


การดูดซับของก๊าซธรรมชาติและน้ำโดยอนุภาที่เตรียมโดยวิธี Sol-gel



ศศ. ดร. ปราโมช รั้งสรรค่วิจิตร

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2545

ขส  
ปก 15  
011623

จบประมาณแผ่นดิน พ.ศ. 2545

การดูดซับของก๊าซธรรมชาติและน้ำโดยอลูมินาที่เตรียมโดยวิธี Sol-gel



ผศ. ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2545

สถาบันวิจัยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

งบประมาณแผ่นดิน พ.ศ. 2545

๒๘ S.H. 2547

I20413952

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	ก
กิตติกรรมประกาศ	ค
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ส่วนนำ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
บทที่ 2 ความรู้พื้นฐานและวารสารปริทัศน์	3
2.1 ความรู้พื้นฐาน	3
2.2 การเตรียมสารดูดซับ	9
บทที่ 3 การทดลอง	12
3.1 การติดตั้งอุปกรณ์การทดลอง	12
3.2 วิธีการทดลอง	14
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์	17
4.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะของสารดูดซับ	17
4.2 การดูดซับแบบที่มีการแข่งขันของน้ำและไฮโดรคาร์บอนในระบบก๊าซธรรมชาติ	22
4.3 การนำสารดูดซับกลับมาใช้ใหม่	34
บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ	41
เอกสารอ้างอิง	42
ภาคผนวก	44

เลขหมู่ กท  
    ฟ๓ 15  
เลขทะเบียน ๐๓๑๖๒๓  
วัน,เดือน,ปี ๓๓.๘.๔๖

## ABSTRACT

Crude natural gas dehydration is one of the most important processes in petrochemical industry. In this work, a sol-gel alumina was used to remove water from a simulated natural gas stream. Sol-gel alumina achieved its purposes via the hydrolysis of aluminum alkoxide at 85 °C. The results showed that the sol-gel alumina prepared by this technique was a microporous alumina having a high surface area. In addition, calcination of this alumina at high temperature yielded lower surface area. Interestingly, this sol-gel alumina provided a high water adsorption capacity and low desorption temperature. It can be postulated that condensation of water, which requires less energy for desorption, must take place in the adsorption step. Desorption of water molecules was easy at 100°C, indicating that bonding between alumina surface and water molecule was not so strong. For the competitive adsorption between hydrocarbons and water, it was found that the sol-gel alumina preferentially adsorbed water to hydrocarbons. At the beginning of adsorption process, hydrocarbons were adsorbed on the alumina surface, but were later desorbed by the replacement of water molecules, which possess higher affinity to alumina than hydrocarbons.



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทคัดย่อ

กระบวนการกำจัดน้ำออกจากก๊าซธรรมชาติเป็นกระบวนการที่สำคัญกระบวนการหนึ่งในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ในงานวิจัยนี้ได้นำสารดูดซับอลูมินาซึ่งสังเคราะห์โดยวิธีโซล-เจล (sol-gel) มาศึกษาสมบัติในการดูดซับน้ำจากก๊าซธรรมชาติ ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพพบว่าสารดูดซับอลูมินาที่สังเคราะห์ได้มีรูพรุนขนาดเล็กมากและเมื่ออบให้ความร้อนสารดังกล่าวที่อุณหภูมิสูงทำให้ค่าพื้นที่ผิวภายในรูพรุนของสารนี้ลดลง ในการทดลองการดูดซับน้ำของอลูมินาพบว่าอลูมินามีความสามารถในการดูดซับน้ำได้สูงและใช้อุณหภูมิต่ำในการอบเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ จากผลการทดลองสามารถยืนยันได้ว่าการดูดซับน้ำของอลูมินานั้นมีการก่อกวนตัวของไอน้ำเกิดขึ้นภายในรูพรุนของอลูมินา การกำจัดน้ำที่ถูกดูดซับอยู่ภายในรูพรุนนั้นสามารถกำจัดได้ง่ายด้วยการอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จากการทดลองเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับน้ำและก๊าซธรรมชาติพบว่าอลูมินาสามารถดูดซับน้ำได้มากกว่าก๊าซธรรมชาติ ในช่วงแรกของการทดลองอลูมินาสามารถดูดซับก๊าซธรรมชาติไว้ได้ส่วนหนึ่งแต่ต่อมาโมเลกุลของน้ำได้เข้ามาแทนที่โมเลกุลของก๊าซธรรมชาติ ทั้งนี้เนื่องจากความสามารถของน้ำในการดึงดูดอิเล็กตรอนที่ผิวของอลูมินามีมากกว่า

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลงได้ด้วยการสนับสนุนทุนวิจัยจากงบประมาณแผ่นดินและความร่วมมือจากบุคคลและหน่วยงานหลายฝ่ายดังรายนามต่อไปนี้

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมีที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับการวิจัย

การปิโตรเลียมแห่งประเทศไทยในการสนับสนุนก๊าซธรรมชาติสำหรับการวิจัย

ศาสตราจารย์ Erdogan Gulari ผศ. ดร. วิษณุ มีอยู่ ดร. วิวรรณ ชรรรมงคล และคุณบัวลมใจแก้ว ที่ให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์ต่อการวิจัย

คุณสุเมธ เลิศวิริยะกิจสกุล และคุณพิภพ ชรรรมราชย์ที่ช่วยเหลือในฐานะนักวิจัยและช่วยจัดเตรียมรายงานฉบับนี้

ผู้วิจัยขอขอบคุณไว้ ณ ที่นี้ด้วย



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# บทที่ 1

## บทนำ



### 1.1 ส่วนนำ

ก๊าซธรรมชาตินับว่าเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญที่สุดสำหรับอุตสาหกรรมต่าง ๆ เหตุผลที่สำคัญส่วนหนึ่งเนื่องจากก๊าซธรรมชาติมีความสะอาดบริสุทธิ์ ราคาถูก มีค่าอุณหภูมิของเปลว (flame temperature) สูง และมีค่าความร้อนสูง นอกจากนี้ก๊าซธรรมชาติยังใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีอีกด้วย อย่างไรก็ตามก๊าซธรรมชาติมักจะมีน้ำและสิ่งปนเปื้อนอื่น ๆ ซึ่งต้องกำจัดออกก่อนที่จะนำไปใช้ประโยชน์ ปริมาณน้ำในก๊าซธรรมชาติมีตั้งแต่ระดับหนึ่งในล้านส่วนจนถึงประมาณ 5% โดยปริมาตร (Speight, 1993) ขึ้นอยู่กับความดัน อุณหภูมิ และส่วนประกอบของก๊าซธรรมชาติ น้ำที่อยู่ในก๊าซธรรมชาติอาจก่อให้เกิดปัญหาอย่างมาก เช่น การกัดกร่อนของระบบท่อในหน่วยกลั่นแยกก๊าซและส่วนต่อเนื่องอื่นๆ และยังทำให้สารเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพลง (Campbell, 1992)

แม้ว่าการกำจัดความชื้น (dehydration) ในก๊าซธรรมชาติสามารถทำได้หลายวิธีกระบวนการดูดซับยังคงเป็นวิธีที่นิยมใช้มากที่สุดในปัจจุบันเนื่องจากการลงทุนต่ำและประสิทธิภาพของการดูดซับเป็นที่ยอมรับอย่างกว้างขวาง (Yang, 1987) การเลือกสารดูดซับขึ้นอยู่กับสมบัติทางกายภาพ เช่น พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ความต้านทานทางกล (mechanical resistance) และการกระจายขนาดของรูพรุน (pore size distribution) (Ying และ Benziger, 1993) โดยเฉพาะอย่างยิ่งการกระจายของขนาดของรูพรุนนับเป็นส่วนสำคัญที่สุดเนื่องจากก๊าซธรรมชาติมีไฮโดรคาร์บอน โมเลกุลหนักและสารปนเปื้อนอื่น ดังนั้นการกำจัดสารปนเปื้อนที่ไม่ต้องการด้วยกระบวนการเดียวโดยใช้สารดูดซับที่มีรูพรุนขนาดใหญ่จึงเป็นกระบวนการที่ต้องการ

สารดูดซับที่นิยมใช้อย่างกว้างขวางชนิดหนึ่งคือการใช้สารที่แยกขนาดโมเลกุล (molecular sieve) สารดูดซับดังกล่าวมีความสามารถดูดซับน้ำสูงแต่มีราคาแพง (Campbell, 1992) ซิลิกาเจลและอลูมินามีความสามารถในการดูดซับเท่ากันแต่โดยปกติอลูมินาต้องการความร้อนในการนำกลับมาใช้ใหม่น้อยกว่าซิลิกาเจล ดังนั้นการใช้อลูมินาในกระบวนการกำจัดความชื้นช่วยให้สภาวะการทำงานลดความรุนแรงลง ลดการลงทุนและการดำเนินงาน และประหยัดกว่าวิธีการอื่น

สมบัติของอลูมินาขึ้นกับวิธีการเตรียม (Pierre และคณะ, 1998) ในปัจจุบันการสังเคราะห์อลูมินาในเชิงพาณิชย์ทำได้หลายวิธี เช่น การกระตุ้น (activation) อลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ แต่สมบัติที่ได้ยังไม่ได้ตามที่ต้องการ เช่น พื้นที่ผิวรวม จากการศึกษาในระยะหลังพบว่าวิธีการเตรียมอลูมินาโดยกระบวนการ โซล-เจล (sol-gel) ให้ผลที่ดีและสมบัติที่สม่ำเสมอ (Ishiguro และคณะ, 1990) ซิลิกาที่

ผลิตด้วยกระบวนการนี้มีสมบัติที่ดีขึ้น เช่น มีพื้นที่ผิวสูงและมีการกระจายของขนาดของรูพรุนสม่ำเสมอ (CauQui และ Rodriguze-Izquierdo, 1992) ดังนั้นอนุมินาที่เตรียมจากกระบวนการโซล-เจลจึงอาจเป็นตัวเลือกที่น่าสนใจสำหรับใช้ในกระบวนการกำจัดความชื้น แต่จะต้องมีการศึกษาผลของเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา (calcination temperature and calcination time) ที่มีต่อความจุในการดูดซับ และผลของการดูดซับที่มีการแข่งขัน (competitive adsorption) ระหว่างไฮโดรคาร์บอนและน้ำบนพื้นผิวของอนุมินาก่อนที่จะนำไปใช้งาน

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

งานวิจัยนี้เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาในการเผาคือสมบัติทางกายภาพ เช่น ความจุในการดูดซับน้ำของอนุมินาที่เตรียมโดยวิธี โซล-เจล และพฤติกรรมการดูดซับแบบมีการแข่งขัน (competitive adsorption behavior) ของน้ำและไฮโดรคาร์บอนบนอนุมินาโซล-เจลโดยทำการทดลองกับก๊าซธรรมชาติจำลอง



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## บทที่ 2

### ความรู้พื้นฐานและวารสารปริทัศน์

ในบทนี้กล่าวถึงวิธีการกำจัดความชื้นสำหรับก๊าซธรรมชาติ การกำจัดความชื้นโดยใช้สารดูดซับที่เป็นของแข็ง การใช้ลูมินาในกระบวนการแยกด้วยการดูดซับ รายละเอียดเกี่ยวกับเทคนิค โชล-เจล และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมสารดูดซับด้วยวิธี โชล-เจล

#### 2.1 ความรู้พื้นฐาน

##### 2.1.1 กระบวนการกำจัดความชื้นในก๊าซธรรมชาติ

ก๊าซธรรมชาติและคอนเดนเสด (condensate) มักจะได้อาจมาจากแหล่งก๊าซที่อึดด้วย น้ำนอกจากนี้ยังมีสิ่งปนเปื้อนอื่นๆ เช่นปรอทซึ่งต้องทำการกำจัดออก แม้ว่าไอของน้ำจะไม่เป็นอันตรายเหมือนกับปรอทแต่ก็ยังคงต้องกำจัดน้ำออกจากก๊าซที่เข้าสู่กระบวนการหรือในระบบท่อขนส่งเนื่องจากน้ำที่อยู่ในก๊าซธรรมชาติอาจอยู่ในช่วงอุณหภูมิของการควบแน่นแล้วกลั่นตัวเป็นของเหลวซึ่งจะก่อให้เกิดปัญหาการอุดตันในระบบท่อขนส่งหรืออุปกรณ์อื่นๆ แม้ในบริเวณอื่นที่อุณหภูมิไม่ถึงจุดควบแน่นแต่การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิอาจทำให้น้ำกลั่นตัวและทำให้ความจุภายในท่อหรือประสิทธิภาพลดลง (Cambell, 1992)

กระบวนการกำจัดความชื้นเป็นวิธีที่ใช้เพื่อกำจัดน้ำที่อยู่ในก๊าซธรรมชาติ วัตถุประสงค์ที่สำคัญของกระบวนการนี้คือเพื่อป้องกันการกลั่นตัวของน้ำเป็นของเหลวในระหว่างกระบวนการผลิตและระบบการขนส่งเพื่อให้ได้ปริมาณความชื้นตามข้อกำหนดและป้องกันปัญหาการกัดกร่อน

การกำจัดความชื้นที่อยู่ในก๊าซธรรมชาติมีหลายวิธี คือ (Cambell, 1992)

- การดูดซับด้วยสารดูดซับที่เป็นของเหลว
- การดูดซับด้วยสารดูดซับที่เป็นของแข็ง
- การกำจัดความชื้นโดยการทำให้เย็น (refrigeration)
- การกำจัดความชื้นโดยการซึมผ่านเยื่อบาง (membrane permeation)
- การกำจัดความชื้นโดยการล้าง (stripping)

การกำจัดความชื้นด้วยวิธีทำให้เย็นไม่นิยมเหมือนวิธีอื่นเนื่องจากต้องการการบำรุงรักษาพิเศษ ใช้เงินลงทุนสูง และข้อจำกัดขององค์ประกอบของก๊าซที่ใช้ (Cambell, 1992) ส่วนการกำจัดความชื้นโดยการซึมผ่านเยื่อบางยังอยู่ในระหว่างการพัฒนาเพื่อให้ได้เยื่อที่มีประสิทธิภาพสูง และมีราคาต่ำลงตามความต้องการของอุตสาหกรรม การกำจัดความชื้นด้วยของเหลวและการกำจัดความชื้นด้วยของแข็งเป็นวิธีที่นิยมใช้มากที่สุด

เครื่องกำจัดความชื้นด้วยของเหลวสามารถทำงานได้อัตโนมัติแต่ก็มีข้อควรระวังในการออกแบบระบบเนื่องจากความสามารถในการละลายของก๊าซในสารละลายที่ใช้เป็นตัวดูดซับที่ใช้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งก๊าซที่เป็นกรด (Cambell, 1992)

การกำจัดความชื้นด้วยสารดูดซับที่เป็นของแข็งเป็นทางเลือกลำดับแรกในการออกแบบการกำจัดความชื้น โดยมักใช้หอ (column) ที่บรรจุด้วยสารดูดซับประเภทที่ชอบน้ำที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็นตัวทำให้แห้งเพื่อกำจัดความชื้นในก๊าซ ข้อดีบางประการของวิธีนี้คือไม่มีปัญหาเกี่ยวกับการละลาย สามารถเลือกสารดูดซับได้หลากหลายและง่ายในการนำกลับมาใช้ใหม่ สำหรับก๊าซชนิดหนึ่งๆ สามารถเลือกใช้สารดูดซับที่มีค่าการแยก (separation factor) ที่สูงกว่าค่าการระเหยสัมพัทธ์ (relative volatility) เพื่อลดค่าใช้จ่ายในการแยกมากขึ้น (Ruthven, 1984) อย่างไรก็ตามในกระบวนการดูดซับที่จะใช้ในเชิงพาณิชย์นั้นสารดูดซับที่เหมาะสมต้องมีปริมาณมากพอและราคาถูก ซึ่งเป็นเหตุจูงใจให้มีการวิจัยพื้นฐานในเรื่องการดูดซับและนำไปสู่การพัฒนาสารดูดซับชนิดใหม่

### 2.1.2 สารดูดซับความชื้นที่เป็นของแข็งสำหรับใช้ในกระบวนการกำจัดความชื้น

ปัจจุบันนี้มีสารดูดความชื้นที่เป็นของแข็งหลายชนิดให้เลือกใช้ซึ่งสารดูดความชื้นเหล่านี้มีสมบัติทางกายภาพในการดูดซับน้ำจากก๊าซธรรมชาติ สารเหล่านี้มักใช้ในระบบกำจัดความชื้นซึ่งประกอบด้วยหอตั้งแต่สองหอขึ้นไปพร้อมอุปกรณ์ที่ใช้ในการนำกลับมาใช้ใหม่ (regeneration) ในทางปฏิบัติความต้องการสารดูดซับที่มีความจุในการดูดซับที่สูงเพียงพอเป็นข้อจำกัดในการเลือกสารดูดซับสำหรับใช้ในกระบวนการแยกต่อสารดูดซับที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนตั้งแต่ช่วง 2-3 อังสตรอมจนถึงประมาณ 0.2-0.03 อังสตรอม

ในการเลือกสารดูดซับที่เป็นของแข็งสำหรับใช้ในกระบวนการดูดซับต้องพิจารณาหลายองค์ประกอบ โดยทั่วไปการเลือกสารขึ้นอยู่กับสมบัติของสารนั้น นอกจากนี้ความเป็นไปได้ของผลทางเคมีและสมบัติทางกายภาพบางประการก็มีความสำคัญ สมบัติที่สำคัญได้แก่ ไม่เกิดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ ความแข็งและความต้านทานต่อแรงกด มีเสถียรภาพดีในสภาวะที่เกิดปฏิกิริยาและสภาวะการนำกลับมาใช้ใหม่ พื้นที่ผิว (โดยปกติต้องการพื้นที่ผิวมากๆ แต่ก็ไม่จำเป็นต้องเป็นการกระจายของขนาดของรูพรุน และลงทุนต่ำ

การเลือกสารดูดความชื้นที่เหมาะสมมักเป็นขั้นตอนแรกในการพัฒนาระบบการแยกสารด้วยการดูดซับ เนื่องจากค่าการแยก (separation factor) มักขึ้นกับอุณหภูมิและส่วนประกอบของสารที่ถูกแยกนั้นด้วย (Ruthven, 1984) ดังนั้นสภาวะการทำงานที่ให้ค่าการแยกสูงสุดจึงเป็นสิ่งสำคัญที่ต้องพิจารณาในการออกแบบกระบวนการนี้

สารดูดซับสำหรับกำจัดน้ำในเชิงพาณิชย์แบ่งได้เป็น 3 ประเภทใหญ่ๆ

อลูมินา – เป็นบอไซด์สังเคราะห์ (synthetic bauxite) ที่ไม่มีเหล็กเป็นส่วนประกอบ (แร่โดยธรรมชาติจะมี  $Al_2O_3$  เป็นส่วนประกอบที่สำคัญรวมอยู่ด้วย) ซึ่งสามารถกระตุ้น (activate) ด้วยความร้อน

ซิลิกาเจล – เป็นของแข็งมีลักษณะเป็นเม็ด ไม่มีรูปลอก องค์ประกอบส่วนใหญ่คือ  $SiO_2$  ผลิตและปรับสภาพด้วยปฏิกิริยาเคมีเพื่อให้ได้สมบัติที่ชอบน้ำ

molecular sieve – เป็นสารประกอบอลูมิโนซิลิเกตที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติหรือสังเคราะห์ขึ้น มีสมบัติระดับของการเลือก (degree of selectivity) ตามโครงสร้างทางผลึกของสารนั้น

อลูมินาเป็นสารที่มีรูพรุนที่มีพื้นที่ผิวสูงรูปหนึ่งของอลูมิเนียมออกไซด์ที่เตรียมจากดินลูกรัง (bauxite ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ )) หรือจาก monohydrate โดยการกำจัดน้ำออกและการตกผลึกซ้ำ (recrystallization) ที่อุณหภูมิสูง พื้นที่ผิวของสารนี้มีความเข้มข้นมากกว่าซิลิกาเจลและมีทั้งความเป็นกรดและความเป็นด่างคล้ายกับโลหะ (Ruthven, 1984) ใช้สำหรับกำจัดความชื้นในก๊าซและของเหลวโดยมีค่าจุดน้ำค้าง (dew point) ประมาณ - 37.8 องศาเซลเซียส จึงใช้ความร้อนในการนำกลับมาใช้ใหม่น้อยกว่า molecular sieve และอุณหภูมิในการนำกลับมาใช้ใหม่ต่ำกว่าซิลิกาเจล (Bailon และคณะ, 1999)

ซิลิกาเจลเป็นชื่อทั่วไปของเจลที่ทำจากกรดกำมะถันและโซเดียมซิลิเกต มีส่วนประกอบทางเคมีคือ  $SiO_2 \cdot nH_2O$  มีน้ำประมาณ 5% ซึ่งสามารถแสดงพันธะทางเคมีของไฮดรอกซิล สารนี้ถูกพัฒนาขึ้นในช่วงสงครามโลกครั้งที่ 1 เพื่อใช้ในหน้ากากป้องกันก๊าซ (Ruthven, 1987) สารนี้ใช้ในการกำจัดน้ำออกจากก๊าซและของเหลวและการนำไฮโดรคาร์บอนกลับคืนมาจากก๊าซธรรมชาติ ถ้าใช้ในการกำจัดไฮโดรคาร์บอนหน่วยนี้เรียกว่า HRU (hydrocarbon removal unit) หรือ SCU (short cycle unit) ถ้าใช้ในการกำจัดความชื้นซิลิกาเจลจะให้อุณหภูมิน้ำค้างประมาณ -21 ถึง -26 องศาเซลเซียส

molecular sieve จัดเป็นสารจำพวกบอโรซิลิเกตและมีความจุในการดูดซับน้ำสูงสามารถให้อุณหภูมิน้ำค้างต่ำที่สุด และสามารถใช้ได้ทั้งก๊าซแห้งและของเหลวในเวลาเดียวกัน ความจุในการดูดซับน้ำขณะสมดุลของสารนี้ขึ้นกับอุณหภูมิและความชื้นสัมพัทธ์น้อยกว่า (Satterfield, 1991) และมักมีราคาแพง

### 2.1.3 อลูมินากัมมันต์ (activated alumina)

อลูมินากัมมันต์ประกอบด้วยกลุ่มของรูปที่ไม่สมดุลของอลูมิเนียมออกไซด์ที่ถูกไฮดรอกซิเลตบางส่วน (partially hydroxylate) มีส่วนประกอบทางเคมีคือ  $Al_2O_{(3-x)}(OH)_{2x}$  โดย  $x$  มีค่าระหว่าง 0 ถึง 0.8 สารนี้เป็นของแข็งที่มีรูพรุนซึ่งทำโดยการใช้ความร้อนของ precursor ของอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ส่วนมากใช้เป็นสารดูดความชื้น ตัวเร่งปฏิกิริยา และ support ของตัวเร่งปฏิกิริยา (Perason and Grant, 1992) คำว่ากัมมันต์เพื่อบอกการเปลี่ยนแปลงสมบัติของมันจากการใช้ความร้อนโดยการเผา (calcination) สารเหล่านี้มีชื่อเรียกอื่น คือ active alumina, gamma alumina, และ catalytic alumina

โดยทั่วไปพื้นที่ผิวของอลูมินากัมมันต์เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของอลูมิเนียมออกซิเจน และ อนุพลไฮดรอกซิลรวมกันในลักษณะที่ทำให้เกิดบริเวณที่เป็นกรด (acid site) และบริเวณที่เป็นด่าง (basic site) บริเวณเหล่านี้ทำให้พื้นที่ผิวของมันสามารถเกิดปฏิกิริยาได้และเป็นส่วนสำคัญในการใช้งาน เช่น การดูดซับ การเกิดโครมาโตกราฟ และการเร่งปฏิกิริยา

#### การเตรียม

อลูมินากัมมันต์ส่วนใหญ่เตรียมมาจากการกระตุ้นอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ rehydrated alumina หรือ pseudoboehmite gel การผลิตอลูมินากัมมันต์ในระดับอุตสาหกรรมคือ การเผาอลูมิเนียมคลอไรด์ ( $AlCl_3$ ) และการเผาของ precursor เช่น แอมโมเนียมอลัม ( $AlH_7NO_3S_2$ ) ในการผลิตสามารถทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติด้านใดด้านหนึ่งหรือหลายๆด้านที่เหมาะสมตามความต้องการ เช่น พื้นที่ผิว ความบริสุทธิ์ การกระจายตัวของขนาดของรูพรุน รูปร่าง ขนาด หรือความแข็งแรงของอนุภาค

activated aluminium hydroxide: ลำดับแรกที่สำคัญของเทคนิคการเตรียมนี้คือ gibbsite ที่พัฒนาโดยกระบวนการของ Bayer (Perason and Grant, 1992) กระบวนการนี้สามารถพบได้ในการผลิตปริมาณมากเนื่องจากเป็น intermediate ในการผลิตอลูมิเนียม กระบวนการนี้เสียค่าใช้จ่ายน้อย ให้ความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง และการที่ทำได้ง่ายทำให้ gibbsite ถูกเลือกเป็นวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตอลูมินากัมมันต์

rehydration bonded alumina : เป็นกลุ่มของอลูมินากัมมันต์ที่รวมตัวกันทำให้เกิดความแข็งแรงจากกลไกของการเกิดพันธะของการ rehydrate เนื่องจากในการผลิตมีหลายขั้นตอนจึงทำให้มีต้นทุนการผลิตสูงกว่า activated aluminum hydroxide แต่ rehydration bonded alumina สามารถสังเคราะห์ให้ได้รูปร่าง พื้นที่ผิว และการกระจายตัวของขนาดที่หลากหลายกว่า

gel-based activated alumina: อลูมินาเจลสามารถเตรียมได้โดยปฏิกิริยาทางเคมีของสารประกอบของอลูมิเนียมที่ละลายได้ เช่น การผสมอย่างรวดเร็วของสารละลายอลูมิเนียมซัลเฟต

( $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ ) และสารละลายโซเดียมอลูมิเนต ( $NaAlO_2$ ) เมื่อล้างเพื่อกำจัดโซเดียมซัลเฟตจนหมดแล้วเจลที่ได้จะถูกนำไปทำให้แห้งก่อนที่จะขึ้นรูป เมื่ออบตะเย็ดและผสมกับน้ำแล้วนำไปคลุกหรือขึ้นรูปด้วยวิธีปกติ แล้วจึงกระตุ้น (activate) เพื่อให้ได้เกมมาอูมินาที่มีความบริสุทธิ์สูงพอสมควร สำหรับเจลที่เตรียมจากอลูมิเนตและเกลือของอลูมินาต้องล้าง cation และ anion ออกให้หมด

### การใช้ประโยชน์

การใช้งานด้านการเร่งปฏิกิริยา: ในกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยาในเชิง

พาณิชย์มีการใช้อูมินากัมมันต์เป็นสารเร่งปฏิกิริยา support สำหรับสารเร่งปฏิกิริยา หรือเป็นสารเติมแต่งที่ช่วยปรับปรุงสมบัติ อูมินากัมมันต์เป็นสารเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการ Claus เพื่อให้ได้กำมะถันกลับคืนมาจากก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เกิดจากกระบวนการแยกก๊าซธรรมชาติหรือการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม โดยทั่วไปอลูมินามักมีรูปร่างเป็นทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 มิลลิเมตร อูมินาขนาดนี้เป็นขนาดที่ถูกอ้างว่าเป็นขนาดที่เหมาะสมระหว่างความไวปฏิกิริยาสูงกับความดันลดต่ำของอัลคาไลซึ่งช่วยในการปรับปรุงสมรรถนะในปฏิกิริยา Claus (Perason และ Grant, 1992)

การใช้งานทางโครมาโตกราฟี: มีการใช้อูมินากัมมันต์ใช้มาหลายปีเพื่อแยกสารประกอบอินทรีย์โดยโครมาโตกราฟีในเฟสปกติเพราะลักษณะสมบัติตามธรรมชาติของผิวของมันชอบน้ำ เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการพัฒนาการเคลือบที่มีเสถียรภาพซึ่งทำให้สมบัติการชอบน้ำของผิวอนุภาคดีขึ้น ทั้งการเคลือบและการพัฒนาทางเทคโนโลยีทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดใกล้เคียงกันทำให้สามารถใช้อูมินาใช้เป็นวัสดุบรรจุ (packing material) ใน reverse-phase อูมินามีเสถียรภาพทางเคมีดีขึ้นในช่วงความเป็นกรด-ด่างค่อนข้างสูงซึ่งเป็นข้อดีตามธรรมชาติสำหรับการแยกในช่วงความเป็นกรด-ด่างนี้ (Perason และ Grant, 1992)

เยื่อบาง (membrane): ประกอบด้วยแผ่นฟิล์มของอลูมินากัมมันต์ที่มีความหนาน้อยกว่า 20 ไมครอน ฟิล์มนี้เกิดจากการสะสมโดยใช้เทคนิคโซล-เจลจาก pseudoboehmite sol แล้วนำไปเผาเพื่อควบคุมให้ได้ขนาดรูพรุนระหว่าง 2-10 มิลลิเมตร ระบบเยื่ออินทรีย์ที่ขึ้นกับชนิดของฟิล์มนี้และถูก support บน substrate ที่เป็นของแข็งที่มีรูพรุนมิใช่ในเชิงพาณิชย์ซึ่งถูกอ้างว่ามีเสถียรภาพทางกลและทางความร้อนดีกว่าเยื่ออินทรีย์ ฟิล์มอลูมินากัมมันต์นี้เป็นเพียงส่วนประกอบเล็กๆ ในระบบทั้งหมด

การใช้งานด้านการดูดซับ: การใช้งานในระยะแรกของอลูมินากัมมันต์คือใช้กำจัดไอน้ำออกจากก๊าซและยังคงเป็นการใช้งานที่ความสำคัญ ในสภาพสมดุลของอลูมินาดูดซับน้ำได้มากขึ้นเมื่อความชื้นสัมพัทธ์ของก๊าซเพิ่มขึ้น เมื่อให้ความร้อนกับอลูมินากัมมันต์ที่อุณหภูมิ 252 องศาเซลเซียสในสภาพความชื้นสัมพัทธ์ต่ำทำให้น้ำที่ถูกดูดซับไว้ถูกไล่ออกจนหมดและอลูมินาจะกลับไปสู่สภาพเดิม

วัตถุประสงค์ของการดูดซับ-การนำกลับมาใช้ใหม่นี้สามารถทำได้หลายร้อยครั้งโดยสมบัติของสารดูดซับเสื่อมลงเพียงเล็กน้อย

#### 2.1.4 การใช้อลูมินาในการดูดซับ

อลูมินาถูกใช้เป็นการดูดซับมานานหลายทศวรรษเพราะมีราคาถูก มีเสถียรภาพทางโครงสร้าง และสามารถเตรียมให้มีขนาดรูพรุนและการกระจายตัวของรูพรุนต่างๆ กัน การใช้ประโยชน์ของอลูมินาในระยะแรกคือการแยกทางโครมาโตกราฟีของดัดที่สกัดโดย Folkers และ Shovel (1901) ในช่วงปี ค.ศ. 1930-1940 เมื่อเทคนิคการวิเคราะห์โครมาโตกราฟีในระดับห้องปฏิบัติการมีการใช้ทั่วไปอลูมินาจึงถูกใช้เป็นตัววัสดุที่ใช้บรรจุ (packing material)

ในช่วงต้นทศวรรษที่ 40 อลูมินาถูกเปลี่ยนมาใช้เป็นการดูดซับทั้งการกำจัดความชื้นในอากาศและในก๊าซโดยใช้ความร้อนทิ้งนำมาใช้ใหม่อลูมินา (Goodboy และ Fleming, 1984) ในช่วงทศวรรษที่ 50 ถึง 60 อลูมินาถูกใช้ในการแยกแบบ isotropic กับสารประกอบในกลุ่ม actinide และสารอินทรีย์พิเศษบางชนิด ในทศวรรษที่ 60 อลูมินายังถูกใช้ในกระบวนการแยกสารปนเปื้อนของสารประกอบฮาโลเจนออกจากสารละลายน้ำและแยกกรดอินทรีย์ออกจากไฮโดรคาร์บอน เช่น การแยกกรดคาบอกซิลิกออกจากน้ำมันหล่อลื่น (Goodboy และ Fleming, 1984) ความสนใจด้านสิ่งแวดล้อมก็เป็นส่วนหนึ่งที่ทำให้เกิดการใช้งานใหม่ๆ ของอลูมินาในการบำบัดก๊าซ แม้จะไม่มากเท่าถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการฟอกอากาศ การดูดซับก๊าซที่มีฤทธิ์เป็นกรดและสารประกอบกำมะถันในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับปิโตรเลียมก่อให้เกิดการใช้อลูมินาอย่างกว้างขวางในทศวรรษที่ 70 และยังคงได้รับความสนใจอย่างมากในทศวรรษที่ 80 (Goodboy และ Fleming, 1984)

เนื่องจากกลุ่มฟังก์ชันทางเคมีที่สามารถถูกดูดซับบนอลูมินามีหลายชนิดจึงทำให้มีการปรับปรุง (modification) พื้นผิวของอลูมินา วิธีการนี้เกี่ยวข้องกับการปรับสภาพ (treatment) ทางเคมีของพื้นผิวน้ำอลูมินา เพื่อให้ได้กลุ่มฟังก์ชันที่ช่วยทำให้การดูดซับดีขึ้น เช่น การใช้อลูมินาที่ปรับปรุงในการแยกปรอทออกจากก๊าซธรรมชาติในกลุ่มประเทศอาหรับ (Goodboy และ Fleming, 1984)

นอกจากนี้อลูมินายังใช้ในกระบวนการทางชีวภาพ เนื่องจากความสามารถในการปรับปรุงลักษณะเฉพาะของพื้นผิวน้ำ การนิยามโครงสร้างของรูพรุนและเสถียรภาพทางกายภาพและทางเคมีที่แน่นอน อลูมินาจึงประสบความสำเร็จในการใช้ในกระบวนการผลิตทางอุตสาหกรรมของสารชีวภาพ (Goodboy และ Fleming, 1984)

เนื่องจากความสำเร็จอย่างต่อเนื่องของเทคโนโลยีโครมาโตกราฟีในระดับอุตสาหกรรมทำให้แนวโน้มการใช้อลูมินามีปริมาณมาก เช่นเดียวกับการแยกสารปนเปื้อนก็คาดว่าจะเพิ่มสูงขึ้น กระบวนการเบดเคลื่อนที่จำลอง (simulated moving bed) ที่พัฒนาโดย UOP ระบบการแยก

เชิงซ้อนด้วยวงแหวนหมุนของ Oke Ridge และการออกแบบอื่นๆสำหรับ โครมาโตกราฟีแบบต่อเนื่อง จะเพิ่มทางเลือกในการแยกในเชิงพาณิชย์ขึ้นมากกว่าที่มีอยู่ปัจจุบัน

## 2.2 การเตรียมสารดูดซับ

เทคนิคโซล-เจลเป็นวิธีเพื่อผลิตของแข็งจากเจล วิธีการเตรียมเริ่มจากโลหะอัลคอกไซด์ (metal alkoxide) ในตัวกลางที่เป็นสารอินทรีย์ ถูกไฮโดรไลซ์ด้วยน้ำแล้วเกิดการพอลิเมอไรซ์ โดย condensation ของกลุ่ม ไฮดรอกซิล เมื่อเกิดการพอลิเมอไรซ์และ cross-link มากพอสารละลายจะกลายเป็นเนื้อแข็งเกิดเป็นเจลของแข็ง (Kung และ Ko, 1996) เจลยังอาจเกิดจากโซลที่เสถียรส่วนมากโซลจะเกิดเสถียรภาพจากคอลลอยด์ที่เกิดจากการรวมตัวของอนุภาคออกซิไฮดรอกซี (oxihydroxy) ของโลหะในตัวกลางที่เป็นน้ำ การรวมตัวนี้สามารถทำให้แตกออกจากกันโดยสาร peptize การควบคุม hydrolysis และ condensation ระหว่างอนุภาคทำให้เกิดการรวมตัวและเกิดเป็นเจลในโครงข่าย 3 มิติของอนุภาคในตัวกลาง ด้วยการที่มีอัลคอกไซด์ ( $M(OR)_n$ ) ที่มีอยู่ก่อน เคมีของโซล-เจลสามารถอธิบายได้ด้วยปฏิกิริยาทางเคมี 2 ปฏิกิริยา (Ward และ Ko, 1995)



ในระหว่างปฏิกิริยาเริ่มต้นที่มักเรียกว่าขั้น pregellation (Gonzalez และคณะ, 1997) ตัวทำปฏิกิริยา hydrolyze และ condense กลายเป็นเจล hydrolysis เกิดขึ้นเมื่อน้ำถูกเติมเข้าไปในอัลคอกไซด์ซึ่งละลายในแอลกอฮอล์เกิดเป็นสาร intermediate รวมทั้งโพลิโอมเมอร์ของกรด ซึ่งสอดคล้องกับอัลคอกไซด์ที่ใช้ไป และอีเทอร์โพลิโอมเมอร์ซึ่งในที่สุดจะเกิดเป็นเจลที่มีน้ำปริมาณมากในโครงสร้างของมัน นอกจากนี้ยังเกิดโครงสร้างจุลภาคที่มีผลึกที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันที่ถูกล้อมอยู่ในของแข็งที่ไม่มีรูปผลึก ในปฏิกิริยา condensation และการพอลิเมอไรซ์หมู่อัลคอกซี (-MOR) ทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิล (-MOH) ซึ่งเกิดขึ้นในขั้นการไฮโดรไลซ์ เกิดเป็นเมธาโลเซน (-MOM) ในปฏิกิริยาดังนี้จะตัวเป็นกำหนดโครงสร้างปฐมภูมิและสมบัติของเจล ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นพร้อมกันและมักไม่สมบูรณ์ เป็นที่น่าสังเกตว่าในสภาวะที่เกิดปฏิกิริยา codensation นั้นมีความสำคัญในการกำหนดธรรมชาติของผลิตภัณฑ์ สุดท้ายที่เป็นเจลหรือตะกอน

ปัจจัยที่มีผลกระทบต่อ hydrolysis หรือ condensation หรือทั้งสองอย่างดูเหมือน กระทบต่อสมบัติของอนุภาคของเจล ตัวแปรที่ถูกกระทบต่อโครงสร้างของเจลเริ่มต้นและหลังจาก นั้น ผลซึ่งเป็นสมบัติของผลผลิตเป็นชนิดและความเข้มข้นของ precursor ชนิดของตัวทำละลาย ปริมาณน้ำ ปริมาณกรดหรือด่าง และอุณหภูมิ (Ward และ Ko, 1995) นอกจากนี้ของแข็งที่เตรียม โดยเทคนิคโซล-เจลมีความบริสุทธิ์สูงมากเนื่องจากคุณภาพของ precursor ที่ใช้และสมบัติเนื้อสัมผัส ของผลิตภัณฑ์ซึ่งที่สำคัญคือพื้นที่ผิวและการกระจายของขนาดของรูพรุนสามารถควบคุมได้

Handy และคณะ (1991) พบว่าเนื่องจากความแตกต่างของการเกิดกิ่งโซ่ของ Polymeric ทำให้เจลที่เตรียมจากสารเร่งปฏิกิริยาประเภทกรดส่วนมากมีรูพรุนที่มีขนาดเล็กมาก (micropore) ในขณะที่เจลที่เตรียมจากสารเร่งปฏิกิริยาประเภทด่างมีรูพรุนที่มีขนาดปานกลาง (mesopore) Ying และ Benziger (1993) แสดงให้เห็นว่าเจลที่เตรียมจากสารเร่งปฏิกิริยาประเภทกรด มีความเข้มข้นของน้ำที่ถูกดูดซับ หมู่ silinol และอัลคอกซี (alkoxy) ที่ไม่ทำปฏิกิริยามากกว่า เจลที่ เตรียมจากสารเร่งปฏิกิริยาประเภทด่าง

Fahrenholtz และคณะ (1992) ได้เตรียมอนุกรมของซิลิกาเจลที่เตรียมจากสารเร่ง ปฏิกิริยาประเภทด่างโดยใช้ precursor ผสมของ tetraethylorthosilicate (TEOS) และ methyltriethoxysilane (MTEOS) ผู้วิจัยพบว่าเมื่อเศษส่วนโมลของ MTEOS สูงกว่า 0.50 จะเกิดการ- เปลี่ยนแปลงของสัณฐานทางกายภาพของเจลตัวอย่างที่แห้ง โดยมีพื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนลด ลงอย่างเห็นได้ชัด

ขั้นที่ 2 ในการสังเคราะห์โซล-เจล เรียกว่าขั้น postgelation (Gonzales และคณะ, 1997) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในขณะที่ทำให้แห้งและการเผาของเจล รวมทั้ง desorption ของ น้ำ การระเหยของตัวทำละลาย desorption ของสารอินทรีย์ที่ตกค้าง ปฏิกิริยา dehydroxylation และ การเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง การระเหยของตัวทำละลายขณะทำให้แห้งทำให้เกิดแรงคาปิลารีสูง แรงนี้เกิดจากความแตกต่างระหว่างพลังงานผิวรอยต่อของของแข็งกับไอ และของแข็งกับของแข็ง พื้นที่ผิวที่มีขนาดใหญ่มากของเจล (300-1,000 ตารางเมตร/กรัม) สามารถทำให้เกิดความดันคาปิลารี สูงถึง 100MPa เนื่องจากอาจเกิดความแตกต่างของความดันภายในโครงสร้างของเจล โครงข่ายจึงถูก อัดอย่างมากที่ผิวนอกของพื้นที่ผิว ความเค้นที่แตกต่างกันทำให้เกิดการแตกร้าวขึ้น การกำจัดตัวทำ- ละลายในสภาวะการทำให้แห้งอย่างช้าๆ (243 องศาเซลเซียส) และความดัน 63 เท่าของบรรยากาศ สำหรับเอทานอลเป็นการขจัดรอยต่อของของเหลวกับไอและช่วยรักษาโครงสร้างจุลภาคของเจล

Ward และ Ko (1995) ได้รายงานข้อดีหลายประการของ เทคนิคโซล-เจล เทคนิคนี้ ทำให้สามารถควบคุมส่วนผสมและโครงสร้างในระดับโมเลกุลเพื่อนำองค์ประกอบหลาย ๆ องค์- ประกอบมารวมในขั้นตอนเดียว เพื่อให้เกิดการบีบรัดทางจลนศาสตร์และทำให้เกิดเสถียรภาพของ เฟส metastable รวมทั้งความเป็นเนื้อเดียวกันและความบริสุทธิ์ของสาร การควบคุมขนาดอนุภาคที่



ดีกว่า มีพื้นที่ผิวสูงกว่า ปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของวัสดุ และการกระจายตัวของขนาดของ  
รูพรุนที่แน่นอน

ปัจจุบันนี้ความชื้นหยุ่นในการเตรียมตัวอย่าง โซล-เจล ทำให้นักวิจัยมีความรู้ความ-  
เข้าใจพื้นฐานเพิ่มมากขึ้น ความสามารถในการควบคุมปัจจัยต่างๆ ในการเตรียม โซล-เจลช่วยเพิ่มการ  
ทดลองในสมมติฐานที่เฉพาะ ระดับความเข้าใจเป็นสิ่งสำคัญในการออกแบบและการเตรียมตัวเร่ง-  
ปฏิกิริยาที่ดีขึ้น



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 3

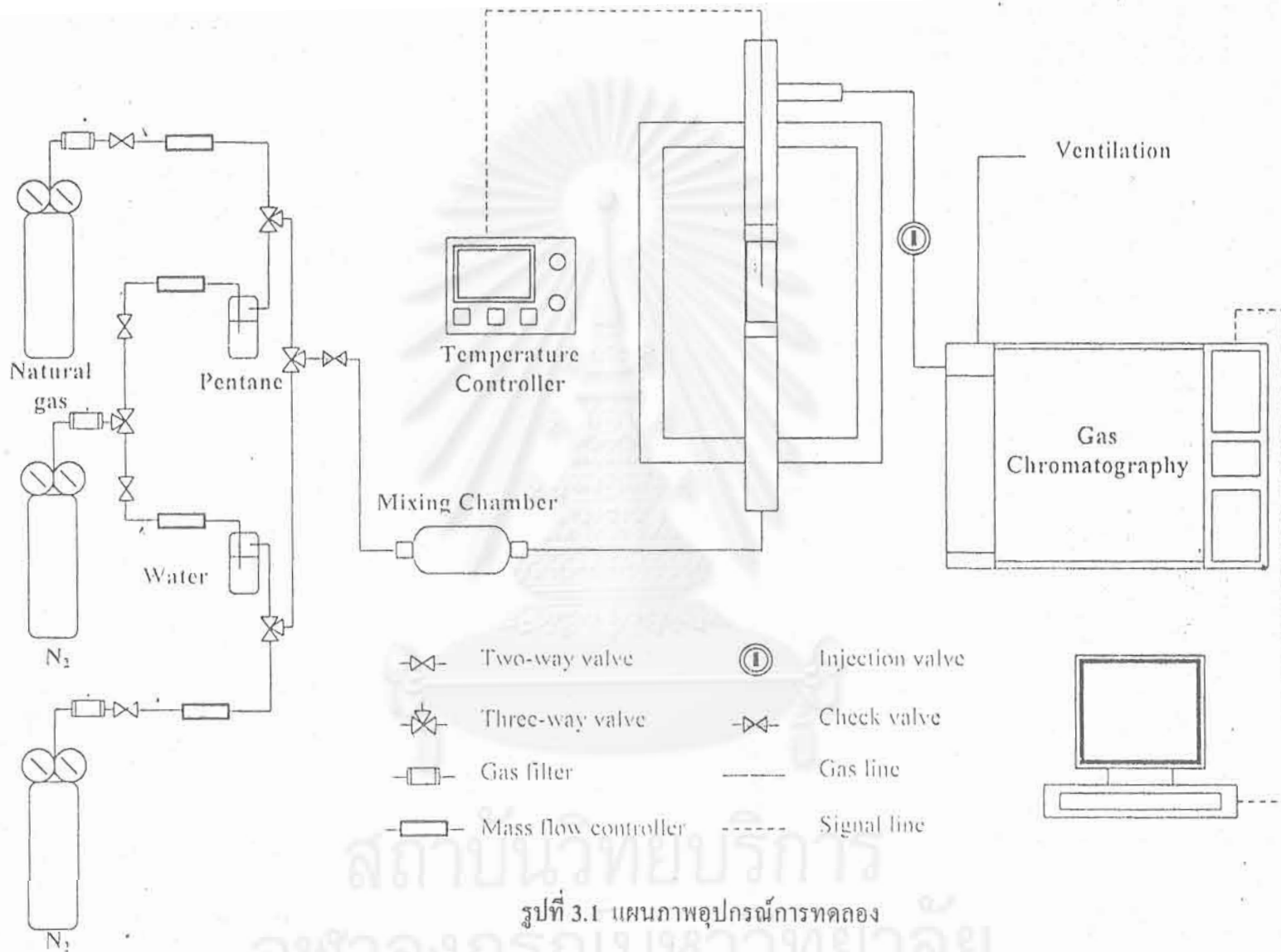
### การทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการทดลองการดูดซับความชื้นออกจากก๊าซธรรมชาติโดยใช้อูมิโนที่เตรียมได้จากเทคนิคโซล-เจลซึ่งบรรจุในปฏิกรณ์แบบเบดอัดที่ความดัน 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส การทดลองนี้แบ่งเป็น 2 ส่วน คือ การติดตั้งอุปกรณ์การทดลอง และวิธีการทดลอง ระบบดูดซับที่ใช้ในการทดลองนี้แสดงไว้ในรูปที่ 3.1

#### 3.1 การติดตั้งอุปกรณ์การทดลอง

การติดตั้งอุปกรณ์การทดลอง แบ่งได้เป็น 3 ส่วนที่สำคัญ คือ ระบบผสมก๊าซ (gas blending system) หอดูดซับ (adsorption column) และเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟ (gas chromatograph unit) ดังแสดงในรูปที่ 3.1 ในระบบผสมก๊าซนั้นก๊าซทุกชนิดจะผ่านเครื่องกรองชนิดละเอียด (micron filter) เพื่อป้องกันอนุภาคของแข็งที่อาจมีอยู่ในก๊าซไม่ให้ผ่านเข้าสู่ระบบ ควบคุมอัตราการไหลของก๊าซตามที่ต้องการด้วยเครื่องควบคุมอัตราการไหลของก๊าซ (mass flow controller) ที่ควบคุมความดันให้ความดันคงที่ด้วยตัวควบคุมความดัน (regulator) ก๊าซไนโตรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงถูกแบ่งเป็น 2 เส้นทาง เส้นทางหนึ่งไหลผ่านน้ำส่วนอีกเส้นทางหนึ่งไหลผ่านเพนเทนเพื่อพาให้ไอของสารทั้งสองเข้าสู่ระบบ ก๊าซผสมนี้ถูกป้อนเข้าทางด้านล่างของหอดูดซับ ก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์อีกเส้นทางหนึ่งใช้เพื่อการปรับสภาพเบื้องต้นและการนำกลับมาใช้ใหม่ของเบดอูมิโนโดยทุกเส้นทางมีการป้องกันการไหลย้อนกลับด้วยวาล์วป้องกันการไหลย้อนกลับ (check valve)

หอดูดซับเป็นท่อแก้วทนความร้อนของไพเร็กซ์ (pyrex) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 10 มิลลิเมตรที่บรรจุด้วยสารดูดซับที่เตรียมได้ที่ทราบน้ำหนักแน่นอน โดยอุบลปลายทั้งสองข้างด้วยใยแก้วและพันรอบส่วนบนของท่อด้วยแถบให้ความร้อนเพื่อป้องกันการกลั่นตัวของน้ำ อุณหภูมิของเตาเผาไฟฟ้าถูกควบคุมไว้ในช่วง 30-300 องศาเซลเซียสโดยวัดอุณหภูมิของสารดูดซับที่อยู่ในท่อด้วยหัววัดอุณหภูมิ (thermocouple) ชนิดเค (type K) และควบคุมอุณหภูมิด้วยตัวควบคุมแบบ PID (Proportional Integral and Differential) ของบริษัท Yamatake-Honeywell Instrument รุ่น SDC 16 โดยมีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิอยู่ในช่วง  $\pm 5$  องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.1 แผนภาพอุปกรณ์การทดลอง

ก๊าซที่ออกมาจากหอดูดซับถูกวิเคราะห์ก๊าซที่เป็นองค์ประกอบทันทีด้วยเครื่องโครมาโตกราฟีชนิดก๊าซ (gas chromatograph) ของ Fisons รุ่น 8340 ที่มีหัววัดแบบอาศัยการนำความร้อน (thermal Conductivity Detector, TCD) และคอลัมน์แบบอัด (packed column) Parapax Q 50/80 ควบคุมอุณหภูมิของหัวฉีด ตู้อบและหัววัดตั้งไว้ที่ 150 100 และ 200 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ควบคุมอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนที่เป็นตัวพา (carrier gas) ไว้ที่ 20 มิลลิลิตร/นาที การประมวลผลข้อมูลทั้งหมดรวมถึง ตำแหน่งของพีค พื้นที่ของพีค และองค์ประกอบของก๊าซทำโดยโปรแกรม Chrom-Card

### 3.2 วิธีการทดลอง

#### 3.2.1 การเตรียมสารดูดซับ

การเตรียมอลูมินาที่ใช้เป็นสารดูดซับในการทดลองนี้ใช้เทคนิคโซล-เจลโดย hydrolysis โลหะอัลคอกไซด์ (hydrolysis of alkoxide metal) เตรียมอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ชนิด fibillar โดยละลายอลูมิเนียมไอโซโพรพอกไซด์ ( $Al(OC_3H_7)_3$ ) ความบริสุทธิ์ 98% ของ Fluka ในน้ำร้อน 85 องศาเซลเซียสที่มีกรดดินประสิวความเข้มข้น 65% ของ Labscan ปริมาณเล็กน้อยแล้วผสมกับ 1,3 butanediol ของ Fluka โดยควบคุมอุณหภูมิของของผสมที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้องโดยกวนตลอดเวลา เมื่อกวนโซลที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมงแล้วทำสารละลายให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสในสภาวะลดความดันเป็นเวลา 1 วัน บดอลูมินาที่ได้จนได้ขนาดที่เหมาะสมแล้วเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิระหว่าง 400-700 องศาเซลเซียส เก็บอลูมินาโซล-เจลที่ได้ไว้ในโถอบสูญญากาศ (desiccator)

#### 3.2.2 การศึกษาลักษณะเฉพาะของสารดูดซับ (adsorbent characterization)

การวิเคราะห์พื้นที่ผิว (surface area measurement): วิเคราะห์พื้นที่ผิวของสารดูดซับที่เตรียมได้โดยวิธี BET (Brunauer-Emmer-Teller) โดยการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ (characterization) นี้ขึ้นอยู่กับ การดูดซับทางกายภาพของก๊าซไนโตรเจนที่ผ่านระบบ Autosorb1 Gas Sorption (Quantachrome) ที่อุณหภูมิไนโตรเจนเหลว (77 องศาเคลวิน) โดยวัดปริมาณก๊าซที่ถูกดูดซับบนผิวสารดูดซับหรือคายออกจากผิวของสารดูดซับที่สภาวะสมดุล

การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะนี้เริ่มด้วยการไล่ก๊าซที่อยู่ในสารดูดซับที่ทราบน้ำหนัก โดยผ่านก๊าซฮีเลียมบนสารดูดซับที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง น้ำหนักแห้งสุทธิของสารดูดซับคำนวณจากผลต่างระหว่างน้ำหนักตัวอย่างก่อนและหลังการผ่านก๊าซ วิเคราะห์พื้นที่

ผิวจำเพาะ (specific surface area)จากการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิคงที่ 5 จุด (5 points nitrogen adsorption isotherm) เทียบกับน้ำหนักแห้งสุทธิ

การวิเคราะห์น้ำหนักเชิงความร้อน (Thermogravimetric Analysis (TGA)): ความจุในการดูดซับวิเคราะห์โดยใช้ การวิเคราะห์น้ำหนักเชิงความร้อน (thermogravimetric Analysis) ของ Dupont รุ่น 2590 ที่มีเครื่องวิเคราะห์ความร้อน (thermal analyzer) รุ่น 2000 ก๊าซไนโตรเจนถูกป้อนเข้าสู่ TGA 2 เส้นทาง คือ เส้นทางตัวทำปฏิกิริยา (reactant line) และเส้นทางทำให้สมดุลย์ (balance line) ปรับอัตราการไหลของก๊าซในเส้นทางตัวทำปฏิกิริยาและเส้นทางทำให้สมดุลย์ไว้ที่ 20 และ 30 มิลลิลิตร/นาที ตามลำดับ เส้นทางตัวทำปฏิกิริยาถูกต่อเข้ากับเครื่องทำน้ำให้เป็นไอน้ำ (water vaporizer) เพื่อนำความชื้นเข้าสู่ระบบเพื่อวิเคราะห์ความจุในการดูดซับ

ใส่ตัวอย่างสารดูดซับที่มีน้ำหนักคงที่บนจานแพลททินัมที่แขวนบนขออ้างอิงของเครื่อง TGA แล้วบันทึกน้ำหนักเริ่มต้น น้ำหนักของตัวอย่างที่มีการควบคุมบรรยากาศถูกบันทึกอย่างต่อเนื่องโดยสัมพันธ์กับอุณหภูมิหรือเวลาเมื่ออุณหภูมิของตัวอย่างมีการเปลี่ยนแปลง ได้แผนภาพทางความร้อน (thermogram) ที่มีการไหลของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกทำให้ร้อนจากอุณหภูมิห้องถึง 250 องศาเซลเซียสด้วยอัตรา 20 องศาเซลเซียส ต่อนาที แล้วรักษาอุณหภูมิให้คงที่ที่ 250 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในที่สุดตัวอย่างถูกทำให้เย็นลงที่ 30 องศาเซลเซียส โดยผ่านก๊าซไนโตรเจนขึ้นจนน้ำหนักคงที่ ความจุในการดูดซับน้ำของสารดูดซับคือความแตกต่างระหว่างน้ำหนักเริ่มต้นและน้ำหนักสุดท้าย

การกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction (XRD)): วิเคราะห์โครงสร้างภายในเฟสรวม (bulk phase) และองค์ประกอบของผลึกของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ รูปแบบ XRD ได้จากการใช้เครื่อง Rikagu X-ray diffractometer ที่ประกอบด้วยตัวให้แสงพลังงานเดี่ยว (monochromator) ที่ทำด้วยกราฟไฟท์และหลอดทองแดงเพื่อให้กำเนิดรังสีในช่วงพลังงานวง K ของทองแดง (Cu-K radiation) ตัวอย่างสารดูดซับจะถูกบดละเอียดมากจนเป็นเนื้อเดียวกันแล้วบรรจุในภาชนะแก้วผิวบางวางในลำแสง ทำการรบกวนโครงสร้าง (constructive interference) ด้วยรังสีพลังงานเดี่ยว (monochromatographic irradiation) โดยการเปลี่ยนมุมของการกระทบจาก 5 องศาถึง 90 องศา สัญญาณแบบตัวเลข (digital signal) ที่เป็นสัดส่วนกับรังสีเอ็กซ์จากหัววัดและการวัดมุมของ goniometer ถูกส่งโดยตรงไปยังคอมพิวเตอร์เพื่อบันทึกและวิเคราะห์โดย PC-APD รุ่น 3.5B

### 3.2.3 การทดลองการดูดซับ

ได้ศึกษาการดูดซับแบบมีการแข่งขันทางพลวัต (dynamic competitive adsorption) ระหว่างน้ำและไฮโดรคาร์บอนบนผิวอลูมินาโดยผ่านก๊าซธรรมชาติจำลองที่ประกอบด้วยความชื้นและเพนเทนเข้าไปในเบดอัดของอลูมินาที่มีพื้นที่ผิวสูงและวิเคราะห์ก๊าซที่ออกมาอย่างต่อเนื่องโดย

เครื่องวิเคราะห์ทางโครมาโตกราฟ ก๊าซไฮโดรคาร์บอนที่ใช้ในการศึกษานี้เป็นก๊าซธรรมชาติที่แห้งและปราศจากคาร์บอนไดออกไซด์จากการปีโตรเลียมแห่งประเทศไทย องค์ประกอบของก๊าซนี้แสดงในภาคผนวก ก๊าซไนโตรเจนความบริสุทธิ์สูงจากบริษัทอุตสาหกรรมก๊าซไทยจำกัด(มหาชน) ถูกป้อนเข้ามา 2 เส้นทาง เส้นทางหนึ่งผ่านน้ำอีกสายหนึ่งผ่านเพนเทนเพื่อระเหยเอาไอของสารทั้งสองเพื่อให้ได้ก๊าซผสมที่มีองค์ประกอบตามต้องการ รักษาอุณหภูมิของน้ำและเพนเทนให้คงที่โดยวางภาชนะที่บรรจุสารทั้งสองไว้ในอ่างน้ำที่ควบคุมอุณหภูมิ ก๊าซไนโตรเจนอีกเส้นทางหนึ่งใช้เป็นตัวเจือจางและใช้เพื่อการปรับสภาพเบื้องต้นและพื้นสภาพเบดดูดมิโน ส่วนผสมของก๊าซแต่ละชนิดถูกแปรค่าเพื่อสังเกตผลที่มีต่ออูมิโน โดยมีก๊าซธรรมชาติระหว่าง 2-5% โดยปริมาตร ความชื้น 0.05-1% โดยปริมาตร และเพนเทน 0.1-0.5% โดยปริมาตร อัตราการไหลรวมของก๊าซ 100 มิลลิลิตร/นาที โดยผสมก๊าซในห้องผสมก๊าซ (gas mixing chamber) ก่อนเข้าสู่หอดูดซับ

บรรจุอูมิโนที่มีขนาดอนุภาคระหว่าง 0.125-0.212 มิลลิเมตรประมาณ 3 กรัม ในหอดูดซับโดยใช้ใยแก้ว 0.2 กรัมอุดทั้งด้านบนและด้านล่างของหอดูดซับ ปรับสภาพเบื้องต้น (pretreatment) สารดูดซับก่อนทำการทดลองการดูดซับโดยผ่านไนโตรเจนบริสุทธิ์ในขณะที่เบดถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงแล้วทำให้เย็นลงที่ 30 องศาเซลเซียส แล้วจึงทำการทดลองการดูดซับโดยผ่านก๊าซผสมเข้าสู่หอดูดซับจากด้านล่างขึ้นสู่ด้านบน

วิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซที่ออกจากหอดูดซับเป็นระยะทันทีที่เริ่มทดลองการดูดซับ โดยใช้วาล์วที่กักเก็บตัวอย่างก๊าซ (gas sampling valve) เพื่อให้ก๊าซเข้าสู่เครื่องวิเคราะห์ทางโครมาโตกราฟในปริมาตรที่คงที่ ได้แผนภาพทางโครมาโตกราฟ (chromatogram) ที่สัมพันธ์กับเวลา การทดลองสิ้นสุดเมื่อองค์ประกอบของก๊าซที่ออกมามีส่วนผสมเหมือนกับก๊าซที่เข้า หลังจากนั้นจึงนำกลับมาใช้ใหม่โดยใช้วิธีเดียวกับการปรับสภาพเบื้องต้นดังกล่าวข้างต้น

ปริมาณสารที่ถูกดูดซับทั้งหมดของก๊าซแต่ละชนิดได้จากการรวมพื้นที่ใต้กราฟระหว่างปริมาณสารที่ถูกดูดซับกับเวลา จากการสร้างกราฟของค่าเหล่านี้กับความเข้มข้นของก๊าซ ทำให้ได้การดูดซับที่อุณหภูมิกงที่ (adsorption isotherm) ของก๊าซบนสารดูดซับ เส้น breakthrough ของก๊าซทุกชนิดได้จากการสร้างกราฟ (plot) อัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของก๊าซที่เวลาใดๆ ( $C_t$ ) และความเข้มข้นของก๊าซที่เข้าสู่หอดูดซับ ( $C_i$ ) กับเวลาในการดูดซับ



## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์

ในบทนี้กล่าวถึงรายละเอียดและวิจารณ์ผลการทดลองพร้อมรูปภาพประกอบโดยได้วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของอลูมินาโซล-เจลที่เตรียมได้โดยการหาพื้นที่ผิวด้วยวิธี BET การวิเคราะห์น้ำหนักเชิงความร้อน และเทคนิคการกระเจิงรังสีเอกซ์ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการดูดซับพลวัต (dynamic adsorption) ของน้ำและไฮโดรคาร์บอนบนสารดูดซับที่เตรียมได้

#### 4.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะของสารดูดซับ

สารดูดซับที่ใช้ในการทดลองนี้ถูกสังเคราะห์โดยการไฮโดรไลซ์อลูมิเนียมอัลคอกไซด์ (hydrolysis of aluminum alkoxide) ที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส และวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของสารดูดซับทันทีที่เตรียมได้ สำหรับการศึกษาลักษณะเฉพาะของสารดูดซับนี้ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาของการเผาต่อสมบัติของสารดูดซับโดยเผาอลูมินาที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 6 และ 6.5 ชั่วโมง อลูมินาที่ได้จากการเผาสถานะดังกล่าวอยู่ในรูปผลึกแกมมา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ซึ่งมีพื้นที่ผิวสูง (Perason และ Grant, 1992)

การเผาเป็นขั้นตอนของการให้ความร้อนต่อจากการทำให้แห้งซึ่งอยู่ในการเตรียมสารดูดซับ โดยปกติการเผาหมายถึงการเผามีการสัมผัสกับอากาศที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมและการนำกลับมาใช้ใหม่ ในระหว่างการเผานี้จะเกิดกระบวนการย่อยหลายขั้นรวมถึงการสูญเสียพันธะทางเคมีกับน้ำและก๊าซบางชนิด เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ การปรับเปลี่ยน (modification) เนื้อสัมผัส (texture) โดยการประสาน (sintering) การเกิดเฟสที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (active phase) และการเกิดเสถียรภาพของสมบัติทางกล (Perego และ Villa, 1997)

##### 4.1.1 ผลของอุณหภูมิของการเผาต่อสมบัติของสารดูดซับ

พื้นที่ผิว BET และการกระจายของขนาดของรูพรุน: ตารางที่ 4.1 แสดงข้อมูลโดยสรุปของพื้นที่ผิว BET ปริมาตรทั้งหมดของรูพรุน (total pore volume) และขนาดเฉลี่ยของรูพรุน (average pore size) ในการศึกษานี้ได้เผาสีที่อุณหภูมิ 400 ถึง 700 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อเวลาในการเผาเท่ากันพื้นที่ผิว BET ของอลูมินาลดลงเมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 4.1 อลูมินาโซล-เจลที่เผาสีที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส มีพื้นที่ผิวเป็น 2 เท่าของอลูมินาที่เผาสีที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และอลูมินาที่เผาสีที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมงมีพื้นที่ผิวสูงที่สุดคือ 573 ตารางเมตร/กรัม

ตารางที่ 4.1 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการเผาต่อพื้นที่ผิว BET, ปริมาตรและขนาดเฉลี่ยของรูพรุน

อุณหภูมิของการเผา (องศาเซลเซียส)	เวลาของการเผา (ชั่วโมง)	พื้นที่ผิว BET <sup>1</sup> (ตร.ม./กรัม)	ปริมาตรของรูพรุน <sup>2</sup> (ลบ.ซม./กรัม)	รัศมีของรูพรุน <sup>3</sup> (อังสตรอม)
400	5.0	573	0.19	5.9
400	6.0	552	0.18	6.7
400	6.5	509	0.17	6.7
500	5.0	517	0.18	6.6
500	6.0	458	0.17	6.8
500	6.5	435	0.16	6.8
600	5.0	362	0.13	7.1
600	6.0	358	0.12	7.2
600	6.5	332	0.12	7.3
700	5.0	303	0.11	7.3
700	6.0	275	0.10	7.4
700	6.5	284	0.10	7.6

1 จาก 5 จุด

2 สำหรับรูพรุนที่มีรัศมีน้อยกว่า 8 อังสตรอม ที่  $P/P_0 = 0.1064$

3 ค่าโดยเฉลี่ย

นอกจากนี้ยังได้ศึกษาปริมาตรและขนาดของรูพรุนของอลูมินาด้วย จากตารางที่ 4.1 พบว่าปริมาตรรูพรุนทั้งหมดลดลงเมื่ออุณหภูมิการเผาเพิ่มขึ้น โดยอลูมินาที่เผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมงมีปริมาตรของรูพรุนสูงสุดคือ 0.19 ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม ซึ่งเป็นสภาวะเดียวกับพื้นที่ผิว สำหรับขนาดของรูพรุนอลูมินาที่เตรียมได้มีรัศมีเฉลี่ยระหว่าง 6.7-7.4 อังสตรอม แสดงว่าอลูมินาที่เตรียมได้เป็นสารประเภทที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (microporous material)

การลดลงของพื้นที่ผิว BET และปริมาตรรวมของอลูมินาอนุมานได้ว่าเกิดจากการประสานของโครงสร้างของอลูมินาระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูง (Perego และ Villa, 1997) ในกรณีของอลูมินาในการเผา bohemite ที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส จะเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสอย่างต่อเนื่องพร้อมกับการสูญเสียหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) ซึ่งก็คือน้ำ ทำให้เกิดเป็นอนุกรมของสารประกอบออกไซด์ ( $\eta$ -,  $\gamma$ -, และ  $\delta$ -) ที่เรียกว่า pseudo  $\gamma$ -อลูมินา (Perego และ Villa,



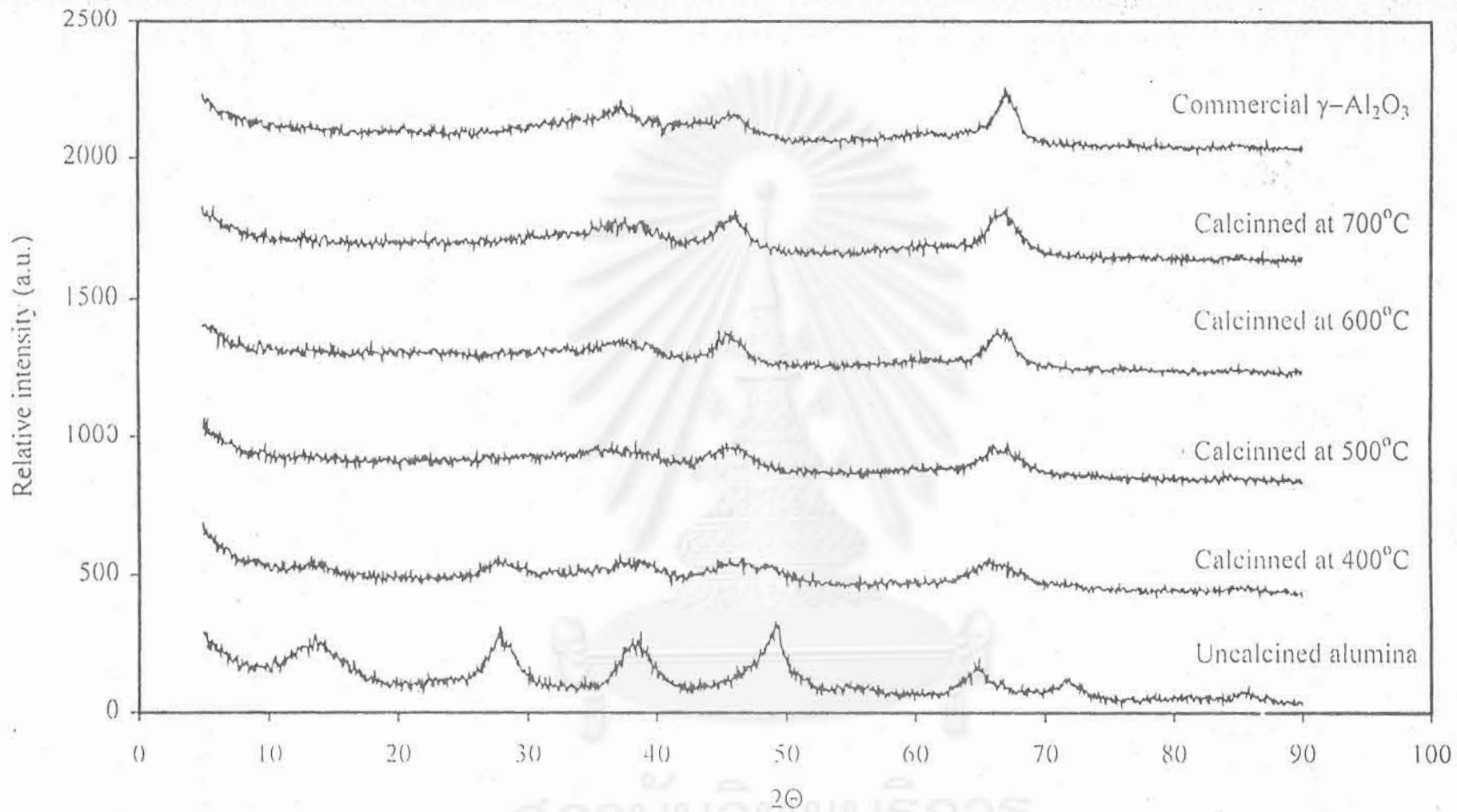
1997) ซึ่งเหมาะสำหรับใช้เป็นสารยึด (binder) catalyst support และสารดูดซับ เมื่ออุณหภูมิการเผาสูงขึ้นจะช่วยให้เกิดการประสานมากขึ้นทำให้พื้นที่ผิวของอนุภาคลดลงอย่างรวดเร็ว ถ้าอุณหภูมิการเผาสูงขึ้นเป็น 900 องศาเซลเซียส จะเกิด monoclinic  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  และกลายเป็น hexagonal  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ถ้าอุณหภูมิการเผาสูงถึง 1200 องศาเซลเซียส สารเหล่านี้เป็นสารที่ไม่มีน้ำผลึก (anhydrous) มีพื้นที่ผิวน้อย และไม่เหมาะที่จะใช้เป็นสารดูดซับแต่เหมาะสำหรับงานที่ต้องการความแข็งแรงทางกล (Perego และ Villa, 1997)

การเปลี่ยนอุณหภูมิของการเผาแม้จะไม่มีเปลี่ยนแปลงเฟสก็มีผลกระทบต่อขนาดของรูพรุน สำหรับแกมมาออกมินาเมื่ออุณหภูมิการเผาเพิ่มขึ้นทำให้รูพรุนขนาดเล็กรวมตัวกันทำให้ขนาดของรูพรุนเล็กลงมากขึ้น (Richardson, 1989)

ความจุในการดูดซับน้ำ (water adsorption capacity): การหาความจุในการดูดซับน้ำทำโดยใช้เครื่อง Thermalgravimetric Analyzer ความจุในการดูดซับน้ำสุทธิของออกมินาที่เผาที่อุณหภูมิและเวลาต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 4.2 ความจุในการดูดซับน้ำทั้งหมดคิดจากน้ำหนักสุทธิที่เพิ่มขึ้นระหว่างการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่เทียบกับน้ำหนักออกมินาแห้ง จากตารางที่ 4.2 พบว่าปริมาณน้ำที่ถูกดูดซับลดลงอย่างชัดเจนเมื่ออุณหภูมิของการเผาเพิ่มขึ้น ผลนี้เกิดจากการลดลงของปริมาตรรูพรุนรวมของออกมินาตกลงเมื่ออุณหภูมิการเผาเพิ่มขึ้น โดยออกมินาที่เผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง มีความจุในการดูดซับน้ำสูงที่สุดคือ 0.19 กรัม/กรัมออกมินา

การเปรียบเทียบข้อมูลปริมาตรและขนาดของรูพรุนในตารางที่ 4.1 และความจุในการดูดซับน้ำในตารางที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิการเผาต่ำซึ่งรูพรุนของออกมินามีขนาดเล็ก ความจุในการดูดซับน้ำมีค่าใกล้เคียงกับปริมาตรรวมของรูพรุน เมื่ออุณหภูมิการเผาเพิ่มขึ้นซึ่งทำให้ขนาดของรูพรุนใหญ่ขึ้นความแตกต่างของความจุในการดูดซับและปริมาตรรวมของรูพรุนค่อยๆ เพิ่มขึ้นจากการสังเกตสามารถอนุมานได้ว่าผลของ capillary มีบทบาทสำคัญต่อกลไกการดูดซับน้ำของออกมินา ผลของ capillary เป็นการควบแน่นของไอเป็นของเหลวในช่องหรือรูพรุนขนาดเล็กของเหลวที่ควบแน่นบรรจุจนเกือบเต็มปริมาตรของรูพรุนของสารที่เป็นรูพรุนนั้นซึ่งกลไกนี้ทำให้ความสามารถในการดูดซับน้ำสูง

การวิเคราะห์ XRD : รูปที่ 4.1 แสดงการเปรียบเทียบรูปแบบของออกมินาที่เตรียมได้ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ กับออกมินาที่ไม่ได้เผาและรูปแบบของ X-ray diffraction ของตัวอย่างแกมมาออกมินาทางการค้าที่ได้จาก Alfa Chemical จำกัดด้วย รูปแบบของออกมินาที่ไม่ได้เผาแสดงว่าเป็นโครงสร้างที่ไม่มีรูปผลึก ส่วนออกมินาที่เผาที่อุณหภูมิสูงเกิดการเปลี่ยนแปลงของสารดังเห็นได้จากความแตกต่างของรูปแบบ X-ray ของออกมินาก่อนและหลังการเผา รูปแบบ X-ray ของออกมินาโซล-เจลทั้งหมดแสดงว่ามีโครงสร้างเป็นออกมินาชนิดแกมมาโดย peak ของรูปแบบเหล่านี้ที่  $2\theta$  มีค่า 37.0 46.2 และ 67.1 แสดงว่าออกมินาอยู่ในรูปของแกมมา



รูปที่ 4.1 รูปแบบ X-ray Diffraction ของอลูมินา sol-gel ที่เผาเป็นเวลา 5 ชั่วโมงที่อุณหภูมิต่างๆ

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.2 ความจุในการดูดซับน้ำของอลูมินาชนิดsol-gel ที่เผาที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ

อุณหภูมิของการเผา (องศาเซลเซียส)	เวลาของการเผา (ชั่วโมง)	ความสามารถในการดูดซับน้ำ (กรัม/กรัมของอลูมินา)
400	5.0	0.199
400	6.0	0.165
400	6.5	0.150
500	5.0	0.152
500	6.0	0.143
500	6.5	0.139
600	5.0	0.085
600	6.0	0.076
600	6.5	0.064
700	5.0	0.085
700	6.0	0.068
700	6.5	0.064

เมื่ออุณหภูมิการเผาเพิ่มขึ้นรูปร่างของพีคมีความคมชัดมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด โดยเฉพาะที่ค่า  $2\theta$  ของ 46.2 และ 67.1 ความราบเรียบและความคมชัดของพีคแสดงให้เห็นความเป็นรูปผลึกของของแข็ง สำหรับอลูมินาเมื่ออุณหภูมิการเผาเพิ่มขึ้น โครงสร้างของอลูมินาจะถูกเปลี่ยนให้มีความเป็นรูปผลึกมากขึ้น ถ้าอุณหภูมิการเผาเป็น 900 องศาเซลเซียส โครงสร้างของอลูมินาเปลี่ยนไปอย่างสิ้นเชิงเป็นผลึกรูปเข็ม (monoclinic,  $\theta$ - $Al_2O_3$ ) และเปลี่ยนเป็นผลึกรูปหกเหลี่ยม (hexagonal,  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ) ถ้าอุณหภูมิการเผาถึง 1200 องศาเซลเซียส (Richardson, 2532)

4.1.2 ผลของเวลาในการเผากับสมบัติของสารดูดซับ

พื้นที่ผิว BET และการกระจายของขนาดของรูพรุน: ตารางที่ 4.1 แสดงว่าที่อุณหภูมิการเผาเดียวกันเวลาเผาที่ต่างกันทำให้สมบัติทางกายภาพของอลูมินาต่างกัน เมื่อเวลาการเผาเพิ่มขึ้นพบว่าพื้นที่ผิว BET ลดลงอย่างเห็นได้ชัด ปริมาตรของรูพรุนก็มีแนวโน้มเช่นเดียวกับพื้นที่ผิว เมื่ออุณหภูมิการเผาเพิ่มขึ้นปริมาตรรวมของรูพรุนลดลงแต่ขนาดเฉลี่ยของรัศมีของรูพรุนเพิ่มขึ้นซึ่งสามารถสรุปได้ว่าการเปลี่ยนแปลงนี้สอดคล้องกับผลของการประสานระหว่งการให้ความร้อนของโครงสร้างของอลูมินา เวลาในการเผามากขึ้นทำให้การเปลี่ยนเนื้อสารมากขึ้น

ความจุในการดูดซับน้ำ: ดังได้กล่าวแล้วว่าปริมาตรรวมของรูพรุนของอูมินานี้ ลดลงเมื่อเวลาในการเผาเพิ่มขึ้นซึ่งมีผลกระทบต่อความจุในการดูดซับน้ำ จากตารางที่ 4.2 เมื่อเวลา การเผาเพิ่มขึ้นความจุในการดูดซับน้ำลดลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากผลของ capillary condensation ซึ่ง เป็นกลไกสำคัญในการดูดซับน้ำของอูมินา การเพิ่มของขนาดของรูพรุนนี้ไปยับยั้งปรากฏการณ์นี้ ทำให้ความจุในการดูด-ซับน้ำลดลง

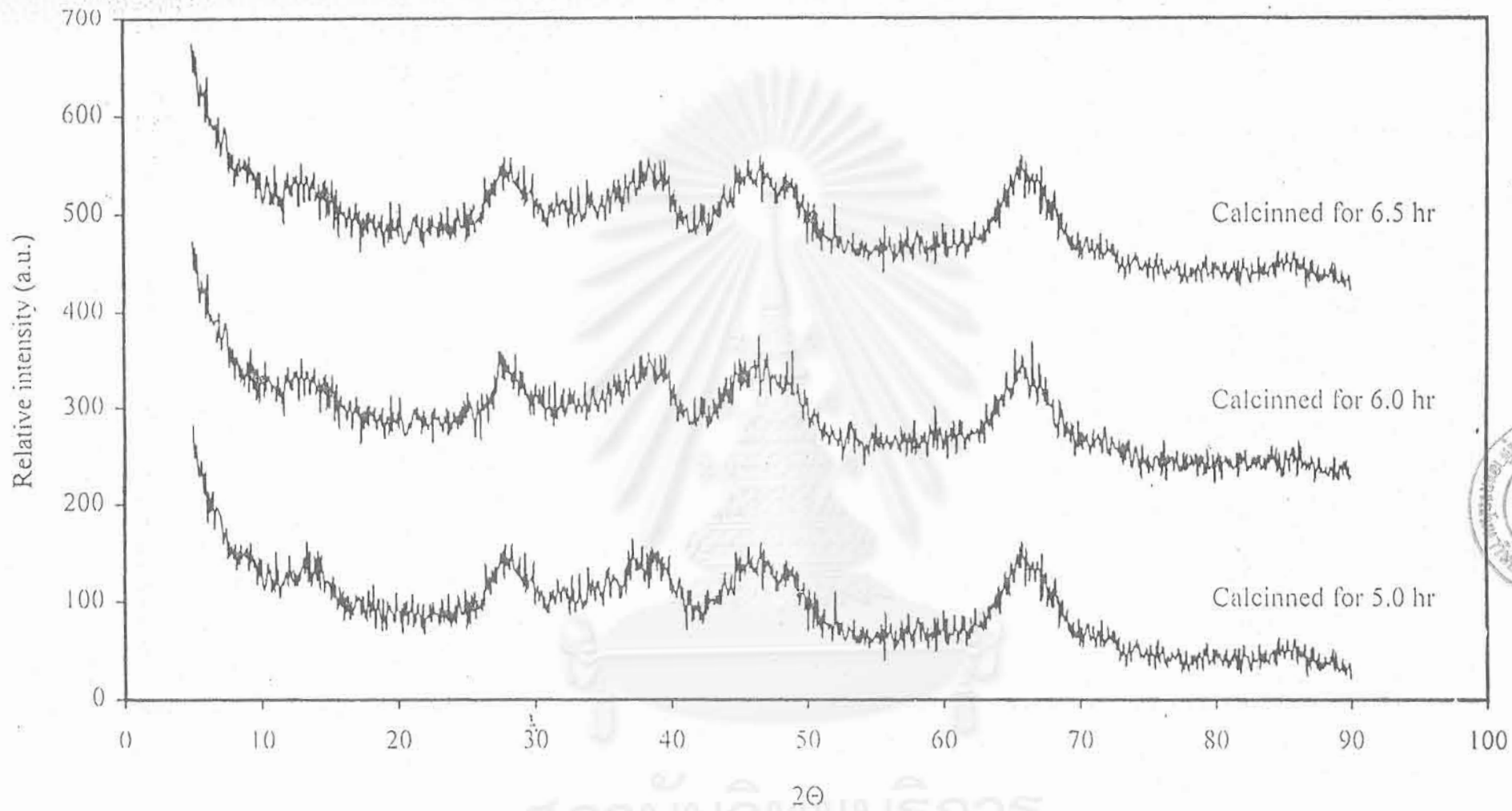
การวิเคราะห์ ด้วย X-ray: รูปแบบ X-ray ของอูมินาที่เผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ที่เวลาต่างๆ แสดงในรูปที่ 4.2 พบว่าไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญของแต่ละรูปแบบอาจเนื่องจากพิสัยอุณหภูมิในการศึกษานี้ไม่มีผลต่อโครงสร้างของผลึกมากนัก โดยปกติเมื่อ อุณหภูมิการเผาเพิ่มขึ้นจะช่วยให้การการเปลี่ยนแปลงสัณฐาน (morphology) ของสารดูดซับมากขึ้น ทำให้พื้นที่ผิว BET ลดลง ปริมาตรของรูพรุนลดลง และขนาดของรูพรุนใหญ่ขึ้น

#### 4.2 การดูดซับแบบที่มีการแข่งขันของน้ำและไฮโดรคาร์บอนในระบบก๊าซธรรมชาติ

ในที่นี้เน้นกลไกการดูดซับของก๊าซทั้งน้ำและไฮโดรคาร์บอนในระบบก๊าซธรรมชาติจำลอง โดยทำการทดลองการดูดซับก๊าซที่มีหลายสารองค์ประกอบกับอูมินาที่มีพื้นที่ผิวสูงที่สุด(ที่เผาที่ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง) ก๊าซธรรมชาติที่ใช้ประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอน หลายชนิดคือ มีเทน อีเทน โพร-เพน ไอโซและนอร์มอลบิวเทนซึ่งเป็นไฮโดรคาร์บอนกลุ่มเบาทั้งหมด ตัวแทนไฮโดรคาร์บอนกลุ่มหนักที่ใช้ในที่นี้คือเพนเทน

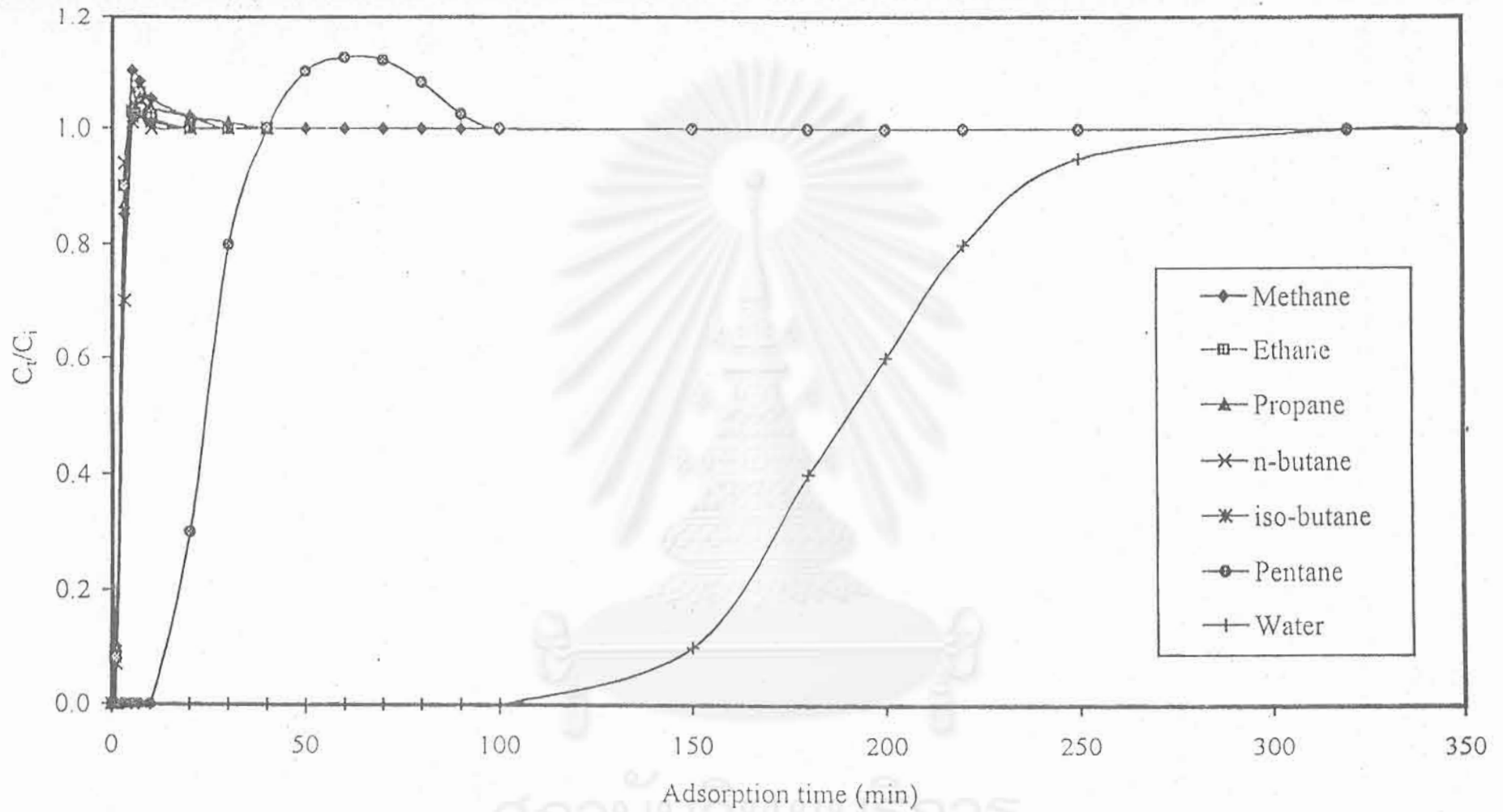
รูปที่ 4.3 แสดงเส้น breakthrough ของน้ำและไฮโดรคาร์บอนในระบบการดูดซับนี้ โดยปกติ เส้น breakthrough แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนความเข้มข้นของสารที่สนใจที่เวลาใดๆ ( $C_t$ ) กับความเข้มข้นของสารนั้นที่ป้อนเข้าไป ( $C_i$ ) สำหรับน้ำ  $C_t/C_i$  ค่อยๆเพิ่มขึ้นจนถึง 1 ส่วน ไฮโดรคาร์บอน  $C_t/C_i$  มีค่ามากกว่า 1 เนื่องจากผลของการ roll up ซึ่งรายละเอียดของปรากฏการณ์นี้ อธิบายโดย Ruthven (1984)

ปรากฏการณ์ roll up เกิดจากการถูกแทนที่ของไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลเบาโดย ไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลหนักกว่าหรือโดยการถูกแทนที่ของโมเลกุลที่มี affinity น้อยกว่าด้วยโมเลกุล ที่มี affinity สูงกว่า เพื่อพิสูจน์กลไกนี้ได้เริ่มด้วยการทดลองการดูดซับไฮโดรคาร์บอนเพียงอย่างเดียว โดยไม่มีน้ำ เมื่ออูมินาอิ่มตัวด้วยไฮโดรคาร์บอนซึ่งสังเกตุได้จากความเข้มข้นที่ออกมาเท่ากับ ความเข้มข้นที่เข้าไปแล้วได้ purge สารดูดซับด้วยก๊าซไนโตรเจนระยะหนึ่งเพื่อไลไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ใน ช่องว่าง หลังจากนั้นจึงผ่านก๊าซไนโตรเจนที่มีน้ำอยู่ด้วยเพื่อเริ่มการดูดซับน้ำ ด้วยเทคนิคนี้ถ้าสมมติ ฐานนี้ถูกต้องเมื่อเริ่มการดูดซับน้ำควรวัดไฮโดรคาร์บอนได้ที่ทางออกของหอ



รูปที่ 4.2 รูปแบบ X-ray Diffraction ของอลูมินา sol-gel ที่เผาที่อุณหภูมิ 400 เซลเซียสที่เวลาต่างๆ

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.3 เส้น Breakthrough ของน้ำและไฮโดรคาร์บอนที่ถูกดูดซับบนอนุภาคนา sol-gel ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 4.4 แสดงเส้น breakthrough ของไฮโดรคาร์บอนแต่ละชนิดในการทดลองครั้งแรกซึ่งไม่มีน้ำในก๊าซ เส้น breakthrough ทั้งหมดค่อยๆเพิ่มขึ้นจนถึง 1 แสดงว่าไม่มีการแทนที่ระหว่างไฮโดรคาร์บอนด้วยกันในระหว่างการดูดซับบนผิวของอลูมินาโซล-เจลคือไม่มีผลของการ roll up ซึ่งต่างจากกรณีที่มีน้ำดังแสดงในรูปที่ 4.3

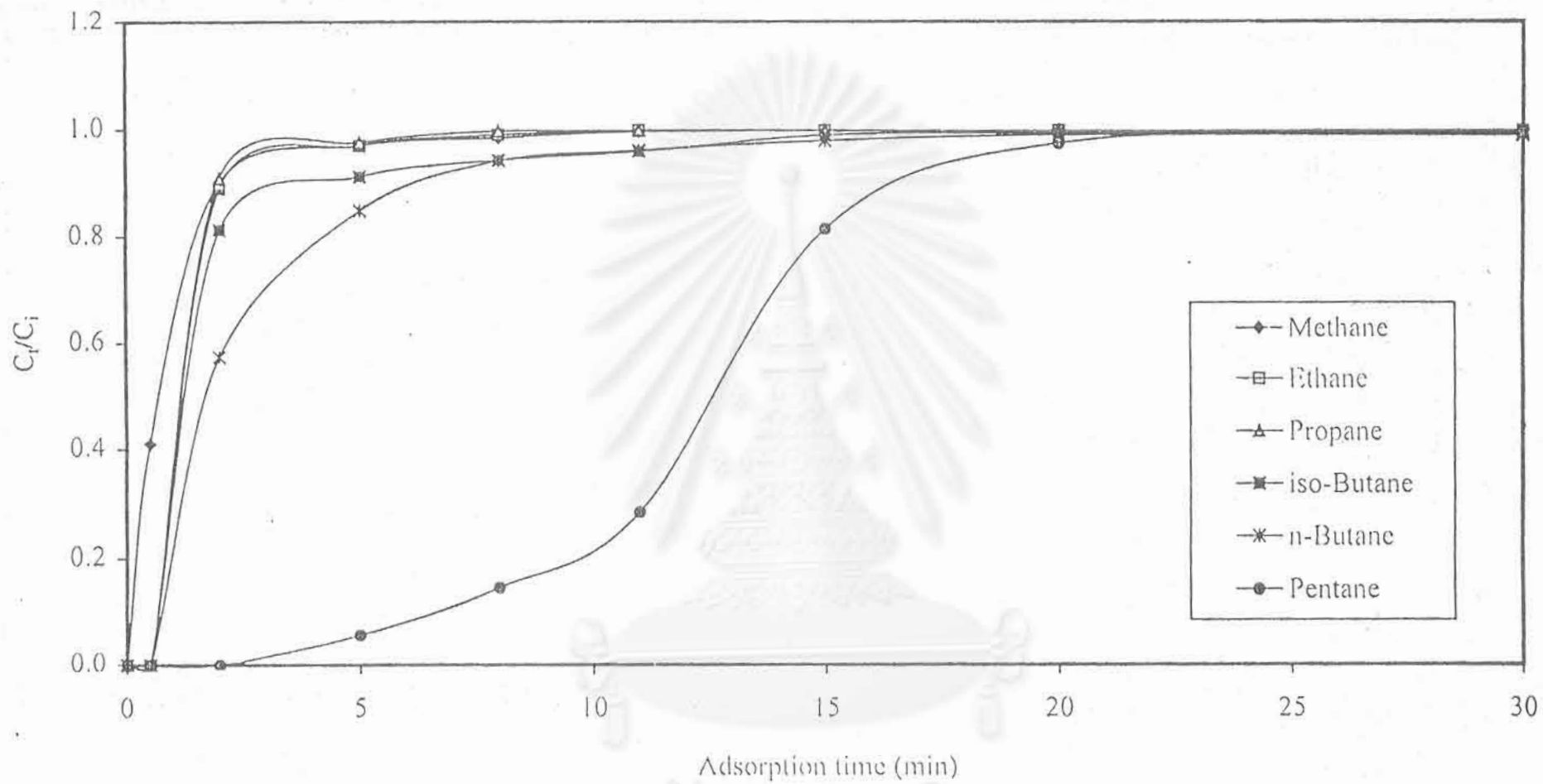
รูปที่ 4.5 แสดงความเข้มข้นขององค์ประกอบที่ออกจากหอดูดซับทันทีหลังจากผ่านไนโตรเจนที่มีความชื้นเข้าไปในหอ รูปนี้แสดงว่าสามารถวัดไฮโดรคาร์บอนปริมาณหนึ่งได้เมื่อเริ่มต้นใหม่ ๆ โดยมีเทนมีความเข้มข้นสูงสุดเนื่องจากเป็นองค์ประกอบหลักของก๊าซธรรมชาติ ทำให้อธิบายได้ว่าเมื่อเริ่มต้นการทดลองใหม่ๆ ไฮโดรคาร์บอนถูกดูดซับบนผิวอลูมินาแต่หลุดออกมาอย่างรวดเร็วในภายหลังเนื่องจากการแทนที่ของโมเลกุลของน้ำซึ่งมี affinity สูงกว่าไฮโดรคาร์บอนและออกจากเบดของสารดูดซับในที่สุด ปรากฏการณ์นี้ทำให้ความเข้มข้นของไฮโดรคาร์บอนในทางออกสูงกว่าความเข้มข้นในทางเข้า

#### 4.2.1 พฤติกรรมการดูดซับของไฮโดรคาร์บอน

รูปที่ 4.6 แสดงการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ของมีเทน อีเทน โพรเพน ไอโซบิวเทน นอร์มอลบิวเทน, และเพนเทนบนผิวอลูมินา จากการดูดซับของระบบก๊าซธรรมชาติจำลองอลูมินาที่ใช้ในการทดลองนี้ถูกเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง และมีพื้นที่ผิว BET ปริมาตรของรูพรุน และความจุในการดูดซับสูงสุด จากรูปที่ 4.6 อาจกล่าวได้ว่าเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับเพิ่มขึ้นปริมาณที่ถูกดูดซับสัมพัทธ์เพิ่มขึ้นซึ่งในพฤติกรรมนี้เกิดจากหลายเหตุผล

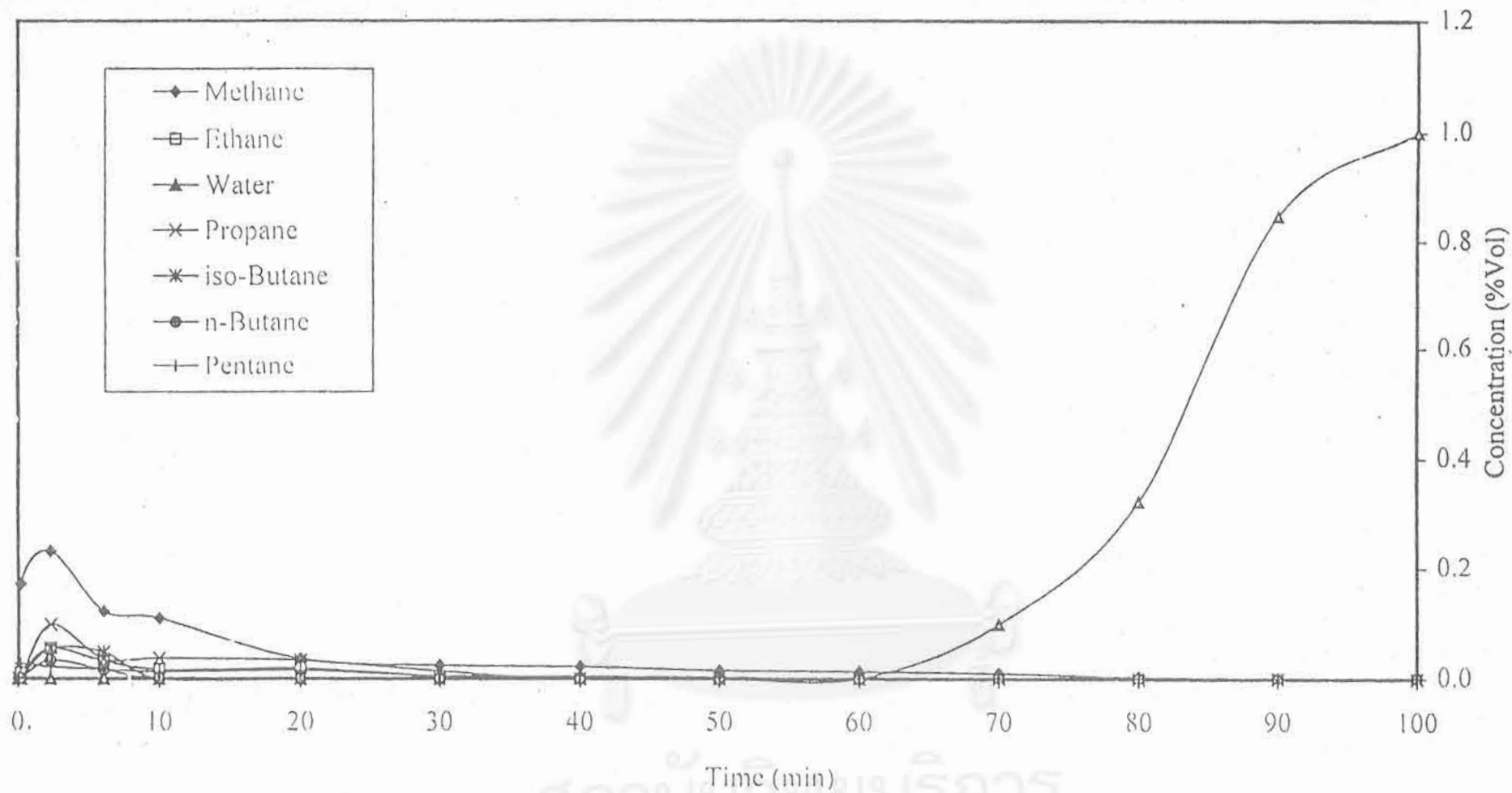
ตารางที่ 4.3 แสดงปริมาณของก๊าซแต่ละชนิดที่ถูกดูดซับบนผิวอลูมินาและความเข้มข้นของก๊าซแต่ละชนิดที่ใช้ในการดูดซับซึ่งเป็นการทดลองการดูดซับของก๊าซธรรมชาติที่มีความเข้มข้น 5% โดยปริมาตร น้ำ 1% และโพรเพน 0.5% สำหรับสารที่ถูกดูดซับเหมือนกันพฤติกรรมการดูดซับถูกกำหนดโดยปฏิสัมพันธ์ (interaction) ของ van der Waals ระหว่างสารที่ถูกดูดซับและผิวหน้าของสารดูดซับ เมื่อน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นช่วยให้ความจุในการดูดซับทางกายภาพสูงขึ้น ตามตารางที่ 4.3 อัตราส่วนปริมาณมีเทนที่ถูกดูดซับกับปริมาณที่อยู่ในเฟสก๊าซเป็น  $4.267 \times 10^{-3}$  ขณะที่อีเทนและโพรเพน เป็น  $10.098 \times 10^{-3}$  และ  $15.593 \times 10^{-3}$  ตามลำดับ แสดงว่าเมื่อ  $CH_4$  เพิ่มขึ้นแต่ละกลุ่มจะทำให้อัตราส่วนเพิ่มขึ้นประมาณ 0.05 ในกรณีไอโซและนอร์มอลบิวเทนแตกต่างกันบ้างเล็กน้อยเนื่องจากรูปร่างที่ต่างกัน

isotherm ของโพรเพนในรูปที่ 4.6 ต่างจากไฮโดรคาร์บอนอื่น จุดเดือดของโพรเพนคือ 36.1 องศาเซลเซียส แต่การทดลองทำที่ 30 องศาเซลเซียส ดังนั้นโพรเพนกลั่นตัวในระหว่างการดูดซับทำให้ isotherm ของโพรเพนต่างจากไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นๆ อาจใช้สมการของ Kevin เพื่อหาว่าความเข้มข้นใดที่ทำให้โพรเพนกลั่นตัว



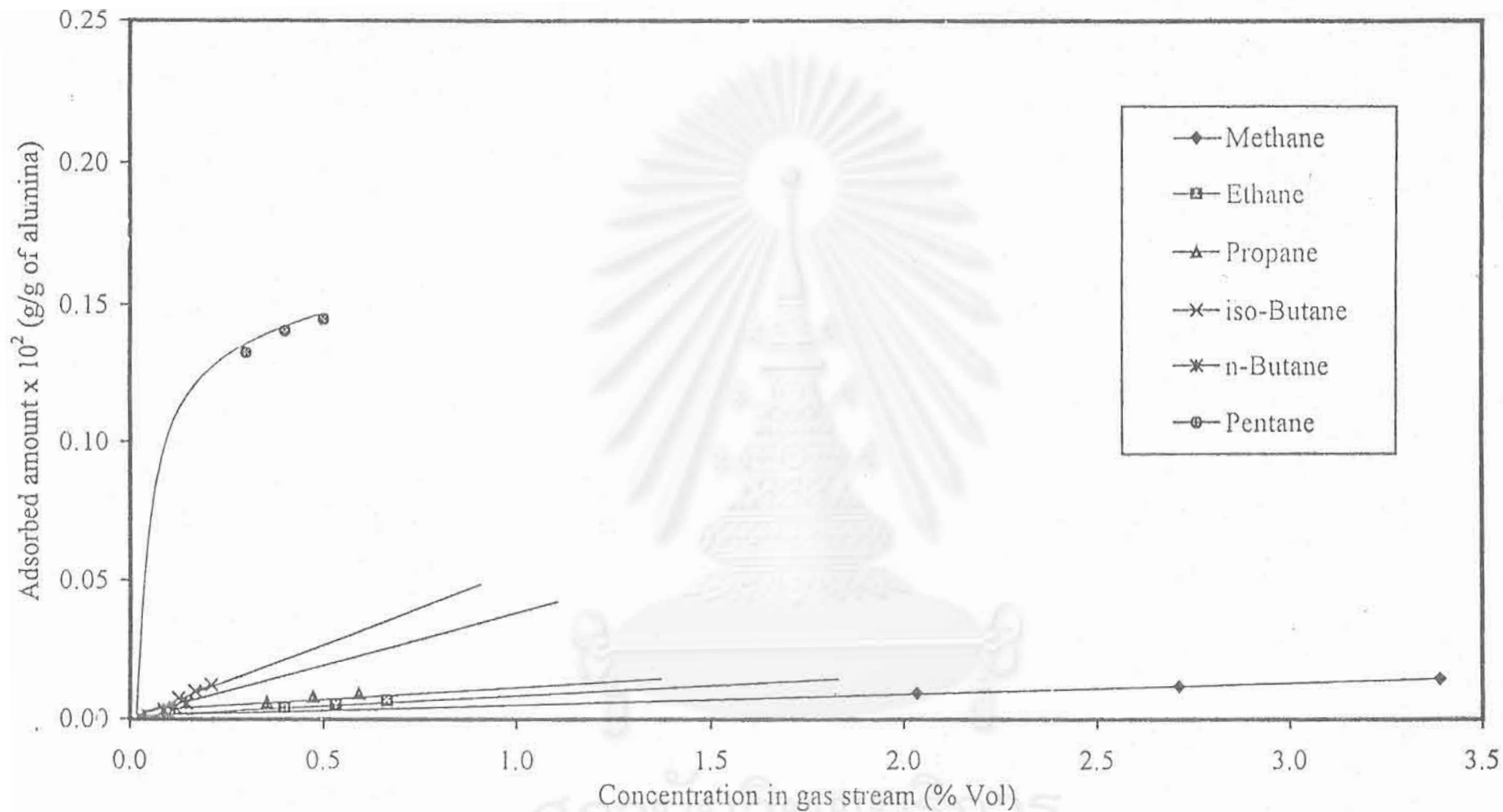
รูปที่ 4.4 เห็น Breakthrough ของไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีน้ำที่ถูกดูดซับบนอนุภาคนา sol-gel ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส





รูปที่ 4.5 ความเข้มข้นของก๊าซที่ออกจากหอในการทดสอบการแทนที่ของน้ำ

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.6 การดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ของไฮโดรคาร์บอนบนอนุภาคนา sol-gel ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.3 ความจุในการดูดซับไฮโดรคาร์บอนของอลูมินา sol-gel

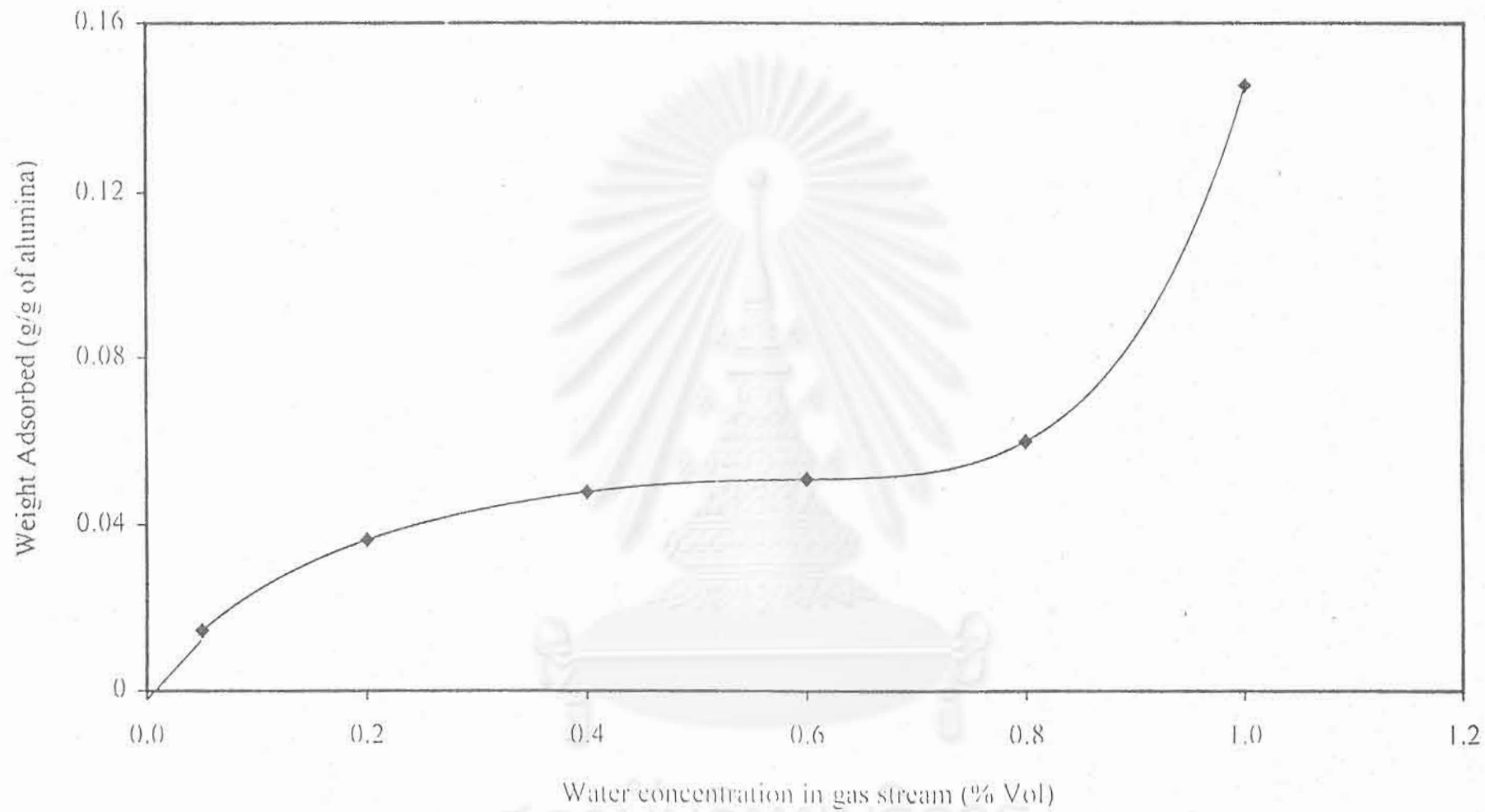
องค์ประกอบ	ปริมาณที่ถูกดูดซับ $\times 10^3$ (กรัม/กรัมของอลูมินา)	ความเข้มข้นในก๊าซ $\times 10^2$ (%โดยปริมาตร/100)	อัตราส่วนระหว่างปริมาณ ที่ถูกดูดซับกับความ- เข้มข้นในเฟสก๊าซ $\times 10^3$
มีเทน	0.145	3.391	4.276
อีเทน	0.067	0.664	10.098
โพรเพน	0.092	0.590	15.593
ไอโซ-บิวเทน	0.122	0.210	58.095
นอร์มอล-บิวเทน	0.057	0.146	39.125
เพนเทน	4.100	0.500	820.000

ในสารดูดซับที่มีรูพรุนมีการดูดซับแบบหลายชั้นจนถึงการควบแน่นใน capillary (capillary condensation) ซึ่งรูพรุนขนาดเล็กถูกบรรจุด้วยของเหลวที่ถูกดูดซับจนเต็ม การควบแน่นนี้เกิดขึ้นเนื่องจากความดันไอที่จุดอิ่มตัวในรูพรุนขนาดเล็กถูกกลดลงโดยมีผลจากความตึงผิว จากการคำนวณแสดงว่าการควบแน่น capillary ของเพนเทนบนอลูมินาโซล-เจลเริ่มที่ความเข้มข้นของเพนเทนในเฟสก๊าซเป็น 7.9% โดยปริมาตร

แม้ว่าโพรเพนถูกดูดซับมากกว่าไฮโดรคาร์บอนอื่นแต่ก็ยังคงพบผลการแทนที่ของน้ำ อย่างไรก็ตามจากข้อมูลจากเส้น breakthrough ของเพนเทนระหว่างกระบวนการดูดซับอนุมาณได้ว่าเพนเทนมี affinity สูงกว่าไฮโดรคาร์บอนอื่นเนื่องจากเวลา breakthrough ของเพนเทนมากกว่าไฮโดรคาร์บอนอื่น

#### 4.2.2 พฤติกรรมการดูดซับของน้ำ

รูปที่ 4.7 แสดงการดูดซับพลวัต (dynamic adsorption) ที่อุณหภูมิคงที่ของน้ำบนอลูมินาโซล-เจลที่เผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมงโดยการดูดซับทำที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการแยกก๊าซจริง ผล isotherm แสดงว่าการดูดซับนี้เป็นแบบที่ 2 ของ Brunauer isotherm หรือบางครั้งเรียกว่า sigmoid หรือ S-shape isotherm (Satterfield, 1991) isotherm นี้แสดงว่ามีการดูดซับอย่างต่อเนื่องของการดูดซับน้ำจากชั้นเดียวเป็นหลายชั้นและเป็นการควบแน่น capillary การเพิ่มขึ้นของความจุในการดูดซับที่ความดันสูงเนื่องจากการควบแน่น capillary ในรูพรุนของสารที่ถูกดูดซับเพิ่มขึ้น (Ruthven, 2527) จากการคำนวณพบว่า



รูปที่ 4.7 การดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ของน้ำบนอนุภาคนา sol-gel ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

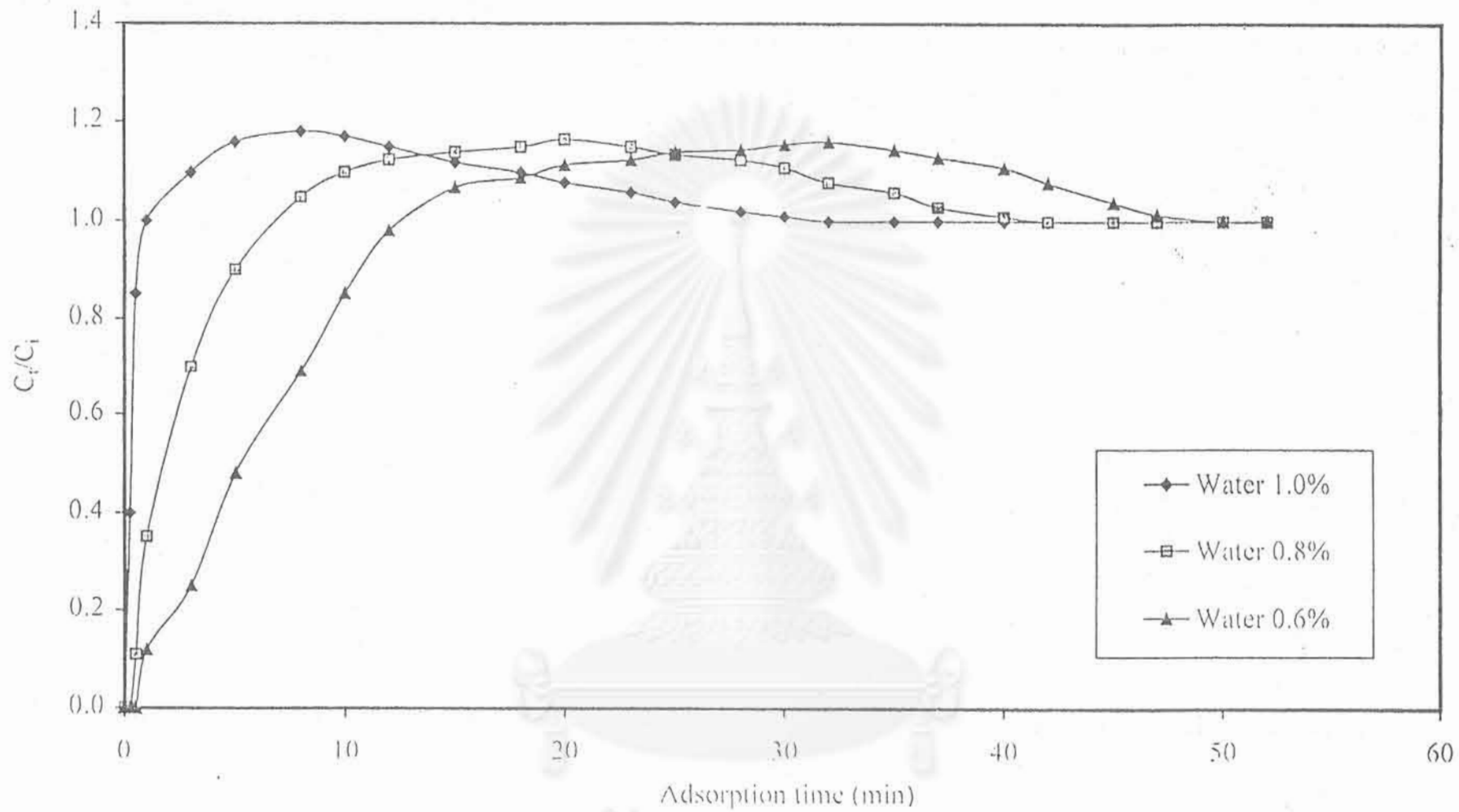
สำหรับอุมินาน้ำเริ่มควบแน่นในรูพรุนขนาดเล็กที่ความเข้มข้นของน้ำในเฟสก๊าซเป็น 0.8% โดยปริมาตร

ในการศึกษานี้ที่สภาวะเดียวกันปริมาณน้ำที่ถูกดูดซับมีค่าสูงกว่าไฮโดรคาร์บอนหลายเท่า แสดงว่าน้ำมี affinity สูงกว่าไฮโดรคาร์บอน การดูดซับพลวัตเกี่ยวข้องกับปรากฏการณ์คาบเกี่ยวหลายชนิด (Nedez และคณะ, 1996) คือการเพิ่มอย่างชัดเจนในตอนแรกเป็นการดูดซับทางเคมีของโมเลกุลของน้ำและผิวของอุมินาแล้วตามด้วยการดูดซับหลายชั้นตามสมการ Kevin ความดันไอที่จุดอิ่มตัวลดลงซึ่งในที่สุดไอน้ำกลายเป็นของเหลว (Ponce และคณะ, 1974) ดังนั้นการควบแน่น capillary ในตอนแรกเกิดที่จุดเปลี่ยนเว้าของ adsorption isotherm ดังแสดงในรูปที่ 4.7 พันธะ Al-O มีความเป็นพันธะ ionic มากกว่าพันธะ covalent ดังนั้นประจุที่ผิวจึงมีความเข้มข้นมาก เมื่อน้ำถูกเติมที่ผิวของอุมินาพันธะไฮโดรเจนระหว่างน้ำที่ถูกดูดซับที่ติดกันเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ขณะเดียวกันก็เกิดพันธะไฮโดรเจนขึ้นระหว่างน้ำที่ถูกดูดซับกับน้ำอิสระในเฟสก๊าซ แม้ว่าธรรมชาติของพันธะไฮโดรเจนยังไม่ทราบแน่ชัดมักถือว่าเป็นการดูดซับทางกายภาพ (Nedez และคณะ, 1996) ผลนี้เป็นจุดเริ่มของการควบแน่น capillary ดังนั้นอาจสรุปได้ว่าการดูดซับของน้ำเป็นการเกิด 3 ปรากฏการณ์ร่วมกันคือการเกิดการดูดซับทางเคมีชั้นเดียว ตามด้วยการดูดซับทางกายภาพหลายชั้น และการเกิดการควบแน่น capillary

#### 4.2.3 ผลของส่วนประกอบของน้ำต่อกระบวนการดูดซับรวม

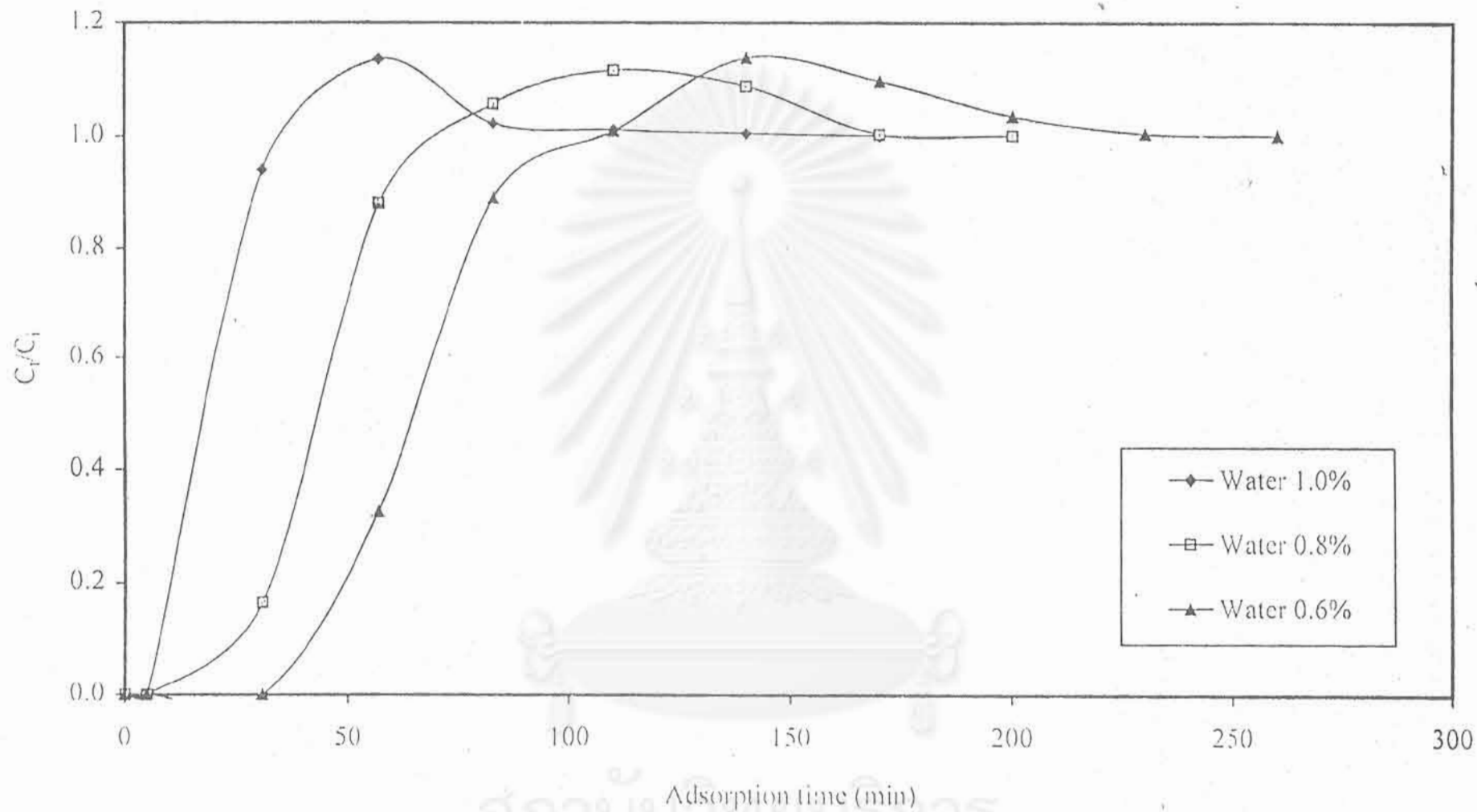
วัตถุประสงค์หนึ่งของการศึกษานี้คือผลของความเข้มข้นของน้ำและไฮโดรคาร์บอนต่อพฤติกรรมการดูดซับของสารแต่ละชนิดจึงได้แปรค่าความเข้มข้นของแต่ละองค์ประกอบคือ ก๊าซธรรมชาติ 3-5% น้ำ 0.05-0.1% และเพนเทน 0.3-0.5% ในที่นี้เนื่องจากไฮโดรคาร์บอนในก๊าซธรรมชาติมีพฤติกรรมเดียวกันจึงใช้ มีเทนเป็นตัวแทนของก๊าซทุกชนิดในก๊าซธรรมชาติ และได้แปรค่าของสาร 3 ชนิดคือมีเทน น้ำ และ ไฮโดรคาร์บอนกลุ่มหนัก (เพนเทน)

รูปที่ 4.8 แสดงการเปรียบเทียบเส้น breakthrough ของมีเทนที่ความเข้มข้นของน้ำต่างๆ กัน พบว่าเมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้นเวลา breakthrough ของมีเทนลดลง สำหรับโพรเพนก็มีแนวโน้มเช่นเดียวกันดังแสดงในรูปที่ 4.9 ผลการทดลองสนับสนุนว่าน้ำมี affinity กับผิวอุมินาสูงมากมีผลอย่างมากต่อการแทนที่ของไฮโดรคาร์บอนซึ่งมี affinity ต่ำกว่าระหว่างการดูดซับที่มีการแข่งขันกัน



รูปที่ 4.8 เส้น Breakthrough ของมีเทนที่ถูกดูดซับบนอลูมินา sol-gel ที่ความเข้มข้นของน้ำต่างๆ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.9 เส้น Breakthrough ของโพรเพนที่ถูกดูดซับบนอลูมินา sol-gel ที่ความเข้มข้นของน้ำต่างๆ

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

#### 4.2.4 ผลของส่วนประกอบไฮโดรคาร์บอนต่อการดูดซับทั้งหมด

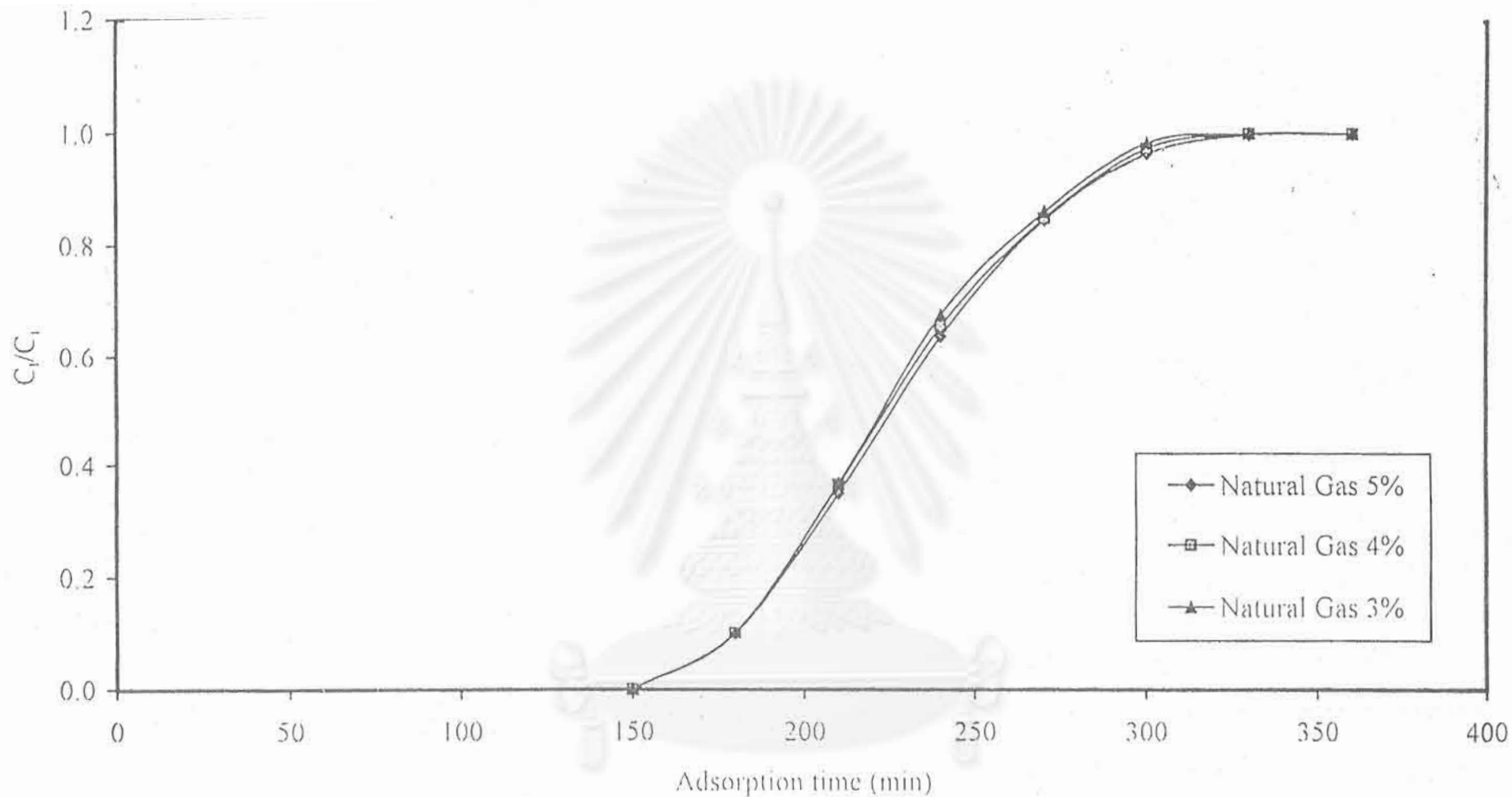
รูปที่ 4.10 แสดงเส้น breakthrough ของการดูดซับน้ำกับไฮโดรคาร์บอนกลุ่มเบาที่ความเข้มข้นต่างๆ กัน เส้นดังกล่าวไม่แสดงความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ สำหรับเพนเทนก็มีลักษณะเดียวกันดังแสดงในรูปที่ 4.11 แสดงว่าการเปลี่ยนแปลงของส่วนประกอบของก๊าซธรรมชาติในช่วงที่ศึกษา (3-5%) ไม่มีผลต่อพฤติกรรมของการดูดซับของสารอื่นบนผิวอลูมินาปรากฏการณ์เดียวกันนี้สามารถพบได้จากการแปรค่าความเข้มข้นของโพรเพนดังแสดงในรูปที่ 4.12 และ 4.13 แสดงว่าการแปรค่าความเข้มข้นของโพรเพนมีผลเล็กน้อยต่อพฤติกรรมของการดูดซับของน้ำและไฮโดรคาร์บอนบนบนผิวของโซล-เจลอลูมินาระหว่างกระบวนการดูดซับที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

#### 4.3 การนำสารดูดซับกลับมาใช้ใหม่

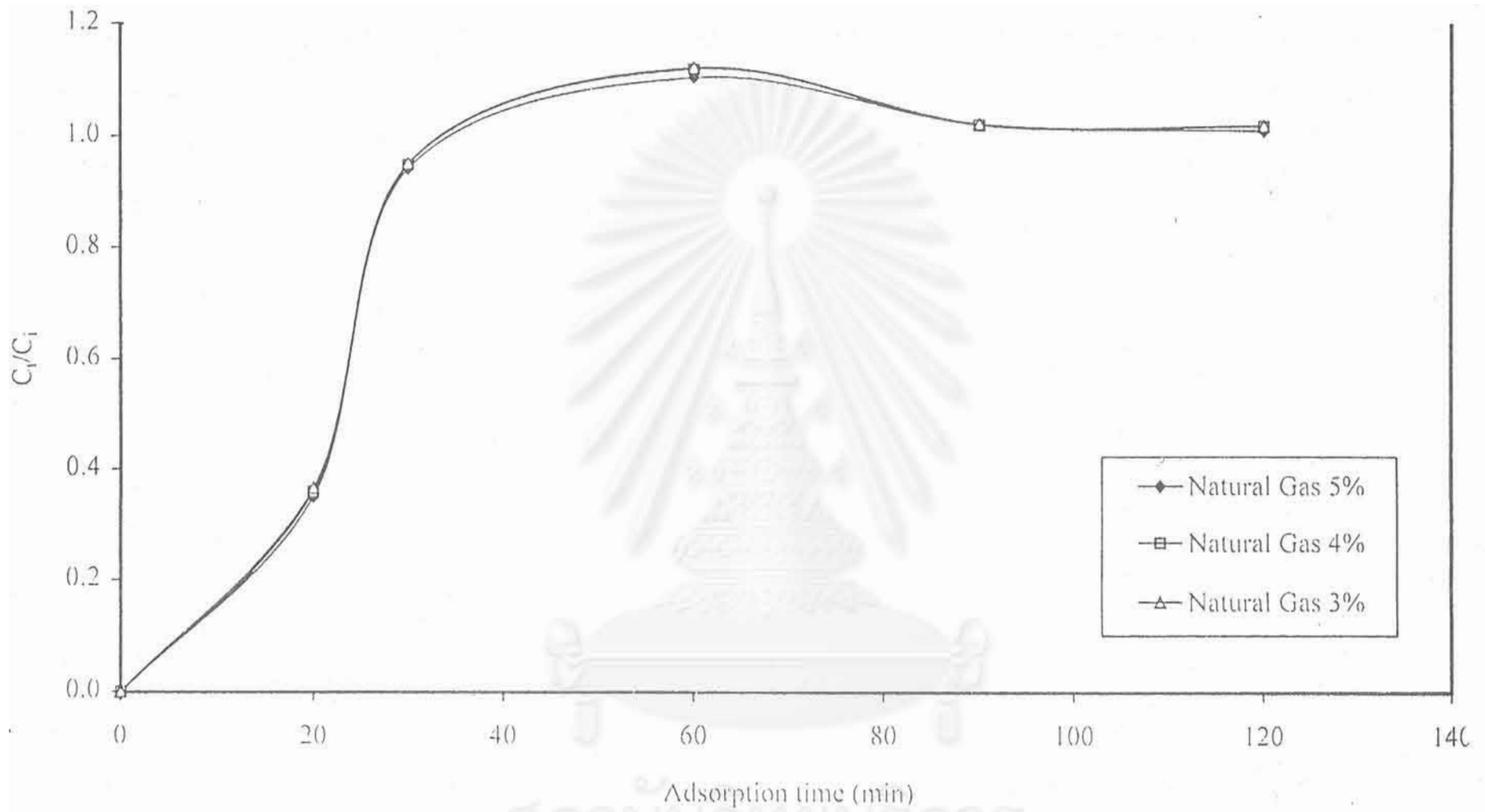
การนำสารดูดซับกลับมาใช้ใหม่เป็นขั้นตอนที่สำคัญขั้นหนึ่งของกระบวนการดูดซับ สารดูดซับซึ่งต้องการพลังงานเพียงเล็กน้อยในการนำกลับมาใช้ใหม่เป็นที่ต้องการมากที่สุด thermogram ที่ได้ระหว่างการนำกลับมาใช้ใหม่ของอลูมินาที่อิมมัวด้วยน้ำแสดงในรูปที่ 4.14 และเส้นนี้แสดงอุณหภูมิระหว่างน้ำหนักรวมของสารดูดซับกับอุณหภูมิ การลดลงอย่างรวดเร็วของอุณหภูมิที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส แสดงว่าน้ำเกือบทั้งหมดเนื่องจากการดูดซับทางกายภาพและ capillary condensation สามารถกำจัดออกง่ายที่จุดเดือดของสารดูดซับแต่ละชนิด การดูดซับทางเคมีเกี่ยวข้องกับการเกิดพันธะทางเคมีระหว่างผิวและสารที่ถูกดูดซับ ดังนั้นการกำจัดสารที่ถูกดูดซับทางเคมีต้องการพลังงานสูงกว่าเพื่อทำลายพันธะทางเคมีมากกว่าที่การดูดซับทางกายภาพต้องการ

หลังจากกระบวนการการดูดซับแต่ละครั้งอลูมินาถูกฟื้นฟูสภาพโดยการให้ความร้อนกับเบดของสารดูดซับที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยผ่านก๊าซไนโตรเจนตลอดเวลา รูปที่ 4.15 แสดงความจุในการดูดซับน้ำกับจำนวนการทดลอง แสดงให้เห็นว่ามี การเปลี่ยนแปลงความจุในการดูดซับเพียงเล็กน้อยโดยความจุในการดูดซับลดลงเพียง 5% หลังจากการดูดซับและการนำกลับมาใช้ใหม่แล้ว 10 ครั้ง



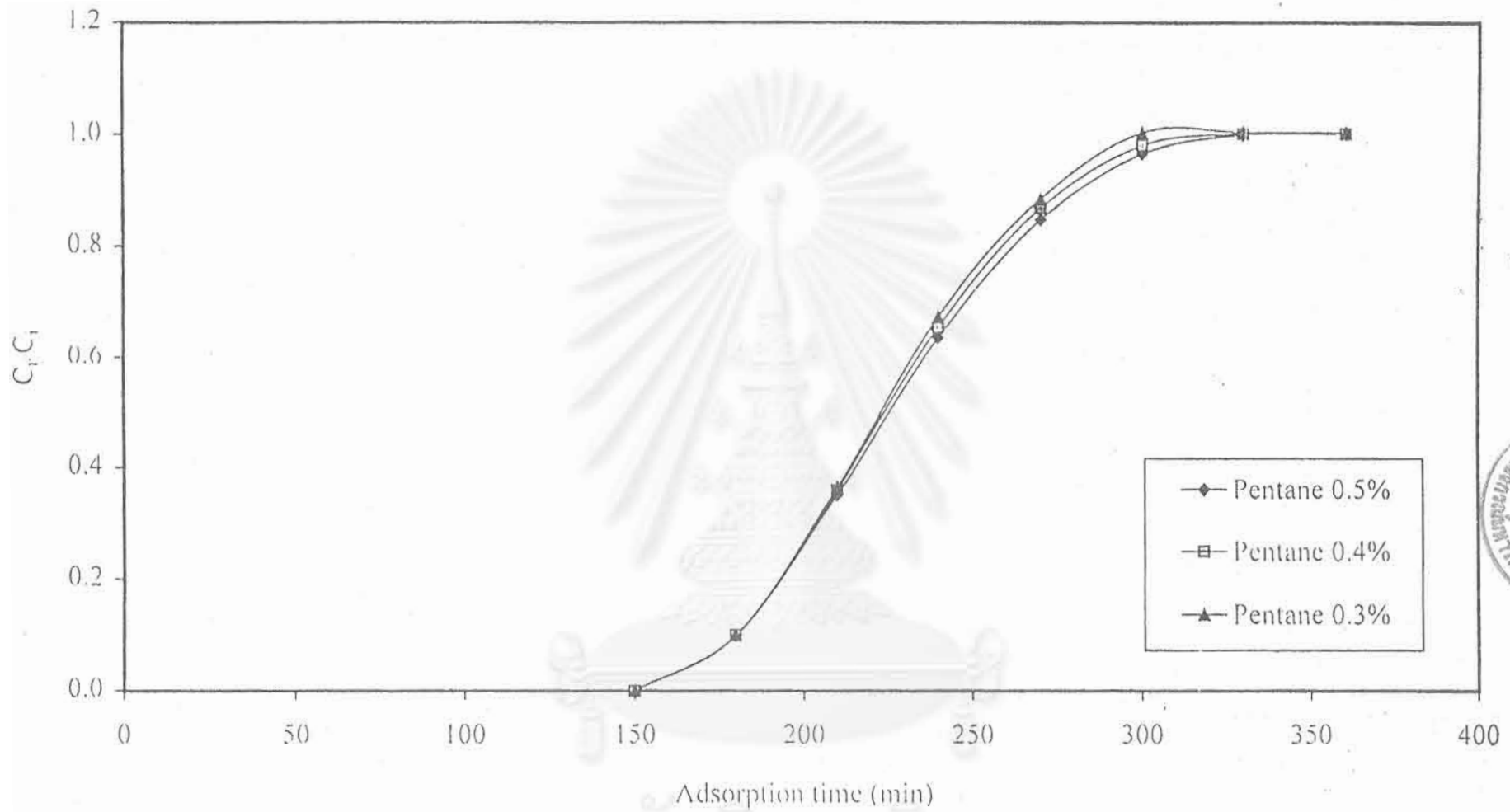


รูปที่ 4.10 เห็น Breakthrough ของน้ำที่ถูกดูดซับบนอนุภาคนา sol-gel ที่ความเข้มข้นของก๊าซธรรมชาติต่างๆ



รูปที่ 4.11 เส้น Breakthrough ของโพรเพนที่ถูกดูดซับบนอนุภาคนาโน sol-gel ที่ความเข้มข้นของกาซธรรมชาติต่างๆ

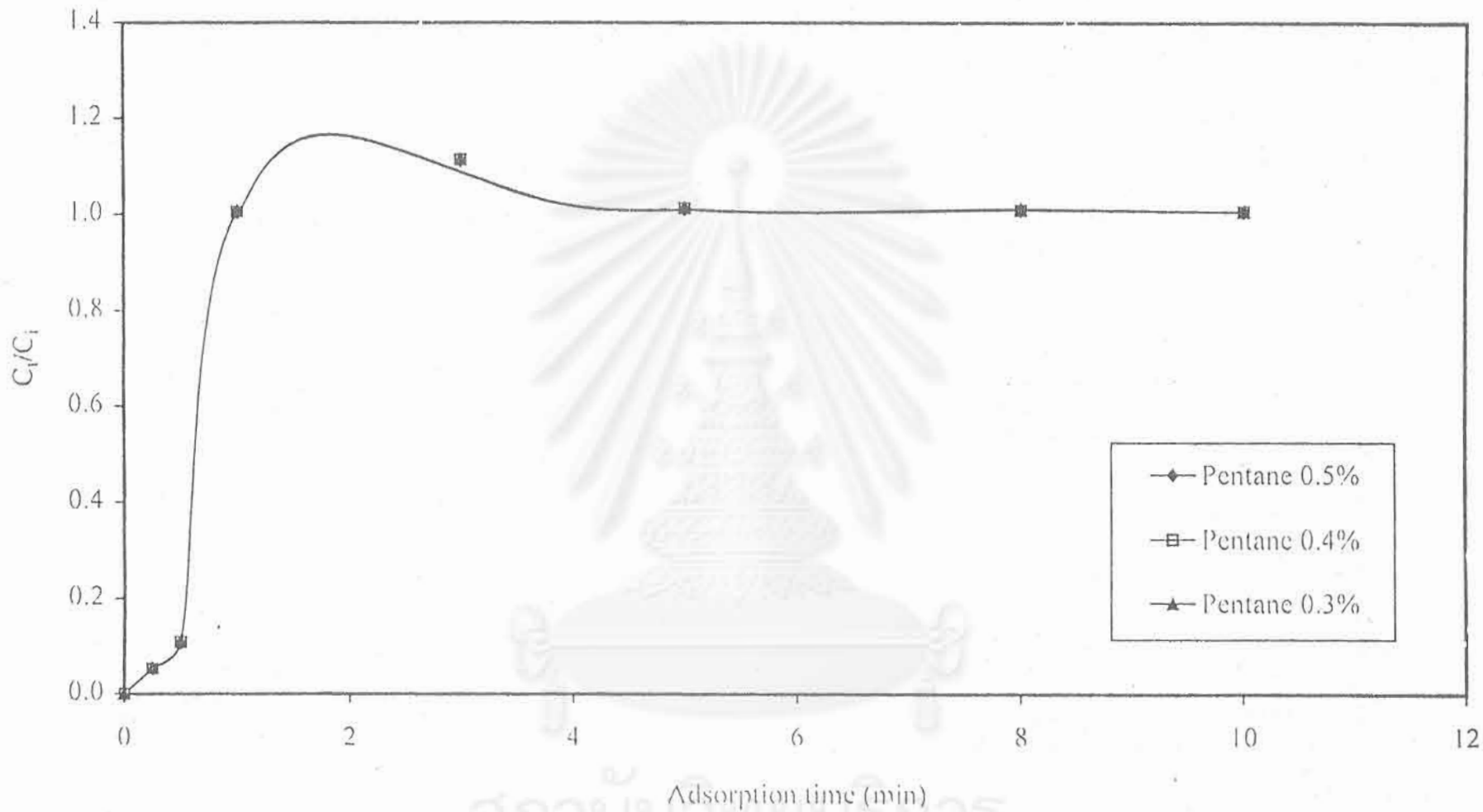
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.12 เส้น Breakthrough ของน้ำที่ถูกดูดซับบนอนุภาคนาโน sol-gel ที่ความเข้มข้นของโพรเพนต่าง ๆ

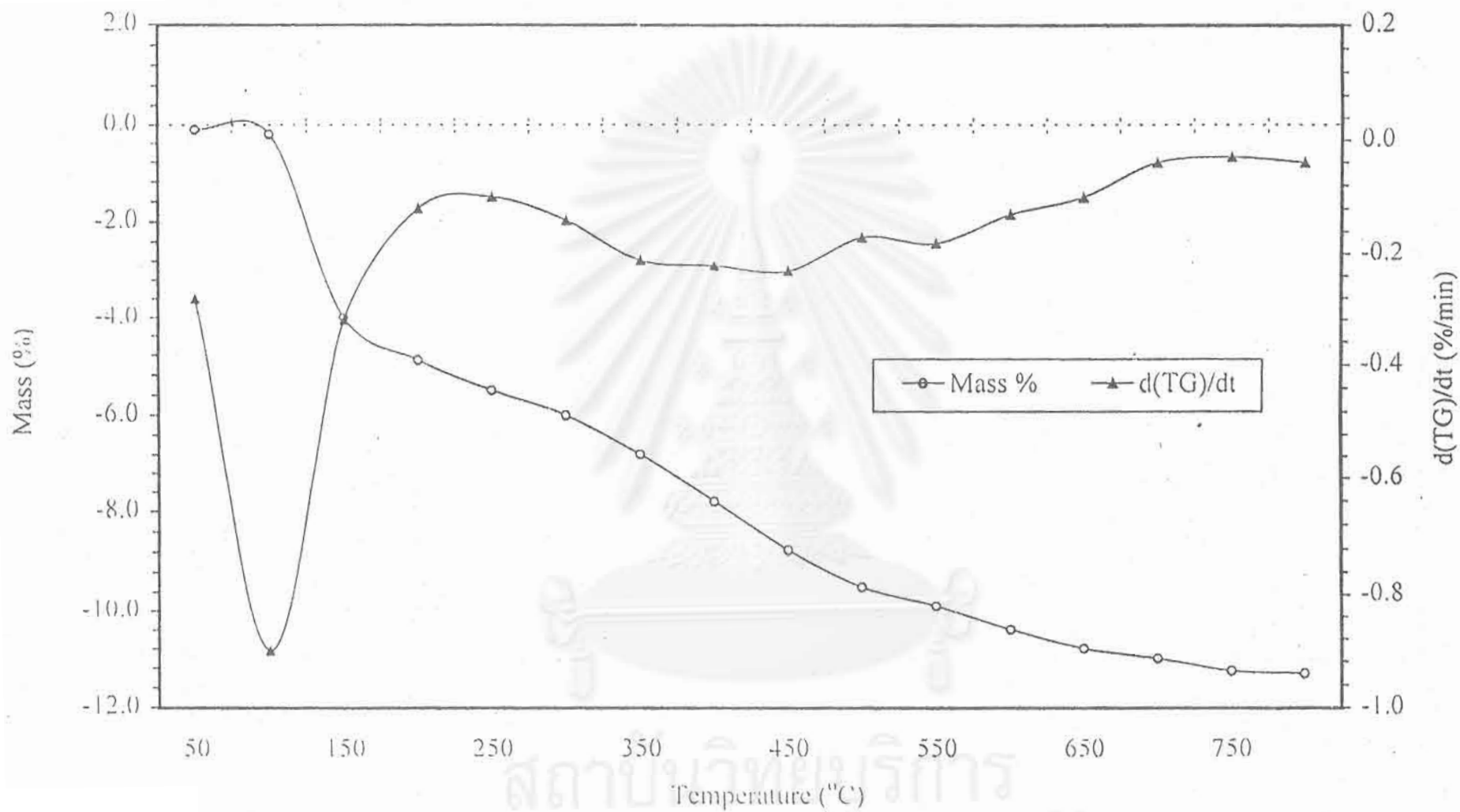
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



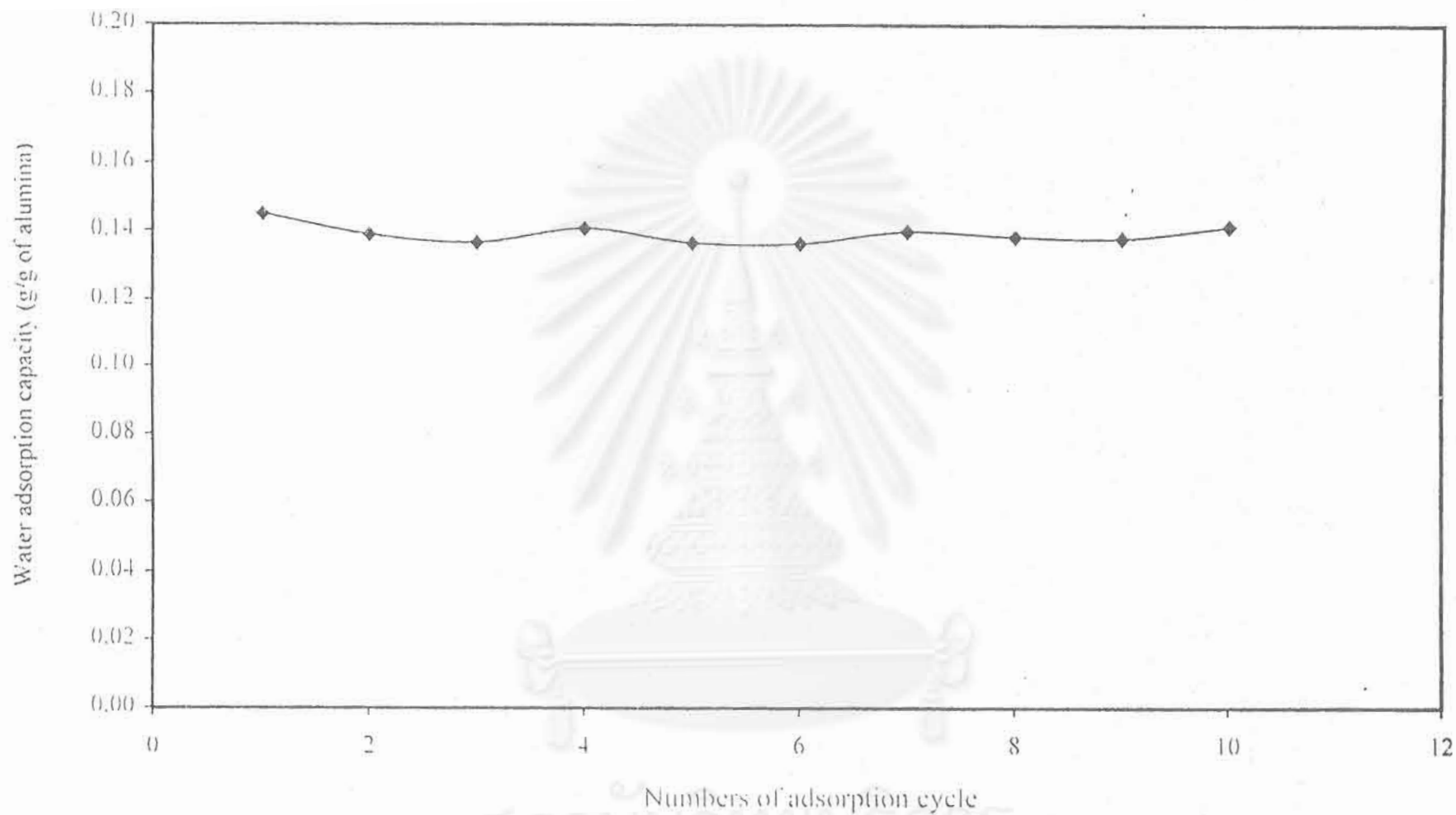


รูปที่ 4.13 เส้น Breakthrough ของมีเทนที่ถูกดูดซับบนอนุภาคนา sol-gel ที่ความเข้มข้นของก๊าซธรรมชาติต่าง ๆ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.14 Thermogram ของอลูมินา sol-gel ที่อิมพัลด้วยน้ำระหว่างทำให้การทำแห้งภายใต้สูญญากาศ



รูปที่ 4.15 ความจุในการดูดซับน้ำของอลูมินา sol-gel ในช่วงการดูดซับ 10 รอบ

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 5

### สรุปและข้อเสนอแนะ

วัตถุประสงค์ของการศึกษานี้เพื่อศึกษาลักษณะสมบัติทางกายภาพของสารดูดซับอลูมินา โซล-เจลที่เตรียมโดยการไฮโดรไลซ์ aluminium alkoxide (hydrolysis of aluminium alkoxide) แล้วเผาที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ และหาพฤติกรรมการดูดซับกลิ่นของน้ำและไฮโดรคาร์บอนบนอลูมินานี้ โดยใช้ระบบก๊าซธรรมชาติจำลอง

ผลการทดลองแสดงว่าการขึ้นกับอุณหภูมิของการเผาในระหว่างการเตรียมอลูมินามีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อสมบัติทางกายภาพของอลูมินา พื้นที่ผิว BET และปริมาตรของรูพรุนลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่ออุณหภูมิของการเผาเพิ่มขึ้น การดูดซับน้ำ static ขึ้นกับปริมาตรของรูพรุนอย่างมาก ลักษณะสมบัติของอลูมินาที่เตรียมเป็นแบบ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

การควบแน่น capillary มีบทบาทสำคัญต่อการดูดซับของอลูมินาที่มีรูพรุนขนาดเล็ก ไฮโดรคาร์บอนถูกดูดซับปริมาณเพียงเล็กน้อยในตอนแรกแล้วถูกคายออกมาในภายหลังโดยการแทนที่ของน้ำเพราะน้ำมี affinity มากกว่าไฮโดรคาร์บอน ส่วนประกอบของน้ำมีผลต่อพฤติกรรมการดูดซับของไฮโดรคาร์บอน การนำกลับมาใช้ใหม่ของอลูมินา 10 ครั้งไม่มีผลการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนต่อความจุของการดูดซับของน้ำ

ในการศึกษานี้เป็นการกำจัดน้ำโดยการดูดซับด้วยอลูมินา อย่างไรก็ตามก็อาจมีสารปนเปื้อนอื่น เช่น โปรท อยู่ในก๊าซธรรมชาติและต้องถูกกำจัดออก การปรับสภาพผิวอลูมินาโดยการใส่โลหะซึ่งช่วยให้มีความสามารถในการจับสารปนเปื้อนเหล่านั้นอาจเป็นทางออกสำหรับปัญหานี้ ด้วยแนวความคิดนี้อาจเป็นการกำจัดน้ำและสารปนเปื้อนอื่นในขั้นตอนเดียวได้

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## เอกสารอ้างอิง

- Bailon, J. M., Jarzebski, A. B., and Pajak, L. (1999). Water vapor adsorption on the  $\text{SiO}_2\text{-CaCl}_2$  sol-gel composites. Langmuir. 15 (19). 6505-6509.
- Campbell, J.M. (1992). Gas condition and processing. Oklahoma: Campbell Petroleum.
- CauQui, M. A., and Rodriguze-Izquierdo, J.M. (1992). Application of the sol-gel method to catalyst preparation. Journal of Non-Crystalline Solids. 147&148. 724-728.
- Farenholtz, W. G., Smith, D. m., and Hua, D. W. (1992) Formation of microporous silica gels from modified silicon alkoxide. Journal of Non-Crystalline Solids. 144 (1), 45-52.
- Folker, K., and Sholvel, J. (1901). U.S. Patent 2,573,702.
- Gonzalez, R. D., Lopez, T., and Gomez, R. (1907). Sol-gel preparation of supported metal catalysts. Catalysis Today. 35, 293-317.
- Goodboy, K. P., and Fleming, H. L., (1984) Trend in adsorption with alumina. Chemical Engineering Progress. 34, 421-433.
- Gregg, S. J., and Sing, K. S. W. (1982). Adsorption, surface area and porosity. London: Academic Press.
- Hardy, B., Walther, K. L., Wokaun, A., and Baiker, A. (1991). Preparation of catalysts. Amsterdam: Elsevier Science.
- Ishiguri, K., Ishikawa, T., Kakuta, N., Ueno, A., Mitarai, Y., and Kamo, T. (1990). Characterization of alumina prepared by sol-gel methods and its application to  $\text{MoO}_3\text{-CoO-Al}_2\text{O}_3$  catalyst. Journal of Catalysis. 123, 523-533.
- Kung, H. H., and Ko, E. I. (1996). Preparation of oxide catalysts and catalyst supports – a review of recent advances. The Chemical Engineering Journal. 64, 203-214.
- Nedez, C., Boitiaux, J. P., Cameron, C. J., and Didilion, B. (1996). Optimization of textural characterization of an alumina to capture contaminants in natural gas. Langmuir. 12 (16), 3927-3931.
- Perason, A., and Grant, M. H. (1992). Encyclopedia of chemical technology. New York: Willey.
- Perego, C., and Villa, P. (1997). Catalyst preparation methods. Catalysis Today. 34, 281-305.



- Pierre, A. C., Elaloui, E., and Pajonk, G. M. (1998). Comparison of the structure and porous texture of alumina gels synthesized by different methods. Lungmuir. 14(1). 66-73.
- Ponee, V., Knor, Z., and Cerny, S. (1974). Adsorption on solids. London: butterworth.
- Ridchardson, J. T. (1989). Principles of catalysts development. New York: Plenum Press.
- Ruthven, D. M. (1984) Principles of adsorption and adsorption process. New York: Willey.
- Sattefield, C. N. (1991). Heterogeneous catalysis in industrial practice. New York: Mcgraw-Hill.
- Speight, J. G. (1993). Gas Processing: environment aspect and methods.  
Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Ward, A. D., and Ko, E. I. (1995). Preparing catalytic materials by the sol-gel method.  
Industrial Engineering Chemical Reserve. 34(2), 421-433.
- Yang, R. T. (1987). Gas separation by adsorption processes. London: Butterworth.
- Ying, J. Y., and Benziger, J. B. (1993) Structure and energetic of silica in the sol-gel to ceramic transitions. Colloids and Surface: A Physicochemical and Engineering Aspects. 74(1), 23-31.



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## ภาคผนวก

ตารางที่ ผ-1 ส่วนประกอบของก๊าซธรรมชาติแห่งที่ได้รับจากการปิโตรเลียมแห่งประเทศไทย

ส่วนประกอบ	น้ำหนักโมเลกุล	ร้อยละโดยปริมาตร
มีเทน	16	62.82
อีเทน	30	13.27
โพรเพน	44	11.80
ไอโซ-บิวเทน	58	4.20
นอร์มอล-บิวเทน	58	2.91

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย