44
D6	293	7969	7057	200	0.89	11.44
D7	351	7969	7151	200	0.90	10.26
D8	384	7969	7183	200	0.90	9.86
E1	48	7969	6092	120	0.76	23.55
E2	94	7969	6751	120	0.85	15.28
E3	138	7969	6977	120	0.88	12.45
E4	190	7969	7024	120	0.88	11.86
E5	236	7969	7043	120	0.88	11.62
E6	299	7969	7122	120	0.89	10.63
E7	354	7969	7141	120	0.90	10.39
E8	402	7969	7212	120	0.91	9.35
F1	52	7969	6792	60	0.85	14.77
F2	87	7969	7106	60	0.91	10.83
F3	124	7969	7179	60	0.85	9.91
F4	160	7969	7349	60	0.89	7.78
F5	199	7969	7354	60	0.90	7.72
F6	238	7969	7347	60	0.92	7.47
F7	280	7969	7397	60	0.92	7.18
F8	319	7969	7583	60	0.93	4.84

ตาราง ข.2 (ต่อ) แสดงข้อมูลการทดลอง ผลของอุณหภูมิการดูดซับ ที่มีต่อความสามารถในการดูดซับกำมะถันในมิดเดิลดีสทิลเลต ตัวดูดซับที่ใช้คือ 2%KI/Activated carbon ปริมาณตัวดูดซับที่ใช้ 44 g. อัตราการไหล 1.0 ml/min.

Sample	Adsorption time (min)	Sulfur Inlet (ppmW)	Sulfur Outlet (ppmW)	Temp (°C)	C_t / C_0	% Sulfur removal
H1	32	7888	4925	180	0.62	37.56
H2	59	7888	5997	180	0.76	23.97
H3	89	7888	6498	180	0.82	17.62
H4	126	7888	6865	180	0.87	12.97
I1	42	7888	3669	255	0.47	53.49
I2	71	7888	4744	255	0.60	39.86
I3	109	7888	6001	255	0.76	23.92
I4	137	7888	6541	255	0.83	17.08
J1	36	7888	2494	310	0.32	68.38
J2	68	7888	4741	310	0.60	39.90
J3	98	7888	5708	310	0.72	27.64
J4	129	7888	6221	310	0.79	21.13
K1	31	7888	2216	355	0.28	71.91
K2	67	7888	4672	355	0.59	40.77
K3	95	7888	5666	355	0.72	28.17
K4	125	7888	6338	355	0.80	19.65

ตาราง ข.3 แสดงข้อมูลการทดลอง ผลของความเข้มข้นของกำมะถันในสารตั้งต้น ที่มีต่อความสามารถในการดูดซับกำมะถันในมิดเดิลดิสทิลเลต ตัวดูดซับที่ใช้คือ 2%KI/Activated carbon ปริมาณตัวดูดซับที่ใช้ 44 g. อัตราการไหล 1.0 ml/min. อุณหภูมิเครื่องปฏิกรณ์ 310 องศาเซลเซียส

Sample	Adsorption time (min)	Sulfur Inlet (ppmW)	Sulfur Outlet (ppmW)	C_t / C_0	% Sulfur removal
L1	17	9690	1875	0.19	80.65
L2	33	9690	3423	0.35	64.67
L3	52	9690	4711	0.49	51.38
L4	64	9690	5661	0.58	41.58
L5	78	9690	6313	0.65	34.85
L6	102	9690	7039	0.73	27.36
L7	130	9690	7572	0.78	21.86
L8	163	9690	7922	0.82	18.25
L9	206	9690	8317	0.86	14.17
L10	259	9690	8639	0.89	10.85
L11	323	9690	9017	0.93	6.95
L12	370	9690	9250	0.95	4.54
L13	422	9690	9417	0.97	2.82
L14	454	9690	9458	0.98	2.39
L15	489	9690	9482	0.98	2.15
M1	17	625	19	0.03	96.96
M2	33	625	20	0.03	96.80
M3	52	625	38	0.06	93.92
M4	69	625	51	0.08	91.84
M5	86	625	98	0.16	84.32
M6	129	625	182	0.29	70.88
M7	175	625	294	0.47	52.96
M8	217	625	386	0.62	38.24
M9	262	625	444	0.71	28.96
M10	312	625	487	0.78	22.08
M11	366	625	528	0.84	15.52
M12	417	625	556	0.89	11.04
M13	467	625	562	0.90	10.08
M14	517	625	568	0.91	9.12
M15	565	625	572	0.92	8.48




ตาราง ๒.4 แสดงข้อมูลจากการทดลองเพื่อหาความสามารถในการดูดซับ โดยใช้ตัวดูดซับชนิด 2%KI/Activated carbon จำนวน 44 g อัตราการไหล 1.0 ml/min อุณหภูมิเครื่องปฏิกรณ์ 310 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นกำมะถันเริ่มต้น 9,690 ppmW.

Sample	Adsorption time (min)	Sulfur inlet (ppmW)	Sulfur outlet (ppmW)	$(C_0 - C_t)/C_t$	$-\ln((C_0 - C_t)/C_t)$
L1	17	9690	1875	4.17	-1.43
L2	33	9690	3423	1.83	-0.60
L3	52	9690	4711	1.06	-0.06
L4	64	9690	5661	0.71	0.34
L5	78	9690	6313	0.53	0.63
L6	102	9690	7039	0.38	0.98
L7	130	9690	7572	0.28	1.27
L8	163	9690	7922	0.22	1.50
L9	206	9690	8317	0.17	1.80
L10	259	9690	8639	0.12	2.11
L11	323	9690	9017	0.07	2.60
L12	370	9690	9250	0.05	3.05
L13	422	9690	9417	0.03	3.54
L14	454	9690	9458	0.02	3.71
L15	489	9690	9482	0.02	3.82




ภาคผนวก ค

ผลการวิเคราะห์ข้อมูลต่างๆ

ตารางที่ ค.1 แสดงผลข้อมูลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวดูดซับชนิดต่างๆ

	วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ถนนพญาไท ซอยจุฬาลงกรณ์ 12 ปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330 The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University Phya Thai Rd, Chula Soi 12, Phatumwan, Bangkok 10330, THAILAND Tel. (662) 218-4110-11, Fax: (662) 215-4459, E-mail: petro@chula.ac.th, http://www.ppc.chula.ac.th										
	PPCFMWI-06-203/001.3										
ANALYTICAL/TEST REPORT											
Report no. 119/04											
Sample owner	: Chemical Technology Department, CU.										
Sample types	: Activated carbon and KI / activated carbon										
Numbers of samples	: 4										
Instrument used	: Surface Area Analyzer (Thermo Finnigan, Sorptomatic 1990)										
Date of receiving	: October 11, 2004.										
Date of analysis	: October 15, 2004.										
Results	: Details are as attachments : total of 17 pages including this page										
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 50%;">Sample types</th> <th style="width: 50%;">Multipoint BET* (m²/g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>(1) Activated carbon</td> <td style="text-align: center;">772.13</td> </tr> <tr> <td>(2) 2%KI / activated carbon</td> <td style="text-align: center;">712.29</td> </tr> <tr> <td>(3) 10%KI / activated carbon</td> <td style="text-align: center;">528.08</td> </tr> <tr> <td>(4) 15%KI / activated carbon</td> <td style="text-align: center;">528.27</td> </tr> </tbody> </table>		Sample types	Multipoint BET* (m ² /g)	(1) Activated carbon	772.13	(2) 2%KI / activated carbon	712.29	(3) 10%KI / activated carbon	528.08	(4) 15%KI / activated carbon	528.27
Sample types	Multipoint BET* (m ² /g)										
(1) Activated carbon	772.13										
(2) 2%KI / activated carbon	712.29										
(3) 10%KI / activated carbon	528.08										
(4) 15%KI / activated carbon	528.27										
* Specific surface area											
Analyzed by :  (Ms. Jintana Chamnanmanontham) Researcher	Approved by :  (Assoc. Prof. Dr. Chintana Saiwan) Deputy-Director (Research Affairs)										
N.B. The results are valid for samples analyzed only.											

ตารางที่ ค.2 แสดงผลข้อมูลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวดูดซับชนิด 10%KI และ15%KI

	วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ถนนพญาไท ซอยจุฬาลงกรณ์ 12 ปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330 The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University Phya Thai Rd, Chula Soi 12, Phatumwan, Bangkok 10330, THAILAND Tel. (662) 218-4110-11, Fax: (662) 215-4459, E-mail: petro@chula.ac.th, http://www.ppc.chula.ac.th						
	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">PPCFMWI-06-203/001.3</div>						
ANALYTICAL/TEST REPORT							
Report no. 137/04							
Sample owner	: Chemical Technology Department, CU.						
Sample type	: Activated carbon						
Numbers of samples	: 2						
Instrument used	: Surface Area Analyzer (Thermo Finnigan, Sorptomatic 1990)						
Date of receiving	: November 8, 2004.						
Date of analysis	: November 29, 2004.						
Results	: Details are as attachments : total of 9 pages including this page						
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 50%;">Sample types</th> <th style="width: 50%;">Multipoint BET* (m²/g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>(1) Activated carbon - A</td> <td style="text-align: center;">541.94</td> </tr> <tr> <td>(2) Activated carbon - B</td> <td style="text-align: center;">519.89</td> </tr> </tbody> </table>		Sample types	Multipoint BET* (m ² /g)	(1) Activated carbon - A	541.94	(2) Activated carbon - B	519.89
Sample types	Multipoint BET* (m ² /g)						
(1) Activated carbon - A	541.94						
(2) Activated carbon - B	519.89						
* Specific surface area							
Analyzed by :							
(Ms. Jintana Chamnanmanoontham) Researcher	Approved by :						
							
	(Assoc. Prof. Dr. Chintana Saiwan) Deputy-Director (Research Affairs)						
N.B. The results are valid for samples analyzed only.							

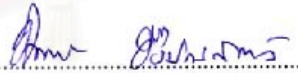

ตารางที่ ค.3 แสดงผลข้อมูลการวิเคราะห์หาปริมาณโพแทสเซียมในถ่านกัมมันต์

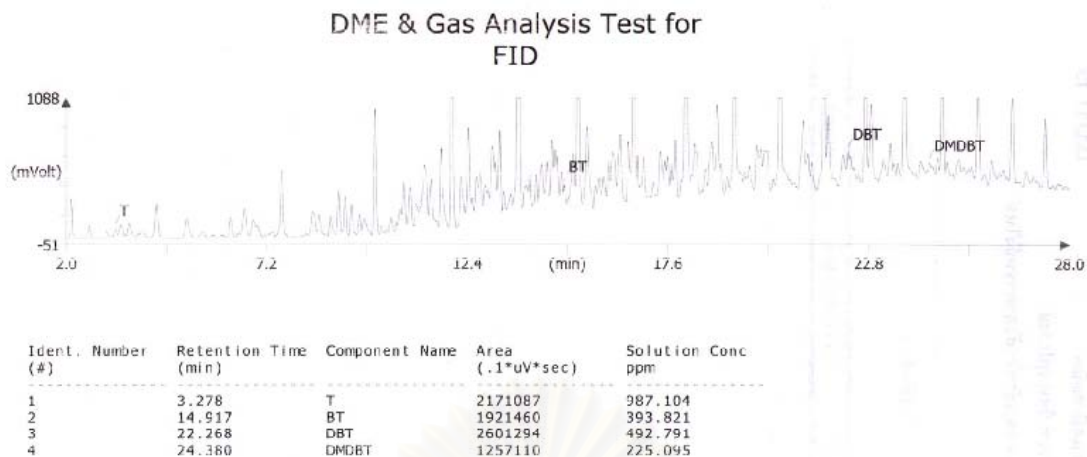
1/5/05 10:25	Chulalongkorn University	Page 1			
Quantified peaks in c:\superq\data\sbdatan\033\kris_p_2.pks					
Summary of results					
Sample:	KRIS P 2	P in C-Act			
Measured:	12/9/04 16:56				
Quantified:	1/5/05 10:22				
Sum:	100. %				
RMS:	0.008				
Used lines:	11				
Traces:	Mn				
Qual. program:	SemiQ2004				
Concentrations					
Analyte	Type	Calibration status	Compound	Concentration (%)	Calculation method
H	Sample	Manually added	H	0.275	Fixed
C	Sample	Manually added	C	90.424	Fixed
N	Sample	Manually added	N	0.066	Fixed
O	Sample	Manually added	O	7.35	Fixed
Na	Sample	Calibrated	Na	0.021	Calculate
Mg	Sample	Calibrated	Mg	0.017	Calculate
Al	Sample	Calibrated	Al	0.003	Calculate
Si	Sample	Calibrated	Si	0.065	Calculate
P	Sample	Calibrated	P	0.039	Calculate
S	Sample	Calibrated	S	0.024	Calculate
Cl	Sample	Calibrated	Cl	0.194	Calculate
K	Sample	Calibrated	K	1.406	Calculate
Ca	Sample	Calibrated	Ca	0.057	Calculate
Fe	Sample	Calibrated	Fe	0.056	Calculate
Cu	Sample	Calibrated	Cu	0.002	Calculate
Sample preparation					
Sample type:	solid				
Area ratio:	0.54				
Additive/sample:	0.				
Normalise:	to 100.0% with as balance O				
X-ray path:	Helium				
Quantify parameters					
Recipe:	c:\superq\data\new.rcp				
Spectrometer resp. file:	c:\superq\data\semitq.sti				
Use compound list:	No				
Apply drift corr.:	No				
Apply medium corr.:	No				
Disall. elem. set:	None				
Disall. lines set:	None				
Error weighting:	Root				
Max. Flow detector intensity:	2000 kcps				
Max. Sealed detector intensity:	1000 kcps				
Max. Scint detector intensity:	1000 kcps				
Max. Duplex detector intensity:	3000 kcps				
Disallowed elements					
No elements disallowed					
Disallowed lines					
No lines disallowed					

ตารางที่ ค.4 แสดงผลข้อมูลการวิเคราะห์หาปริมาณโพแทสเซียมในตัวดูดซับชนิด 2%KI

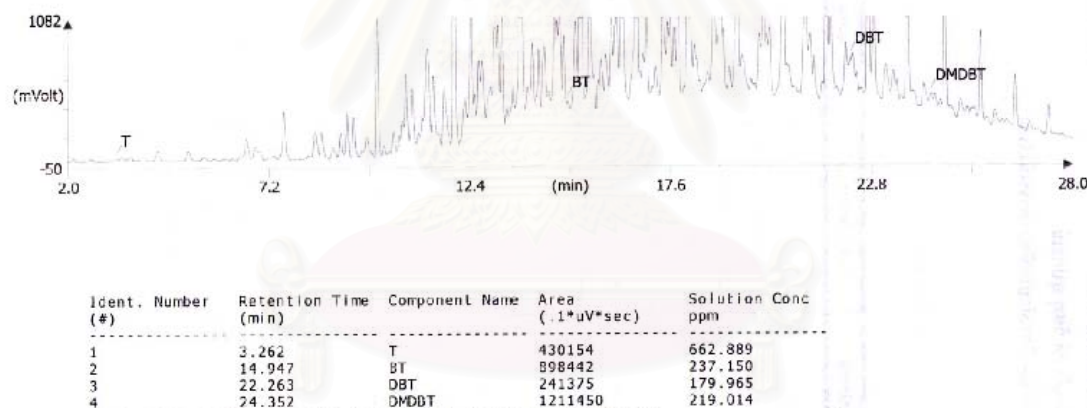
12/2/04 16:45	Page 1				
Chulalongkorn University					
Quantified peaks in c:\superq\data\2860-c_.pks					
Summary of results					
Sample:	2860-C K, Iodine-				
Measured:	12/2/04 15:58				
Quantified:	12/2/04 16:44				
Sum:	100. %				
RMS:	0.002				
Used lines:	10				
Traces:	Al				
Qual. program:	SemIQ2004				
Concentrations					
Analyte	Type	Calibration status	Compound	Concentration (%)	Calculation method
	Sample	Not matched	O	17.92	Balance
H	Sample	Manually added	H	0.084	Fixed
C	Sample	Manually added	C	77.234	Fixed
N	Sample	Manually added	N	0.028	Fixed
Mg	Sample	Calibrated	Mg	0.017	Calculate
Si	Sample	Calibrated	Si	0.086	Calculate
P	Sample	Calibrated	P	0.218	Calculate
S	Sample	Calibrated	S	0.043	Calculate
Cl	Sample	Calibrated	Cl	0.258	Calculate
K	Sample	Calibrated	K	3.022	Calculate
Ca	Sample	Calibrated	Ca	0.196	Calculate
Fe	Sample	Calibrated	Fe	0.103	Calculate
Cu	Sample	Calibrated	Cu	0.005	Calculate
I	Sample	Calibrated	I	0.787	Calculate
Sample preparation					
Sample type:	solid				
Area ratio:	1.				
Additive/sample:	0.				
Normalise:	to 100.0% with as balance O				
X-ray path:	Helium				
Quantify parameters					
Recipe:	c:\superq\data\new.rep				
Spectrometer resp. file:	c:\superq\data\semiq.sti				
Use compound list:	No				
Apply drift corr.:	No				
Apply medium corr.:	No				
Apply film corr.:	Yes				
Disall. elem. set:	None				
Disall. lines set:	None				
Error weighting:	Root				
Max. Flow detector intensity:	2000 kcps				
Max. Sealed detector intensity:	1000 kcps				
Max. Scint detector intensity:	1000 kcps				
Max. Duplex detector intensity:	3000 kcps				
Disallowed elements					
No elements disallowed					

ตารางที่ ค.5 แสดงผลข้อมูลการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุพื้นฐานในถ่านกัมมันต์

ผลวิเคราะห์ข้อมูลดิบ			
เจ้าของตัวอย่าง	กฤษณ์ พลรัตน์	ศม.ที่	43/PE2400/2547
ใบส่งตัวอย่างรหัส	472769	จำนวน	1 ตัวอย่าง
ตัวอย่าง	ถ่านกัมมันต์ 16/12/2004		
วันที่วิเคราะห์	22/12/2547		
เครื่องมือวิเคราะห์	CHNS/O Analyzer (Perkin Elmer PE2400 SeriesII)		
วิธีวิเคราะห์	Gaseous products freed by pyrolysis in high-purity oxygen and were chromatographically separated by frontal analysis with quantitatively detected by thermal conductivity detector.		
ชื่อตัวอย่าง	%C	%H	%N
Activated Carbon	90.038	0.224	0.064
	90.422	0.304	0.085
	90.811	0.296	0.050
	90.424	0.275	0.066
 นางสาว สัมพร ซึ้งปลกรณแก้ว ผู้วิเคราะห์			
 นายอุทัย ดิยะวิสุทธิ์ศรี หัวหน้างานวิเคราะห์			
งานเลขที่ 110/CHNSO/2547 ส่งงาน 23/12/2004 ; 09:55 น.			

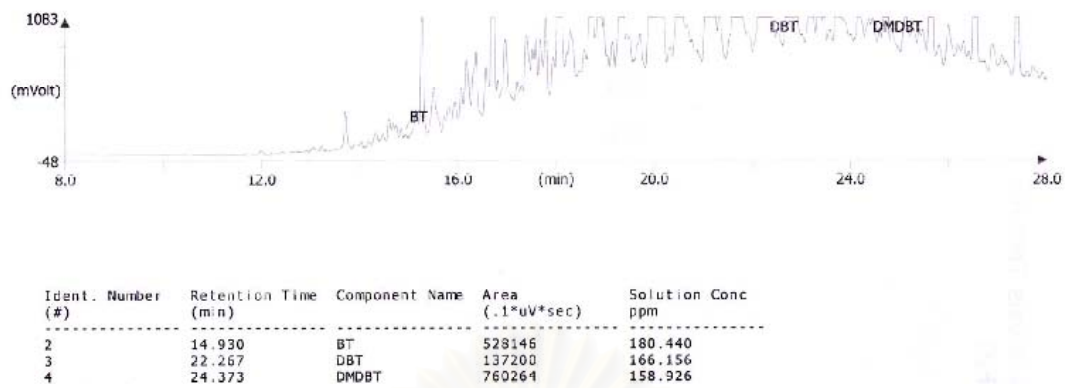


รูปที่ ค.1 แสดงโครมาโตแกรมของมิดเดิลดีสทิลเลตที่ยังไม่ผ่านการดูดซับ

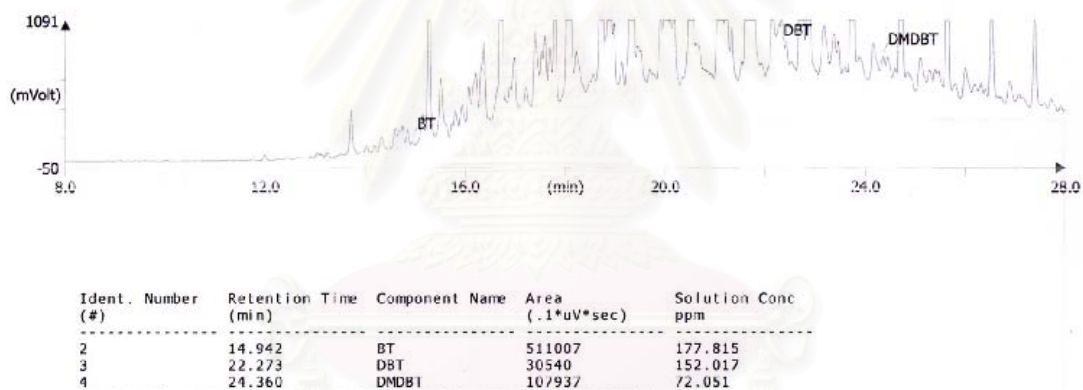


รูปที่ ค.2 แสดงโครมาโตแกรมของมิดเดิลดีสทิลเลต ที่ผ่านการดูดซับด้วย 2% KI/Activated carbon.

สถาบันวิจัยบรกก
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ ค.3 แสดงโครมาโตแกรมของแก๊สซอฮอล์ชนิดหนัก (HGO) ที่ยังไม่ผ่านการดูดซับ



รูปที่ ค.4 แสดงโครมาโตแกรมของแก๊สซอฮอล์ชนิดหนัก (HGO) ที่ผ่านการดูดซับด้วย 2% KI/Activated carbon.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ง

วิธีวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นเชิงปริมาตร

วิธีวิเคราะห์ความหนาแน่นเชิงปริมาตร (Bulk density, BD)

วิธีวิเคราะห์ความหนาแน่นของถ่านกัมมันต์ตามวิธี ASTM D 2854 มีรายละเอียดการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

1. อบตัวอย่างให้แห้งที่อุณหภูมิ 110-120 องศาเซลเซียส และทิ้งให้เย็นในเดสิเคเตอร์
2. ชั่งน้ำหนักกระบอกตวงที่มีความจุ 10 มิลลิลิตร ให้มีความละเอียดถึงทศนิยมตำแหน่งที่ 2 (คือมีความผิดพลาดน้อยกว่า 0.01 กรัม) บันทึกผล (X_0)
3. ใส่ตัวอย่างลงในกระบอกตวงจนเกือบเต็ม กระแทกกันกระบอกตวงบนแผ่นยาง จนกระทั่งระดับของตัวอย่างในกระบอกตวงคงที่
4. ถ้าระดับที่คงที่นั้นต่ำกว่า 10 มิลลิลิตร ให้ตักตัวอย่างเข้าและออกจากกระบอกตวง แล้วกระแทกกันกระบอกตวงใหม่ จนกว่าจะได้ระดับที่คงที่ 10 มิลลิลิตร
5. ชั่งน้ำหนักของตัวอย่างของกระบอกตวง บันทึกผล (X_1)
6. คำนวณค่าความหนาแน่นเชิงปริมาตรได้จากสมการ

$$BD\left(\frac{g}{cm^3}\right) = \frac{X_1 - X_0}{10}$$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายกฤษณ์ พลรัตน์ เกิดเมื่อวันที่ 14 มกราคม 2515 ที่จังหวัดตรัง สำเร็จการศึกษาระดับ ประกาศนียบัตรวิชาชีพชั้นสูง จากสถาบันเทคโนโลยีราชมงคล วิทยาเขตเทคนิคกรุงเทพ สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม-ปิโตรเคมี เมื่อปี พ.ศ. 2536 สำเร็จปริญญาตรีจาก มหาวิทยาลัยรามคำแหง สาขาฟิสิกส์ เมื่อปี พ.ศ.2543 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค เมื่อปี พ.ศ.2545 และสำเร็จการศึกษาในปี พ.ศ.2547

เคยร่วมงานกับ บริษัทแอร์ลิควิด (ประเทศไทย) จำกัด และ บริษัทเพอร์ออกซิไทย จำกัด ปัจจุบันทำงานกับ บริษัทโรงกลั่นน้ำมันระยอง จังหวัดระยอง ในตำแหน่งช่างเทคนิคการกลั่น



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย