

การพัฒนาตัวดูดซับเพื่อกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกจากกระบวนการผลิตก๊าซธรรมชาติ

โดย นายวรวิทย์ สีห์อนุกุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2551 ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

การพัฒนาตัวดูดซับเพื่อกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกจากกระบวนการผลิตก๊าซธรรมชาติ

โดย นายวรวิทย์ สีห์อนุกุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2551 ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ADSORBENT' S DEVELOPMENT FOR HYDROGEN SULFIDE REMOVAL FROM NATURAL GAS PROCESSING

By

Warrawit Seeanukul

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree

MASTER OF ENGINEERING

Department of Chemical Engineering

Graduate School

SILPAKORN UNIVERSITY

2008

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร อนุมัติให้วิทยานิพนธ์เรื่อง "การพัฒนาตัวดูคซับเพื่อ กำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกจากกระบวนการผลิตก๊าซธรรมชาติ" เสนอโดย นายวรวิทย์ สีห์อนุกุล เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

> (รองศาสตราจารย์ คร.ศิริชัย ชินะตังกูร) คณบคีบัณฑิตวิทยาลัย วันที่.......เดือน.....พ.ศ...พ.ศ.....

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ คร.วีรวัฒน์ ปัตทวีกงกา

คณะกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ คร.โอกร เมฆาสุวรรณดำรง)

.....กรรมการ (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ คร.จูงใจ ปั้นประณต)

..... กรรมการ

(อาจารย์ คร.ศุภกิจ สุทธิเรื่องวงศ์)

...../...../

49404210 : สาขาวิศวกรรมเคมี

กำสำคัญ : การกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์/ ก๊าซธรรมชาติ/ ตัวดูดซับ/ กอบเปอร์ออกไซด์ที่พัฒนา ด้วยซิลิกา/ เฟรมสเปรย์

วรวิทย์ สีห์อนุกุล: การพัฒนาตัวดูดซับเพื่อกำจัดก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์ออกจาก กระบวนการผลิตก๊าซธรรมชาติ. อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์: ผศ.คร.วีรวัฒน์ ปัตทวีกงกา. 85 หน้า

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการกำจัดก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์ในก๊าซธรรมชาติ จากตัวดูด-ซับชนิคกอปเปอร์ออกไซค์ ซิงก์ออกไซค์ และกอปเปอร์ออกไซค์ที่ผสมกับซิงก์ออกไซค์ ที่เตรียม ด้วยวิธีเฟรมสเปรย์ และ โซลเจล เพื่อเปรียบเทียบชนิคตัวดูคซับและวิธีการเตรียมตัวดูคซับ แล้วนำ ตัวดูคซับที่ดีที่สุดไปเติมด้วยซิลิกาที่ปริมาณ 5-25 เปอร์เซ็นต์ โดยโมล โดยตัวดูคซับที่สังเคราะห์ได้ จะทำการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพด้วยเทคนิก การดูคซับของก๊าซไนโตรเจน การเลี้ยวเบนของ รังสีเอกซ์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน แล้วนำไปทคสอบประสิทธิภาพการดูคซับ ก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์สังเคราะห์ ที่อุณหภูมิห้องและความคันบรรยากาศ เพื่อเปรียบเทียบกับตัว ดูคซับทางการก้า

จากการทคสอบทคสอบประสิทธิภาพการดูดูซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์สังเคราห์ พบว่า กอปเปอร์ออกไซค์ที่เตรียมค้วยวิธีเฟรมสเปรย์ให้ปริมาณการดูคซับมากที่สุด เท่ากับ 10.56 กรัมซัลเฟอร์ต่อ 100 กรัมตัวดูดซับ เมื่อนำคอปเปอร์ออกไซค์ที่เตรียมค้วยวิธีเฟรมสเปรย์ไปเติมค้วย ซิลิกา พบว่าการเติมซิลิกาที่ปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โคยโมลให้ปริมาณการดูคซับมากที่สุด เท่ากับ 33.18 กรัมซัลเฟอร์ต่อ 100 กรัมตัวดูดซับ โดยตัวดูคซับทางการค้า (COM-1, COM-2, COM-3) จะ มีปริมาณการดูคซับ 3.91, 6.08, 11.33 กรัมซัลเฟอร์ต่อ 100 กรัมตัวดูคซับ ตามลำคับ

นำตัวดูดซับคอปเปอร์ออกไซด์ที่เติมด้วยซิลิกาปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โมลที่เตรียมด้วย วิธีเฟรมสเปรย์ชนิดผง ไปทดสอบกับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในก๊าซธรรมชาติ จะได้ประสิทธิภาพ การดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ดีกว่าตัวดูดซับทางการค้าประมาณ 2.4 เท่า และนำตัวดูดซับ ดอปเปอร์ออกไซด์ที่เติมด้วยซิลิกาปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โมลที่เตรียมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์ไปขึ้นรูป (ชนิดเม็ด) พบว่าให้ก่าการดูดซับดีกว่าตัวดูดซับทางการค้าประมาณ 1.22 เท่า

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี	บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร	ปีการศึกษา 2551
ลายมือชื่อนักศึกษา		
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา	วิทยานิพนธ์	

49404210 : MAJOR : CHEMICAL ENGINEERING KEY WORDS : H₂S REMOVAL/ NATURAL GAS/ ADSORBENT/ SiO₂-MODIFIED CuO/ FLAME SPRAY PYROLYSIS

WORRAWIT SEEANUKUL : ADSORBENT'S DEVELOPMENT FOR HYDROGEN SULFIDE REMOVAL FORE NATURAL GAS PROCESSING. THESIS ADVISOR : ASST.PROF. WEERAWAT PATTTHAVEEKONGKA. 85 pp.

In this study, removal of H_2S from gas steam and natural gas using the CuO, ZnO and Cu-ZnO mixed oxide adsorbent has been successfully prepared by Flame Spray Pyrolysis (FSP) and Sol-gel method. The best adsorbent and high efficiently develop by supported SiO₂ 5-25% by mol. The obtained powder was characterized by using N₂ desorption, XRD and TEM. Removal of H_2S from gas steam and natural gas was used as the probe reaction for testing the adsorbent ability at ambient temperatures and pressure. All adsorbent will be compare efficiently remove H_2S with commercial adsorbent.

The result for removal of H_2S from gas steam reveal to the adsorbent, prepared by Flame Spray Pyrolysis (FSP) of CuO is excellent, the capacity is 10.56 g S / 100 g adsorbent and observed for CuO with 10 mol% SiO₂ loading given the best adsorbent and the highest sulfur capacity about 33.18 g S/ 100 g adsorbent and capacity of commercial adsorbent (COM-1, COM-2, COM-3) with 3.91, 6.08, 11.33 g S/ 100 g adsorbent, respectively.

Using Flame Spray Pyrolysis (FSP) of CuO with 10 mol% SiO₂ loading prepared powders to test with H₂S from natural gas, experimental result showed about 2.4 order of commercial adsorbent (COM-3). And prepared sphere form, the result of performance tested with 1.22 order of commercial adsorbent to sphere form (COM-3).

Department of Chemical Engineering Silpakorn University Ac Student's signature..... Thesis Advisors' signature.....

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จไปด้วยดี โดยรับความรู้และแนวทางการแก้ปัญหา รวมทั้งความดูแลเอา ใจใสในการทำงานจากอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วีรวัฒน์ ปัตทวีคงคา ผู้วิจัยขอขอบคุณบุคลากรและองค์กรต่างๆ ที่ให้ความช่วยเหลือ และสนับสนุนทางด้านวิชาการ วัสดุอุปกรณ์ และการวิเคราะห์ผลจาก

 ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร สนับสนุนด้านอุปกรณ์และห้องปฏิบัติการ

 2. สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ทุนวิจัยมหาบัณฑิต สกว. สาขาวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยี ภายใต้โครงการสร้างกำลังคนเพื่อพัฒนาอุตสาหกรรมระดับปริญญาโท (สกว.-สสว.) ประจำปี 2550

 สถาบันวิจัย และเทคโนโลยี ปตท. บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) ที่อนุเคราะห์ เครื่องมือ และเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี

 4. กุณภาวิณี สินทรโก ที่คอยช่วยเหลือ และติดต่อประสานงานกับทางสถาบันวิจัย และ เทคโนโลยี ปตท.

5. คุณอัจจนา แพร่รุ่งเรือง ที่ช่วยให้คำปรึกษาในการใช้เครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี

 ผู้ช่วยศาสตราจารย์ คร.โอกร เมฆาสุวรรณคำรงค์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ คร.ชูวงศ์ ชัยสุข ที่ช่วยให้คำปรึกษาในการทำปริญญานิพนธ์

> ผู้จัดทำ นายวรวิทย์ สีห์อนุกุล

สารบัญ

	c
บทกัดย่อภาษาไทย	
บทกัดย่อภาษาอังกฤษ	
กิตติกรรมประกาศ	
สารบัญตาราง	
สารบัญภาพประกอบ	
บทที่	
1 บทนำ	
ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย	
งานวิจัยที่ผ่านมา	
วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	
ขอบเขตของงานวิจัย	
2 ทฤษฎี	
การดูคซับ	
ลักษณะของการดูดซับ	
การดูดซับทางกายภาพ	
การดูดซับทางเคมี	
ข้อแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคม <u>ี</u>	
การดูดซับทางกายภาพมักจะเกิดจากแรงดึงดูคระหว่างโมเลกุล	
การดูดซับทางกายภาพสามารถเกิดแบบ Multilayer	
แรงที่เกี่ยวกับการดูดซับทางกายภาพ <u>.</u>	
แรงที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับ	
แรงแพร่กระจาย	
แรงผลักระยะสั้น	
แรงไฟฟ้าสถิต	
ปัจจัยที่มีผลต่อการดูคซับ	
คุณสมบัติของตัวดูคซับ	

บทที่	
	คุณสมบัติของตัวถูกดูคซับ
	สภาวะในการดูดซับ
	กลไกการดูคซับ $H_2S_{$
	กลไกการดูคซับ
	กลไกการดูคซับ H ₂ S
	ออกซิเคชัน
	การดูคซับในเบคนิ่ง
	Breakthrough curves
	ปัจจัยที่มีผลต่อค่า LUB
	ไอโซเทอมการดูดซับ
	สมการที่ใช้อธิบายไอโซเทอมการดูคซับ
	สมการ Langmuir
	สมการ BET
	สมการ Freundlich
	การเตรียมตัวดูคซับด้วยวิธีโซล-เจล
	การเตรียมตัวดูดซับด้วยวิธีเฟรมสเปรย์
3 1	การคำเนินการวิจัย
	การเตรียมตัวดูดซับ และศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวดูดซับ
	การเตรียมตัวดูคซับ
	การศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวดูดซับ
	การทคสอบประสิทธิภาพการคูคซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์
	การทคสอบประสิทธิภาพการคูคซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์สังเคราะห์
	ความเข้มข้น 4000 พีพีเอ็ม
	การทคสอบประสิทธิภาพการคูคซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์ความ
	เข้มข้น 32 พีพีเอ็มในก๊าซธรรมชาติ
4 1	ผลการทคลองและวิจารณ์
	การศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวดูดซับ
	การวัดค่าพื้นที่ผิวด้วยเทกนิกการดูดซับของก๊าซไนโตรเจน
	ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

บทท		Y
	ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	
การทร	าสอบประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์	
	การทคสอบประสิทธิภาพการคูคซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์สังเคราะห์	
	ความเข้มข้น 4000 พีพีเอ็ม	
	การทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์	
	ความเข้มข้น 32 พีพีเอ็มในก๊าซธรรมชาติ	
5 สรุปผลการ บรรณานกรม	ทคลอง	
5 สรุปผลการ บรรณานุกรม <u>.</u> ภาคผนวก	ทคลอง	
5 สรุปผลการ บรรณานุกรม <u>.</u> ภาคผนวก ภาคผา	ทคลอง 	
5 สรุปผลการ บรรณานุกรม_ ภาคผนวก ภาคผา ภาคผา	ทคลอง มวกก คุณสมบัติของก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์ มวกข คุณสมบัติของตัวดูคซับ	
5 สรุปผลการ บรรณานุกรม_ ภาคผนวก ภาคผา ภาคผา ภาคผา	ทคลอง เวกก คุณสมบัติของก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์ เวกข คุณสมบัติของตัวดูคซับ เวกค ตัวอย่างการกำนวณ	

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1 ជវ	รุปลักษณะของการดูคซับทางเกมีและการดูคซับทางกายภาพ	_10
2 Ma	ลที่ได้จากการวัดค่าพื้นที่ผิวด้วยเทคนิคการดูดซับของก๊าซไนโตรเจน	_38
3 116	สดงขนาดผลึกจากการประมาณก่างนาดอนุภากจากผลการเลี้ยวเบน	
	ของรังสีเอ็กซ์ โดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ <u></u>	_50
4 IIî	สดงขนาดอนุภาค จากการใช้กล้องจุบทรรศร์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	52
5 III	สดงผลของปริมาณการดูคซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์สังเคราะห์	
	ความเข้มข้น 4000 พีพีเอ็มของตัวดูคซับคอปเปอร์ออกไซด์, ซิงค์ออกไซด์	
	และคอปเปอร์ออกไซด์ที่ผสมกับซิงค์ออกไซด์ ที่เตรียมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์	
	และวิธี โซลเจล เปรียบเทียบกับตัวดูคซับของบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน)	_55
6 116	สดงผลของปริมาณการดูคซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์สังเคราะห์	
	ความเข้มข้น 4000 พีพีเอ็มของตัวดูคซับคอปเปอร์ออกไซด์ที่พัฒนาด้วยซิลิกอน	
	ที่ซิลิกอนปริมาณต่างๆที่เตรียมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์เปรียบเทียบกับตัวดูดซับ	
	ของบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน <u>)</u>	_57
7 III	สดงผลของปริมาณการคูคซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์ความเข้มข้น 32 พีพีเอ็ม	
	ในก๊าซธรรมชาติของตัวดูคซับคอปเปอร์ออกไซด์ที่เติมซิลิกอน 10 เปอร์เซ็นต์	
	กับตัวดูคซับของบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน)	_59
8 III	สดงผลของปริมาณการคูคซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์กวามเข้มข้น 32 พีพีเอ็ม	
	ในก๊าซธรรมชาติของตัวดูคซับคอปเปอร์ออกไซด์ที่เติมซิลิกอน 10 เปอร์เซ็นต์	
	กับตัวดูคซับของบริษัท ปตท.จำกัด (มหาชน) ที่นำไปขึ้นรูป	_61

สารบัญภาพประกอบ

ภาพที่		หน้า
1	กระบวนการผลิตก๊าซธรรมชาต <u>ิ</u>	3
2	การดูคซับของสารดูคซับด้วยแรงทางไฟฟ้าสถิต	11
3	ขั้นตอนการเกลื่อนตัวของตัวถูกคูคซับในกระบวนการคูคซับ	14
4	แสดงการดูคซับในเบคนิ่ง	16
5	ใอโซเทอมการดูดซับ	18
6	การเปรียบเทียบการเตรียมตัวเร่งปฏกิริยาที่นิยมใช้กัน กับวิธีเฟรมสเปรย์ <u></u>	23
7	ขั้นตอนการก่อเกิคเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเฟรมสเปรย์	24
8	แผนผังขั้นตอนการเตรียมตัวดูคซับด้วยวิธี โซลเจล	27
9	แผนผังขั้นตอนการเตรียมตัวดูคซับด้วยวิธีเฟรมสเปรย์	29
10	เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว	30
11	เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์	31
12	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	32
13	แผนผังการติดตั้งอุปกรณ์การทคลองการดูดซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์สังเคราะห์	
	ความเข้มข้น 4000 พีพีเอ็ม	33
14	การติดตั้งอุปกรณ์การทดลองการดูดซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์สังเคราะห์	
	ความเข้มข้น 4000 พีพีเอ็ม	33
15	แผนผังการติดตั้งอุปกรณ์การทคลองการดูดซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์	
	ความเข้มข้น 32 พีพีเอ็มในก๊าซธรรมชาติ	35
16	การติดตั้งอุปกรณ์การทคลองการดูดซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์	
	ความเข้มข้น 32 พีพีเอ็มในก๊าซธรรมชาติ	35
17	การกระจายตัวของขนาครูพรุน (Pore size distribution) และ ใอโซเทอมการ	
	ดูดซับของในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของคอปเปอร์	
	ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีวิธีเฟรมสเปรย์ (FSP CuO)	40
18	การกระจายตัวของขนาครูพรุน (Pore size distribution) และ ใอโซเทอมการ	
	ดูดซับของในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของ 20 เปอร์เซ็นต์	
	คอปเปอร์ออกไซด์กับ 80 เปอร์เซ็นต์ซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธี	
	เฟรมสเปรย์ (FSP 20%Cu:80%Zn)	40

19	การกระจายตัวของขนาครูพรุน (Pore size distribution) และไอโซเทอมการ
	ดูดซับของในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของ 50 เปอร์เซ็นต์
	คอปเปอร์ออกไซค์กับ 50 เปอร์เซ็นต์ซิงค์ออกไซค์ที่เตรียมค้วยวิธี
	เฟรมสเปรย์ (FSP 50%Cu:50%Zn)
20	การกระจายตัวของขนาครูพรุน (Pore size distribution) และ ไอโซเทอมการ
	ดูดซับของในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของ 80 เปอร์เซ็นต์
	คอปเปอร์ออกไซค์กับ 20 เปอร์เซ็นต์ซิงค์ออกไซค์ที่เตรียมด้วยวิธี
	เฟรมสเปรย์ (FSP 80%Cu:20%Zn)
21	การกระจายตัวของขนาครูพรุน (Pore size distribution) และ ไอโซเทอมการ
	ดูดซับของในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของซิงค์
	ออกไซค์ที่เตรียมค้วยวิธีเฟรมสเปรย์ (FSP ZnO)
22	การกระจายตัวของขนาครูพรุน (Pore size distribution) และ ไอโซเทอมการ
	ดูดซับของในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของคอปเปอร์
	ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธี โซลเจล (SG CuO)
23	การกระจายตัวของขนาครูพรุน (Pore size distribution) และ ไอโซเทอมการ
	ดูดซับของในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของ 20 เปอร์เซ็นต์
	้ กอปเปอร์ออกไซค์กับ 80 เปอร์เซ็นต์ซิงค์ออกไซค์ที่เตรียมด้วยวิธี
	โซลเจล (SG 20%Cu:80%Zn)
24	การกระจายตัวของขนาครูพรุน (Pore size distribution) และไอโซเทอมการ
	د الدين . د الدين .

หน้า

41

41

42

กาพที่

22 การกระจายตัว ดูดซับขอ ออกไซด์ 42 23 การกระจายตัว ต์ ดูดซับขอ คอปเปอร์ ໂซລເຈລ (43 การกระจายตัว 24 ดูดซับของใน โตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของ 50 เปอร์เซ็นต์ คอปเปอร์ออกไซด์กับ 50 เปอร์เซ็นต์ซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธี ໂซລເຈລ (SG 50%Cu: 50%Zn)_____ 43 การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (Pore size distribution) และไอโซเทอมการ 25 ดูดซับของในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของ 80 เปอร์เซ็นต์ คอปเปอร์ออกไซด์กับ 20 เปอร์เซ็นต์ซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธี ໂซຄເຈດ (SG 80%Cu: 20%Zn)_____ 44 26 การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (Pore size distribution) และ ใอโซเทอมการ ดูดซับของในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของซิงค์ออกไซด์

ที่เตรียมด้วยวิธี โซลเจล (SG ZnO)______ 44

ภาพที่		หน้า
27	การกระจายตัวของขนาครูพรุน (Pore size distribution) และ ใอโซเทอมการ	
	ดูดซับของในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของคอปเปอร์	
	ออกไซด์ที่เติมซิลิกา 5 เปอร์เซ็นต์ (FSP 5% SiO ₂ -modified CuO)	45
28	การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (Pore size distribution) และ ใอโซเทอมการ	
	ดูดซับของในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของคอปเปอร์	
	ออกไซด์ที่เติมซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์ (FSP 10% SiO ₂ -modified CuO)	45
29	การกระจายตัวของขนาครูพรุน (Pore size distribution) และ ใอโซเทอมการ	
	ดูดซับของในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของคอปเปอร์	
	ออกไซด์ที่เติมซิลิกา 15 เปอร์เซ็นต์ (FSP 15% SiO ₂ -modified CuO)	46
30	การกระจายตัวของขนาครูพรุน (Pore size distribution) และ ใอโซเทอมการ	
	ดูดซับของในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของคอปเปอร์	
	ออกไซด์ที่เติมซิลิกา 20 เปอร์เซ็นต์ (FSP 20% SiO ₂ -modified CuO)	46
31	การกระจายตัวของขนาครูพรุน (Pore size distribution) และ ใอโซเทอมการ	
	ดูดซับของในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของคอปเปอร์	
	ออกไซด์ที่เติมซิลิกา 25 เปอร์เซ็นต์ (FSP 25% SiO ₂ -modified CuO)	47
32	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณและสองเท่าของมุมตกกระทบ	
	ของคอปเปอร์ออกไซด์, ซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ที่ผสมกับ	
	ซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล	48
33	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณและสองเท่าของมุมตกกระทบ	
	ของคอปเปอร์ออกไซด์, ซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ที่ผสมกับ	
	ซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีด้วยวิชีเฟรมสเปรย <u>์</u>	48
34	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณและสองเท่าของมุมตกกระทบ	
	ของคอปเปอร์ออกไซด์ที่พัฒนาด้วยซิลิกาที่เตรียมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์ <u>.</u>	49
35	รูปที่ถ่ายโดยกล้องจุลทรรศร์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวดูดซับ	
	คอปเปอร์ออกไซค์, ซิงค์ออกไซค์และคอปเปอร์ออกไซค์ที่ผสมกับซิงค์	
	ออกไซด์ที่ปริมาณต่าง ๆ ที่เตรียมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์	51
36	รูปที่ถ่ายโดยกล้องจุบทรรศร์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวดูดซับ	
	คอปเปอร์ออกไซค์ที่พัฒนาด้วยซิลิกาที่ปริมาณซิลิกาต่างๆ	
	ที่เตรียมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์	52

ภาพที่		หน้า
37	ผลการดูดซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์สังเคราะห์ความเข้มข้น 4000 พีพีเอ็ม	
	ของตัวดูคซับคอปเปอร์ออกไซค์, ซิงค์ออกไซค์และคอปเปอร์ออกไซค์	
	ที่ผสมกับซิงค์ออกไซค์ที่เตรียมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์และวีธีโซลเจล	
	ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยายกาศ	53
38	ผลการดูดซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์สังเคราะห์ความเข้มข้น 4000 พีพีเอ็ม	
	ของตัวดูคซับคอปเปอร์ออกไซด์, ซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์	
	ที่ผสมกับซิงค์ออกไซค์ ที่เตรียมค้วยวิธเฟรมสเปรย์ (FSP) กับตัวดูคซับ	
	ของบริษัทปตท. จำกัด (มหาชน) (COM1, COM2, COM3)	
	ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยายกาศ	54
39	ผลการดูดซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์สังเคราะห์กวามเข้มข้น 4000 พีพีเอ็ม	
	ของตัวดูคซับคอปเปอร์ออกไซค์ที่พัฒนาด้วยซิลิกาที่ปริมาณ	
	ซิถิกาต่าง ๆ กับตัวดูคซับ ของบริษัท ปตท.จำกัด (มหาชน)	
	ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยายกาศ <u>.</u>	56
40	ผลการดูคซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์ความเข้มข้น 32 พีพีเอ็มในก๊าซธรรมชาติ	
	ของตัวดูคซับคอปเปอร์ออกไซค์ที่เติมซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์กับตัวดูคซับ	
	ของบริษัท ปตท.จำกัด (มหาชน) ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยายกาศ	58
41	ตัวดูคซับคอปเปอร์ออกไซด์ที่เติมซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์ กับตัวดูคซับ	
	ของบริษัท ปตท.จำกัด (มหาชน) ที่นำไปขึ้นรูป	59
42	ผลการดูคซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์ความเข้มข้น 32 พีพีเอ็ม	
	ในก๊าซธรรมชาติของตัวดูคซับกอปเปอร์ออกไซด์ที่เติมซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์	
	กับตัวดูดซับ ของบริษัท ปตท.จำกัด (มหาชน) ที่นำไปขึ้นรูป	60

บทที่ 1

บทนำ

1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในโลกปัจจุบันก๊าซธรรมชาติเป็นพลังงานที่สำคัญต่อการดำรงชีวิตของมนุษย์ภายใต้ สถานการณ์เศรษฐกิจและสภาพการแข่งขัน ดังนั้นการปรับปรุงเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวน การผลิตก๊าซธรรมชาติให้มีคุณภาพที่สามารถตอบสนองทันต่อการบริโภคและไม่เป็นอันตรายต่อ สิ่งแวดล้อม จึงเป็นสิ่งที่ควรตระหนักถึงเป็นอย่างยิ่ง เนื่องจากกระบวนการผลิตก๊าซธรรมชาติให้มี ก๊าซมีเทน (Methane) เป็นส่วนประกอบสำคัญกว่า 90% รองลงมาได้แก่ อีเทน (Ethane) โพรเพน (Propane) บิวเทน (Butane) และจะมีก๊าซที่ไม่ใช่ก๊าซเชื้อเพลิงปะปนมาอีกด้วย ซึ่งเป็นสารปนเปื้อน ที่มีหลายชนิด โดยจากการศึกษาพบว่าประกอบด้วย คาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ออกซิเจน (O₂) ในโตรเจน (N₂) ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H₂S) อาร์กอน (Ar) ฮีเลียม (He) นีออน (Ne) และซีนอน (Xe) ฯลฯ (ปรีชา โกลวิศิษฎ์ และคณะ 2541 : 34) ซึ่งมีความเป็นพิษจึงต้องกำจัดออก โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การปนเปื้อนของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ จึงมีความจำเป็นต้องผ่านกระบวนการกำจัดก๊าซไฮโดรเจน ซัลไฟด์ เพื่อให้มีคุณสมบัติเป็นไปตามมาตรฐานที่กำหนดไว้

ปริมาณความเข้มข้นของก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์ที่มากที่สุดที่ยอมรับได้ (Maximum allowable concentration: MAC) ที่มนุษย์ได้รับเป็นเวลา 8 ชั่วโมงคือ 20 พีพีเอ็ม (ในสหรัฐอเมริกา) และ 6.6 พีพีเอ็ม (ในสหพันธรัฐรัสเซีย) ส่วนมาตรฐานอากาศเสียที่ระบายออกจากโรงงาน อุตสาหกรรม จะต้องไม่เกิน 100 พีพีเอ็ม ซึ่งปริมาณขนาดนี้ ก่อให้เกิดอาการปวดศีรษะและความ ผิดปกติของระบบประสาทได้ ซึ่งโดยทั่วไปแล้วจะได้กลิ่นของแก๊สไฮโครเจนซัลไฟด์ เมื่อมีความ เข้มข้นประมาณ 0.025-0.1 พีพีเอ็ม

นอกจากก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์จะเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต แล้วยังส่งผลกระทบต่อ วัสดุต่างๆ คือ การกัดกร่อนวัสดุเช่น วัสดุประเภทโลหะ พลาสติก และคอนกรีต ซึ่งโลหะจะถูกกัด กร่อนเมื่อทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์แล้วเกิดเป็น Metal sulfide ส่วนการกัดกร่อนวัสดุ ประเภทพลาสติก เนื่องจากมีส่วนผสมของ Heavy metal soap ซึ่งใช้เป็น Internal stabilizer หรือ Lubricant ส่วนวัสดุประเภทคอนกรีต มักถูกกัดกร่อนตามท่อระบายน้ำ โดยก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์ จะทำปฏิกิริยากับ แกลเซียมการ์บอเนต (Ozdemir S. et al. 1999 : 225-234) ดังปฏิกิริยา

$$2CaCO_3 + 2H_2S \Longrightarrow Ca(HCO_3)_2 + Ca(HS)_2 \tag{1.1}$$

จะเห็นว่าก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์มีอันตรายต่อทั้งชีวิตและวัสดุต่างๆ จึงมีความจำเป็นที่จะกำจัดก๊าซ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยวิธีกำก๊าซจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์มีหลายวิธี เช่น การใช้ค่างเป็นตัวดูดซึม, การ ใช้ปูนขาวในการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Ozdemir S. et al. 1999 : 225-234), การออกซิไดซ์ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ให้เป็นซัลเฟอร์ย่อยๆ (Element of S) โดยใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Sanuel et al. 1987 : 14-20) การใช้แบคทีเรีย (Thiobacillus thiooxidants) (McMurdie1986 : 76) และการกำจัด ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วยการดูดซับ

ในกระบวนการผลิตก๊าซธรรมชาตินั้น ก๊าซธรรมชาติที่บุดได้จะถูกส่งเข้าสู่โรงแยก ก๊าซ (Gas separation plant) เพื่อทำการแยกสารประกอบจำพวกไฮโดรคาร์บอนที่มีอยู่ในก๊าซ ธรรมชาติ ออกเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ เช่น มีเทน (Methane) อีเทน (Ethane) โพรเพน (Propane) บิวเทน (Butane) แอลพีจี (Liquefied petroleum gas) และก๊าซโซลีนธรรมชาติ (Natural gasoline, NGL)

กระบวนการแขกก๊าซธรรมชาติ ภาพที่ 1 เริ่มด้นด้วยการกำจัดปรอทที่เจือปน อยู่ใน ก๊าซธรรมชาติหลังจากนั้นก๊าซธรรมชาติจะถูกทำให้แห้งด้วยกระบวนการกำจัดก๊าซ การ์บอนไดออกไซด์ (CO₂) และน้ำ ที่เอือปนอยู่ออก โดยกระบวนการเบนฟิว (Ben field) ซึ่งใช้ โปตัสเซียมการ์บอเนต (K₂CO₃) เป็นตัวจับก๊าซการ์บอนไดออกไซด์ และกระบวนการดูด ซับ (Absorption process) โดยใช้สารจำพวกโมเลกิวลาร์ซีฟ (Molecular sieve) ซึ่งมีลักษณาเป็นรู-พรุน ทำหน้าที่ดูดซับน้ำ ก๊าซธรรมชาติที่แห้งจากหน่วยนี้จะผ่านเข้าไปในยูนิดลดกวามดัน (turboexpander) เพื่อลดอุณหภูมิจาก 250 เกลวิน เป็น 170 เกลวิน และลดกวามดันสงจาก 43 บาร์ เป็น16 บาร์ ก่อนแล้วจึงเข้าสู่หอแยกมีเทน (De-methanizer) มีเทนจะถูกกลั่นแยกออกไป และส่วนที่เหลือ คือส่วนผสมของ ก๊าซไฮโดรการ์บอนที่มีการ์บอนตั้งแต่ 2 อะตอมขึ้นไป (Ethane plus stream) ซึ่ง อยู่ในสถานะของเหลวและจะออกทางส่วนล่างของหอ ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวหอ ดังกล่าว จะถูกนำเข้าสู่หอแยกอีเทน (De-ethanizer) และหอแยกโพรเพน (de-propanizer) เพื่อ แยกอีเทนและโพรเพนออกตามลำดับ จากกระบวนการแยกอีเทน อีเทนที่ได้ยังไม่สามารถนำไปใช้ ประโยชน์ได้เนื่องมาจากมีก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เจือปนอยู่จึงต้องมีกระบวนการกำจัดก๊าซ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกจากอีเทน

ซึ่งปัจจุบันการกำจัดก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์ออกจากกระบวนการผลิตก๊าซธรรมชาติ นั้นจะใช้กระบวนการดูคซับ โดยกระบวนนี้มีต้นทุนสูง เนื่องจากตัวดูคซับที่ใช้เป็นชนิคที่ใช้ในเชิง พาณิชย์ที่ต้องนำเข้าจากต่างประเทศ ซึ่งมีรากาสูงและอาจจะได้รับผลกระทบจากความผันผวนของ อัตราการแลกเปลี่ยนเงินตรา นอกจากนี้ตัวดูคซับที่ใช้ในกระบวนการยังมีอายุการใช้งานต่ำอีกด้วย กณะผู้วิจัยจึงเสนอแนวกิดในการพัฒนาตัวดูคซับ เพื่อใช้ทดแทนตัวดูคซับเดิมที่ใช้ในกระบวนการ กำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ออกจากกระบวนการผลิตก๊าซธรรมชาติซึ่งยังคงประสิทธิภาพไม่ต่ำ กว่าตัวดูดซับเดิมที่ใช้ และสามารถผลิตตัวดูดซับได้เองภายในประเทศ มีต้นทุนการผลิตต่ำกว่าราคา ของตัวดูดซับเดิมที่ใช้ ซึ่งผลการศึกษาวิจัยนี้จะนำมาซึงการผลิตตัวดูดซับ เพื่อไปใช้ทดแทนตัวดูด ซับเดิมที่ต้องนำเข้าจากต่างประเทศ และยังเป็นการลดการขาดดุลทางการค้าให้กับประเทศอีกด้วย



ภาพที่ 1 กระบวนการผลิตกาซธรรมชาติ

ที่มา : ภาวิณี สินทรโก, ผู้บรรยาย <u>H₂S Removal by using Copper containing Zeolite</u>, นครปฐม : คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยศิลปากร, (2551).

2 งานวิจัยที่ผ่านมา

เวสท์มอร์แลนด์ และคณะ (Westmoreland et al. 1976 : 659) ศึกษาการกำจัดซัลเฟอร์ โดยการใช้ธาตุโลหะ 28 ชนิด พบว่ามีธาตุโลหะ 10 ชนิดที่มีความเหมาะสมที่จะใช้เป็นตัวดูด ซับซัลเฟอร์ในช่วงอุณหภูมิ 400 – 1200 องศาเซลเซียส ธาตุเหล่านั้น คือ เหล็ก (Fe), สังกะสึ (Zn), โมลิบดีนัม (Mo), แมงกานีส (Mn), แคลเซียม (Ca), ดีบุก (Sn), แบเรียม (Ba), โคบอลต์ (Co) และ คอปเปอร์ (Cu)

อยาลา และคณะ (Ayala et al. 1995 : 407) ศึกษาตัวดูคซับที่ถูกเลือกจากการทดลอง ของเวสมอร์แลนด์และคณะ ซึ่งนำธาตุทั้ง 10 ชนิคมาทำการทดลองที่อุณหภูมิ 350-550 องศา เซลเซียส พบว่าคอปเปอร์ เป็นตัวดูคซับทีแย่ที่สุด แต่คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) สามารถเป็นดูคซับ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่มีความเข้มข้นต่ำได้ดีกว่าตัวอื่น กวง-บอก ลี และกณะ (Kwang – Bok Lee et al. 1998 : 17) ศึกษาการดูดซับซัลเฟอร์ใน การเผาถ่านหิน โดยเลือกใช้คอปเปอร์ออกไซด์ เป็นวัสดุหลักในการเตรียมตัวดูดซับ โดยทำการ ทดลองที่อุณหภูมิ 350-550 องศาเซลเซียส และยังศึกษาผลของแมงกานีสออกไซด์ (MnO₂) โมลิบดีนัมออกไซด์ (MoO₃) และซิลิกา (SiO₂) ที่ใช้เป็นวัสดุรองรับ พบว่าซิลิกาไม่มีความสามารถ ดูดซับซัลเฟอร์ แต่เมื่อนำตัวดูดซับกลับมาใช้ใหม่หลายๆครั้งพบว่าจะช่วยให้ปริมาณการดูดซับดี ขึ้น ส่วนโมลิบดีนัมออกไซด์ จะไม่ค่อยมีผลต่อปริมาณการดูดซับซัลเฟอร์ เมื่อนำตัวดูดซับกลับมา ใช้ภายใน 5 ครั้งแรก แต่จะมีผลเมื่อนำตัวดูดซับกลับมาใช้ ใหม่เกิน 19 ครั้ง คือจะทำให้ปริมาณการ ดูดซับซัลเฟอร์ เพิ่มมากขึ้นเมื่อมีโมลิบดีนัมออกไซด์ เป็นองก์ประกอบ และจากการทดลองพบว่า CMS 6 เป็นตัวดูดซับที่ดีที่สุด โดยมีองก์ประกอบ CuO : MoO₃ : MnO₂ : SiO₂ ด้วยสัดส่วน 64 : 11 : 3 : 25 ตามลำดับ คือสามารถดูดซับซัลเฟอร์ ใด้ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ฟาน ฮุยลิง และคณะ (Fan Huiling et al. 2001) ศึกษาจลศาสตร์และพฤติกรรมการดูด ซับไฮโครเจนซัลไฟด์โดยใช้ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นตัดดูดซับที่จะศึกษา ได้ทำการศึกษาผลของ อุณหภูมิ และผลของการเติมไฮโครเจนและการที่ไม่เติมไฮโครเจนก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยาการดูดซับ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงหรือคอนเวอร์ชั่น ที่จะเปลี่ยนไปเป็นซิงค์ซัลไฟด์ (ZnS) ว่า ไฮโครเจน จะส่งผลกระทบต่อคอนเวอร์ชั่น หรือไม่ และจากผลการทดลองพบอุณหภูมิที่ทำให้คอนเวอร์ชั่น มากที่สุดคือที่ 320 องศาเซลเซียส และการเติมไฮโครเจนจะช่วยให้คอนเวอร์ชั่นมากขึ้นเมื่อทำการ ทดลองที่อุณหภูมิ และเวลาที่เท่ากัน

ฮาน เต จาง และคณะ (Hyun Tae Jang et al. 2002) ศึกษาการดูคซับไฮโครเจนซัลไฟค์ โดยใช้แมงกานีสเป็นวัสดุหลักในการเตรียมตัวดูคซับ ได้ทำการศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อ ปริมาณการดูคซับ คือ ผลของอุณหภูมิ ผลของขนาดอนุภาค ผลของอัตราเร็วของก๊าซที่ผ่านคอลัมน์ และผลของความเข็มข้นของไฮโครเจนซัลไฟด์ ผลการทดลองที่ได้ คือ อุณหภูมิที่เหมาะสม คือ ที่ 700 องศาเซลเซียส ขนาดอนุภาคที่เหมาะสม คือ 0.505 มิลลิเมตร อัตราเร็วของก๊าซที่เหมาะสม คือ 0.25 เมตรต่อวินาที และความเข็มข้นไฮโครเจนซัลไฟด์ที่เหมาะสม คือ 5000 พีพีเอ็ม

จินชาง ซาง และคณะ (Jinchag Zhang et al. 2002) ศึกษาการดูดซับซัลเฟอร์ในการเผา ถ่านหิน โดยเลือกใช้แมงกานีสออกไซด์ (MnO) ผสมกับเหล็กออกไซด์ (Fe₂O₃) เป็นวัสดุหลักในการ เตรียมตัวดูดซับ และใช้ อะลูมินา (Al₂O₃) เป็นวัสดุรองรับ โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 500-650 องศาเซลเซียส โดยศึกษาหาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่าง MnO : Fe₂O₃ : Al₂O₃ พบว่า AMF 2 เป็น ตัวดูดซับที่ดีที่สุด โดยมืองก์ประกอบ MnO : Fe₂O₃ : Al₂O₃ ด้วยสัดส่วน 8.5 : 4.8 : 86.7 ตามลำดับ และในงานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาผลของการเติมซิงก์ออกไซด์ ลงในตัวดูดซับ พบว่าการมีซิงก์ออกไซด์ เป็นองก์ประกอบแก่ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจะช่วยให้ปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้น แต่ถ้ามี ซิงค์ออกไซค์มากกว่า 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ปริมาณการดูดซับจะลดลง และซิงค์ออกไซค์ยัง ช่วยให้อายุการใช้งานตัวดูดซับเพิ่มมากขึ้น คือ ถ้ามีซิงค์ออกไซค์เป็นองค์ประกอบจะสามารถใช้ตัว ดูดซับได้มากกว่า 15 ครั้ง แต่ถ้าไม่มีก็จะสามารถใช้ได้เพียง 6 ครั้งก็เกิดการเสื่อมสภาพ

จินชาง ซาง และคณะ (Jinchag Zhang et al. 2003) ได้ทำการศึกษาหาสภาวะที่ เหมาะสมในการฟื้นฟูสภาพตัวดูดซับ โดยตัวดูดซับที่สนใจคือ Mn–Fe–Zn–O และมี γ-Al₂O₃ เป็น วัสดุรองรับ สิ่งที่ศึกษา คือ อุณหภูมิที่เหมาะสม องค์ประกอบของออกซิเจน องค์ประกอบของไอน้ำ ผลการทดลองที่ได้คือ อุณหภูมิที่เหมาะสมคือที่ 700 องศาเซลเซียส มีออกซิเจน 6 เปอร์เซ็นต์โดย น้ำหนักและไอน้ำ 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

เจีย บิน ชวง และคณะ (Jae Bin Chung 2004) ศึกษาการกำจัดไฮโครเจนซัลไฟด์โดยใช้ โคบอลท์ออกไซด์ (Co₃O₄) เป็นวัสดุหลักในการเตรียมตัวดูดซับ โดยใช้ไทเทเนีย (TiO₂) และอลูมิ นา (Al₂O₃) เป็นวัสดุรองรับโดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 300-500 องศาเซลเซียส จากการทดลอง พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 400 องศาเซลเซียส การใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นวัสดุรองรับจะ ดีกว่าการใช้อลูมินาเป็นวัสดุรองรับ โดยเปรียบเทียบจากปริมาณการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

ซากานิชิ และคณะ (Sakanishi et al. 2005) ได้ศึกษาการดูคซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ด้วยถ่านกัมมันต์จาก Brown coal โดยศึกษาผลของการเคลือบผัง (Impregnate) ถ่านกัมมันต์ด้วย เหล็ก (Fe) ซึ่งจากการศึกษาจะพบว่า ถ่านกัมมันต์ที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบผัง จะสามารถดูคซับก๊าซ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ได้ดีที่อุณหภูมิประมาณ 400 องซาเซลเซียส โดยก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ถูกดูด ซับบนผิวของถ่านกัมมันต์ ซึ่งความสามารถในการดูคซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์จะสลายตัวได้ยาก จึงเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัด เนื่องจากเหล็กทำให้การสลายตัวของไฮโดรเจนซัลไฟด์เพิ่มขึ้น

แดนห์ และคณะ (Danh et al. 2005) ได้ทำการศึกษาการดูดซับไฮโดรเจนซัลไฟด์โดย การนำถ่านกัมมันต์มาทำการเคลือบฝังกับ 10 เปอร์เซ็นต์ของเหล็ก สังกะสี และคอปเปอร์ตัวใดตัว หนึ่ง ซึ่งผลที่ได้ก็คือ การใช้โลหะจะมีผลทำให้ถ่านกัมมันต์มีขนาดของรูพรุนเล็กลง และจำนวน ของรูพรุนลดน้อยลง จึงทำให้ความสามารถในการดูดซับลดลง แต่ในกรณีที่คอปเปอร์เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงทำให้การดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ดีขึ้น

ลี และคณะ (Li et al. 2006) ศึกษาประสิทธิภาพของตัวดูดซับซิงค์ออกไซด์ ในการ กำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิง Polymer electrolyte membrane (PEM) Fuel cell ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส ซึ่งซิงค์ออกไซด์สามารถลดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ลงได้ต่ำกว่า 10 พีพีเอ็ม (ppm) และศึกษาก๊าซที่มีผลต่อประสิทธิภาพ ในการดูดซับของซิงค์ออก ไซด์ พบว่าแก๊ส COS ที่เกิดจากปฏิกิริยาของก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ กับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ทำให้ประสิทธิภาพความจุในการดูดซับซิงค์ออกไซด์ลดลงไปอย่างมาก โดยก๊าซคาร์บอนมอน- นอกไซด์เพียง 1 เปอร์เซ็นโดยปริมาตรขึ้นไป จะมีผลกระทบต่อการดูดซับของซิงค์ออกไซด์ และ ยังศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการดูดซับของซิงค์ออกไซด์ พบว่าซิงค์ออกไซด์สามารถดูดซับได้ดีที่ อุณหภูมิต่ำว่า 250 องศาเซลเซียส แต่เมื่อที่อุณหภูมิ 315 องศาเซลเซียสขึ้นไปกลับพบว่าซิงค์ออก-ไซด์ไม่สามารถลดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ลงได้ต่ำกว่า 10 พีพีเอ็ม

เมโล และคณะ (Melo et al. 2006) ศึกษาการใช้ซีนอกซ์ (Zinox) 380 (87% ZnO) และ ซีโอไลด์ (Zeolite) 13X ในการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกจากแก๊สธรรมชาติ ที่ช่วงอุณหภูมิ 25–75 องศาเซลเซียส เพราะในเชื้อเพลิงฟอสซิลมีชัลเฟอร์เป็นสิ่งเงือปนหลัก โดยถูกปล่อยสู่ บรรยากาศในรูปของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) จากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิง และยังมีก๊าซ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ซึ่งเป็นสารที่มีฤทธิ์กัดกร่อน โดยซีโอไลด์ 13X มีรูพรุนเมโซพอร์ (Mesoporous) โดยมีองก์ประกอบ Na₂O : Al₂O₃ : SiO₂ : H₂O ในอัตราส่วน 1 : 1 : 2.8 : X ตามลำดับ และซีนอกซ์ 380 มีรูพรุนขนาดไมโกรพอร์ (Microporous) มีสัดส่วนองก์ประกอบเป็น 87.1 ZnO, 0.2 Na₂O และ 22.7 CaO เปอร์เซ็นโดยน้ำหนัก หลังจากนำไปให้ความร้อนแล้วพบว่าซีนอกซ์ 380 สูญเสียมวลไป 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในช่วงอุณหภูมิ 40-230 องศาเซลเซียส ส่วนซีโอไลด์ 13X จะมีมวลคงที่เมื่อผ่านอุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เพราะเกิดการกำจัดน้ำออกไป และจากผล การศึกษาแสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ตัวดูดซับซีโอไลด์ 13X สามารถดูดซับก๊าซ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ดีกว่าซีนอกซ์ 380 โดยสามารถดูดซับได้นาน 36.5 ชั่วโมง (มีอัตราการไหล ของก๊าซผสม 5 มิลถิลิตรต่อนาที โดยใช้สารด้วอย่าง 20 มิลลิกรัม)

ฮัลบีเดล และคณะ (Halbedel et al. 2007) ศึกษาการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วย Ferrimagnetic ceramic adsorbents เริ่มสังเคราะห์ Ferrimagnetic granules ที่เตรียมจาก Fluid bed system ซึ่งมีขนาด 15–630 ไมโครเมตร โดยเผาด้วยอากาศที่อุณหภูมิ 125 องศาเซลเซียส จากนั้นกี สังเคราะห์ Ceramic ferrimagnetic beads ซึ่งเตรียมด้วยวิธีโซล-เจล โดยนำสารละลายซิงก์อะซิ-เตรต (Zinc acetate) กับน้ำ 60 มิลลิลิตร แล้วผสมกับกรดในตริก 5 มิลลิลิตร ที่เจือจางด้วย เอ ทานอล (Ethanol) 120 มิลลิลิตร ที่ 75 องศาเซลเซียส จะได้สารผสม 80 มิลลิลิตร นำเม็ดที่เตรียมได้ ไปทำให้แห้งที่ 120 องศาเซลเซียสและนำไปเคลือบฝังด้วยซิงก์ออกไซด์ นำไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นนำไปเผาที่ 360 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง และรอให้ เกาะกันเป็นก้อน (อีกประมาณ 1 ชั่วโมง) ก็จะได้ Ferrimagnetic ceramic adsorbents ที่เตรียมได้ง่าย และขนาดรูพรุน (Pore size) เล็กลง ซึ่งสามารถใช้ได้ 13 ครั้ง

จรัล โกวะประดิษฐ์ และคณะ (2550) งานวิจัยเรื่องนี้เป็นการศึกษาการกำจัดก๊าซ ไฮโครเจนซัลไฟด์จากสารไฮโครคาร์บอนด้วยถ่านกัมมันต์จากกะลาปาล์มที่กระตุ้นทางเคมีด้วย โปแตสเซียมไฮครอกไซด์ และศึกษาการรีเจนเนอเรทถ่านกัมมันต์ โดยทำการทดลองดูคซับในเบด ที่อยู่นิ่ง ผลการทดลองพบว่า ถ้าความชื้นในก๊าซขาเข้าเพิ่มขึ้น ถ่านกัมมันต์กะลาปาล์มจะมี ความสามารถในการดูคซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์ลดลง แต่ถ่านกัมมันต์ที่ชื้นมีความสามารถในการ ดูคซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์ได้ดีกว่าถ่านกัมมันต์แห้ง การฟื้นฟู (Regenerate) ถ่านกัมมันต์โดยการ ล้างด้วยน้ำที่อุณหภูมิสูงจะให้ผลดีกว่าที่อุณหภูมิต่ำ เมื่ออุณหภูมิของน้ำที่ใช้รีเจนเนอเรทถ่านกัม-มันต์มีอุณหภูมิต่ำลงถ่านกัมมันต์กะลาปาล์มมีประสิทธิภาพในการดูคซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์สูง กว่าถ่านกัมมันต์ทางการค้า อีกทั้งถ่านกัมมันต์กะลาปาล์มหลังฟื้นฟูโดยการล้างด้วยน้ำร้อนที่ 50 องศาเซลเซียส และ 70 องศาเซลเซียสมีความสามารถในการดูคซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์สูงกว่า ถ่านกัมมันต์ทางการค้าใหม่

3 วัตถุประสงค์งานวิจัย

เพื่อพัฒนาตัวดูดซับสำหรับกำจัดก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์ออกจากกระบวนการผลิตก๊าซ ธรรมชาติ

4 ขอบเขตของการวิจัย

TEM)

4.1 เตรียมตัวดูดซับที่สามารถกำจัดซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์ จากคอปเปอร์ออกไซด์, ซิงค์ออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ที่ผสมกับซิงค์ออกไซด์ที่อัตราส่วนเท่ากับ 100 : 0, 80 : 20, 50
: 50, 20 : 80 และ 0 : 100 ตามลำคับด้วยวิธีเฟรมสเปรย์ และวิธีโซล-เจล และคอปเปอร์ออกไซด์ที่ พัฒนาด้วยซิลิกาปริมาณ 5-25 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ที่เตรีมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์

4.2 ตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพของตัวดูดซับที่เตรียมได้ด้วย เทคนิค

- เทคนิคการดูดซับของก๊าซในโตรเจน (Brunauer Emmett Teller, BET)
- การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope,

 4.3 นำตัวดูดซับไปทดสอบการดูดซับกับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์สังเคราะห์ความ เข้มข้น 4000 พิพีเอ็ม ที่อุณหภูมิห้อง และความดันบรรยากาศ และทดสอบกับก๊าซ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ความเข้มข้น 32 พิพีเอ็มในก๊าซธรรมชาติ ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ แล้วนำตัวดูดซับไปขึ้นรูปเพื่อใช้ในระดับนำร่อง (Pilot scale)

บทที่ 2 ทฤษฎี

1 การดูดซับ (Adsorption)

การดูดซับค้นพบครั้งแรกโดย ScHeele ในปี ค.ศ.1773 เป็นการดูดซับของก๊าซ และ ต่อมาในปี ค.ศ.1785 ได้ค้นพบการดูดซับของสารละลาย เป็นที่ทราบกันดีว่าการดูดซับเป็น กระบวนการที่สำคัญของกระบวนการทางกายภาพ และเคมี การดูดซับเกี่ยวข้องกับการสะสมตัว ของสาร หรือความเข้มข้นของสารบริเวณผิว หรือผิวสัมผัสผิวหน้า (Interface) ระหว่างของเหลวกับ ของแข็ง โดยโมเลกุลที่ถูกดูดจับ เรียกว่าสารถูกดูดซับ (Adsorbate) ส่วนของแข็งที่มีผิวเป็นที่เกาะ จับของสารดูดซับ เรียกว่า สารดูดซับ (Martin K. et al. 1991 : 398)

2 ลักษณะของการดูดซับ

การดูดซับสามารถแบ่งตามความแตกต่างของแรงดึงดูดที่เกิดขึ้นในการดูดซับได้เป็น 2 ประเภทคือ การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) และ การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption) (Guo J. et al. 2003 : 265-273)

2.1 การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption)

การดูดซับทางกายภาพ ที่เกิดขึ้นบนโมเลกุลของของแข็งนั้นปกติจะเป็นแรงกระทำ ระหว่างโมเลกุลที่เท่ากันทุกทิศทาง แต่เมื่อมีโมเลกุลอื่นๆ ซึ่งอาจเป็นก๊าซหรือของเหลวมาเกาะที่ ผิว จึงทำให้แรงไม่สมดุล คือ โมเลกุลของของแข็งจะต้องดึงโมเลกุลอื่นๆ ที่อาจเป็นก๊าซหรือ ของเหลวมาเกาะ เพื่อให้เกิดสมดุล ซึ่งเหมาะสมที่สภาวะอุณหภูมิต่ำๆ แรงดึงดูดชนิดนี้คือ แรงแวน เดอวาล์ว ซึ่งเป็นแรงดึงดูดที่ไม่แข็งแรงมากนัก เพราะมีการเกาะจับกันด้วยแรงอ่อนๆและเนื่องจาก ที่เป็นแรงอ่อนๆจึงสามารถเปลี่ยนกลับไปมาได้ ทำให้การฟื้นสภาพ (Regenerate) ของตัวดูดซับทำ ได้ง่าย นอกจากนี้การดูดซับทางกายภาพยังมีแรงไฟฟ้าสถิต (Electrostatic force) ซึ่งเป็นแรงดึงดูด กันทางไฟฟ้าบริเวณผิว ซึ่งการเกาะจับของโมเลกุลชนิดต่างๆ เหล่านี้เกิดขึ้นจาก 3 ลักษณะ ดังนี้

- 2.1.1 โพล่าร์กับโพล่าร์โมเลกุล คือ โมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับและตัวดูดซับเป็นชนิด โพล่าร์ ทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่มีประจุตรงข้ามกัน
- 2.1.2 นอนโพล่าร์กับนอนโพล่าร์ คือ มีการกระจาย ซึ่งอาศัยหลักการที่ว่านอนโพล่าร์ โมเลกุลสามารถเปลี่ยนใดโพลโมเลกุลได้ ถ้าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่มาอยู่ด้านใด

ด้านหนึ่งมาก และนอนโพล่าร์โมเลกุลที่มีลักษณะเช่นเดียวกันเข้ามาใกล้ จะเกิดแรงดึงดูดกัน ซึ่งมัก เป็นแรงที่อ่อน ตัวอย่างเช่น สารอินทรีย์และถ่านกัมมันต์ เพราะสารอินทรีย์ส่วนใหญ่เป็นนอนโพ ล่าร์โมเลกุล

2.1.3 โพล่าร์กับนอนโพล่าร์โมเลกุล คือ เกิดจากผลของการเหนี่ยวนำ ซึ่งเกิดการ
 กระทำของโพล่าร์โมเลกุล เหนี่ยวนำให้โพล่าร์โมเลกุลเกิดประจุตรงข้ามแล้วจึงดูดกัน

2.2 การดูดซับทางเคมี

การดูคซับทางเคมี จะเกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างผิวหน้าของของแข็ง และ โมเลกุลที่อยู่ในของเหลว ลักษณะสำคัญที่มีผลต่อการดูคซับคือ ขนาดของอนุภาค ความเข้มข้น ของตัวถูกดูคซับ โดยที่การดูคซับทางเคมีมีลักษณะดังนี้

2.2.1 การดูดซับเนื่องจากพันธะเคมี ที่เกิดจากการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันหรือให้อิเล็ก-ตรอน หรือเกิดจากการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน มีผลทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวกันแรงกว่าแรงกายภาพ

2.2.2. การดูดซับที่ไม่สามารถเปลี่ยนกลับไปมาได้ เพราะมีการยึดเหนี่ยวด้วยแรงที่มาก มีการจับกันเป็นสารประกอบเคมี

3 ข้อแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี

3.1 การดูดซับทางกายภาพมักจะเกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล แต่ไม่มีปฏิกิริยา เคมีเกิดขึ้น จากคุณสมบัตินี้ จึงทำให้ตัวดูดซับหลุดออกจากผิวของตัวดูดซับได้ง่าย แต่การดูดซับ ทางเคมี จะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้น จึงทำให้ตัวถูกดูดซับหลุดออกจากผิวของตัวดูดซับได้ยาก (Guo J. et al. 2003 : 265-273)

 3.2 การดูดซับทางกายภาพสามารถเกิดแบบ Multilayer ได้ภายใต้สภาวะอุณหภูมิ และความดันที่เหมาะสม แต่การดูดซับทางเคมี จะไม่สามารถเกิดแบบ Multilayer โดยจะเกิดแบบ Monolayer และจะเกิดได้เฉพาะจุดว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Active site) เท่านั้น (Martin K. et al. 1991 : 398)

3.3 แรงที่เกี่ยวกับการดูดซับทางกายภาพ ส่วนใหญ่เป็นแบบแรงแวนเดอวาล์วทำให้
 ความร้อนที่ได้น้อยกว่า การดูดซับทางเกมี ซึ่งเกิดจากพันธะเกมี (Martin K. et al. 1991 : 398)

ตารางที่ 1 สรุปลักษณะของการดูคซับทางเคมีและการดูคซับทางกายภาพ

การดูดซับทางเคมี	การดูคซับทางกายภาพ
- มีการคายความร้อนสูงถึง 10,000	- มีการคายพลังงานความร้อนต่ำเพียง 100
แคลอรี / โมล	แกลลอรี /โมล
- เกิดสารประกอบเคมี	- เกิดแรงกระทำระหว่างขั้วของโมเลกุล
- การคายการดูคซับเกิดขึ้นได้ยาก	- การคายการดูคซับเกิดขึ้นได้ง่าย
- ไม่อาจนำโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูคซับ	- สามารถนำโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูคซับ
ไว้ กลับคืนมาได้	ไว้กลับคืนมาไม่ได้โดยง่าย

ที่มา : ยุวรัตน์ ปรมีศนาภรณ์. <u>การพัฒนาวัสดุดูดซับจากเปลือกไข่เพื่อกำจัดแคดเมี่ยม</u>. วิทยานิพนธ์ ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาการจัดการทรัพยากรชีวภาพ, คณะทรัพยากรชีวภาพและ เทกโนโลยี, มหาวิทยาลัยเทกโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, (2544) : 16.

4 แรงที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับ (ปรีชา โกลวิศิษฏ์ และคณะ 2541 : 34)

สำหรับการดูดซับทางกายภาพแล้ว โมเลกุลสารที่ถูกดูดซับจะเกาะบนพื้นผิวของของ แข็งได้ ก็ด้วยผลของแรงชนิดต่างๆ ซึ่งแบบออกได้เป็น 3 ประเภท คือ

4.1 แรงแพร่กระจาย (Dispersion force) เป็นแรงดึงดูคระหว่างโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว เกิด จากการกระจายตัวของอิเล็กตรอนบริเวณต่างๆ ภายในอะตอมขณะใดขณะหนึ่งไม่เท่ากัน ทำให้ อะตอมหรือโมเลกุลมีขั่วชั่วขณะหนึ่งเกิดไดโพลขึ้น สามารถเหนี่ยวนำโมเลกุลข้างเคียงให้เกิดมี ไดโพลตาม เป็นผลให้เกิดแรงดึงดูคระหว่างโมเลกุล

4.2 แรงผลักระยะสั้น (Short-range repulsive) เป็นแรงที่เกิดจากอะตอมหรือโมเลกุล ทั้งสองอยู่ชิดกันมาก ระยะของแรงผลักจะมีระยะหนึ่งเมื่อพ้นระยะดังกล่าวจะไม่ทำให้เกิดแรงผลัก อะตอมหรือโมเลกุลสามารถเกิดแรงดึงดูดกันได้ แรงผลักระยะสั้นมีการทับกันของหมอกอิเล็ก ตรอน (Electron clouds) แรงชนิดนี้จะมีผลต่อการดูดซับเมื่อปริมาณสารดูดซับมีก่าสูง เพราะที่ สภาวะเช่นนี้โมเลกุลของสารถูกดูดซับจะอยู่ใกล้ชิดกันมากขึ้น

4.3 แรงไฟฟ้าสถิต (Electrostatic force) เป็นแรงที่มีผลจากการที่อะตอมของของแข็ง มีอิออน หรือมีขั้ว ซึ่งสามารถเหนี่ยวนำให้สารถูกดูดซับเกิดไดโพลได้ นอกจากนี้ยังเป็นผลจากการ ที่โมเลกุลสารดูดซับเองมีไดโพลถาวร แรงเหล่านี้จะทำให้การดูดซับดีขึ้น



ภาพที่ 2 การดูคซับของสารดูคซับด้วยแรงทางไฟฟ้าสถิต

ทีมา : Gonzalez R. D., Lopez T., and Gomez R, "Sol-gel preparation of supportd metal catalysts," <u>Catal Today</u>, 35 (1907) : 293-317.

แรงเหล่านี้ต่างก็มีผลต่อการดูดซับ แรงประเภทที่ 1 และ 2 จะเกิดขึ้นเสมอในการดูด ซับ ส่วนแรงประเภทที่ 3 จะเกิดขึ้นหรือไม่ ขึ้นอยู่กับธรรมชาติ หรือชนิดของสารที่ถูกดูดซับและ ของแข็ง โดยส่วนมากมักเกิดกับโมเลกุลที่มีขั้ว

5 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ (วิวรรณ ขจรเกียรติกุล 2539 : 31-37)

5.1. คุณสมบัติของตัวดูดซับ

5.1.1 พื้นที่ผิวและ โครงสร้างของรูพรุน (Surface area and pore structure)

พื้นที่ผิวและ โครงสร้างของรูพรุนมีความสัมพันธ์ โดยตรงกับประสิทธิภาพของการดูด ซับ โดยพื้นที่ผิวในการดูดซับมากขึ้นประกอบกับมีโครงสร้างรูพรุน ช่วยเพิ่มพื้นที่ในการดูดซับ จะ ทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับเพิ่มขึ้น เพราะขบวนการดูดซับเกิดขึ้นที่พื้นที่ผิวเป็นส่วนใหญ่

5.1.2 ขนาดของตัวดูดซับ

ในกรณีที่สารดูดซับไม่มีรูพรุน เมื่อขนาดของตัวดูดซับลดลง พื้นที่ผิวในการดูดซับจะ เพิ่มขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับสูงขึ้นตามไปด้วย แต่ถ้าสารดูดซับมีรูพรุนมาก ๆ พื้นที่ผิว ที่ใช้ในการดูดซับจะอยู่ในรูพรุน เพราะฉะนั้นในกรณีนี้ความสามารถในการดูดซับจะไม่ขึ้นอยู่กับ ขนาดของวัตถุ

5.1.3 หมู่ฟังก์ชั่นทางเคมีที่ผิวหน้า

หมู่ฟังก์ชั่นทางเคมีที่อยู่บนผิวของตัวดูคซับ จะมีผลต่อประสิทธิภาพการดูคซับ เนื่อง จากสามารถยึดเหนี่ยวตัวถูกดูคซับ แล้วเกิดเป็นการดูคซับทางเคมีได้

5.1.4 ชนิดการดูดซับ

การดูดซับที่ดีควรมีความสามารถในการดูดซับสารได้ดี ซึ่งความสามารถในการดูดซับ จะแปรผันตาม Break-point time คือ การดูดซับน้อย Break-point time จะมีค่าน้อย

5.2. คุณสมบัติของตัวถูกดูดซับ

5.2.1 ความสามารถในการละลาย

ความสามารถในการดูคซับโมเลกุลของตัวถูกละลายมีความสัมพันธ์กับการละลาย คือ ถ้าตัวถูกละลายมีความสามารถในการละลายสูง แรงยึดเหนี่ยวระหว่างตัวถูกละลายกับตัวทำละลาย มีค่ามาก โมเลกุลของตัวถูกละลายจะถูกแยกออกจากสารละลายไปเกาะติดบนผิวของตัวดูดซับได้ ยาก ทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับไม่สูง ส่วนสารที่ไม่ละลายหรือละลายได้น้อยจะสามารถเกาะติด บนผิวตัวดูดซับได้ดีกว่า

5.2.2 น้ำหนักและขนาดของโมเลกุล

เมื่อน้ำหนักและขนาดของตัวถูกดูดซับเพิ่มขึ้น ความสามารถในการดูดซับจะเพิ่มขึ้น เพราะการเพิ่มน้ำหนักโมเลกุล ทำให้ความสามารถในการละลายของตัวถูกดูดซับที่เป็นสารอินทรีย์ ลดลง และการดูดซับในรูพรุนจะเกิดได้ดีเมื่อตัวถูกดูดซับมีขนาดเล็กกว่ารูพรุนเล็กน้อย เพราะตัว ถูกดูดซับ สามารถเข้าไปในรูพรุน เป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับ

5.3. สภาวะในการดูดซับ

5.3.1 ความเป็นกรด-ด่าง (pH)

ค่า pH ของสารละลาย มีผลต่อการเปลี่ยนรูปของโลหะหนัก ทำให้ผิวของวัสจุดูคซับมี ประจุบวกผลักไอออนของโลหะหนักประสิทธิภาพการดูคซับจึงน้อยแต่เมื่อค่าความเป็นกรดเป็น ด่าง ของสารละลายสูงขึ้นหมู่ฟังก์ชั่นเหล่านี้ จะมีประจุลบสามารถจับกับโลหะหนักได้ดี

5.3.2. ອຸຒກກູນີ

อุณหภูมิมีผลต่อประสิทธิภาพและอัตราเร็วของการดูคซับ เนื่องจากเมื่อมีการยึดเกาะ ระหว่างตัวดูคซับกับตัวถูกดูคซับเกี่ยวข้องกับชนิดของพันธะที่ยึดเหนี่ยวกัน ถ้าปฏิกิริยาการดูคซับ เป็นชนิดกายความร้อน การดูคซับจะมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง แต่ถ้าเป็นชนิดดูดความร้อน การดูด ซับจะมากขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น และอัตราเร็วของการดูดซับจะแปรผันตามอุณหภูมิ เมื่ออุณหภูมิ สูงขึ้น อัตราเร็วจะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย แต่อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเพียงเล็กน้อยนั้นไม่ มีผลต่อการดูดซับ 5.3.3 ความคัน

การดูดซับจะเพิ่มขึ้นถ้าเพิ่มความดันย่อย เพราะ โมเลกลุของสารที่ต้องการดูดซับไว้ ถูก อัดเข้าด้วยกันมากขึ้น จึงมีโมเลกุลจำนวนมากขึ้นที่มีโอกาสที่จะ "ชน" กับจุดว่องไวในการเกิด ปฏิกิริยา เพื่อการดูดซับได้ ทำให้มีจำนวนโมเลกุลที่ถูกดูดซับไว้สูงขึ้น

5.3.4 ความเร็ว

ความเร็วของกระแสก๊าซที่ผ่านหน่วยดูดซับเป็นตัวกำหนดระยะเวลาที่กระแสก๊าซที่มี สารมลพิษสัมผัสกับสารดูดซับ โดยระยะเวลาของการสัมผัสมีผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพในการ ดูดซับไว้ โดยที่ความเร็วของกระแสก๊าซพิษที่ผ่านหน่วยดูดซับช้าลงนั้นหมายถึง โมเลกุลของสาร มลพิษมีโอกาสชนกับตำแหน่งที่สามารถดูดซับได้มากขึ้น เมื่ออัตราการใหลเชิง (Volumetric flow rate) ปริมาตรสูงขึ้น จะทำให้เวลาที่สารอยู่ในเบดลดลง ประสิทธิภาพในการดูดซับลดลง มีผลให้ Length of unused bed (LUB) มีค่าเพิ่มขึ้น

5.3.5 ความเข้มข้น

ความเข้มข้นขาเข้าของสาร (Feed concentration) เมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นขาเข้าให้มีค่า สูงขึ้น จะทำให้เกิดการดูดซับได้มากขึ้น ประสิทธิภาพการดูดซับมากขึ้น มีผลให้ LUB มีค่าลดลง

2.5.3.6. ความสูงของเบด

ความสูงของเบคสั้น Break-point time จะมีค่าน้อย จึงค้องการมีการเปลี่ยนเบคบ่อย ๆ ซึ่งจะสิ้นเปลืองค่าใช้จ่าย และถ้าความสูงของเบค สั้นกว่า Mass-transfer zone จะทำให้สารไหลผ่าน เบคออกมาเลย คือ ไม่มีการดูดซับเกิดขึ้น

6 กลไกการดูดซับ $\mathbf{H_2S}$ (ปรีชา โกลวิศิษฏ์ และคณะ 2541 : 34)

6.1 กลใกการดูดซับ (Adsorption Mechanism)

กลไกการดูดซับเป็นการเกลื่อนที่ของตัวถูกดูดซับเข้าไปในตัวดูดซับ เกิดขึ้นเป็นขั้น ตอนย่อย 4 ขั้นตอนติดต่อกัน ดังภาพที่ 3

ขั้นตอนที่ 1 การถ่ายเทรวม เป็นการเคลื่อนที่ของตัวถูกดูคซับ จากสารละลาย (Bulk solution) ไปยังผิวฟิล์มน้ำหรือโมเลกุลน้ำที่ล้อมรอบตัวดูคซับ

งั้นตอนที่ 2 การถ่ายเทในฟิล์ม เป็นการเคลื่อนที่ของตัวถูกดูคซับ ข้ามฟิล์มน้ำไปยังผิว ของตัวดูคซับ

งั้นตอนที่ 3 การถ่ายเทในรูพรุน เป็นการเคลื่อนที่ของตัวถูกดูคซับ เข้าไปภายในรูพรุน ของตัวดูคซับ ขั้นตอนที่ 4 การดูดซับ เป็นการดูดซับระหว่างตัวถูกดูดซับกับบริเวณกระตุ้นบนผิวตัว ดูดซับ เกิดขึ้นเร็วมากและอาจดูดติดผิวด้วยแรงทางกายภาพและทางเคมี หรือทั้ง 2 แรงพร้อมกัน



ภาพที่ 3 ขั้นตอนการเกลื่อนตัวของตัวถูกดูดซับในกระบวนการดูดซับ ที่มา : Jinchang Z., Yanhui W., and Diyong W, <u>"</u>Study on regeneration of Mn–Fe–Zn–O supportedupon ^γ -Al2O3 sorbents for hot gas desulfurization," <u>Fuel Processing Technology</u>, 84 (2003) : 217–227.

6.2 กลใกการดูดขับ H₂S (Kong X. et al. 2005 : 449–453)

6.2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทางกายภาพ มีดังนี้

เกิดการดูดซับที่ผิว

$$H_2S(g) \xrightarrow{K_s} H_2S(ads)$$
(2.1)

 H_2S ละลายในชั้นน้ำ

$$H_2S(ads) \xrightarrow{K_s} H_2S(ads - liq)$$
(2.2)

 H_2S จะแตกตัวในชั้นน้ำ

 $H_2S(ads - liq) \xrightarrow{K_a} HS^{-}(ads) + H^{+}$ (2.3)

โดยที่ H_2S (g), H_2S (ads-liq), H_2S (ads) คือ ความเข้มข้นของ H_2S ในวัฎภาคแก๊ส ของเหลว และสารดูดซับ ตามลำดับ

K_H, K_s, K_a คือ Equilibrium constant ซึ่งสัมพันธ์กับกระบวนการ Adsorption, gas solubility และ Dissociation ตามลำดับ

6.2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับทางเคมี มีดังนี้

H₂S จะทำปฏิกิริยากับ KOH ที่ผิวของ Carbon

$$H_2S(g) + KOH(q) - C \to KHS(q) + H_2O$$
(2.4)

$$H_2S(g) + KOH(q) - C \rightarrow K_2S(q) + 2H_2O$$

$$(2.5)$$

โดยที่ KOH (q) –C คือ KOH ที่เกลือบฝังบนการ์บอนกัมมันต์ซึ่งถูกกลุมด้วยชั้นน้ำ บางๆ ที่เกิดจากปฏิกิริยา 2.4 และ 2.5 หรืออาจจะมาจากความชื้นในอากาศในกรณีที่มีการนำ การ์บอนกัมมันต์ไปผ่านความชื้น

6.3 ออกซิเดชัน

ปฏิกิริยาจะเกิดกับออกซิเจนที่ผิวของการ์บอน ซึ่งจะได้ซัลเฟอร์หรือซัลเฟอร์ได ออกไซด์ และซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะกลายเป็นกรดซัลฟูริกอยู่ในน้ำ

$$HS^{-}(ads) + O^{*}(ads) \rightarrow S(ads) + OH^{-}$$
(2.6)

$$HS^{-}(ads) + 3O^{*}(ads) \rightarrow SO_{2}(ads) + OH^{-}$$
(2.7)

$$SO_2(ads) + O^*(ads) + H_2O \rightarrow H_2SO_4(ads)$$
 (2.8)

$$H^{+} + OH^{-} \to H_{2}O \tag{2.9}$$

O* เกิดจากออกซิเจนที่ถูกดูดความชื้นมาแล้วเกิดการแตกตัว

โดยที่ S (ads) คือ ความเข้มข้นของผิวสารประกอบซึ่งเป็นผลสุดท้ายของปฏิกิริยา ออกซิเดชัน บนผิว

โดยที่ Surface reaction เป็น Rate-limiting step ของกระบวนการออกซิเคชัน ${
m H_2S}$

โดยที่ Degree of H₂S dissociation ควรจะสูงพอที่จะเกิดออกซิเดชันบนผิว (HS (ads) ~H,S(g))

ในการดูดซับความเข้มข้นของ HS⁻ จะเท่ากับ H₂S ในวัฏภาคก๊าซ (100% Adsorption +Dissociation) จึงเพียงพอสำหรับการดูดซับ H₂S

7 การดูดชับในเบดนิ่ง (ปียพร สาระบูรณ์ และคณะ 2002 : 53)

สำหรับการดูคซับโดยทั่วไปจะให้สารดูคซับบรรจุอยู่ภายในคอลัมน์และอยู่ในลักษณะนิ่งๆ (Fixed bed) แล้วดูดอากาศหรือไอระเหยให้ไหลผ่านคอลัมน์ในลักษณะไหลขึ้น (Up-flow) หรือ ใหลลง (Down-flow) ผ่านตลอดความลึกของคอลัมน์ที่บรรจุด้วยสารดูดซับพิจารณาคอลัมน์ที่บรรจุ ด้วยสารดูดซับดังรูปที่ 3 ซึ่งให้ของไหลที่ประกอบด้วยสารถูกดูดซับที่มีความเข้มข้นสม่ำเสมอไหล เข้าทางด้านบน เมื่อของไหลไหลผ่านคอลัมน์สารที่สามารถถูกดูดซับได้จะถูกดูดและเกาะติดกับ สารดูดซับนั้น จนถึงระยะเวลาหนึ่งตรงบริเวณทางเข้าของหอดูดซับจะอิ่มตัวจนทำให้เกิดเป็นเขตที่ มีการอิ่มตัวในการดูดซับ เราเรียกว่า เขตสมดุล (Equilibrium zone) ซึ่งจะเป็นชั้นที่ไม่มีการดูดซับ อีกแล้ว ในขณะที่เขตที่ต่อจากเขตที่มีการอิ่มตัวจะยังเกิดการดูดซับอยู่ได้อย่างต่อเนื่อง เขตของการ ดูดซับนี้เรียกว่า เขตการถ่ายเทมวล (Mass transfer zone , MTZ) ทำให้ความเข้มข้นของสารถูกดูด ซับในสารละลายลดลง ในขณะที่ความเข้มข้นของสารถูกดูดซับที่สารดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง บริเวณที่เกิดการดูดซับความเข้มข้นของสารถูกดูดซับในสารละลายจะค่อยๆ ลดลงเมื่อสารละลาย เคลื่อนที่ผ่านเบดที่อยู่นิ่งของสารดูดซับ จะได้โพรไฟล์ของความเข้มข้น (Concentration profile) ที่มี ลักษณะเป็นเส้นโค้งที่มีรูปร่างคล้ายตัว "S" ซึ่งเรียกว่า Breakthrough Curve และสามารถนำ Breakthrough Curve ไปหาค่า Length of unused bed (LUB) (Nakazato T. et al. 2003 : 3413-3419) และค่า Length of mass transfer zone (LMTZ) (Jinchang Z. et al. 2003 : 217–227) ซึ่งสามารถ นำไปใช้ในการออกแบบคอลัมน์ดูดซับขนาดใหญ่ต่อไปได้



ภาพที่ 4 แสดงการดูดซับในเบคนิ่ง

 $\dot{\tilde{n}}$ μη: Jinchang Z., Yanhui W., and Diyong W, "A study on regeneration of Mn–Fe–Zn–O supportedupon γ -Al2O3 sorbents for hot gas desulfurization," <u>Fuel ProcessingTechnology</u>, 84 (2003): 217–227.

เมื่อ C/C₀ คือความเข้มข้นของสารต่อความเข้มข้นเริ่มต้น หลังจากนั้นตัวดูดซับที่ บริเวณทางเข้าจะเริ่มอิ่มตัว จึงทำให้การถ่ายเทมวลส่วนใหญ่เกิดขึ้นห่างจากทางเข้าของ bed เป็นรูป ตัว "S"

ช่วงที่เกิดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น เรียกว่า "Mass-transfer zone" ซึ่งจะกำหนดค่า C/C₀ อยู่ในช่วง 0.005-0.95 8 Breakthrough curves (ปรีชา โกลวิศิษฎ์ และคณะ 2541)

เบคนิ่งส่วนใหญ่ไม่สามารถตรวจวัดความเข้มข้นภายในตามความยาวที่จุดต่าง ๆ เช่น ดังรูปที่ 3 ได้ แต่กราฟข้างต้นสามารถทำนายได้โดยการคำนวณจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ความเข้มข้นกับเวลาของสารที่ออกจากเบค และกราฟที่สามารถหาได้แสดงดังรูป 3 เรียกว่า Breakthrough curve ที่เวลา t₁ และ t₂ ความเข้มข้นขาออกเท่ากับศูนย์ เมื่อความเข้มข้นเข้าใกล้ 0.05 หรือ 0.1 และจดสุดท้ายของกระบวนการควรมีความเข้มข้นประมาณ 0.95 หรือ มากกว่า

ความเข้มข้นจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อการดูดซับอยู่เหนือ Break point และช้าลงเมื่อ ค่า C/C₀ เข้าใกล้ 1.0 ตามรูปที่ 3 ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของค่า *t** ดังกราฟจะส่งผลถึงการการดูดซับ ใน Pack-bed และค่า *t** นี้สามารถหาได้จากกราฟ โดยการลากเส้นในแนวตั้งผ่าน Breakthrough Curve โดยเส้นที่ลากผ่านนี้จะต้องให้ค่าของพื้นที่ด้านซ้ายใต้กราฟเท่ากับพื้นที่ด้านขวาเหนือกราฟ ในการทดลองจำเป็นที่จะต้องหา Breakthrough curve เพื่อที่จะสามารถทราบถึงค่าประสิทธิภาพ ของเครื่องปฏิกรณ์ เนื่องจากว่า Breakthrough curve ที่หาได้นั้น จะสามารถนำมาหาค่าของ Length of unused bed (LUB) ได้ ซึ่งค่า LUB ได้จาก

$$t_{b} = t^{*} (1 - LUB / L)$$
(2.10)
โดย t_{b} คือ Break point time ซึ่งเป็นเวลาที่ความเข้มข้นขณะนั้น ต่อความ
เข้มข้นเริ่มต้น มีค่าเท่ากับ 0.05 (C/C=0.05)

ค่า LUB ที่ได้ทำให้ทราบถึง ความยาวของ pack-bed ที่ไม่ได้เกิดการดูดซับ ซึ่งค่า LUB นี้ จะมีประโยชน์ในการทำ Scale up เนื่องจากว่าค่า LUB ไม่เปลี่ยนแปลงตามความยาวทั้งหมดของ เบด

จาก Breakthrough Curve สามรถหา Mass-transfer zone ได้ซึ่งจะอยู่ในช่วง C/C₀ ที่มี ก่าตั้งแต่ 0.05-1.00 และที่ C/C₀=1.00 นี้ คือ เวลาที่สารถึงจุดอิ่มตัว ($t_{\rm E}$) ทำให้ความสามารถในการ ดูดซับน้อยลง จึงควรเปลี่ยนตัวดูดซับใหม่ที่เวลานี้

9 ปัจจัยที่มีผลต่อค่า LUB (ปรีชา โกลวิศิษฎ์ และคณะ 2541)

สมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างก่า LUB กับกวามเร็วในการเกลื่อนตัวของ LUB

$$M_L = U\Delta T \tag{2.11}$$

โดย	M_L	คือ	ความยาวของ LUB
	U	คือ	ความเร็วในการเคลื่อนตัวของ LUB
	$\Delta ext{t}$	คือ	ผลต่างของเวลาที่จุดอิ่มตัวกับเวลาที่ Breakthrough point
ซึ่งค่า U สามารถหาได้โดยสมการ			

$$U = L/t^* \tag{2.12}$$

โดย L คือ ความยาวทั้งหมดขอ Bed *t* * คือ เวลาที่อัตราส่วนของความเข้มข้นขาออกต่อความเข้มข้นขาเข้ามี ค่าเท่ากับ 0.5

10 ไอโซเทอมการดูดซับ

การดูดซับเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน โดยทั่วไปมักจะควบคุมให้อุณหภูมิของการดูด ซับให้คงที่ และศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของตัวถูกดูดซับกับความคันหรือความเข้มข้น ของสารละลายที่สภาวะสมดุลของการดูดซับ โดยเส้นกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ดังกล่าวเรียกว่า "ไอโซเทอม (Isotherm)" ดังแสดงในภาพที่ 5 ซึ่งเป็นการจำแนกไอโซเทอมการดูดซับก๊าซตาม ระบบ IUPAC โดยไอโซเทอม 5 ชนิดแรก (Type I ถึง Type V) ได้ถูกจำแนกไว้ตั้งแต่ ปี ค.ศ. 1940 โดย S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Diming and E. Teller หรืออาจเรียกการจำแนกไอโซเทอม 5 ชนิดแรกว่าเป็นการจำแนกตามแบบของ BDDT



ภาพที่ 5 ไอโซเทอมการดูดซับ

พี่มา : Anderson, J.R., and Pratt, K.C., "Introduction to Characterization and Testing of Catalysts", <u>Academic Press</u>, New York (1985).

<u>Type I</u> เป็นไอโซเทอมสำหรับการดูดซับที่เป็นแบบชั้นเดียว (Monolayer adsorption) หรือเรียกว่าแบบแลงเมียร์ (Langmuir) เป็นแบบที่ง่ายที่สุด เป็นปรากฏการณ์การดูดซับของสารที่ไม่ มีความพรุน หรือมีรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมาก เช่น ถ่านกัมมันต์หรือซีโอไลต์พบทั้งในการดูด ซับทางเคมี และการดูดซับทางกายภาพ ซึ่งปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ความดัน สัมพัทธ์ (Relative pressure) ต่ำ ๆ และที่ความดันสัมพัทธ์สูง เข้าใกล้ 1 จะมีการดูดซับเกิดขึ้นเพียง เล็กน้อย

Type II ใอโซเทอมรูปตัวเอส (S-shaped isotherm) มักจะเกิดกับวัสดุที่ไม่มีความ พรุนหรือมีความพรุนขนาดเมคโครพอร์ (Macro-porous) ที่จุดเปลี่ยนกราฟ (Inflection point or Knee of isotherm) เป็นตำแหน่งที่ผิวหน้าถูกคลุมแบบชั้นเดียวเกือบสมบูรณ์แล้ว เมื่อเพิ่มความดัน จะทำให้การดูดซับเกิดขึ้น มากกว่าหนึ่งชั้นดังนั้น การดูดซับแบบนี้จึงเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น (Multilayer adsorption)

<u>Type III</u> เป็นไอโซเทอมที่ไม่มีจุดเปลี่ยนกราฟ มีรูปร่างคล้ายกระจกเว้า ไอโซเทอม แบบนี้ไม่ค่อยพบมากนัก จะเกิดกับการดูดซับที่ไม่แข็งแรง เป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นกับของแข็งที่ไม่ มีรูพรุน (Nonporous solid) และของแข็งที่มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นส่วนใหญ่ แต่เป็นพวกที่มีแรงดึงดูด ระหว่างตัวดูดซับ และตัวถูกดูดซับที่ไม่แข็งแรงทำ ให้ดูดซับได้น้อย เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวที่ กวามคันสัมพัทธ์ต่ำ แต่เมื่อเกิดการดูดซับแบบหลายชั้นจะเกิดแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับด้วย กันเองทำ ให้ดูดซับได้มากขึ้นที่กวามคันสัมพัทธ์ที่มีค่าสูง

Type IV เป็นไอโซเทอมที่พบมากในวัสดุที่มีรูพรุนส่วนใหญ่เป็นรูพรุนขนาดกลาง (ขนาดรูพรุนระหว่าง 2-50 นาโนเมตร) ในช่วงแรกซึ่งมีค่าความคันสัมพัทธ์ต่ำเส้นไอโซเทอมจะ เหมือนกับไอโซเทอมชนิดที่ 2 จากนั้นการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อความคันสัมพัทธ์สูงขึ้น เนื่องจากเกิดการควบแน่นแคปิลารี (Capillary condensation) ขึ้นในรูพรุน ซึ่งทำให้เกิด Hysteresis loop ในช่วง Desorption ซึ่งข้อมูลของการเกิดการควบแน่นในช่วงแคปิลารีสามารถนำ มา คำนวณหาการกระจายขนาดของรูพรุน (Pore size distribution) ในของแข็งที่มีรูพรุนขนาดกลางได้ การควบแน่นแคปิลารีทำ ให้ช่วง Desorption มีปริมาณดูดซับที่สูงกว่าการเกิดการดูดซับที่ความคัน เท่ากัน

<u>Type V</u> เหมือนไอโซเทอมชนิด Type IV ต่างกันเพียงเกิดการควบแน่นในรูพรุน (มี Hysteresis loop) ไอโซเทอมแบบนี้จะพบไม่บ่อยนัก

<u>Type VI</u> เป็นไอโซเทอมแบบขั้นบันได (Stepped isotherm) ไอโซเทอมแบบนี้จะพบ ไม่บ่อยนัก โดยมากพบในระบบที่เป็นการดูดซับแบบชั้นต่อชั้นบนพื้นที่ผิวที่ค่อนข้างคล้ายกัน (Uniform) โดยรูปร่างของไอโซเทอมจะขึ้นอยู่กับระบบ และอุณหภูมิในการดูดซับ

11 สมการที่ใช้อธิบายไอโซเทอมการดูดซับ (Sui Y. et al. 2008 : 134)

การอธิบายไอโซเทอมของการดูดซับ นิยมเปลี่ยนเส้นโค้งให้อยู่ในรูปเส้นตรง แล้ว คำนวณหาค่าต่าง ๆ ด้วยสมการเพื่อใช้อธิบายการดูดซับ โดยสมการที่ใช้มีหลายแบบ แต่ที่นิยมใช้ และอธิบายในที่นี้ ได้แก่ รูปแบบของสมการ Langmuir adsorption isotherm และ Freudlich adsorption isotherm สมการที่นิยมใช้อธิบายไอโซเทอมของการดูดซับสำหรับระบบของแข็ง-แก๊ส ได้แก่

11.1 สมการ Langmuir

สมการ Langmuir ใช้สำหรับการดูดซับที่เป็นแบบชั้นเดียว (Monolayer adsorption) และโมเลกุลของสารถูกดูดซับไม่มีการเคลื่อนที่อย่างอิสระบนผิวของตัวดูดซับ สมการ Langmuir แสดงดังนี้

$$\frac{p}{n} = \frac{b}{n_m} + \frac{p}{n_m}$$
(2.13)

โดย p = ความคันของสารถูกดูคซับ

N = ปริมาณตัวถูกดูคซับที่สมคุลต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูคซับ ที่ความคัน P (mol/g)

เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง P/n กับ P จะได้กราฟเส้นตรงซึ่งสามารถหาค่า n_m ได้จากความชันของกราฟ และคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะ (S) ได้จากสมการ

$$S = n_m A_m L$$
 (2.14)
โดย S = พื้นที่ผิวจำเพาะ (m²/g)
 $A_m =$ พื้นที่เฉลี่ยที่ถูกปกคลุมด้วยสารถูกดูดซับหนึ่งโมเลกุล (m²)
L = ค่าคงที่อะโวกาโดร (6.02×10²³ โมเลกุลต่อโมล)

11.2 สมการ BET

เป็นการนำสมการ Langmiur มาประยุกต์ใช้สำหรับการดูดซับที่เกิดขึ้นในลักษณะการ ดูดซับแบบหลายชั้น โดยที่โมเลกุลของสารถูกดูดซับไม่มีการเกลื่อนที่อย่างอิสระบนผิวของตัวดูด ซับ

$$\frac{p}{n(p^{0}-p)} = \frac{1}{n_{m}c} + \frac{c-1}{n_{m}c} \left(\frac{p}{p^{0}}\right)$$
(2.15)

โดย
$$p^\circ$$
=กวามดันไออิ่มตัวของสารถูกดูดซับ ที่อุณหภูมิของการดูดซับN=ปริมาณสารถูกดูดซับที่กวามดัน P (mol/g) n_m =ปริมาณตัวถูกดูดซับที่เรียงแบบชั้นเดียวบนผิวของตัวดูดซับ
(mol/g)C=ก่ากงที่ไร้หน่วยที่มีกวามสัมพันธ์กับพลังงานการดูดซับโดยที่
 $c = \exp\left[\frac{\Delta H_A - \Delta H_L}{RT}\right]$ โดย ΔH_A =กวามร้อนของการดูดซับระหว่างการเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ΔH_L =กวามร้อนของการกฎดซับระหว่างการเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ΔH_L =กวามร้อนของการกฎดซับระหว่างการเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว T =อุณหภูมิสัมบูรณ์หนั้น $\Delta H_A - \Delta H_L$ คือ กวามร้อนสุทธิของการดูดซับ

เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{p}{n(p^0-p)}$ กับ $\frac{p}{p^0}$ จะได้กราฟเส้นตรงและ สามารถคำนวณหาค่า C และ n_m ได้จากความชัน และจุดตัดกราฟ จากนั้นคำนวณค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ได้จากค่า n_m ตามสมการที่ 2.14

11.3 สมการ Freundlich

ใช้สำหรับการดูดซับบนพื้นผิวที่ไม่สม่ำเสมอ (Rough surface) โดยแต่ละพื้นผิวที่เกิด การดูดซับจะให้พลังงานของการดูดซับออกมาไม่คงที่ และมีการรวมพื้นผิวที่ให้พลังงานการดูดซับ เท่ากันเข้าด้วยกัน ข้อเสียของสมการ Freundlich คือใช้อธิบายการดูดซับแบบชั้นเดียวที่ความดัน สูงๆ ได้ไม่ดี รูปแบบสมการแสดงดังนี้

$$n = KP^{\frac{1}{m}}$$
(2.17)

โดยK = ค่าคงที่การดูดซับ Freundlich m = ค่าคงที่ (Freundlich intensity parameter) จัดรูปสมการ 2.25 ให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรงได้ดังสมการที่ 2.18

$$\log n = \log K + (1/m) \log P$$
 (2.18)

เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง log (n) กับ log (P) ได้กราฟเป็นเส้นตรง สามารถ คำนวณหาค่า m และ K ได้จากความชัน และจุดตัดแกนในแนวตั้งของเส้นกราฟ
12 การเตรียมตัวดูดซับด้วยวิธีโซลเจล (Zhang H. et al. 2002 : 184-187)

วิธีโซล-เจล เป็นวิธีเพื่อผลิตของแข็งจากเจล วิธีการเตรียมเริ่มจากโลหะอัลคอกไซด์ (Metal alkoxide) ในตัวกลางที่เป็นสารอินทรีย์ ถูกไฮโดรไลซ์ (Hydrolyze) ด้วยน้ำแล้วเกิดการพอลิ เมอไรซ์ โดยการควบแน่น (Condensation) ของกลุ่มไฮดรอกซิล เมื่อเกิดการพอลิเมอไรซ์และ Cross-link มากพอสารละลายจะกลายเป็นเนื้อแข็งเกิดเป็นเจลของแข็ง เจลยังอาจเกิดจากโซลที่ เสถียร ส่วนมากโซลจะเกิดเสถียรภาพจากคอลลอยด์ที่เกิดการรวมตัวของอนุภาคออกซิไฮดรอกซี (Oxihydroxy) ของโลหะในตัวกลางที่เป็นน้ำ โซล-เจลสามารถอธิบายได้ด้วยปฏิกิริยาทางเกมี 2 ปฏิกิริยา

Hydrolysis:
$$-MOR + H_2O \rightarrow -MOH^{\bullet} + ROH$$
 (2.19)

Condensation:
$$-MOH + ROM \rightarrow -MOM - +ROH$$
 (2.20)

หรือ
$$-MOR + HOM - \rightarrow -MOM - +H_2O$$
 (2.21)

ในระหว่างปฏิกิริยาเริ่มต้นที่มักเรียกว่าขั้น Pregellation (Hardy B er al. 1991 : 125) ตัว ทำปฏิกิริยาไฮโครไลซ์และควบแน่น (Condense) กลายเป็นเจล การแยกสลายด้วยน้ำ (Hydrolysis) เกิดขึ้นเมื่อน้ำถูกเติมเข้าไปในอัลคอกไซด์ซึ่งละลายในแอลกอฮอล์เกิดเป็นสาร Intermediate ใน ที่สุดจะเกิดเป็นเจล ในปฏิกิริยาการควบแน่น และการโพลิเมอไรซ์หมู่อัลดอกซี (-MOR) ทำ ปฏิกิริยากับหมู่ไฮครอกซิล (-MOH) ซึ่งเกิดขึ้นในขั้นการไฮโครไลซ์เกิดเป็นเมธาโลเซน (-MOM) ในปฏิกิริยาขั้นนี้จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างปฐมภูมิและสมบัติของเจล

ขั้นที่ 2 ในการสังเคราะห์โซล-เจล เรียกว่าขั้น Postgelation (Hardy B er al. 1991 : 125) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นขณะทำให้แห้งและการเผาของเจลรวมทั้งการคายซับ (Desorption) ของน้ำ การระเหยของตัวทำละลายสารอินทรีย์ตกค้าง ปฏิกิริยาขจัคไฮครอกซิล (Dehydroxylation) และการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง

13 การเตรียมตัวดูดซับด้วยวิธีเฟรมสเปรย์ (Strobel R. et al. 2006 : 457–480)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ให้มีขนาดนาโน (10⁻⁹) นั้นการควบคุมและการออกแบบโครงสร้างของผลึก เป็นสิ่งสำคัญสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา จุดว่องไว ในการเกิดปฏิกิริยา (Actives site) และยังส่งผลถึงประสิทธิภาพที่ดี รวมถึงคุณสมบัติทางเคมีและ ฟิสิกส์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดนาโนด้วยวิธีเฟรมนั้นจะทำให้เรา ได้ข้อมูล และวัสดุที่แปลกใหม่ที่ไม่เลยมีวิธีการสังเคราะห์แบบไหนทำได้

ปัจุบันการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้กันมากที่สุดในโรงงานอุตสาหกรรมผลิต ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ การเครือบฝัง (Impregnation) โซล-เจล (Sol gel) และการตกตะกอน (Precipitation) ซึ่งวิธีการเตรียมเหล่านี้ต้องมีขั้นตอนที่ยุงยากหลายขั้นตอน เช่น การกรอง (Filtration) การทำให้แห้ง (Drying) การเผาให้เป็นผง (Calcinations) ฯลฯ แสดงดังภาพ 6



ภาพที่ 6 การเปรียบเทียบการเตรียมตัวเร่งปฏกิริยาที่นิยมใช้กัน กับวิธีเฟรมสเปรย์ ที่มา : R. Strobel., A. Baiker., and S. E. Pratsinis, "Aerosol flame synthesis of catalysts," <u>Advanced Powder Technol</u>, 17 (2006) : 457–480.

จากรูปจะเห็นได้ว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเฟรมสเปรย์เป็นการเตรียมตัวเร่ง ปฏิกิริยาได้ในขั้นตอนเดียว ส่วนวิธีที่ใช้กันมาจะเป็นวิธีที่มีกระบวนการหลายขั้นตอนกว่าจะได้เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยา

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเฟรมสเปรย์สามารถจำแนกได้โดยขั้นตอนการ ป้อนสารตั้งต้นเข้าสู่เปลวไฟ ถ้าป้อนสารตั้งที่เป็นไอจะเรียกว่า Vapor-fed Aerosol Flame Synthesis (VAFS) ถ้าป้อนสารตั้งต้นที่เป็นของเหลวที่ตัวทำละลายสามารถติดไฟหรือทำหน้าที่เป็นเชื้อเพลิง จะเรียกว่า Flame Spray Pyrolysis (FSP) แต่ถ้าสารตั้งต้นที่เป็นของเหลวที่ตัวทำละลายไม่สามารถ ติดไฟได้จะเรียกว่า Flame-assisted Spray Pyrolysis (FASP) ซึ่งทั้ง 3 วิธีจะมีขั้นตอนการก่อเกิดเป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาดังภาพที่ 7



ที่มา : T. T, Kodas., and M. J. Hampden-Smith, "Aerosol Processing of Materials," <u>Wiley-VCH</u>, <u>Weinheim</u>, 1 (1999) : 476-480.

บทที่ 3 การดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยใช้ตัวดูดซับที่เตรียมได้ จากวิธีโซล-เจล และวิธีเฟรมสเปรย์ ซึ่งเราจะแบ่งการทดลองออกเป็น 2 ส่วน โดยส่วนที่ 1 เป็นการ เตรียมการตัวดูดซับ และศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวดูดซับ สำหรับดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และส่วนที่ 2 เป็นการนำตัวดูดซับไปทดสอบการดูดซับกับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์สังเคราะห์ และ ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในก๊าซธรรมชาติ แล้วนำตัวดูดซับไปขึ้นรูปเพื่อใช้ในระดับนำร่อง (Pilot scale) โดยเราจะทำการศึกษาที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ

1 การเตรียมตัวดูดซับ และศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวดูดซับ

1.1 การเตรียมตัวดูดซับ

1.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวดูดซับ

- คอปเปอร์ในเตรตไตรไฮเครต ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$)
- เตรตะเอททิล ออโทลซิลิเกต ($\mathrm{C_8H_2O_4Si}$)
- ซิงค์แนปทาเนต
- ซิงก์อะซิเตรตไดไฮเดรต $(CH_3COO)_2 Zn \cdot 2H_2O$
- เอททานอล (C₂H₅OH)
- แอทโมเนียมไฮครอกไซด์ (NH₃OH)
- เฮกเซน (C₆H₁₄)
- น้ำกลั่น
- ถ้ำซมีเทน (CH₄)
- ก๊าซออกซิเจน (O₂)
- ก๊าซไฮโครเจน (H₂)

1.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวดูดซับ

- เครื่องเฟรมสเปรย์
- เครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี (SHIMADZU GC-14B Gas Chromatography,

TCD)

- เครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี (HP 6890 Series Gas Chromatography, FPD)

- เครื่องเหวี่ยงแยก

- ตู้อบ

- คอนเคนเซอร์

- เตาเผากระตุ้น (Tube Furnace)

- ตู้อบแห้ง

- โถบดอนุภาค

- เครื่องชั่งน้ำหนัก

- กระคาษกรอง

- เกรื่องวัดก่ากวามเป็นกรด-ด่าง (pH meter)

- เครื่องปั่นกวนแบบให้ความร้อน

- บีกเกอร์

- เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว (BET)

- เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD)

- เครื่องวัดขนาดอนุภาค (TEM)

1.1.3 ขั้นตอนการเตรียมตัวดูดซับ

1.1.3.1 การเตรียมตัวคูดซับด้วยวิธีโซล-เจล (Jun Bao et al. 2007 : 1)

1 การเตรียมคอปเปอร์ออกไซด์ เริ่มจากใช้คอปเปอร์ในเตรตไตรไฮเครต (Cu(NO₃)₂·3H₂O) ความเข้มข้น 3 มิลลิโมลละลายในเอทานอล (Dehydrated Ethanol) 100 มิลลิลิตร จนเป็นเนื้อเดียวกัน

2 นำสารละลายที่ได้นี้ทำการรีฟลักซ์และกวนอยู่ตลอดเวลาที่อุณหภมิ 80

องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นให้นำสารละลายที่ได้ตั้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องแล้ว ลดอุณหภูมิของสารละลายโดยการแช่ในอ่างน้ำเย็นให้สารละลายมีอุณภูมิ 0 องศาเซลเซียส

3 นำลิเทียมไฮครอกไซค์ (LiOH) ความเข้มข้น 7 มิลลิโมลละลายในเอทา

นอล 50 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิห้องและทำให้สารละลายมีอุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส จากนั้นนำ สารละลายลิเทียมไฮครอกไซค์ที่ได้เติมลงในสารละลายคอปเปอร์ ทำการกวนอย่างสม่ำเสมอ เมื่อ เติมสารละลายลิเทียมไฮครอกไซค์จนหมด จะทำให้สารละลายคอปเปอร์-ซิงค์อะซิเตทเปลี่ยนสีจาก สีเขียวเป็นสีเขียวเข้ม รักษาอุณหภูมิของสารละลายที่ได้มีอุณภูมิ 0 องศาเซลเซียส เพื่อป้องกันไม่ให้ เกิดการตกตะกอนเร็วเกินไป 4 เติมเฮกเซนปริมาณ 600 มิลลิลิตร ลงในสารละลายจะทำให้เกิดการก่อ ตัวของตะกอนเป็นสีค่อนข้างเขียว

5 นำสารละลายแขวนลอยที่ได้มาทำการแยกตะกอนจากสารละลายด้วย วิธีการเหวี่ยงแยก (Centrifugation) ทำการล้างตะกอนที่ได้สองครั้งด้วยเอทานอล แล้วทำให้ตะกอน นั้นแห้งโดยการตั้งทิ้งก้างกินไว้ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

6 จากนั้นนำไปเผาให้เป็นผง (Calcinations) ที่อุณหภูมิ 400 องศา เซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเก็บตัวอย่างที่ได้ ในขวดเก็บสาร โดยปราศจากความชื้น

7 การเตรียมซิงค์ออกไซค์ เริ่มจากนำซิงค์อะซิเตท (Zn (Ac)₂·2H₂O) ความ เข้มข้น 3 มิลลิโมล จนเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นทำตามขั้นตอนที่ 1-6

8 การเตรียมคอปเปอร์-ซิงค์ออกไซด์ นำคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเครต (Cu(NO₃)₂ ·3H₂O) และซิงค์อะซิเตท (Zn (Ac)₂·2H₂O) ละลายในเอทานอล 100 มิลลิลิตร ที่ อัตราส่วนคอปเปอร์ต่อซิงค์เท่ากับ 100 : 0, 80 : 20, 50 : 50, 20 : 80 และ 0 : 100 เปอร์เซ็นโดยโมล จากนั้นตามขั้นตอนที่ 1-6



ภาพที่ 8 แผนผังขั้นตอนการเตรียมตัวดูดซับด้วยวิธี โซล-เจล

1.1.3.2 ขั้นตอนการเตรียมตัวดูดซับด้วยวิธีเฟรมสเปรย์

1 การเตรียมคอปเปอร์ออกไซด์ เริ่มจากใช้คอปเปอร์ไนเตรต (Cu(NO₃)₂ ·3H₂O) ความเข้มข้น 3 มิลลิโมล ละลายในเอทานอล 100 มิลลิลิตร จนเป็นเนื้อเดียวกัน

2 ใช้หลอดฉีดยาสำหรับเครื่องเฟรมสเปรย์ขนาด 100 มิลลิลิตร ดูดสาร ละลายที่เตรียมไว้จากข้อที่

1.3.2.1 แล้ววางลงบนปั๊มหลอคฉีคยา (Syringe pump)

3 ปรับก๊าซออกซิเจน (Oxygen/Air) และ ก๊าซมีเทน (Methane) ให้มีอัตรา การใหลเท่ากับ 3 และ 1 มิลลิลิตรต่อนาที ตามลำดับ

4 จุดไฟที่หัวเบิร์นเนอร์ (Burner) แล้วปรับก๊าซออกซิเจน (Oxygen/Air), ก๊าซมีเทน (Methane) และก๊าซออกซิเจน (Oxygen disperse) ให้มีอัตราการไหลเท่ากับ 3, 1.5 และ 5 มิลลิลิตรต่อนาที ตามลำดับ

5 กคปุ่มสตาร์ทที่ปั๊มหลอคฉีคยา (Syringe pump) และปรับให้สารละลาย ฉีคผ่านหัวหัวเบิร์นเนอร์ (Burner) ที่อัตตราการไหล 5 มิลลิลิตรต่อนาที

6 เปิดปั้มสูญญากาศ (Vacuum pump) เพื่อดูดอนุภาคที่ได้จากการเผา สารละลายจากหัวเบิร์นเนอร์ (Burner) ให้ติดกระดาษกรอง

7 เมื่อเผาเสร็จกดสต็อปที่ปั๊มหลอดฉีดยา (Syringe pump) ทำการเก็บ ตัวอย่างที่ได้ ในขวดเก็บสาร โดยปราศจากความชื้น

8. การเตรียมซิงค์ออกไซด์ เริ่มจากนำซิงค์อะซิเตท (Zn (Ac)₂·2H₂O) ความเข้มข้น 3 มิลลิโมลจนเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นทำตามขั้นตอนที่ 1-7

9 การเตรียมคอปเปอร์-ซิงค์ออกไซด์ นำคอปเปอร์ไนเตรต (Cu(NO₃)₂ ·3H₂O) และซิงค์อะซิเตท (Zn (Ac)₂·2H₂O) ละลายในเอทานอล100 มิลลิลิตร ที่อัตราส่วนคอปเปอร์ ต่อซิงค์เท่ากับ 100 : 0, 80 : 20, 50 : 50, 20 : 80 และ 0 : 100 เปอร์เซ็นต์โดยโมล จากนั้นทำตาม ขั้นตอนที่ 1-7



ภาพที่ 9 แผนผังขั้นตอนการเตรียมตัวดูคซับด้วยวิธีเฟรมสเปรย์

ที่มา : พรพจน์ บุญพิทักษ์. "คุณลักษณะและสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของโคบอลท์บนตัว รองรับเซอน์โคเนีย." <u>วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต</u>, สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี, คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัย ศิลปากร, (2552) : 19.

1.2 การศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวดูดซับ

1.2.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว (Surface area measurement)

การวิเคราะห์พื้นที่ผิว (Surface area measurement) ด้วยเครื่อง BELSORP **П** ซึ่งเป็น การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวดูดซับที่เตรียมได้ด้วยวิธี BET (Brunauer-Emmer-Teller) หรือการวัด ด่าพื้นที่ผิวโดยใช้วิธีการดูดซับกายภาพแบบหลายชั้น โดยการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ (Characterization) นั้นจะขึ้นอยู่กับการดูดซับทางกายภาพของแก๊ส ในโตรเจนที่ผ่านระบบ ที่ อุณหภูมิในโตรเจนเหลว (77 K) โดยวัดปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับหรือคายออกจากผิวของสารดูดซับ ที่สภาวะสมดุล

การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะนี้เริ่มจากการไล่ก๊าซที่อยู่ในสารดูดซับที่ทราบน้ำหนัก โดยผ่าน ก๊าซฮีเลียมบนสารดูดซับที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง น้ำหนักแห้งสุทธิของ สารดูดซับ คำนวณจากผลต่างระหว่างน้ำหนักตัวอย่างก่อนและหลังผ่านก๊าซแล้ววิเคราะห์พื้นที่ผิว จำเพาะ (Specific surface area) จากการดูดซับในโตรเจนที่อุณหภูมิคงที่ 5 จุด เทียบกับน้ำหนักแห้ง สุทธิ



ภาพที่ 10 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว

ทีมา : LMS Group of Companies, <u>Laboratory Solutions for Material Science</u> [Online], accessed 27 May 2009. Available from http:// lmsscientific.com/lmsbelminiii.html.

1.2.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) ด้วยเครื่อง SIEMENS D5000 เป็นการวิเคราะห์โครงสร้างภายในวัฏภาครวม (Bulk phase) และองค์ประกอบ ของผลึกของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และยังสามารถทำการการวัดค่า ขนาดอนุภาคโดยใช้เทคนิคทางกายภาพ โดยการทำงานของเครื่อง X-ray diffractometer ที่ ประกอบด้วย ดัวให้แสงพลังงานเดี่ยว (Monochromater) ที่ทำด้วยกราไฟท์และหลอดทองแดง เพื่อให้กำเนิดรังสีในช่วงพลังงานวง K ของทองแดง (Cu-K radiation (1.5418 Å)) บดสารดูดซับจน ละเอียด แล้วบรรจุในภาชนะแก้วผิวบางวางในลำแสงแล้วรบกวนโครงสร้าง (Constructive interferance) ด้วยรังสีพลังงานเดี่ยว (Monochromatographic irradiation) โดยการเปลี่ยนมุมของการ ตกกระทบจาก 10 องศา ถึง 80 องศา สัญญาลักษณ์แบบตัวเลข (Digital signal) ที่เป็นสัดส่วนกับ รังสีเอ็กซ์จากหัววัดและการวัดมุมของ Ginometer ถูกส่งโดยตรงไปยังคอมพิวเตอร์เพื่อบันทึกและ วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม XFIT software



ภาพที่ 11 เครื่องเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

พื่มา : The University of Queensland, <u>Centre of microscopy and Microanalysis</u> [Online], accessed 27 May 2009. Available from http:// uq.edu.au/nanoworld/index.html?page=43961.

1.2.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านนั้นจะใช้หลักการเดียวกับเครื่องลายสไลด์ โดยลำอิเล็กตรอนจะทะลุผ่านตัวอย่างที่ด้องการวัดและฉายเป็นภาพออกมาบนจอสารเรื่องแสง (Phoshor sceen) โดยทั่วไปแล้วกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่ใช้โดยทั่วไปนั้นจะ ทำงานที่ความต่างศักย์ประมาณ 100 ถึง 200 กิโลโวลต์ และกล้องจุลทรรศน์ขนาด 200 กิโลโวลต์ที่ ถูกออกแบบอย่างดีนั้นสามารถวัดอนุภาคเล็กถึง 0.18 นาโนเมตร ยิ่งไปกว่านั้นกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านรุ่นใหม่นั้นถูกออกแบบให้สามารถทำงานที่ความต่างศักย์สูงขึ้นไปถึง 200 ถึง 300 กิโลโวลต์ โดยใช้อุปกรณ์พิเศษที่เรียกว่าปืนยิ่งสนามอิเล็กตรอน (Field emission Electron Guns, FEG) ซึ่งสามารถให้ความสว่างมากกว่าเดิมเกินหนึ่งพันเท่า ทำให้กำลังขยายของกล้องสูงขึ้น ไปอีก นอกจากนี้ความก้าวหน้าในเทคโนโลยีเกี่ยวกับการจำลองภาพในคอมพิวเตอร์ทำให้สามารถ ติดตามกระบวนการต่างๆ ที่เกิดขึ้นในระดับอะตอมได้อีกด้วย



ภาพที่ 12 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ที่มา : ฝ่ายเครื่องมือวิทยาศาสตร์กลาง, <u>สถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์</u> [Online], accessed 27 May 2009. Available from http://rdi.ku.ac.th/cl/unit/microscope%20.html.

2 การทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

2.1 การทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์สังเคราะห์ความเข้มข้น 4000พีพีเอ็ม

2.1.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบ

- ก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์ สังเคราะห์ความเข้มข้น 4000 พีพีเอ็ม
- เครื่องควบคุมอัตราการใหลแบบฟองสบู่ (Bubble flow meter)
- ใยแก้ว (Quartz wool)
- ตัวดูดซับ (Adsorbent)
- หอดูดซับ (เส้นผ่าศูนย์กลาง 6.35 เซนติเมตร, สูง 50 เซนติเมตร)
- เครื่องก้าซโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography, TCD)
- เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Proportional Integral and Differential, PID)
- เครื่องให้ความร้อน (Heater)



ภาพที่ 13 แผนผังการติดตั้งอุปกรณ์การทดลองการดูดซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์สังเคราะห์กวาม เข้มข้น 4000 พีพีเอ็ม

ที่มา : คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัย ศิลปากร, (2551)



ภาพที่ 14 การต[ิ]ดตั้งอุปกรณ์การทดลองการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์สังเคราะห์กวามเข้มข้น 4000 พีพีเอ็ม

ที่มา : คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัย ศิลปากร, (2551) 2.1.2 ขั้นตอนการทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์สังเคราะห์4000 พีพีเอ็ม

 บรรจุตัวดูดซับชนิดต่าง ๆ ที่เตรียมได้ในหอดูดซับ โดยใช้ใยแก้วรองบริเวณด้านบน และด้านล่างของหอดูดซับ ทำการไล่กวามชื้นโดยใช้เครื่องกวบกุมอุณหภูมิที่ 150 องศาเซลเซียส และใช้ก๊าซฮีเลียมบริสุทธิ์ไหลผ่านตัวดูดซับที่อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

2 ทิ้งไว้จนถึงอุณหภูมิห้อง และใช้เครื่องควบคุมอุณหภูมิที่ 30 องศาเซลเซียส ตลอด การทดสอบ

3 ทำการทคสอบการดูคซับโคยใช้ก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์สังเคราะห์ความเข้มข้น 4000 พีพีเอ็ม ไหลผ่านตัวดูคซับทีอัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที

4 ก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์สังเคราะห์ข้าออกจะไหลเข้าเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟีชนิคที ซีคีเพื่อวิเคราะห์กวามเข้มข้นของก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์

5 ทำการทคสอบจนความเข้มข้นขาออกของก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์สังเคราะห์มีความ เข้มข้นเท่ากับ 4000 พีพีเอิ่ม

6 ทำการทคสอบซ้ำตามข้อที่ 1-5 โดยเปลี่ยนชนิดตัวดูดซับ

7 เก็บรวบรวมผลการทคสอบเพื่อนำไปวิเกราะห์ และสรุปการทคสอบ

2.2 การทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ความเข้มข้น 32 พี พีเอ็มในก๊าซธรรมชาติ

2.2.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบ

- ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ความเข้มข้น 32 พีพีเอ็มในก๊าซธรรมชาติ
- เครื่องควบคุมอัตราการใหล (Dry test gas meter)
- ใยแก้ว (Quartz wool)
- ตัวดูดซับ (Adsorbent)
- หอดูดซับ (เส้นผ่าศูนย์กลาง 6.35 เซนติเมตร, สูง 50 เซนติเมตร)
- เครื่องก้ำซโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography FPD)



ภาพที่ 15 แผนผังการติดตั้งอุปกรณ์การทดลองการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ความเข้มข้น 32 พี พีเอ็มในก๊าซธรรมชาติ .

ที่มา : สถาบันวิจัยและเทคโนโลยี ปตท. บริษัทิ ปตท. จำกัด (มหาชน), (2551).



ภาพที่ 16 การติดตั้งอุปกรณ์การทดลองการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์กวามเข้มข้น 32 พีพีเอ็มใน ก๊าซธรรมชาติ

ที่มา : สถาบันวิจัยและเทคโนโลยี ปตท. บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน), (2551).

2.2.2 ขั้นตอนการทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ความเข้มข้น32 พีพีเอ็มในก๊าซธรรมชาติ

1 นำตัวดูดซับชนิดต่างๆ ที่ทำการไล่ความชื้นโดยนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 150
องสาเซลเซียส ทิ้งไว้ให้เย็นแล้วบรรจุลงในหอดูดซับ โดยใช้ใยแก้วรองบริเวณด้านบนและด้านล่าง
ของหอดูดซับ

2 ทำการทคสอบการดูคซับโคยใช้ก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์ความเข้มข้น 32 พีพีเอ็มใน ก๊าซธรรมชาติ ไหลผ่านตัวดูคซับที่อัตราการไหล 500 มิลลิลิตรต่อนาที

3 ก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์ข้าออกจะไหลเข้าเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟีชนิดเอฟไอดีเพื่อ วิเคราะห์ความเข้มข้นของก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์

4 ทำการทคสอบจนความเข้มข้นขาออกของก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์มีความเข้มข้น เท่ากับ 32 พีพีเอิ่ม

5 ทำการทคสอบซ้ำตามข้อที่ 1-5 โคยเปลี่ยนชนิคตัวดูคซับ

6 เก็บรวบรวมผลการทคสอบเพื่อนำไปวิเคราะห์ และสรุปการทคสอบ

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์

งานวิจัขนี้เป็นการศึกษาการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์โดยใช้ตัวดูดซับที่เตรียมได้ จากวิธีโซลเจลและวิธีเฟรมสเปรย์ ซึ่งเราจะแบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วน โดยส่วนที่ 1 จะเป็น การศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของตัวดูดซับ โดยใช้วิธีการหาก่าพื้นที่ผิวด้วยเทคนิคการดูดซับของ ก๊าซไนโตรเจน (Brunauer Emmett Teller, BET) การวิเคราะห์หาเฟสของตัวดูดซับด้วยเทคนิกการ เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) และ การวิเคราห์ลักษณะรูปร่างและขนาดอนุภาค โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน(Transmission Eletron Microscope, TEM) ส่วนที่ 2 จะเป็นการทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์สังเคราะห์กวามเข้มข้น 4000 พี พีเอ็ม ของตัวดูดซับที่ได้เครียมขึ้นมาเพื่อนำตัวดูดซับที่ดีที่สุดไปเปรียบเทียบกับตัวดูดซับที่บริษัท ปตท. จำกัดมหาชน สั่งซื้อมาจากต่างประเทศ ส่วนที่ 3 นำตัวดูดซับที่ดีที่สุดที่เตรียมได้ ทดสอบ ประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์กวามเข้มข้น 32 พีพีเอ็มในก๊าซธรรมชาติ และนำตัว ดูดซับที่ดีที่สุดที่เตรียมได้ไปขึ้นรูปเป็นทรงกลมแล้วทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซ ไฮโดรเจนซัลไฟด์กวามเข้มข้น 32 พีพีเอ็มในก๊าซธรรมชาติ

1 การศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวดูดซับ

1.1 การวัดค่าพื้นที่ผิวด้วยเทคนิคการดูดซับของก๊าซไนโตรเจน (Brunauer Emmett Teller, BET)

ผลที่ได้จากการวัดค่าพื้นที่ผิวด้วยเทคนิคการดูดซับของก๊าซไนโตรเจน ได้แก่ พื้นที่ผิว จำเพาะ (Specific Surface area) เส้นผ่าสูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ย (Mean pore diameter) ปริมาตรรูพรุน รวม (Total pore volume) และขนาดของอนุภาค (Particle size) แสดงดังตารางที่ 2 โดยการประมาณ ค่าขนาดอนุภาคด้วยการวัดค่าพื้นที่ผิวจากความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ผิวและขนาดของอนุภาคนั้น ทำให้สามารถประมาณค่าขนาดอนุภาคได้จากสมการ:

$$d_{BET} = \frac{6}{S_{sp}\rho} \tag{4.1}$$

			ปริมาตรรู	ขนาดของ
ตัวคูคซับ	พµทพ า ทเพาะ	รูพรุนเฉลี่ย	พรุนรวม	อนุภาค
	(m^2/g)	(nm)	(cm^2/g)	(d _{BET} (nm))
SG Zn	4.40	23.97	0.00182	22.2
SG Cu-Zn(20:80)	4.40	34.98	0.03362	22.2
SG Cu-Zn(50:50)	4.10	42.88	0.06687	23.9
SG Cu-Zn(80:20)	3.10	20.53	0.02	31.6
SG Cu	1.50	49.17	0.0263	35.2
FSP Zn	99.00	7.30	0.25	10.8
FSP Cu-Zn(20:80)	76.00	18.00	0.25	13.3
FSP Cu-Zn(50:50)	73.00	22.46	0.35	14.0
FSP Cu-Zn(80:20)	57.00	21.88	0.21	17.1
FSP Cu	52.00	5.52	0.06	19.8
FSP 5% SiO ₂ -modified CuO	51.60	5.37	0.07	18.2
FSP 10% SiO ₂ -modified CuO	67.74	5.65	0.10	13.8
FSP 15% SiO ₂ -modified CuO	72.30	7.89	0.14	14.9
FSP 20% SiO ₂ -modified CuO	74.00	7.86	0.15	14.1
FSP 25% SiO ₂ -modified CuO	67.78	7.95	0.13	16.5

ตารางที่ 2 ผลที่ได้จากการวัดค่าพื้นที่ผิวด้วยเทคนิกการดูดซับของก๊าซไนโตรเจน

*SG = ตัวดูคซับที่เตรียมได้จากวิธี โซลเจล *FSP= ตัวดูคซับที่เตรียมได้จากเฟรมสเปรย์ *SiO₂- modified = ตัวดูคซับที่พัฒนาด้วยซิลิกา

จากตารางที่ 2 จากผลการศึกษาที่ได้พบว่าซิงค์ออกไซด์จะมีพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ มากกว่าคอปเปอร์ออกไซด์ และเมื่อทำการผสมซิงค์ออกไซด์กับคอปเปอร์ออกไซด์ที่อัตราส่วน ต่างๆ พบว่าเมื่อมีปริมาณซิงค์ออกไซด์มากขึ้นจะทำให้พื้นที่ผิวของตัวดูดซับมากขึ้นด้วย และพื้นที่ ผิวของคอปเปอร์ออกไซด์ที่พัฒนาด้วยซิลิกา พบว่าเมื่อมีปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้นจะทำให้พื้นที่ผิวของ ตัวดูดซับมากขึ้นด้วย เมื่อเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของตัวดูดซับที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีโซล-เจล กับ วิธีเฟรมสเปรย์ พบว่าวิธีเฟรมสเปรย์จะทำให้ตัวดูดซับที่ได้มีพื้นที่ผิวมากกว่าตัวดูดซับที่เตรียมด้วย วิธีโซล-เจล ซึ่งพื้นที่ผิวของตัวคูดซับจะมีค่าแปรผันตรงกับขนาดอนุภาคของตัวคูดซับ คือ เมื่อ ขนาดอนุภาคตัวดูคซับมีขนาดเล็กจะทำให้พื้นที่ผิวมีค่ามากขึ้นด้วย และจากตารางที่ 2 พบว่าขนาด อนุภาค (d_{Ber}) ของซิงค์ออกไซด์จะมีขนาดที่เล็กกว่าคอปเปอร์ออกไซด์ และขนาดอนุภาคของคอป-เปอร์ออกไซด์ที่พัฒนาด้วยซิลิกา พบว่าเมื่อมีปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้นจะทำให้ขนาดอนุภาคของตัวดูด ซับเล็กลงด้วย

เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยที่ศึกษาได้ จากตารางที่ 2 พบว่าขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางรู พรุนเฉลี่ยของตัวดูดซับคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ และคอปเปอร์-ซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วย วิธีโซล-เจล จะมีขนาดประมาณ 21 ถึง 50 ตัวดูดซับคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ และคอป เปอร์-ซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีวิธีเฟรมสเปรย์จะมีขนาดประมาณ 6 ถึง 23 และตัวดูดซับคอป-เปอร์ออกไซด์ที่พัฒนาด้วยซิลิกาที่เตรียมด้วยวิธีวิธีเฟรมสเปรย์จะมีขนาดประมาณ 6 ถึง 8 ซึ่งตัวดูด ซับที่เตรียมได้ทั้งสิบห้าชนิดมีโครงสร้างของรูพรุนเป็นเมโซพอร์

การวัดค่าพื้นที่ผิวด้วยเทคนิคการดูดซับของก๊าซ ในโตรเจนนอกจากจะบอกพื้นที่ผิวจำ-เพาะ เส้นผ่าศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ย ปริมาตรรูพรุนรวม และขนาดของอนุภาคแล้ว ยังสามารถบอกถึง ลักษณะและโครงสร้างรูพรุน ซึ่งทำนายได้จากลักษณะรูปแบบของฮีสเทอรีซิสลูปส์ (Hysteresis loop) และ n_s-t plot ภาพที่ 17-31 เป็นการแสดงกราฟของการดูดซับในโตรเจนต่อความดันรวม (P/P_s) ของตัวดูดซับที่ทำการวัดลักษณะและโครงสร้างของรูพรุน



ภาพที่ 17 การกระจายตัวของขนาครูพรุน (Pore size distribution) และไอโซเทอมการคูคซับของ ในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของกอปเปอร์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธี เฟรมสเปรย์ (FSP CuO)



ภาพที่ 18 การกระจายตัวของขนาครูพรุน (Pore size distribution) และใอโซเทอมการดูดซับของ ในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของ 20 เปอร์เซ็นต์คอปเปอร์ออกไซด์กับ 80 เปอร์เซ็นต์ซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์ (FSP 20%Cu:80%Zn)



ภาพที่ 19 การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (Pore size distribution) และ ใอโซเทอมการดูดซับของ ในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของ 50 เปอร์เซ็นต์คอปเปอร์ออกไซด์กับ 50 เปอร์เซ็นต์ซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์ (FSP 50%Cu:50%Zn)



ภาพที่ 20 การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (Pore size distribution) และ ใอโซเทอมการดูดซับของ ในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของ 80 เปอร์เซ็นต์คอปเปอร์ออกไซด์กับ 20 เปอร์เซ็นต์ซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์ (FSP 80%Cu:20%Zn)



ภาพที่ 21 การกระจายตัวของขนาครูพรุน (Pore size distribution) และ ไอโซเทอมการคูคซับของ ในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของซิงค์ออกไซค์ที่เตรียมด้วยวิธีเฟรม สเปรย์ (FSP ZnO)



ภาพที่ 22 การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (Pore size distribution) และ ไอโซเทอมการดูดซับของ ในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของคอปเปอร์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล (SG CuO)



ภาพที่ 23 การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (Pore size distribution) และ ใอโซเทอมการดูดซับของ ในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของ 20 เปอร์เซ็นต์คอปเปอร์ออกไซด์กับ 80 เปอร์เซ็นต์ซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีวิธีโซล-เจล (SG 20%Cu : 80%Zn)



ภาพที่ 24 การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (Pore size distribution) และ ใอโซเทอมการดูดซับของ ในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของ 50 เปอร์เซ็นต์คอปเปอร์ออกไซด์กับ 50 เปอร์เซ็นต์ซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล (SG 50%Cu : 50%Zn)



ภาพที่ 25 การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (Pore size distribution) และ ใอโซเทอมการดูดซับของ ในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของ 80 เปอร์เซ็นต์คอปเปอร์ออกไซด์กับ 20 เปอร์เซ็นต์ซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล (SG 80%Cu : 20%Zn)



ภาพที่ 26 การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (Pore size distribution) และ ใอโซเทอมการดูดซับของ ในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล (SG ZnO)



ภาพที่ 27 การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (Pore size distribution) และ ใอโซเทอมการดูดซับของ ในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของคอปเปอร์ออกไซด์ที่เติมซิลิกา 5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล (FSP 5% SiO₂- modified CuO)



ภาพที่ 28 การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (Pore size distribution) และ ใอโซเทอมการดูดซับของ ในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของคอปเปอร์ออกไซด์ที่เติมซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมล (FSP 10% SiO₂- modified CuO)



ภาพที่ 29 การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (Pore size distribution) และ ใอโซเทอมการดูดซับของ ในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของคอปเปอร์ออกไซด์ที่เติมซิลิกา 15 เปอร์เซ็นต์โดยโมล (FSP 15% SiO₂- modified CuO)



ภาพที่ 30 การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (Pore size distribution) และ ไอโซเทอมการดูดซับของ ในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของคอปเปอร์ออกไซด์ที่เติมซิลิกา 20 เปอร์เซ็นต์โดยโมล (FSP 20% SiO₂- modified CuO)



ภาพที่ 31 การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (Pore size distribution) และ ใอโซเทอมการดูดซับของ ในโตรเจน (Nitrogen adsorption isotherms) ของคอปเปอร์ออกไซด์ที่เติม ซิลิกา 25 เปอร์เซ็นต์ (FSP 25% SiO₂- modified CuO)

จากรูปที่ 17-31 นั้นสามารถทำนายว่าตัวดูคซับทั้งสิบห้าชนิดเป็นไอโซเทอมแบบ A มี รูพรุนเป็นรูปทรงกระบอกที่มีปลายเปิดทั้ง 2 ข้าง

1.2 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction)

การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) ที่วัดได้จะเป็นกราฟ ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณ (intensity) และสองเท่าของมุมตกกระทบ (2Theta) ทั้ง สองตัวแปรนี้จะได้รับผลกระทบจากตัวแปรอื่นๆ โดยจำนวนของพิกซ์นั้นจะขึ้นกับลักษณะ โครง สร้างและตำแหน่งของอะตอมต่างๆ ในขณะที่ตำแหน่งของพิกซ์นั้นจะขึ้นกับระยะห่างระหว่างระ-นาบผลึก (d-spacing) โดยแสดงระนาบแลตทิซ (Lattice plane) ที่สัมพันธ์กับสองเท่าของมุมตก กระทบ (2Theta)

โดยพิจารณาได้จากมาตรฐานที่ตีพิมพ์โดย The Joint Committee on Powder Diffraction Standards (ASTM, JCPDS) โดยมีพึกซ์ของการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ของสารต่าง ๆ อยู่ มากกว่า 60,000 ชนิด ภาพที่ 32-34 แสดงผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของคอปเปอร์ ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ที่ผสมกับซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์ และวิธีโซล-เจล และคอปเปอร์ออกไซด์ที่พัฒนาด้วยซิลิกาที่เตรียมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์ตามลำดับ



ภาพที่ 32 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณ (Intensity) และสองเท่าของมุมตก กระทบ (2Theta) ของคอปเปอร์ออกไซค์ ซิงค์ออกไซค์ และคอปเปอร์ออกไซค์ที่ผสม กับซิงค์ออกไซค์ที่เตรียมค้วยวิธีโซล-เจล



ภาพที่ 33 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณ (Intensity) และสองเท่าของมุมตก กระทบ (2Theta) ของคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ที่ผสม กับซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์



ภาพที่ 34 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณ (Intensity) และสองเท่าของมุมตก กระทบ (2 Theta) ของคอปเปอร์ออกไซด์ที่เติมซิลิกาปริมาณที่ปริมาณต่าง ๆ ที่เตรียม ด้วยวิธีเฟรมสเปรย์

จากรูปที่ 32-34 คอปเปอร์ออกไซด์จะแสดงพีคเค่นชัด ที่ค่าสองเท่าของมุมตกกระทบ 35.495, 39.133 และซิงค์ออกไซด์จะแสดงพีคเค่นชัด ที่ค่าสองเท่าของมุมตกกระทบ31.769, 34.421, 36.252, 56.602

การวิเคราะห์การการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ยังใช้ประมาณค่าขนาดอนุภาคและเป็นวิธี หนึ่งในวิธีที่นิยมกันมากในการหาขนาดของอนุภาคที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยว ค่าที่ได้มีความแม่น ยำสูงและสามารถทำซ้ำได้ง่าย โดยทำการวัดค่าความกว้างของพิกซ์ที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง ของนั้น และนำมาแทนค่าในสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer) โดยแสดงในตารางที่ 3

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \tag{4.2}$$

ตัวดูดซับ	ขนาดอนุภาค		ขนาด
		ตัวดดซับ	อนุภาค
			(d_{XRD}
	$(d_{XRD}(nm))$		(nm))
SG Zn	20	FSP 80% Cu : 20% Zn	15.7
SG 20% Cu : 80% Zn	23.5	FSP Cu	18.2
SG 50% Cu : 50% Zn	27.9	FSP 5% SiO ₂ - modified CuO	16.4
SG 80% Cu : 80% Zn	30	FSP 10% SiO ₂ - modified CuO	14.3
SG CuO	32.8	FSP 15% SiO ₂ - modified CuO	13.9
FSP Zn	9.9	FSP 20% SiO ₂ - modified CuO	9.3
FSP 20% Cu : 80% Zn	11.9	FSP 25% SiO ₂ - modified CuO	10.7
FSP 50% Cu : 50% Zn	13.3		

ตารางที่ 3 แสดง ขนาดผลึก (Crystallite size) จากการประมาณค่าขนาดอนุภาคจากผลการ เลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยใช้สมการของเชอร์เรอร์

จากตารางที่ 3 ผลขนาดผลึกจากการประมาณก่า ขนาดอนุภาคจากผลการเลี้ยวเบนของ รังสีเอ็กซ์โดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ พบว่าขนาดผลึกซิงค์ออกไซด์จะมีขนาดที่เล็กกว่าคอปเปอร์ ออกไซด์ เมื่อเปรียบเทียบขนาดผลึกของตัวดูดซับที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีโซล-เจล กับวิธีเฟรม สเปรย์ พบว่าวิธีเฟรมสเปรย์จะทำให้ตัวดูดซับที่ได้มีขนาดผลึกที่เล็กกว่าตัวดูดซับที่เตรียมด้วยวิธี โซล-เจล และขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ที่พัฒนาด้วยซิลิกาพบว่าเมื่อมีปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้น จะทำให้ขนาดอนุภาคของตัวดูดซับเล็กลงด้วย

1.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องฝ่าน (Transmission
Electron Microscope, TEM)

รูปที่ถ่ายโดยกล้องจุลทรรศร์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านใช้ในการหารูปร่าง ขนาด และ การจัดเรียงตัวของอนุภากตัวตัวดูดซับที่มีขนาดเล็กในระดับอะตอม โดยรูปของตัวดูดซับที่ถ่ายได้ แสดงดังภาพที่ 35-36



ภาพที่ 35 รูปที่ถ่ายโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวดูคซับคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ที่ผสมกับซิงค์ออกไซด์ที่ปริมาณต่าง ๆ ที่เตรียม ด้วยวิธีเฟรมสเปรย์

จากภาพ 35 เป็นคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ที่ผสมกับ ซิงค์ออกไซด์ เตริมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์ จะเห็นได้ว่าอนุภาคมีรูปร่างเป็นทรงกลมและทรงรี โดยซิงค์ ออกไซด์จะมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าคอปเปอร์ออกไซด์และหลังจากการเติมคอปเปอร์ลงในซิงค์ พบ ว่า อนุภาคของตัวดูดซับมีขนาดใหญ่ขึ้นจาก 11 – 17 นาโนเมตร แสดงในตารางที่ 4



20 mm 15% SiO₂-modified CuO 20 mm 20% SiO₂-modified CuO 20 mm 25% SiO₂-modified CuO ภาพที่ 36 รูปที่ถ่ายโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวดูดซับคอปเปอร์ออกไซด์ที่ พัฒนาด้วยซิลิกาที่ปริมาณซิลิกาต่าง ๆ ที่เตรียมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์

จากรูป 36 เป็นตัวดูคซับคอปเปอร์ออกไซค์ที่พัฒนาค้วยซิลิกาที่ปริมาณซิลิกาต่างๆ จะ เห็นได้ว่าอนุภาคมีรูปร่างเป็นทรงกลม โดยคอปเปอร์ออกไซค์จะมีขนาคอนุภาคเล็กลงจาก 17 – 12 นาโนเมตร เมื่อทำการเติมซิลิกาจาก 5 ถึง 25 เปอร์เซ็นต์โดยโมล แสดงในตารางที่ 4

ตัวดอหับ	ขนาดอนุภาค	ตัวดุดหับ	ขนาดอนุภาค
ם תואואי וא	ע מיז אין		$(d_{TEM}(nm))$
FSP Zn	12.6	FSP 5% SiO ₂ - modified CuO	14.2
FSP Cu-Zn(20 : 80)	14.3	FSP 10% SiO ₂ - modified CuO	12.1
FSP Cu-Zn(50 : 50)	14.4	FSP 15% SiO ₂ - modified CuO	10.5
SG Cu-Zn(80 : 20)	16.4	FSP 20% SiO ₂ - modified CuO	10.3
FSP Cu	16.7	FSP 25% SiO ₂ - modified CuO	11.2

ตารางที่ 4 แสดงขนาดอนุภาค (Particle size) จากการใช้กล้องจุลทรรศร์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

2 การทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

2.1การทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์สังเคราะห์ความเข้มข้น
4000 พีพีเอ็ม

การทดสอบประสิทธิภาพการดูคซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์สังเคราะห์ความเข้มข้น 4000 พีพีเอ็มของตัวดูคซับจะพิจารณาจากกราฟเบรกทู (Breakthrough curve) ซึ่งจะเป็นตัวบ่งบอก เวลาที่ใช้ในการดูคซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์ จนไม่สามารถดูคซับได้อีก จากภาพที่ 37 เป็นการ แสดงประสิทธิภาพการดูคซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์สังเคราะห์ความเข้มข้น 4000 พีพีเอ็ม ที่ อุณหภูมิห้องและความคันบรรยากาศ ของตัวดูคซับคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ และคอปเปอร์ ออกไซด์ที่ผสมกับซิงค์ออกไซด์ ที่เตรีมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์ และวิธีโซลเจล และภาพที่ 38 เป็นการ แสดงประสิทธิภาพการดูคซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์สังเคราะห์ความเข้มข้น 4000 พีพีเอ็มที่ อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ ของตัวดูคซับคอปเปอร์ออกไซด์ที่พัฒนาด้วยซิลิกาที่ปริมาณ ซิลิกาต่าง ๆ กับตัวดูคซับของบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) (COM-1, COM-2, COM-3) ที่เตรีมด้วย วิธีเฟรมสเปรย์



ภาพที่ 37 ผลการดูดซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์สังเคราะห์ความเข้มข้น 4000 พีพีเอ็ม ของตัวดูดซับ คอปเปอร์ออกไซด์ ซิงก์ออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ที่ผสมกับซิงก์ออกไซด์ที่ เตรียมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์ และวิธีโซล-เจล ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ

จากภาพที่ 37 พบว่าดัวดูดซับชนิดเดียวกันที่เครียมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์ จะมีปริมาณการ ดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์สังเกราะห์ที่มากกว่าตัวดูดซับที่เครียมด้วยวิธีโซล-เจล เนื่องจากการ เครียมตัวดูดซับด้วยวิธีเฟรมสเปรย์ จะให้ปริมาตรรูพรุนรวมมากกว่า และขนาดอนุภากที่เล็กกว่าวิธี โซล-เจล ส่งผลให้พื้นที่ผิวของตัวดูดซับที่เครียมด้วยเฟรมสเปรย์เพิ่มขึ้นตามไปด้วย จากพื้นที่ผิวที่ เพิ่มมากขึ้น ทำให้จุดว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นด้วย ส่งผลให้การดูดซับก๊าซไฮโดรเจน ซัลไฟด์ดีกว่าวิธีโซล-เจล เมื่อเปรียบเทียบอัตราส่วนของกอปเปอร์ออกไซด์กับซิงก์ออกไซด์ในตัว ดูดซับ พบว่าตัวดูดซับซิงก์ออกไซด์มีอุณสมบัติทางกายภาพดีกว่าตัวดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ สังเคราะห์น้อยกว่า เนื่องจากซิงก์ออกไซด์สามารถดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ดีที่อุณหภูมิ 500–700 องศาเซลเซียส (Flytzani et al. 1985) แต่กอปเปอร์ออกไซด์สามารถดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ดีที่อุณหภูมิห้อง (Laperdrix et al. 2000 : 63-69) จากนั้นนำตัวดูดซับที่มีผล การดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ดีที่สุด ไปเปรียบเทียบกับตัวดูดซับจากทางบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) (COM-1, COM-2, COM-3) ได้ผลการศึกษาแสดงดัง ภาพที่ 38



ภาพที่ 38 ผลการดูดซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์สังเคราะห์ความเข้มข้น 4000 พีพีเอ็มของตัวดูดคอป เปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ที่ผสมกับซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธี เฟรมสเปรย์ ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยายกาศ กับตัวดูดซับของบริษัทปตท. จำกัด (มหาชน) (COM-1, COM-2, COM-3)

จากภาพที่ 38 ผลการทคลองพบว่าตัวดูดซับที่ดีที่สุดที่เตรียมได้ คือ คอปเปอร์ออกไซด์ ที่เตรียมด้วยวีธีเฟรมสเปรย์ (FSP CuO) เมื่อนำไปเปรียบเทียบประสิทธิภาพกับตัวดูดซับของบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) พบว่าตัวดูดซับคอปเปอร์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวีธีเฟรมสเปรย์สามารถดูดซับ ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์สังเคราะห์ได้ดีกว่าตัวดูดซับทางการค้า COM-1, COM-2 แต่ยังมีประสิทธิ-ภาพต่ำกว่าชนิด COM-3 และเมื่อทำการคำนวณปริมาณการดูดซับจะได้ผลดังตารางที่ 5

ตารางที่ 5 แสดงผลของปริมาณการดูดซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์สังเคราะห์ความเข้มข้น 4000 พี-พีเอิ่ม ของตัวดูดซับคอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ที่ผสมกับ ซิงค์ออกไซด์ที่เตรีมด้วยวิธีเฟรม เปรียบเทียบกับตัวดูดซับของบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน)

*****	เวลาที่ใช้ในการดูคซับ	ปริมาณการดูคซับซัลเฟอร์
ตา ฝัดสภ	(min)	(g S/100g adsorbent)
FSP CuO	135	10.56
FSP CuO-ZnO(80:20)	125	10.24
FSP CuO-ZnO(50:50)	125	10.21
FSP CuO-ZnO(20:80)	120	9.89
FSP ZnO	35	2.72
SG CuO	45	3.97
SG CuO-ZnO(80:20)	25	2.30
SG CuO-ZnO(50:50)	25	2.24
SG CuO-ZnO(20:80)	10	1.06
SG ZnO	5	1.18
Com-1	15	3.91
Com-2	65	6.08
Com-3	140	11.33

จากตารางที่ 5 ผลการศึกษาตัวดูดซับที่ดีที่สุดที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล คือ ตัวดูดซับคอป เปอร์ออกไซด์ (SG CuO) มีค่าการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์สังเคราะห์เท่ากับ 3.97 กรัมซัลเฟอร์ ต่อ 100 กรัมตัวดูดซับ และตัวดูดซับที่ดีที่สุดที่เตรียมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์ คือตัวดูดซับคอปเปอร์ ออกไซด์ (FSP CuO) มีค่าการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์สังเคราะห์มากถึง 10.56 กรัมซัลเฟอร์ ต่อ100 กรัมตัวดูดซับ

จากการศึกษาที่ผ่านมาได้ค้นพบว่าการจะเพิ่มประสิทธิภาพของตัวดูดซับให้ดียิ่งขึ้นวีธี ที่นิยมใช้กัน คือ การทำให้ขนาดอนุภาคของตัวดูดซับเล็กลง คือการเติมวัสดุรองรับเพื่อให้ตัวดูดซับ กระจายตัวลงได้ดีขึ้นทำให้อนุภาคของตัวดูดซับเล็กลง โดยวัสดุรองรับที่สนใจในงานวิจัยนี้ คือ ซิลิกา จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเติมซิลิกาลงไปในตัวดูดซับคอปเปอร์ออกไซด์ มีผลทำให้ กุณสมบัติทางกายภาพของตัวดูดซับดีขึ้น จากนั้นนำตัวดูดซับคอปเปอร์ออกไซด์ที่พัฒนาด้วยซิลิกา ที่ปริมาณซิลิกาต่างๆ ไปทดสอบการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์สังเคราะห์ความเข้มข้น 4000 พีพีเอ็ม และเปรียบเทียบกับตัวดูดซับของ บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) แสดงผลดังภาพที่ 39



ภาพที่ 39 ผลการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์สังเกราะห์กวามเข้มข้น 4000 พีพีเอ็มของตัวดูดซับ กอปเปอร์ออกไซด์ที่พัฒนาด้วยซิลิกา ที่ปริมาณซิลิกาต่าง ๆ กับตัวดูดซับ ของบริษัท ปตท.จำกัด (มหาชน) ที่อุณหภูมิห้องและกวามดันบรรยายกาศ

จากภาพที่ 39 แสดงผลการศึกษาการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์สังเคราะห์ความ เข้มข้น 4000 พีพีเอ็ม ของตัวดูดซับคอปเปอร์ออกไซด์ที่พัฒนาด้วยซิลิกา ที่ปริมาณซิลิกาต่างๆ พบว่าตัวดูดซับคอปเปอร์ออกไซด์ที่พัฒนาด้วยซิลิกา จะมีปริมาณการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ สังเคราะห์มากกว่าตัวดูดซับทางการก้า โดยตัวดูดซับที่ดีที่สุดคือ คอปเปอร์ออกไซด์ที่เติมซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากซิลิกาทำให้ตัวดูดซับกระจายตัวได้ดีขึ้น ทำให้อนุภาคของตัวดูดซับเล็กลง เมื่อ ทำศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของตัวดูดซับคอปเปอร์ออกไซด์ที่พัฒนาด้วยซิลิกาที่ปริมาณซิลิกา ด่างๆ พบว่าเมื่อเติมซิลิกา 15 เปอร์เซ็นต์ลงในคอปเปอร์ออกไซด์ จะทำให้คุณสมบัติทางกายภาพ ของตัวดูดซับดีที่สุด แต่เมื่อทำการทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ พบว่า การเติมซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์ มีประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์สูงที่สุด เป็นผลมา จากการเติมซิลิกา ทำให้ปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์ลดลง ซึ่งคอปเปอร์ออกไซด์การดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ภูงที่สุด ดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ เมื่อคอปเปอร์ออกไซด์ลดลง ประสิทธิภาพในการดูดซับก็ลดลงด้วย

ตารางที่ 6 แสดงผลของปริมาณการดูคซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์สังเกราะห์กวามเข้มข้น 4000 พีพีเอ็มของตัวดูคซับกอปเปอร์ออกไซด์ที่พัฒนาด้วยซิลิกาที่ปริมาณซิลิกาต่างๆ ที่ เตรียมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์เปรียบเทียบกับตัวดูคซับของบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน)

ตัวดูคซับ	เวลาที่ใช้ในการดูดซับ	ปริมาณการดูคซับซัลเฟอร์	
		(g S/100 g Adsorbent)	
	(min)	ต่อตัวดูคซับ	ต่อคอปเปอร์
FSP CuO	135	10.42	10.42
FSP 5%SiO ₂ -modified CuO	190	14.66	15.27
FSP 10%SiO ₂ -modified CuO	430	33.18	35.68
FSP 15%SiO ₂ -modified CuO	395	30.48	34.25
FSP 20%SiO ₂ -modified CuO	380	29.32	34.50
FSP 25%SiO ₂ -modified CuO	335	25.85	31.92
Com-1	15	3.91	-
Com-2	65	6.08	-
Com-3	140	11.33	-

จากตารางที่ 6 แสดงค่าการดูคซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์้ของตัวดูคซับคอปเปอร์ ออกไซค์ที่พัฒนาด้วยซิลิกา พบว่าตัวดูคซับที่ดีที่สุดคือ คอปเปอร์ออกไซค์ที่เติมซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์ มีค่าการดูคซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์สังเคราะห์เท่ากับ 33.18 กรัมซัลเฟอร์ต่อ 100 กรัม ตัวดูคซับ
2.2 การทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ความเข้มข้น 32 พี พีเอ็มในก๊าซธรรมชาติ

2.2.1 การทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ความเข้มข้น 32 พี-พีเอ็มในก๊าซธรรมชาติชนิดผง

จากการทคสอบประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์ที่ผ่านมาเราจะพบว่า คอปเปอร์ออกไซด์ที่เติมซิลิกาปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมลเป็นตัวดูซับที่ดีที่สุด เราจะนำตัวดูด ซับชนิดนี้ไปทคสอบดูดซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์ความเข้มข้น 32 พีพีเอ็มในก๊าซธรรมชาติ แสดง ดังภาพที่ 40





จากภาพที่ 40 แสดงผลการศึกษาการดูดซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์ความเข้มข้น 32 พี-พีเอ็มในก๊าซธรรมชาติ ของตัวดูดซับคอปเปอร์ออกไซด์ที่เติมซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมล กับตัว ดูดซับ ของบริษัท ปตท.จำกัด (มหาชน) พบตัวดูดซับคอปเปอร์ออกไซด์ที่เติมซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์ โดยโมล จะมีปริมาณการดูดซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์ในก๊าซธรรมชาติที่มากกว่าตัวดูดซับทาง การก้ำตัวดูคซับ COM-1, COM-2 และ COM-3 โดยตัวดูคซับคอปเปอร์ออกไซค์ที่เติมซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมล จะมีค่าการดูคซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์ในก๊าซธรรมชาติเท่ากับ 1.79 กรัมซัล-เฟอร์ต่อ 100 กรัมตัวดูคซับ ส่วนตัวดูคซับทางการก้ำ COM-1, COM-2 และ COM-3 จะมีค่าการดูด ซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์ในก๊าซธรรมชาติเท่ากับ 0.17, 0.45 และ 0.74 กรัมซัลเฟอร์ต่อ 100 กรัม ตัวดูคซับตามลำคับแสดงคังตารางที่ 7

ตารางที่ 7 แสดงผลของปริมาณการดูคซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์ความเข้มข้น 32 พีพีเอ็มในก๊าซ ธรรมชาติของตัวดูคซับคอปเปอร์ออกไซค์ที่ที่เติมซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์โคยโมลกับตัวดูด ซับของบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน)

ตัวออซัม	ปริมาณการดูคซับซัลเฟอร์
ด าฝั่งเอา	(g S/100 g Adsorbent)
FSP 10%SiO ₂ -modified CuO	1.79
COM-1	0.17
COM-2	0.45
COM-3	0.74

2.2.2 การทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟด์ความเข้มข้น 32 พี-พีเอ็มในก๊าซธรรมชาติชนิดเม็ด

จากนั้นนำตัวดูดซับคอปเปอร์ออกไซด์ที่เติมซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมล กับตัวดูดซับ ของบริษัท ปตท.จำกัด (มหาชน) ขึ้นรูปเป็นทรงกลม และทดสอบการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ความเข้มข้น 32 พีพีเอ็มในก๊าซธรรมชาติ โดยตัวดูดซับที่นำไปขึ้นรูปจะแสดงดังภาพที่ 41



ภาพที่ 41 ตัวดูคซับคอปเปอร์ออกไซด์ที่เติมซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมล กับตัวดูคซับ ของบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) ที่นำไปขึ้นรูป

นำตัวดูดซับที่ขึ้นรูปได้ไปทดสอบการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์กวามเข้มข้น 32 พีพีเอ็มในก๊าซธรรมชาติและเปรียบเทียบกับตัวดูดซับของบริษัท ปตท.จำกัด (มหาชน) แสดงผลดัง ภาพที่ 42



ภาพที่ 42 ผลการดูดซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์ความเข้มข้น 32 พีพีเอ็มในก๊าซธรรมชาติของตัวดูค ซับคอปเปอร์ออกไซค์ที่เติมซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์โคยโมล กับตัวดูดซับ ของบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) ที่นำไปขึ้นรูป ที่อุณหภูมิห้องและความคันบรรยายกาศ

จากภาพที่ 42 แสดงผลการศึกษาการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ความเข้มข้น 32 พี-พีเอ็มในก๊าซธรรมชาติ ของตัวดูดซับคอปเปอร์ออกไซด์ที่เติมซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมล กับตัว ดูดซับของบริษัท ปตท.จำกัด (มหาชน) ที่นำไปขึ้นรูปพบว่าคอปเปอร์ออกไซด์ที่เติมซิลิกา 10 เปอร์เซนต์โดยโมล จะมีค่าการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในก๊าซธรรมชาติเท่ากับ 0.33 กรัมซัล-เฟอร์ต่อ100 กรัมตัวดูดซับ ส่วนตัวดูดซับทางการ COM-1 COM-2 และ COM-3 จะมีค่าการดูดซับ ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในก๊าซธรรมชาติเท่ากับ 0.21, 0.21 และ 0.27 กรัมซัลเฟอร์ต่อ 100 กรัมตัวดูด ซับ ตามลำดับ แสดงดังตารางที่ 8 ตารางที่ 8 แสดงผลของปริมาณการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์กวามเข้มข้น 32 พีพีเอ็มในก๊าซ ธรรมชาติ ของตัวดูดซับกอปเปอร์ออกไซด์ที่เติมซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมล กับตัวดูด ซับของบริษัท ปตท.จำกัด (มหาชน) ที่นำไปขึ้นรูป ที่อุณหภูมิห้องและกวามดัน บรรยากาศ

ตัวออร้าย	ปริมาณการดูดซับซัลเฟอร์
ผ าฝั่มภา	(g S/100 g Adsorbent)
FSP 10%SiO ₂ -modified CuO	0.33
COM-1	0.21
COM-2	0.21
COM-3	0.27

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและค้นคว้า

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาและพัฒนาตัวดูดซับเพื่อกำจัดก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกจาก กระบวนการผลิตก๊าซธรรมชาติโดยตัวดูดซับที่ทำการศึกษาคือ คอปเปอร์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ และ คอปเปอร์ออกไซด์ที่ผสมกับซิงค์ออกไซด์ ที่เตรีมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์ (FSP) และวิธีโซล-เจล (SG) และคอปเปอร์ออกไซด์ที่พัฒนาด้วยซิลิกาที่เตรีมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์ ผลการศึกษาสามารถ สรุปได้ดังนี้

1 ตัวดูดซับคอปเปอร์ออกไซด์จะมีค่าปริมาณการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ สังเคราะห์ มากกว่าตัวดูดซับซิงค์ออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ที่ผสมกับซิงค์ออกไซด์

2 ตัวดูดซับที่เตรียมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์ จะมีค่าปริมาณการดูดซับก๊าซ ไฮโดรเจนซัลไฟด์สังเคราะห์ มากกว่าดูดซับที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล

3 ตัวดูดซับที่ดีที่สุดที่เตรียมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์ และวิธีโซล-เจล คือ คอปเปอร์ ออกไซด์ โดยจะมีค่าปริมาณการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์สังเคราะห์ 10.56 และ 3.97 กรัมซัลเฟอร์ต่อ 100 กรัมตัวดูดซับ

4 ตัวดูดซับของบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) COM-1, COM-2 และ COM-3 จะมีก่า ปริมาณการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์สังเคราะห์ คือ 3.91, 6.08 และ 11.33 กรัมซัลเฟอร์ต่อ100 กรัมตัวดูดซับ ซึ่งคอปเปอร์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์จะมีก่าปริมาณการดูดซับก๊าซ ไฮโดรเจนซัลไฟด์สังเคราะห์มากกว่า COM-1 และ COM-2 แต่จะมีก่าปริมาณการดูดซับก๊าซ ไฮโดรเจนซัลไฟด์สังเคราะห์น้อยกว่า COM-3

5 ตัวดูดซับคอปเปอร์ออกไซด์ที่พัฒนาด้วยซิถิกาที่ปริมาณซิถิกาต่างๆ จะมีค่าปริมาณ การดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัถไฟด์ที่มากกว่าตัวดูดซับทางการก้า COM-1, COM-2 และ COM-3 โดย ตัวดูดซับที่ดีที่สุดคือ คอปเปอร์ออกไซด์ที่เติมซิถิกา 10 เปอร์เซ็นต์ จะมีค่าการดูดซับก๊าซ ไฮโดรเจนซัถไฟด์สังเคราะห์เท่ากับ 33.18 กรัมซัถเฟอร์ต่อ 100 กรัมตัวดูด

6 นำตัวดูคซับคอปเปอร์ออกไซด์ที่เติมซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์, COM-1, COM-2 และ COM-3 ไปทดสอบการดูคซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในก๊าซธรรมชาติ พบว่าคอปเปอร์ออกไซด์ที่ เติมซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์ จะมีก่าปริมาณการดูคซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ดีที่สุด คือ 1.79 กรัมซัลเฟอร์ต่อ 100 กรัมตัวดูคซับ และตัวดูคซับของบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) จะมีก่า ปริมาณการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในก๊าซธรรมชาติ 0.17, 0.45 และ 0.74 กรัมซัลเฟอร์ต่อ 100 กรัมตัวดูดซับ ตามลำดับ

7 นำตัวดูดซับคอปเปอร์ออกไซค์ที่เติมซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์, COM-1, COM-2 และ COM-3 ไปขึ้นรูปเป็นทรงกลมแล้วนำไปทคสอบการดูดซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์ในก๊าซธรรม-ชาติ พบว่าคอปเปอร์ออกไซค์ที่เติมซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์ จะมีค่าปริมาณการดูดซับก๊าซไฮโครเจน-ซัลไฟค์ดีที่สุด คือ 0.33 กรัมซัลเฟอร์ต่อ 100 กรัมตัวดูดซับ และตัวดูดซับของบริษัทปตท. จำกัด (มหาชน) จะมีค่าปริมาณการดูดซับก๊าซไฮโครเจนซัลไฟค์ในก๊าซธรรมชาติ 0.21, 0.21 และ 0.27 กรัมซัลเฟอร์ต่อ 100 กรัมตัวดูดซับ ตามลำคับ

บรรณานุกรรม

ภาษาไทย

- จรัถ โกวะประดิษฐ์. "การกำจัดแก๊สไฮโครเจนซัลไฟค์จากสารไฮโครคาร์บอนด้วยถ่านกัม มันต์จากกะลาปาล์ม." <u>วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต</u>, ภาควิชา วิศวกรรมเกมี, คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, (2548) : 31.
- ปรีชา โกลวิศิษฎ์, วิวัตน์ จันทร์แดง และ สุธีรา ผาลึก. "การหาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดกลืน แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์." <u>วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต,</u> ภาควิชา วิศวกรรมเคมี, คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, (2541) : 34.
- ปียพร สาระบูรณ์, ภานุวัฒน์ จันทร์ต^{ิ๊}บ และกิตติ ธรรมโกศล. .การดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่ายที่ ปนเปื้อนอยู่ในน้ำโดยโพลี." <u>วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต,</u> ภาควิชา วิศวกรรมเกมี, คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, (2002) : 53.
- ภาวิณี สินทรโก, ผู้บรรยาย. "H₂S Removal by using Copper containing Zeolite." นครปฐม : คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัย ศิลปากร, 2008.
- ยุวรัตน์ ปรมีศนาภรณ์. "การพัฒนาวัสดุดูดซับจากเปลือกไข่เพื่อกำจัดแคดเมี่ยม." <u>วิทยานิพนธ์</u> <u>ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต,</u> สาขาวิชาการจัดการทรัพยากรชีวภาพ, คณะ ทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, (2544) : 16.
- พรพจน์ บุญพิทักษ์. "คุณลักษณะและสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของโคบอลท์บนตัวรองรับเซอน์ โคเนีย." <u>วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต</u>, สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี, คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัย ศิลปากร, (2552) : 19.
- ้ วิวรรณ ขจรเกียรติกุล. "การใช้ถังกรองดูดซับในการบำบัดสีจากน้ำเสียโรงงานฟอกย้อมสิ่งทอ ในการบำบัดขั้นสุดท้าย." <u>วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต,</u> สาขาวิชา เทคโนโลยีสิ่งแวคล้อม, คณะพลังงานและวัสดุ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี (2539) : 31-37.

ภาษาต่างประเทศ

- Anderson, J.R., and Pratt, K.C., "Introduction to Characterization and Testing of Catalysts", <u>Academic Press</u>, New York (1985).
- Ayala, R. E., Venkataramani, V. S., Abbasian, J. and Hill, A. H. "Advanced Low-Temperature Sorbent." <u>Review Meeting</u>, 195 (1995) : 407.
- Ertl, G., Knozinger, H., and Weitkamp, J. (Eds). "Handbook of Heterogeneous Catalysis." <u>Wiley-VCH, Weinheim</u>, 1(1997) : 376-369.
- Flytzani SM,Gavalas GR, Tamhankar SS, and Sharma PK, Novel sorbents for high-temperature regenerative H₂S removal. <u>Final Report DOE/MC/20417-1898</u>, (1985).
- Fan H., Li Y., Li C., Guo H, and Xie K. "The apparent kinetics of H_2S removal by zinc oxide in the presence of hydrogen." <u>Fuel</u>, 81 (2002) : 91 96.
- Gonzalez R. D., Lopez T., and Gomez R. "Sol-gel preparation of supportd metal catalysts." <u>Catal. Today</u>, 35(1907) : 293-317.
- Guo J., and Lua AC. "Adsorption of sulphur dioxide onto activeted carbon prepared from oilpalm shells with and without pre-impregnation." <u>Sep. and Puri. Tech</u>, 30 (2003) : 265-273.
- Halbedel, B. "Ferrimagnetic ceramic adsorbents for clean up of H_2S from exhaust gases." <u>China Particuology</u>, 5 (2007) : 156–161.
- Hardy B., Walther K. L., Wokaun A., and Baiker A. "Preparation of catalysts." <u>Amsterdam:</u> <u>Elsvier Science</u>, (1991) : 125.
- Hyun T. J., Sang B. K., and Dong S D. "The Removal of Hydrogen Sulfide with Manganic Sorbent in a High-Temperature Fluidized-Bed Reactor." <u>Korean J. Chem.</u> <u>Eng</u>, 20 (2003) : 116-120.
- Jae B. C., and Jong, S. C. "Desulfurization of H₂S using cobalt-containing sorbents at low temperatures." <u>Chemical Engineering Science</u>, 60 (2005) : 1515-1523.
- Jinchang Z., Yanhui W., and Diyong W. "A study on regeneration of Mn–Fe–Zn–O supportedupon ^γ-Al2O3 sorbents for hot gas desulfurization." <u>Fuel Processing</u> <u>Technology</u>, 84 (2003) : 217–227.

- Jinchang Z., Yanhui W., and Diyong W. "Effect investigation of ZnO additive on Mn-Fe/ $^{\gamma}$ -Al₂O₃ sorbents for hot gas desulfurization." <u>Energy Conversion and</u> <u>Management</u>, 44 (2003) : 357-367.
- Jun Bao, Zhenlin Liu , Yi Zhang, and Noritatsu Tsubaki. "Preparation of mesoporous Cu/ZnO catalyst and its application in low-temperature methanol synthesis." <u>Catal. Commun</u>, 1 (2007) : 1.
- Kodas, T. T., and Hampden-Smith, M. J.. "Aerosol Processing of Materials." <u>Wiley-VCH</u>, <u>Weinheim</u>, 1 (1999) : 476-480.
- Kong X., Li Y. "High sensitivity of CuO modified SnO₂ nanoribbons to H₂S at room temperature." <u>Sensors and Actuators</u>, 105 (2005) :449–453.
- Kwang B. L., Yi K S, and Young –W. R. "Reactivity of Copper-Based Sorbents in Coal Gas Desulfurization." <u>Chemical Industry and Technology</u>, 16 (1998) : 17
- Laperdrix, E., Costentin, G., Saur, O., Lavalley, J. C., N'edez, y, C., Savin-Poncet, z S. and Nougayr'edez J. "Selective Oxidation of H₂S over CuO/Al₂O₃: Identification and Role of the Sulfurated Species formed on the Catalyst during the Reaction." <u>Journal</u> <u>of Catalysis</u>, 189 (2000) : 63–69.
- Li L., and David L. King. "H₂S removal with ZnO during fuel processing for PEM fuel cell applications." <u>Cat Today</u>, 116 (2006) : 537–541.
- Madler, L. "Liquid-fed aerosol reactors for one-step synthesis of nano-structured particles." <u>KONA</u>, 22(2004): 107–120.
- Martin K., McCarthy G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1991) : 398.
- McMurdie H. "Power Diffraction." 1 (1986) : 76.
- Melo D.M.A., Melo M. A. F., Martinelli A. E., Cachima G. H. B., and Cunha J. D. "Evaluation of the zinox and zeolite materials as adsorbents to remove H₂S from natural gas." <u>Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects</u>, 272 (2006) : 32–36.
- Nakazato T., Kusumoto M., Nakagawa N., and Kato K. "H₂S Removal by Fine Limestone Particles in a Powder-Particle Fludized Bed." <u>Ind. Eng. Chem. Res.</u> 42(2003) : 3413-3419.

- Nguyen-Thanh D., and Bandosz T.J. "Activated carbons with metal containing bentonite binders as adsorbent of hydrogen sulfide," <u>Carbon</u>, 43 (2005) : 359-367.
- Ozdemir, S., and Bardakci T. "Hydrogen sulfide removal from coal gas Zinc titanate sorbent." Sep.and Puri, 16 (1999) : 225-234.
- Sakanishi K., Zhiheng Wu, Akimitsu Matsumura, Ikuo Saito, Toshiaki Hanaoka, Tomoaki
 Minowa, Mitsuhiro Tada, and toshihiko Iwasaki. "Simultaneous removal of H₂S and
 COS using activated carbons and their supported catalysts." <u>Catal. Today</u>, 104
 (2005) : 94-100.
- Sanuel, D.F., and Osman M.A. "Adsorption Processes for Water Treatment." <u>Butterworths</u> <u>Publishers</u>, 1 (1987) : 14-20.
- Strobel, R., Baiker, A., and Pratsinis, S. E. "Aerosol flame synthesis of catalysts." Advanced <u>Powder Technol</u>, 17 (2006) : 457–480.
- Westmoreland, P. W., and Harrison DP. "Evaluation of Candidate Solid for Hight Temperature Desulfurization of Low-Btu Gases." <u>Env. Sci. Tech</u>, 10 (1976) : 659.
- Zhang H., Zhang M. "Synythesis of CuO nanocrystalline and their application as electrode materials for capacitors." <u>Mat. Chem. and Phys</u>, 108 (2002) : 184-187.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ภาคผนวก ก

คุณสมบัติของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์

Hydrogen sulfide [12]		
formula	H_2S	
IUPAC name	Hydrogen sulfide, sulfane	
Other names	Sulfuretted hydrogen; sulfane; sulfur hydride; sour gas;	
	sulfurated hydrogen; hydrosulfuric acid; sewer gas;	
	stink damp	
	Identifiers	
CAS number	[7783-06-4]	
RTECS number	MX1225000	
	Properties	
Molecular formula	H ₂ S	
Molar mass	34.082 g/mol	
Appearance	Colorless gas	
Density	1.363 g/L, gas	
Melting point	-82.30°C (190.85 K)	
Boiling point	-60.28°C (212.87 K)	
Solubility in water	$0.25 \text{ g/100 ml} (40^{\circ}\text{C})$	
Acidity (pK_a)	6.89	
	19±2 (See Text)	

Structure		
Molecular shape	Bent	
Dipole moment	0.97 D	
	Hazards	
EU classification	Corrosive(C)	
	Toxic (T)	
	Highly Flammable (\mathbf{F}^{\dagger})	
R-phrases	R12, R26, R50	
S-phrases	(\$1/2), \$9, \$16,	
	S36, S38, S45, S61	
Flash point	-82.4°C	
Related compounds		
Related hydrogen compounds	water; hydrogen selenide; hydrogen telluride	
Except where noted otherwise, data are given for		
materials in their standard state		
(at 25°C, 100 kPa)		
Infobox disclaimer and references		

ภาคผนวก ข

ภาคผนวก ข

คุณสมบัติของตัวดูดซับ

Zinc Oxide [13]	
Other names	Zinc white
	calamine
	Zincum oxydatum
	Identifiers
CAS number	[1314-13-2]
Properties	
Molecular formula	ZnO
Molar mass	81.4084 g/mol
Appearance	White solid
Density	5.606 g/cm ³ , solid
Melting point	1975°C (decomposes)
Solubility in water	Insoluble

Thermo chemistry		
Std enthalpy of formation $\Delta_{f}H_{298}^{*}$	-348.0 kJ/mol	
Standard molar entropy S_{298}^{\bullet}	$43.9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	
	Hazards	
EU classification	Dangerous for the environment (N)	
NFPA 704		
R-phrases	R20, R36, R37	
S-phrases	S60, S61	
Related compounds		
Other anions	Zinc sulfide, Zinc selenide, Zinc telluride	
Other cations	Cadmium oxide, Mercury oxide	
Except where noted otherwise, data are given for		
materials in their standard state		
(at 25°C, 100 kPa)		
Infobox disclaimer and refer		

Copper (II) oxide [15]			
Copper(II) oxide			
IUPAC name	Copper (II) oxide		
Other names	cupric oxide		
Molecular formula	CuO		
	Identifiers		
CAS number	[1317-38-0]		
	Properties		
Molar mass	79.545 g/mol		
Density	6.31 g/cm^3		
Melting point	1201°C (1474 K)		
Solubility in water	Insoluble		
Band gap	1.2eV		
	Structure		
Crystal structure	monoclinic		
Lattice constant	a = 4.6837 Å, b = 3.4226 Å, c = 5.1288 Å		

Lattice constant	$\alpha = 90^{\circ}, \beta = 99.54^{\circ}, \gamma = 90^{\circ}$	
	Hazards	
MSDS	ScienceLab.com	
NFPA 704	200	
Except where noted otherwise, data are given for		
materials in their standard state		
(at 25°C, 100 kPa)		
Infobox disclaimer and references		

ภาคผนวก ค

ภาคผนวก ค ตัวอย่างการคำนวณ

1. การวัดค่าขนาดอนุภาคโดยใช้เทคนิคทางกายภาพ

การวัดค่าขนาดอนุภาคโดยใช้วิธีทางกายภาพนั้นมีด้วยกันหลายวิธี โดยสามารถ ประยุกต์เครื่องมือและสมการต่างๆ มาช่วยในการคำนวณ เช่น การใช้สมการของ Scherrer ในการ คำนวณขนาดจากผล X-ray diffraction การใช้กล้องจุลทรรศน์แบบที่ใช้แสง เลเซอร์และอิเล็กตรอน หรือคำนวณกลับจากค่าพื้นที่ผิวเป็นต้น

 1.1 การประมาณค่าขนาดอนุภาคจากการวัดค่าพื้นที่ผิว จากความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ผิวและขนาดของอนุภาคนั้นทำให้สามารถประมาณค่า ขนาดอนุภาคได้จากสมการ

$$d_{\scriptscriptstyle BET}=rac{6}{S_{\scriptscriptstyle sp}
ho}$$
โดย S $_{\scriptscriptstyle sp}$ คือ พื้นที่ผิว ho คือ ความหนาแน่น

้ <u>ตัวอย่างการกำนวณ ขนาดอนุภาค ของ กอปเปอร์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์</u>

$$S_{sp} = 45 \text{ m}^{2}/\text{g}$$

$$\rho = 6.31 \times 10^{6} \text{ g/m}^{3}$$

$$d_{BET} = \frac{6}{(45) (6.31 \times 10^{6})}$$

$$d_{BET} = 1.98 \times 10^{-8}$$

1.2 การประมาณค่าขนาดอนุภาคจากผล X-ray diffraction โดยใช้สมการของ Scherrer
 วิธีนี้เป็นหนึ่งในวิธีที่นิยมกันมากในการหาขนาดของอนุภาคที่มีโครงสร้างเป็นผลึก
 เดี่ยว ค่าที่ได้มีความแม่นยำสูงและสามารถทำซ้ำได้ง่าย โดยทำการวัดค่าความกว้างของพีกซ์ที่
 ตำแหน่งกรึ่งหนึ่งของความสูงของมัน และนำมาแทนค่าในสมการของ Scherrer

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}$$

โดย	K	คือ	Crystallite-shape factor มีค่าเท่ากับ 0.9
	λ	คือ	ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้ (1.5418 Å สำหรับ
			CuK_{α})
	В	คือ	ความกว้างของพีกซ์ซึ่งคำนวณจากสมการของ Warren
			(X-ray diffraction broadening, radian)
	θ	คือ	มุมของพึกซ์ที่ใช้คำนวณ

โดยสมการของ Warren นั้นคือ

 $B = \sqrt{B_M^2 - B_S^2}$ โดย B_M คือ ความกว้างของพีกซ์ที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง ของตัวอย่างที่ทำการวัด B_S คือ ความกว้างของพีกซ์ที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง ของสารที่มีผลึกขนาดใหญ่

ตัวอย่างการคำนวณ ขนาคผลึก(Crystallite size) ของ คอปเปอร์ออกไซค์ที่เตรียมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์

$$B_M = 0.011 \text{ radian}$$

$$B_s \text{ (value at the 20 of 32.5011°)} = 0.0041 \text{ radian}$$

$$B = \sqrt{B_M^2 - B_s^2}$$

$$= \sqrt{0.011^2 - 0.0041^2}$$

$$= 0.001 \text{ radian}$$

$$B = 0.01 \text{ radian}$$

$$2\theta = 35.84^{\circ}$$
$$\theta = 17.92^{\circ}$$
$$\lambda = 1.5418 \text{ Å}$$
The crystallite size
$$= \frac{1.1 \times 1.5418}{0.01 \cos 16.25}$$
$$= 182 \text{ Å}$$
$$= 18.2 \text{ nm}$$

2. การหาปริมาณการดูดซับ

2.1 การหาปริมาณการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์สังเคราะห์ความเข้มข้น 4000 พีพี เอ็ม ของกอปเปอร์ออกไซด์ที่เติมซิลิกอน 10 เปอร์เซ็นต์

ในการทดลองใช้อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟล์สังเคราะห์ความเข้มข้น 4000 พี-พีเอ็ม ใช้อัตตราการไหลของก๊าซ 30 ลูกบาศก์เซนต่อนาที โดยใช้สมการ

<u>ตัวอย่างการคำนวณ ปริมาณการดูคซับของ คอปเปอร์ออกไซด์ที่เติมซิลิกอน 10 เปอร์เซ็นต์โมลที่</u>

<u>เตรียมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์</u>

	แก๊สสังเคราะห์	100 cm ³ จะมี	$H_2S = 0.4 \text{ cm}^3$		
	ถ้าแก๊สสังเคราะห์	30 cm ³ จะมี่	$H_2S = 0.4 \times (3)$	0/100) =	0.12 cm^3
	เพราะฉะนั้นอัตราการไหล	30 cm ³ /min จะมี	$H_2S = 0.12 \text{ cm}^3$	/min	
	และแก๊ส	$22,400 \text{ cm}^3$	มีจำนวน	1	mole
สมการ	Ideal gas law				

$$P_1V_1 = n_1RT_1$$
 ที่สภาวะ STP (1)
 $P_2V_2 = n_2RT_2$ ที่สภาวะดูดซับ (2)

สมาการ (1)÷(2) ได้
$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1 T_1}{n_2 T_2}$$
 (3)

แทนค่าในสมการที่ 3
$$V_2 = \frac{0.12 \times 273}{303 \times 22.4 \times 1000} = 4.823 \mu \frac{mol}{\min}$$

นำ V_2 คูณกับเวลาที่ใช้ในการดูคซับ

ຈະໃຫ້

$$M_{ads} = 4.823 \times 10^{-6} \frac{mol}{\min} \times 425 \min$$

 $M_{ads} = 2.09 \times 10^{-3} mol$
 $M_{ads} = 2.09 \times 10^{-3} mol \times \frac{32gS}{1molH_2S}$
 $M_{ads} = 66.88 \times 10^{-3} gS$

ใช้ตัวดูคซับ 0.2 g

$$M_{ads} = \frac{66.88 \times 10^{-3} gS}{0.2 gadsorbent} \times \frac{100}{100}$$
$$M_{ads} = 33.18 \frac{gS}{100 gadsorbent}$$

2.2 การหาปริมาณการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์กวามเข้มข้น 32 พีพีเอ็มในก๊าซ ธรรมชาติ ของกอปเปอร์ออกไซด์ที่เติมซิลิกอน 10 เปอร์เซ็นต์

ในการทคลองใช้อัตราการไหลของแก๊สไฮโครเจนซัลไฟค์ความเข้มข้น 32 พีพีเอ็มใน ก๊าซธรรมชาติ ของคอปเปอร์ออกไซค์ที่เติมซิลิกอน 10 เปอร์เซ็นต์ ใช้อัตตราการไหลของก๊าซ 500 30 ลูกบาศก์เซนต่อ

<u>ตัวอย่างการกำนวณ ปริมาณการดูคซับของ กอปเปอร์ออกไซค์ที่เติมซิลิกอน 10 เปอร์เซ็นต์โมลที่</u>

<u>เตรียมด้วยวิธีเฟรมสเปรย์</u>

	แก๊สธรรมชาติ	100 cm ³ จะมี	$H_2S = 0.0032 \text{ cm}^3$	
	ถ้าแก๊สธรรมชาติ	500 cm ³ จะมี่	$H_2S = 0.016 \text{ cm}^3$	
	เพราะฉะนั้นอัตราการใหล	500 cm ³ /min ຈະນີ້	$J H_2 S = 0.016 \text{ cm}^3/\text{min}$	
	และแก๊ส	$22,400 \text{ cm}^3$	มีจำนวน 1	mole
สมการ	Ideal gas law			
		$P_1V_1 = n_1RT_1$	ที่สภาวะ STP	(1)
		$P_2V_2 = n_2RT_2$	ที่สภาวะดูดซับ	(2)
สมาการ	ร (1)÷(2) ได้	$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1 T_1}{n_2 T_2}$		(3)

แทนค่าในสมการที่ 3
$$V_2 = \frac{0.016 \times 273}{303 \times 22.4 \times 1000} = 6.435 \mu \frac{mol}{min}$$

นำ $V_{_2}$ คูณกับเวลาที่ใช้ในการคูคซับ

ละได้

$$M_{ads} = 6.44 \times 10^{-6} \frac{mol}{\min} \times 360 \min$$

 $M_{ads} = 0.25 \times 10^{-3} mol$
 $M_{ads} = 0.25 \times 10^{-3} mol \times \frac{32gS}{1molH_2S}$
 $M_{ads} = 8 \times 10^{-3} gS$

ใช้ตัวดูคซับ 0.5 g

$$M_{ads} = \frac{8 \times 10^{-3} gS}{0.5 gadsorbent} \times \frac{100}{100}$$
$$M_{ads} = 1.79 \frac{gS}{100 gadsorbent}$$

ภาคผนวก ง

ภาคผนวก ง

สัญลักษณ์ที่ใช้ในการคำนวณ

สัญลักษณ์

v	=	ปริมาณการดูคซับ
Р	=	ความคันที่สภาวะสมคุล
k	=	ค่าคงที่ใอโซเทอร์มของการดูคซับแบบ Hennry
t _b	=	Break point time
t _E	=	เวลาที่สารถึงจุดอิ่มตัว
\mathbf{S}_{sp}	=	พื้นที่ผิว
ρ	=	ความหนาแน่น
K	=	Crystallite-shape factor
λ	=	ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้
В	=	ความกว้างของพีกซ์ซึ่งคำนวณจากสมการของ Warren
B_M	=	ความกว้างของพืกซ์ที่ตำแหน่งกรึ่งหนึ่งของความสูงของตัวอย่างที่ทำการวัด
B _s	=	ความกว้างของพึกซ์ที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของกวามสูงของสารที่มีผลึกขนาดใหญ่

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ-สกุล นายวรวิทย์ สีห์อนุกุล ที่อยู่ 130/170 หมู่ 2 แขวงกระทุ่มราย เขตหนองจอก กรุงเทพมหานคร

ประวัติการศึกษา พ.ศ. 2548 สำเร็จการศึกษาปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต วิชาเอกวิศวกรรมเคมี จากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร กรุงเทพ ฯ

ประวัติการทำงาน

พ.ศ. 2549-2550 วิศวกรควบคุมกระบวนการผลิต บริษัท อินโคโพลี ประเทศไทย จำกัด