

การขจัดกำมะถันอินทรีย์ในเชื้อเพลิงเหลวโดยการดูดซับบนซีโอไลต์ที่แลกเปลี่ยนไอออนโลหะ



นาย ศักดินันท์ นันตัง

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

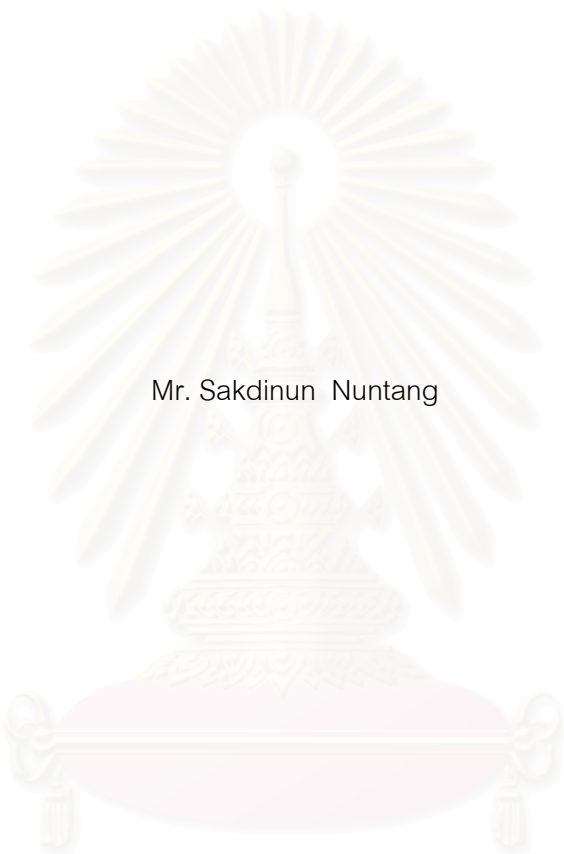
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

REMOVAL OF ORGANIC SULFURS IN LIQUID FUEL BY ADSORPTION
ON METAL ION-EXCHANGED ZEOLITES



Mr. Sakdinun Nuntang

สภามหาวิทยาลัย
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology
Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic year 2006

Copyright of Chulalongkorn University

นาย ศักดินันท์ นันตัง : การขจัดกำมะถันอินทรีย์ในเชื้อเพลิงเหลวโดยการดูดซับบนซีโอไลต์ที่
แลกเปลี่ยนไอออนโลหะ (REMOVAL OF ORGANIC SULFURS IN LIQUID FUEL BY
ADSORPTION ON METAL ION – EXCHANGED ZEOLITES)

อ. ที่ปรึกษา : อ.ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศ.ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ,
87 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการขจัดกำมะถันอินทรีย์ที่มีโครงสร้างเป็นแอโรแมติก โดยการดูดซับด้วยซีโอไลต์ชนิดฟูจาไซต์ ได้แก่ NaY และ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยสารละลายโลหะชนิดต่าง ๆ ได้แก่ Cu, Ni, Zn และ La การดูดซับทำที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ โดยใช้น้ำมันเชื้อเพลิงจำลองซึ่งเป็นสารละลายของกำมะถันอินทรีย์ ได้แก่ ไทโอฟิน เบนโซไทโอฟิน และไดเบนโซไทโอฟิน ปริมาณ 500 ppm ในตัวทำละลายเฮกเซนหรือเฮกซะเดคเคน และน้ำมันเชื้อเพลิงจริง ได้แก่ น้ำมันดีเซลที่มีปริมาณกำมะถันอินทรีย์ 229 ppm จากผลการศึกษาพบว่าชนิดและปริมาณของไอออนโลหะรวมถึงโครงสร้างของซีโอไลต์มีผลต่อการดูดซับกำมะถันอินทรีย์แต่ละชนิด โดยซีโอไลต์ที่สามารถขจัด ไทโอฟิน เบนโซไทโอฟิน และไดเบนโซไทโอฟินได้ดี คือ LaNaY LaHUSY และ CuNaY ตามลำดับ และในการศึกษาผลของสารอินทรีย์อื่นๆ ที่มีโครงสร้างเป็นแอโรแมติก พบว่าซีโอไลต์ LaHUSY ให้ผลการเลือกดูดซับเบนโซไทโอฟินและไดเบนโซไทโอฟินดีที่สุด เนื่องจาก La^{3+} ที่แลกเปลี่ยนบนซีโอไลต์ทำให้เกิดการดูดซับโดยตรงระหว่างอะตอมซัลเฟอร์ของกำมะถันอินทรีย์กับไอออนโลหะบนซีโอไลต์มากกว่าเกิดการดูดซับแบบเชิงซ้อนที่พันธะ π ของวงแอโรแมติก เมื่อนำซีโอไลต์ LaHUSY ไปดูดซับกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันดีเซลพบว่าที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำมันดีเซลต่อตัวดูดซับเป็น 10:2.5 สามารถขจัดกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันดีเซลจาก 229 ppm ให้เหลือเพียง 42 ppm โดยกำมะถันอินทรีย์ชนิด 4-เมทิลไดเบนโซไทโอฟิน (4-MDBT) จะถูกดูดซับไว้ได้มากที่สุด

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา.....2549.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4872479723 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

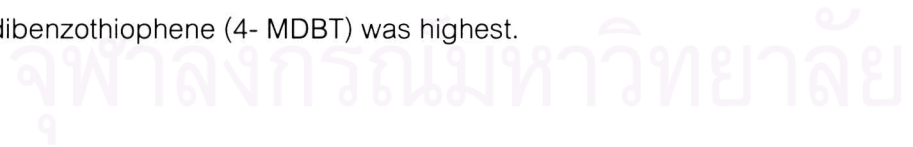
KEY WORD: ADSORPTION / ZEOLITE / ORGANIC SULFURS

SAKDINUN NUNTANG : REMOVAL OF ORGANIC SULFURS IN LIQUID FUEL BY ADSORPTION ON METAL ION – EXCHANGED ZEOLITES.

THESIS ADVISOR : CHAWALIT NGAMCHARUSSRIVICHAI, Ph.D., THESIS

COADVISOR : PROF. PATTARAPAN PRASASSARAKICH, Ph.D., 87 pp.

Removal of organic sulfur compounds by using adsorption process was carried out at room temperature and atmospheric pressure. FAU zeolites, Y and HUSY ion exchanged with metal ions such as Cu, Ni, Zn and La , have been used as adsorbents in desulfurization of model fuels (hexane or hexadecane with 500 ppm of sulfur compounds, including thiophene, benzothiophene or dibenzothiophene) and commercial diesel (229 ppm of sulfur compounds). The result shows that type of metal ion-exchanged, amount of metal ion-exchanged and structure of zeolites have important roles on the removal of each organic sulfur. Zeolites, with highest adsorption capacity for thiophene, benzothiophene and dibenzothiophene were LaNaY LaHUSY and CuNaY, respectively. Among tested adsorbents, LaHUSY exhibited higher adsorption selectivity for benzothiophene and dibenzothiophene. The comparative study indicated that the sulfur compounds were adsorbed over LaHUSY zeolite via direct sulfur-metal ion (S-M) interaction rather than via π -complexation. Desulfurization of commercial diesel by using LaHUSY can reduce sulfur level from 229 to < 50 ppm at fuel:adsorbent weight ratio of 10:2.5 in which the adsorption selectivity for 4-methyldibenzothiophene (4- MDBT) was highest.



Department....Chemical Technology....Student's Signature : Sakdinun. N.
 Field of Study...Chemical Technology...Advisor's Signature : Chawalit N. Srivichai
 Academic Year.....2006.....Co-advisor's Signature : Pattarapan

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรพรณ ประศาสน์สารกิจ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำการทำวิจัย รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำ และให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

งานวิจัยเรื่อง “การขจัดกำมะถันอินทรีย์ในเชื้อเพลิงเหลวโดยการดูดซับบนซีโอไลต์ที่แลกเปลี่ยนไอออนโลหะ” สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุน จากโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ปิโตรเลียมและเทคโนโลยีปิโตรเคมี มูลนิธิกระจกเงาอาเซียนประเทศญี่ปุ่น และ บริษัท Tosoh Coporation ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

กราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รวมถึง อาจารย์ ดร. นพิตา หิณฐิระนันท์ และ อาจารย์ ดร. ปฏิภาณ ปัญญาพลากุล กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำ เสนอแนะและให้ความคิดเห็นในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้เสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและกรุณาช่วยเหลือพร้อมทั้งอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ และ พี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่อยู่เบื้องหลังที่คอยให้กำลังใจ ให้คำแนะนำ ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	2
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัยการวิจัย.....	3
1.4 ขั้นตอนของดำเนินงานวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 ข้อกำหนดทางด้านสิ่งแวดล้อม.....	5
2.2 สารประกอบกำมะถัน.....	6
2.3 การขจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจน.....	9
2.4 ซีโอไลต์	12
2.4.1 โครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์.....	12
2.4.2 หน่วยโครงสร้างของซีโอไลต์.....	13
2.4.3 ประเภทซีโอไลต์แบ่งตามวิธีการเกิด.....	22
2.4.4 ประเภทซีโอไลต์แบ่งตามขนาดรูพรุน.....	24
2.4.5 สมบัติที่สำคัญของซีโอไลต์.....	28
2.4.6 ประโยชน์ของซีโอไลต์.....	29

บทที่	หน้า	
2.5	การปรับปรุงสมบัติการดูดซับของซีโอไลต์โดยการแลกเปลี่ยนไอออน.....	30
2.6	โครงสร้างและตำแหน่งที่แลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์ชนิดฟูจาไซต์.....	31
2.7	การดูดซับ.....	32
2.7.1	การดูดซับด้วยแรงเชิงกายภาพ.....	32
2.7.2	การดูดซับด้วยแรงเชิงเคมี.....	33
2.8	การดูดซับกัมมะถันอินทรีย์บนซีโอไลต์.....	35
2.9	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	36
3.	วิธีดำเนินการวิจัย.....	38
3.1	รูปแบบการศึกษา.....	38
3.2	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	38
3.3	สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	39
3.4	ขั้นตอนดำเนินการทดลอง.....	40
3.4.1	การสังเคราะห์ SBA-15 และ AISBA-15.....	40
3.4.2	การแลกเปลี่ยนไอออนโลหะบน SBA-15 และ AISBA-15.....	41
3.4.3	การแลกเปลี่ยนไอออนโลหะบนซีโอไลต์.....	41
3.4.4	การเตรียมน้ำมันเชื้อเพลิง.....	42
3.4.5	การดูดซับกัมมะถันอินทรีย์.....	42
3.4.6	การวิเคราะห์ปริมาณกัมมะถันอินทรีย์.....	43
3.4.7	การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวดูดซับ.....	43
4.	ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	44
4.1	การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของซีโอไลต์ชนิดฟูจาไซต์ ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน.....	44
4.2	การศึกษาการดูดซับด้วยตัวดูดซับชนิดต่างๆ.....	48
4.3	การดูดซับกัมมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลองด้วยซีโอไลต์ ชนิดฟูจาไซต์.....	49
4.3.1	ผลของโครงสร้างโมเลกุลของกัมมะถันอินทรีย์.....	49
4.3.2	ผลของชนิดและปริมาณของไอออนโลหะบนซีโอไลต์.....	51

4.3.3 การดูดซับกำมะถันอินทรีย์แต่ละชนิดด้วยซีโอไลต์ ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน.....	56
4.3.4 ผลของสารอินทรีย์อื่นๆที่มีโครงสร้างเป็นแอมโมเนีย ต่อการดูดซับกำมะถันอินทรีย์.....	63
4.4 การดูดซับกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลองด้วยตัวดูดซับ SBA-15 และ AISBA-15 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน.....	67
4.5 การดูดซับกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิงจริงด้วยซีโอไลต์ ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน.....	69
5. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	73
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	73
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	75
รายการอ้างอิง.....	76
ภาคผนวก.....	78
ภาคผนวก ก การเตรียมสารละลายโลหะสำหรับแลกเปลี่ยนไอออนบนซีโอไลต์.....	79
ภาคผนวก ข การเตรียมน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง.....	80
ภาคผนวก ค การวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันอินทรีย์โดยแก๊สโครมาโทกราฟี.....	81
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	87

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 ข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของน้ำมันเชื้อเพลิง พ.ศ. 2549	6
2.2 องค์ประกอบพื้นฐานในน้ำมันดิบ	7
2.3 สารที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบที่พบในน้ำมันปิโตรเลียม	8
2.4 การแบ่งชนิดของซีโอไลต์ตามโครงสร้างทฤษฎี.....	15
4.1 องค์ประกอบธาตุของซีโอไลต์ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF.....	45
4.2 ความจุการดูดซับกำมะถันของตัวดูดซับชนิดต่าง ๆ ในการดูดซับไทโอฟีน (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:1 โดยน้ำหนัก).....	49
4.3 ความจุการดูดซับกำมะถันของซีโอไลต์ NaY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน ในการดูดซับไทโอฟีน(น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:1 โดยน้ำหนัก).....	53
4.4 ความจุการดูดซับกำมะถันของซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน ในการดูดซับไทโอฟีน(น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:1 โดยน้ำหนัก).....	54
4.5 การดูดซับไทโอฟีนในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลองที่มีโทลูอีนผสมอยู่ ด้วยซีโอไลต์ NaY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนสองครั้ง	56
4.6 ความจุการดูดซับกำมะถันของซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านและไม่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนในการดูดซับไทโอฟีน	59
4.7 ความจุการดูดซับกำมะถันของซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านและไม่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนในการดูดซับเบนโทโอฟีน.....	61
4.8 ความจุการดูดซับกำมะถันของซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านและไม่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนในการดูดซับไดเบนโซโทโอฟีน.....	62
4.9 การดูดซับเบนโซโทโอฟีนในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลองที่มีเนฟทาซีนผสมอยู่ ด้วยซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน.....	65
4.10 การดูดซับไดเบนโซโทโอฟีนในน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีเนฟทาซีนผสมอยู่ ด้วยซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน.....	67
4.11 การดูดซับกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันดีเซลด้วยซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:0.1 โดยน้ำหนัก)	69
4.12 ปริมาณกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันดีเซลภายหลังการดูดซับ ด้วยซีโอไลต์ LaHUSY ที่อัตราส่วนต่างๆ.....	71

สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
1.1 โครงสร้างโมเลกุลของกำมะถันอินทรีย์.....	2
2.1 ชนิดของสารประกอบกำมะถันในเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ	8
2.2 โครมาโทแกรมของ Polyaromatic Sulfur Compound (PASC) ในมิติเดลิติสทิลเลต ชนิดกลั่นตรง (SR-MD) ของน้ำมันดิบ Arabian Light Crude.....	9
2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันของไทโอฟิน, เบนโซไทโอฟิน และ ไคเบนโซไทโอฟิน.....	11
2.4 แผนภาพของหน่วยไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน.....	11
2.5 รูปทรงเตตระฮีดรอลของออกซิเจนเชื่อมต่อกับซิลิกอน หรือกับอะลูมิเนียมในหน่วยเล็ก ๆ (sub unit) ของซีโอไลต์ (หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ – primary building unit).....	12
2.6 โครงสร้าง 2 มิติ ของอะลูมิเนียมซิลิเกตในซีโอไลต์	13
2.7 ลักษณะหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ.....	14
2.8 ลักษณะโครงสร้างของ analcite และ laumontite.....	16
2.9 ลักษณะโครงสร้างของ natrolite, brewsterite และ ZSM-5	16
2.10 ลักษณะโครงสร้างของ offretite และ erionite	17
2.11 ลักษณะโครงสร้างของ heulandite และ stilbite.....	18
2.12 ลักษณะโครงสร้างของ mordenite และ epstilbite	18
2.13 ลักษณะโครงสร้างของ ferrierite, bikitaite, dachiardite, ZSM-5 และ ZSM-11.....	19
2.14 ลักษณะโครงสร้างของ sodalite, A และ ZK-5	20
2.15 ลักษณะโครงสร้างของ ZSM-39 และ melanophlogite	21
2.16 ลักษณะโครงสร้างของ lovdarite	22
2.17 รูปทรงขนาดต่าง ๆ ของซีโอไลต์กำหนดโดยการจัดเรียงตัวของอะตอมออกซิเจน.....	24
2.18 ลักษณะโครงสร้างและขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ A	25
2.19 ลักษณะโครงสร้างและขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ ZSM-5.....	26
2.20 ลักษณะโครงสร้างและขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ X และ ซีโอไลต์ Y	27
2.21 ลักษณะโครงสร้างและขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ UTD-1	28
2.22 การเตรียมซีโอไลต์ USY.....	31
2.23 ตำแหน่งไอออนโลหะบนซีโอไลต์ชนิดฟูจาไซต์	32
2.24 ไอโซเทิร์มของการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm).....	33

ภาพประกอบ	หน้า
2.25 ลักษณะการดูดซับกัมมันอินทรีย์ที่มีโครงสร้างแบบแอมโรแมติกแบบโดยตรง และแบบเชิงซ้อนที่พันธะ π	35
3.1 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น CP-3800 ของ VARIAN	38
3.2 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น 6890 ของ Hewlett Packard	39
4.1 รูปแบบ XRD ของซีโอไลต์ NaY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนโลหะ ได้แก่ NaY, CuNaY, NiNaY, ZnNaY และ LaNaY.....	46
4.2 รูปแบบ XRD ของซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนโลหะ ได้แก่ HUSY, NaHUSY, CuHUSY, NiHUSY, ZnHUSY และ LaHUSY	47
4.3 การดูดซับกัมมันอินทรีย์ด้วยตัวดูดซับชนิดต่าง ๆ	48
4.4 ขนาดโมเลกุลของกัมมันอินทรีย์ไทโอเฟน, เบนโซไทโอเฟน และ ไดเบนโซไทโอเฟน....	50
4.5 การดูดซับกัมมันอินทรีย์ที่มีโครงสร้างแตกต่างกันบนซีโอไลต์ NaY และ HUSY (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:1 โดยน้ำหนัก).....	51
4.6 การดูดซับไทโอเฟนด้วยซีโอไลต์ NaY ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:1 โดยน้ำหนัก)	52
4.7 การดูดซับไทโอเฟนด้วยซีโอไลต์ HUSY ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:1 โดยน้ำหนัก)	54
4.8 อัตราส่วนโดยน้ำหนักของไทโอเฟนต่อโกลูอินในน้ำมันเชื้อเพลิงที่ผ่านการดูดซับ ด้วยซีโอไลต์ NaY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนสองครั้ง.....	55
4.9 การดูดซับเบนโซไทโอเฟนที่อัตราส่วนน้ำมันเชื้อเพลิงต่อตัวดูดซับต่าง ๆ.....	57
4.10 การดูดซับไดเบนโซไทโอเฟนที่อัตราส่วนน้ำมันเชื้อเพลิงต่อตัวดูดซับต่าง ๆ.....	58
4.11 การดูดซับไทโอเฟนด้วยซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านและไม่ผ่าน การแลกเปลี่ยนไอออน (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:0.1 โดยน้ำหนัก).....	59
4.12 การดูดซับเบนโซไทโอเฟนด้วยซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านและไม่ผ่าน การแลกเปลี่ยนไอออน (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:0.1 โดยน้ำหนัก).....	60
4.13 การดูดซับไดเบนโซไทโอเฟนด้วยซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านและไม่ผ่าน การแลกเปลี่ยนไอออน (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:0.1 โดยน้ำหนัก).....	62
4.14 อัตราส่วนเบนโซไทโอเฟนต่อเนฟทาลินในน้ำมันเชื้อเพลิงที่ผ่านการดูดซับ ด้วยซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน.....	64

ภาพประกอบ	หน้า
4.15 อัตราส่วนไดเบนไซโทโอฟินต่อแนฟทาลีนในน้ำมันเชื้อเพลิงที่ผ่านการดูดซับด้วยซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน.....	66
4.16 การดูดซับโทโอฟินด้วย SBA-15 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:1 โดยน้ำหนัก).....	68
4.17 การดูดซับโทโอฟินด้วย AISBA-15 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:1 โดยน้ำหนัก).....	68
4.18 ผลการดูดซับกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันดีเซลด้วยซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ.....	70
4.19 โคโรมาโทแกรมของน้ำมันดีเซลวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบ FPD Detector.....	72
4.20 โคโรมาโทแกรมของน้ำมันดีเซลที่ผ่านการดูดซับด้วยซีโอไลต์ LaHUSY ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำมันต่อตัวดูดซับเป็น 10:2.5	72

บทที่ 1

บทนำ

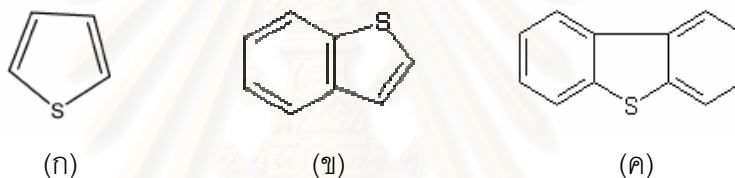
น้ำมันเกิดจากซากสัตว์และซากพืชที่ตายมานานเป็นล้านปี ทั้บถมสะสมกันจมอยู่ใต้ดิน แล้วเปลี่ยนรูปเป็น “ ฟอสซิล ” ซึ่งระหว่างนั้นมีการเปลี่ยนแปลงตามธรรมชาติ คือได้รับแรงกดดัน และ ความร้อน รวมทั้งการกระทำของจุลินทรีย์ จนฟอสซิลกลายเป็นน้ำมันปิโตรเลียมดิบ จึงเรียกเชื้อเพลิงประเภทนี้ว่า “ เชื้อเพลิงฟอสซิล ”

น้ำมันปิโตรเลียมดิบมาจากใต้ดินมีลักษณะเป็นของเหลวสีดำๆ ปริมาณสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอยู่จำนวนมากจึงเผาแล้วได้พลังงานสูง นอกจากนี้ก็มีสารอินทรีย์ที่มีกำมะถัน ออกซิเจน และไนโตรเจน เป็นองค์ประกอบอีกหลายชนิด น้ำมันดิบอาจมีแก๊สละลายอยู่และอาจมีสารประกอบของโลหะหนักบางชนิดเจือปนอยู่ด้วย ถ้าน้ำมันดิบมีสิ่งเจือปนมาก เช่น มีปริมาณกำมะถันสูง เผาแล้วจะเกิดแก๊สพิษมากถือว่าเป็นน้ำมันดิบเกรดต่ำ น้ำมันดิบที่มีกำมะถันเจือปนน้อยถือว่าเป็นน้ำมันดีจึงมีราคาแพง น้ำมันดิบจะมีลักษณะและสมบัติแตกต่างกันออกไป ทั้งนี้เพราะสัดส่วนของไฮโดรคาร์บอนประเภทต่าง ๆ ที่มีอยู่จะแตกต่างกันไปออกไปแล้วแต่ที่มา ซึ่งน้ำมันดิบนี้จะเอามาใช้โดยตรงไม่ได้ ต้องผ่านกระบวนการกลั่นที่โรงกลั่นน้ำมันเพื่อแยกองค์ประกอบแล้วทำเป็นน้ำมันชนิดต่าง ๆ เพื่อเอาไปใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์ รถดีเซล เรือ รถไฟ หรือเครื่องบิน น้ำมันเหล่านี้มีสมบัติต่าง ๆ กันไปและราคาก็ไม่เท่ากัน และนอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกลั่นน้ำมันยังสามารถนำไปใช้เป็นเป็นสารตั้งต้นในการผลิตเป็นพลาสติก เคมีภัณฑ์ ตัวทำละลายและอื่น ๆ อีกมากมาย

ในระยะแรก ๆ อุตสาหกรรมน้ำมันไม่ค่อยให้ความสนใจในการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมัน โดยเฉพาะการขจัดกำมะถันออกจากน้ำมันเชื้อเพลิง แต่เมื่อมาถึงปลายสงครามโลกครั้งที่สองได้มีสาเหตุหลายประการ ที่ทำให้ต้องมีการพัฒนากระบวนการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันเชื้อเพลิงขึ้น เหตุประการแรก คือ มีการค้นพบน้ำมันดิบที่มีกำมะถันมากขึ้นประกอบกับข้อกำหนดคุณภาพผลิตภัณฑ์ที่เข้มงวดขึ้น เพราะการใช้ น้ำมันเป็นเชื้อเพลิงในยานพาหนะก่อให้เกิดปัญหาหมอกพิษในบรรยากาศ แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นแก๊สพิษที่เกิดจากการเผาไหม้น้ำมันเชื้อเพลิงที่มีองค์ประกอบของกำมะถันอินทรีย์เจือปนอยู่ ซึ่งกระบวนการที่นิยมใช้ในการขจัดกำมะถันออกจากน้ำมัน คือ กระบวนการขจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจน (Hydrodesulfurization) ข้อได้เปรียบที่สำคัญของการขจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจน คือ ไฮโดรเจนเข้าทำปฏิกิริยากับกำมะถันโดยตรงไปเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ซึ่งขจัดได้เกือบหมด และแตกต่างจากกระบวนการขจัดโดยวิธีอื่น เช่น กระบวนการที่ใช้กรดซึ่งมีการสูญเสียสูง

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

การใช้น้ำมันเป็นเชื้อเพลิงในยานพาหนะก่อให้เกิดปัญหามลพิษในบรรยากาศ แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นแก๊สพิษที่เกิดจากการเผาไหม้น้ำมันเชื้อเพลิง ที่มีองค์ประกอบของกำมะถันอินทรีย์เจือปนอยู่ โดยทั่วไปกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิงจะถูกขจัดโดยผ่านกระบวนการไฮโดรดีซัลไฟไรเซชัน โดยใช้ $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ หรือ $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามจากข้อกำหนดด้านสิ่งแวดล้อมที่เข้มงวดขึ้น ทำให้ต้องมีการลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงลงอีก ซึ่งกระบวนการไฮโดรดีซัลไฟไรเซชันมีข้อจำกัดหลายประการ คือ ต้องทำที่อุณหภูมิและความดันสูง อีกทั้งใช้แก๊สไฮโดรเจนในปริมาณสูงอีกด้วย แต่น้ำมันเชื้อเพลิงที่ผ่านกระบวนการนี้ยังคงเหลือกำมะถันอินทรีย์ที่มีโครงสร้างเป็นแอโรแมติก เช่น ไทโอฟิน เบนโซไทโอฟิน และ ไดเบนโซไทโอฟิน เป็นต้น ดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 โครงสร้างโมเลกุลของกำมะถันอินทรีย์ ได้แก่ (ก) ไทโอฟิน (ข) เบนโซไทโอฟิน และ (ค) ไดเบนโซไทโอฟิน.

จากข้อกำหนดเกี่ยวกับปริมาณกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงของประเทศต่าง ๆ พบว่าต้องการลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงให้ลดต่ำลงในอนาคต จึงเป็นเหตุผลสำคัญในการหาแนวทางเพื่อลดปริมาณของกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงให้ต่ำลง ในปัจจุบันมีงานวิจัยใหม่ ๆ ที่ประยุกต์ใช้โมเลกุลาร์ซีฟ (molecular sieve) จำพวกซีโอไลต์ ในการดูดซับโมเลกุลของกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิง ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้พลังงานน้อยแต่มีประสิทธิภาพสูง

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาการจัดกำมะถันอินทรีย์โครงสร้างแอโรแมติกในน้ำมันเชื้อเพลิงโดยการดูดซับบนซีโอไลต์
2. ศึกษาผลของโครงสร้างของซีโอไลต์ที่มีการแลกเปลี่ยนประจุของไอออนโลหะและโครงสร้างโมเลกุลของกำมะถันอินทรีย์ต่อการดูดซับ

1.3 ขอบเขตการวิจัย

1. ศึกษาการขจัดกำมะถันอินทรีย์โครงสร้างแอโรแมติกในน้ำมันเชื้อเพลิงโดยการดูดซับด้วยวิธีการแบบแบตช์ (batch system)
2. ศึกษาการดูดซับที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ โดยปัจจัยที่ทำการศึกษา ได้แก่ ชนิดซีโอไลต์ ชนิดไอออนโลหะที่แลกเปลี่ยนประจุบนซีโอไลต์ ปริมาณไอออนที่แลกเปลี่ยนประจุ ชนิดกำมะถันอินทรีย์ และศึกษาผลของสารอินทรีย์อื่น ๆ ที่มีโครงสร้างเป็นแอโรแมติกต่อการดูดซับกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิง

1.4 ขั้นตอนวิธีดำเนินงานวิจัย

1. ค้นคว้าและศึกษาข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับการสังเคราะห์ และลักษณะสมบัติของซีโอไลต์ เช่น NaY HUSY และ ซีโอไลต์ β เป็นต้น
2. นำซีโอไลต์ที่จะศึกษามาทำการทดลองดูดซับกำมะถันอินทรีย์ เช่น ไทโอฟิน เบนโซไทโอฟิน เป็นต้น ในน้ำมันจำลองซึ่งใช้เฮกเซนเป็นตัวทำละลาย
3. ตรวจสอบปริมาณกำมะถันอินทรีย์ที่ถูกดูดซับบนซีโอไลต์ชนิดต่างๆ โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC)
4. เลือกซีโอไลต์ชนิดที่สามารถดูดซับกำมะถันอินทรีย์ได้มากที่สุด มาทำการแลกเปลี่ยนชนิดของไอออนโลหะ เช่น Cu Ni และ Zn โดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน
5. หาปริมาณของไอออนโลหะที่แลกเปลี่ยนประจุบนซีโอไลต์ โดยใช้เครื่อง X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF)
6. ศึกษาลักษณะสมบัติอื่นๆ ของตัวดูดซับที่แลกเปลี่ยนประจุบนซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) และ เทคนิค N_2 adsorption-desorption
7. ศึกษาการดูดซับกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันจำลองด้วยตัวดูดซับที่แลกเปลี่ยนประจุบนซีโอไลต์
8. ศึกษาผลของโครงสร้างโมเลกุลของกำมะถันอินทรีย์ที่มีต่อการดูดซับบนตัวดูดซับที่แลกเปลี่ยนประจุและไม่แลกเปลี่ยนประจุบนซีโอไลต์ชนิดต่างๆ
9. ศึกษาผลของสารแอโรแมติกอื่นๆ ได้แก่ โทลูอีน ในน้ำมันจำลอง ที่มีผลต่อการดูดซับกำมะถันอินทรีย์บนตัวดูดซับที่ไม่แลกเปลี่ยนประจุและแลกเปลี่ยนประจุบนซีโอไลต์ชนิดต่างๆ
10. วิเคราะห์ สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวดูดซับชนิดซีโอไลต์ที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับที่ดีขึ้นเพื่อขจัดกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิง



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ข้อกำหนดทางด้านสิ่งแวดล้อม

ในปัจจุบันมีการใช้พลังงานจากปิโตรเลียมอย่างกว้างขวาง รวมทั้งได้นำปิโตรเลียมไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ อีกมาก โดยเฉพาะน้ำมันปิโตรเลียมมีแนวโน้มการนำไปใช้เป็นพลังงานมากขึ้น ซึ่งองค์ประกอบหลักในน้ำมันปิโตรเลียม คือ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดต่าง ๆ นอกจากนี้มีสารอินทรีย์ที่มีกำมะถัน ออกซิเจน และไนโตรเจน เป็นองค์ประกอบอีกหลายชนิด สารเหล่านี้ถึงแม้จะมีในปริมาณไม่มากนัก แต่ก็มีอิทธิพลต่อคุณภาพของน้ำมัน และเมื่อนำน้ำมันไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้ สารเหล่านี้ถูกปล่อยออกสู่บรรยากาศในรูปแก๊สพิษซึ่งก่อให้เกิดมลภาวะทางอากาศได้ โดยเฉพาะสารประกอบกำมะถันที่อยู่ในน้ำมันเชื้อเพลิงเมื่อเผาไหม้แล้วให้แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ซึ่งมีผลเสียสองประการ คือ ประการแรกเมื่อปล่อยออกสู่บรรยากาศทำให้มลภาวะอากาศเป็นพิษ ประการที่สองแก๊สชนิดนี้จะรวมตัวกับน้ำที่เกิดในปฏิกิริยาการเผาไหม้ก่อให้เกิดกรดซัลฟูริกแล้วทำให้เกิดการกัดกร่อนในเครื่องยนต์ เพื่อป้องกันไม่ให้มลภาวะทางอากาศเพิ่มมากขึ้นจนถึงระดับที่เป็นอันตรายและทำให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงมีมาตรการด้านสิ่งแวดล้อมที่มีความเข้มงวดมากขึ้น ส่งผลให้ต้องมีการควบคุมระดับของกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงให้อยู่ในระดับที่ต่ำมาก(ต่ำกว่า 50 ppm) ตามประกาศของกรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน เพื่อรองรับเทคโนโลยียานยนต์ที่ได้มีการพัฒนาเพื่อลดปัญหามลพิษตามแนวทางของมาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง EURO4 [1] โดยการปรับปรุงจากมาตรฐานคุณภาพน้ำมันที่บังคับใช้อยู่เดิม แสดงในตารางที่ 2.1 จึงเป็นเหตุผลสำคัญที่จะต้องหาแนวทางในการขจัดกำมะถันออกจากน้ำมันเชื้อเพลิงให้มากขึ้น

ตารางที่ 2.1 ข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของน้ำมันเชื้อเพลิง พ.ศ. 2549 [1]

น้ำมันเชื้อเพลิง	ข้อกำหนด	หน่วย	อัตราสูงต่ำ	ประกาศเดิม	ประกาศใหม่
น้ำมันเบนซิน	โอเลฟิน	% โดยปริมาตร	ไม่สูงกว่า	(ไม่ได้กำหนด)	18
	ตะกั่ว	กรัม/ลิตร	ไม่สูงกว่า	0.013	0.005
	กำมะถัน	ส่วนในล้านส่วน	ไม่สูงกว่า	500	50
	เบนซีน	% โดยปริมาตร	ไม่สูงกว่า	3.5	1
น้ำมันดีเซล	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH)	%โดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	(ไม่ได้กำหนด)	11
	กำมะถัน	ส่วนในล้านส่วน	ไม่สูงกว่า	350	50
	จำนวนซีเทน/ ดัชนีซีเทน	-	ไม่ต่ำกว่า	47	50

2.2 สารประกอบกำมะถัน [2]

ปริมาณกำมะถันในน้ำมันดิบอาจมีได้ตั้งแต่ 0.04% ถึง 5.0% โดยน้ำหนักขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันดิบ สำหรับน้ำมันดิบที่มีปริมาณกำมะถันสูง ปริมาณเนื้อกำมะถันที่วิเคราะห์ได้อาจดูไม่สูงนัก แต่จำนวนสารประกอบที่มีกำมะถันอยู่ด้วยจะมีสูงมาก ตัวอย่างเช่น น้ำมันดิบที่มีเนื้อกำมะถันอยู่ 5%โดยน้ำหนัก อาจมีจำนวนโมเลกุลของสารประกอบที่มีกำมะถันเป็นส่วนประกอบอยู่ด้วยมากถึง 50% ของน้ำหนักทั้งหมดที่มีอยู่ในน้ำมัน และมักปรากฏว่าน้ำมันที่มีความถ่วงจำเพาะสูงจะมีปริมาณกำมะถันสูงเช่นกัน สารประกอบกำมะถันในน้ำมันดิบมักมีโครงสร้างยุ่งยากซึ่งจะสลายตัวออกมาเมื่อถูกความร้อนจะเกิดแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) และสารอินทรีย์ที่มีกำมะถันอื่นซึ่งมีโครงสร้างง่ายกว่า (organic sulfur compound) สารประกอบกำมะถันในน้ำมันดิบส่วนใหญ่จะมีจุดเดือดสูง จึงมักจะอยู่ในส่วนหนัก เช่น ส่วนที่เป็นน้ำมันดีเซล และน้ำมันเตา ในทางอุตสาหกรรมน้ำมัน แบ่งสารประกอบกำมะถันออกเป็นสองประเภท คือ ประเภทที่มีฤทธิ์กัดกร่อน และประเภทที่ไม่มีฤทธิ์กัดกร่อน สารประกอบกำมะถันประเภทที่มีฤทธิ์กัดกร่อน ได้แก่ แก๊สไข่เน่าและสารประกอบพวกเมอร์แคปแทน (mercaptans) แก๊สไข่เน่ามีจุดเดือด -62 องศาเซลเซียส และละลายอยู่ในผลิตภัณฑ์เบา ๆ ที่กลั่นออกมาได้ นอกจากจะเป็นกรดอ่อนแล้วยังมีพิษอย่างรุนแรงจึงจำเป็นต้องกำจัดออกจากผลิตภัณฑ์ ส่วนสารประกอบพวกเมอร์แคปแทน ซึ่งมีสูตรทั่วไปว่า R-S-R (R แทนหมู่อัลคิล) ยิ่งเล็กก็จะมีฤทธิ์กัดกร่อนมาก โดยเฉพาะกับทองแดง เช่น

เมทิลเมอร์แคปแทน ($\text{CH}_3\text{-S-H}$) เอทิลเมอร์แคปแทน ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-H}$) สารทั้งสองนี้มีกลิ่นเหม็นมาก ส่วนสารประกอบกำมะถันที่ไม่มีฤทธิ์กัดกร่อน ได้แก่ พวกเมอร์แคปแทนอื่น ๆ ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง จากตารางที่ 2.2 แสดงปริมาณกำมะถันในน้ำมันดิบอาจมีค่าสูงถึง 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักซึ่งจะมีผลต่อต้นทุนในการผลิตและคุณภาพของผลิตภัณฑ์น้ำมัน เพราะปริมาณกำมะถันที่สูงหมายถึงต้นทุนในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงที่สูงขึ้น

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบพื้นฐานในน้ำมันดิบ [3]


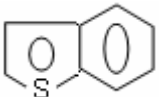
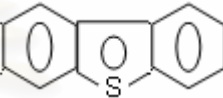
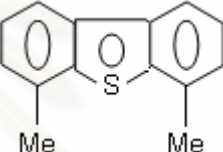
Ultimate Analysis (%)	Weight %
Carbon	84-87
Hydrogen	11-14
Sulfur	0-3
Nitrogen	0-0.6

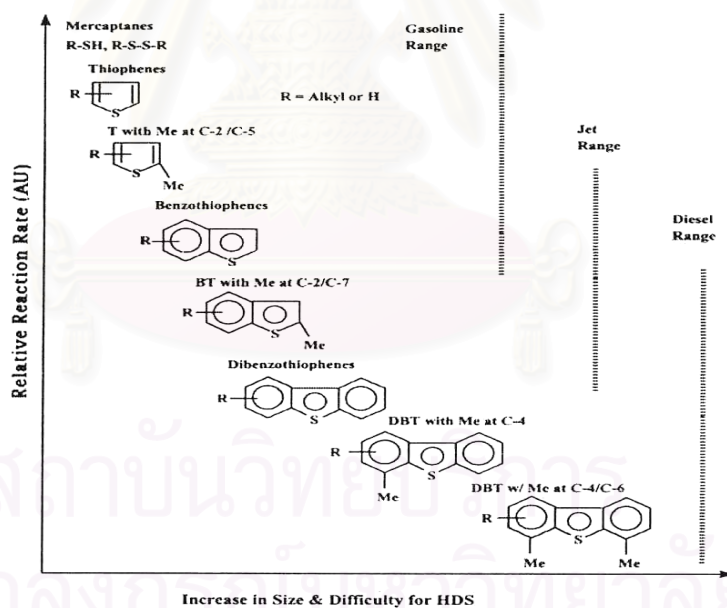
สารประกอบกำมะถันในน้ำมันปิโตรเลียม มักพบในส่วนของน้ำมันปิโตรเลียมที่มีจุดเดือดสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส สารประกอบกำมะถันที่พบเป็นสารประกอบกลุ่มซัลไฟด์ (Sulfide) ไดซัลไฟด์ (Disulfide) ไทอัล (Thiols) และอนุพันธ์ของไทโอเฟน (Thiophene) เช่น ไทโอเฟน เบนโซไทโอเฟน ไดเบนโซไทโอเฟน และอนุพันธ์ของสารดังกล่าวซึ่งมีหมู่เมทิลเกาะที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของวงแอโรแมติก หรือมักเรียกว่า Refractory Sulfur Compound

จากตารางที่ 2.3 สารประกอบกำมะถันที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เช่น ไทอัล และ ซัลไฟด์ จะมีโครงสร้างเป็นเส้นตรงซึ่งง่ายต่อการขจัดออกโดยการทำให้โครดีซัลเฟอไรเซชัน แต่เมื่อโมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้นและโครงสร้างเป็นแบบวงแหวน เช่น ไทโอเฟนและอนุพันธ์ การขจัดกำมะถันออกโดยการทำให้โครดีซัลเฟอไรเซชันเริ่มยากขึ้น เพราะความเกาะเกาะของหมู่เมทิลที่เกาะอยู่กับวงแหวนแอโรแมติกเป็นตัวขัดขวางการทำปฏิกิริยา โดยเฉพาะอย่างยิ่ง 4,6- ไดเมทิลไดเบนโซไทโอเฟน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

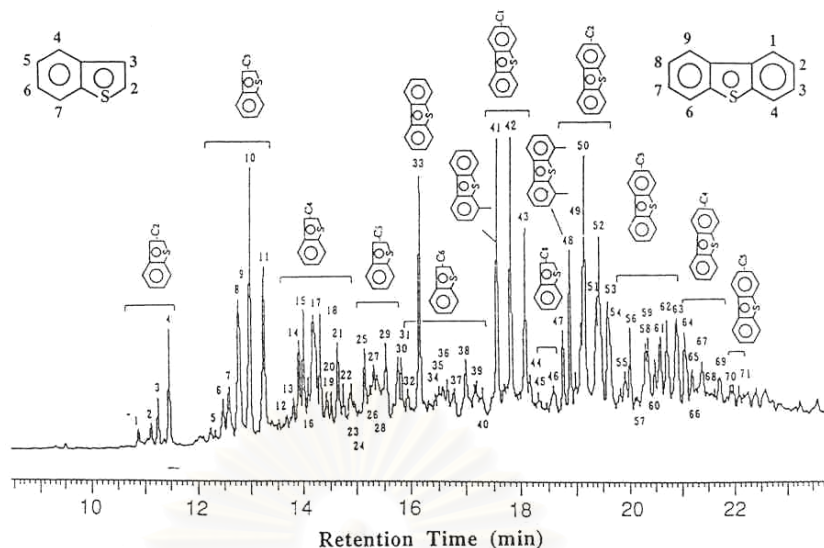
ตารางที่ 2.3 สารที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบที่พบในน้ำมันปิโตรเลียม [4]

Sulfur Compound	Structure
Thiols	R-S-H
Sulfides	R-S-R
Thiophene	
Benzothiophene	
Dibenzothiophene	
4,6-Dimethylthiophene	



รูปที่ 2.1 ชนิดของสารประกอบกำมะถันในเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ [4].

รูปที่ 2.1 แสดงชนิดของสารประกอบกำมะถันในเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ จะเห็นว่าในน้ำมันดีเซลมีสารประกอบกำมะถัน ชนิด Refractory Sulfur Compound และมีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่าโมเลกุลที่พบในน้ำมันชนิดอื่นๆ ซึ่งขนาดที่เพิ่มสูงขึ้นจะส่งผลต่อความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลไฟด์เพื่อขจัดกำมะถันออกจากน้ำมัน

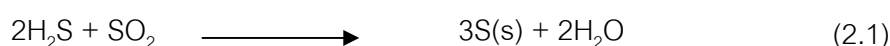


รูปที่ 2.2 โครมาโทแกรมของ Polyaromatic Sulfur Compound (PASC) ในมิเดิลดีสทิลเลตชนิดกลั่นตรง (SR-MD) ของน้ำมันดิบ Arabian Light Crude โดยใช้เครื่องมือวัด GC-AED (Gas Chromatograph – Atomic Emission Detector) [5].

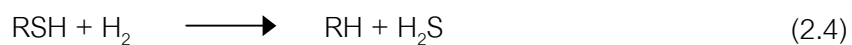
รูปที่ 2.2 แสดงโครมาโทแกรมของ Polyaromatic Sulfur Compound (PASC) ในมิเดิลดีสทิลเลต จะเห็นว่ามีส่วนประกอบไทโอฟินและอนุพันธ์เป็นจำนวนมาก และมี Retention Time ใกล้เคียงกัน ดังนั้นการที่จะแยกสารประกอบดังกล่าวแต่ละชนิดออกจากกันจึงทำได้ค่อนข้างยาก

2.3 การขจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจน (Hydrodesulfurization) [6]

ไฮโดรดีซัลไฟด์ไรเซชัน (Hydrodesulfurization) เป็นวิธีขจัดกำมะถันออกจากน้ำมันเชื้อเพลิงผ่านปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในบรรยากาศที่มีไฮโดรเจน ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม ข้อได้เปรียบที่สำคัญของกระบวนการนี้คือไฮโดรเจนเข้าไปทำปฏิกิริยากับกำมะถันไปเป็นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) โดยตรงซึ่งขจัดได้เกือบหมด และไฮโดรเจนซัลไฟด์ถูกแยกออกและเปลี่ยนเป็นธาตุกำมะถันด้วย Claus process ซึ่งบางส่วนของไฮโดรเจนซัลไฟด์ถูกออกซิไดส์ไปเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์โดยอากาศและทำปฏิกิริยากับ H_2S ได้เป็นกำมะถันของแข็งถูกสร้างดังสมการที่ 2.1



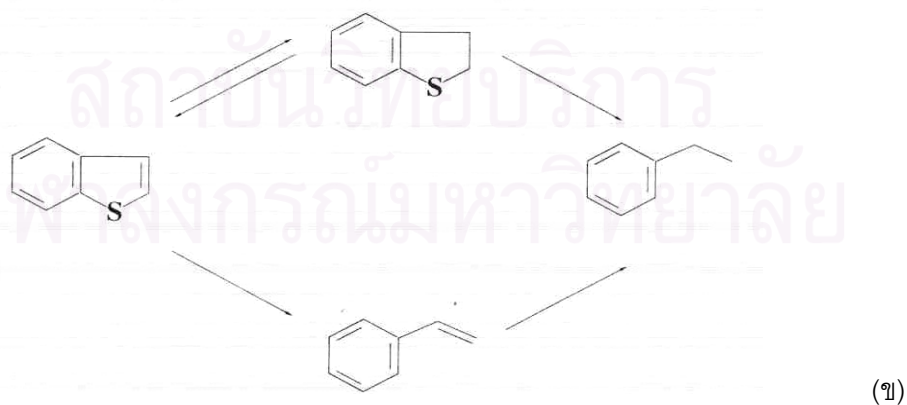
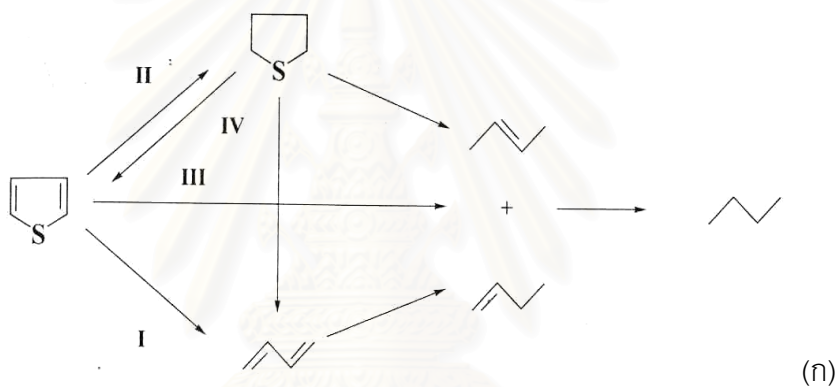
เมอร์แคปแทนและซัลไฟด์ทำปฏิกิริยาเพื่อสร้างไฮโดรเจนซัลไฟด์และไฮโดรคาร์บอนดัง
สมการที่ 2.2 – 2.4

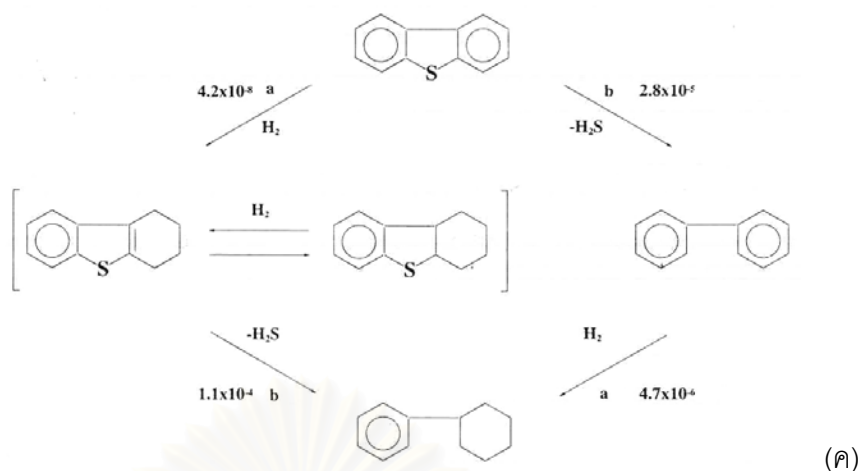


R และ R' คือกลุ่มไฮโดรคาร์บอนต่างๆ

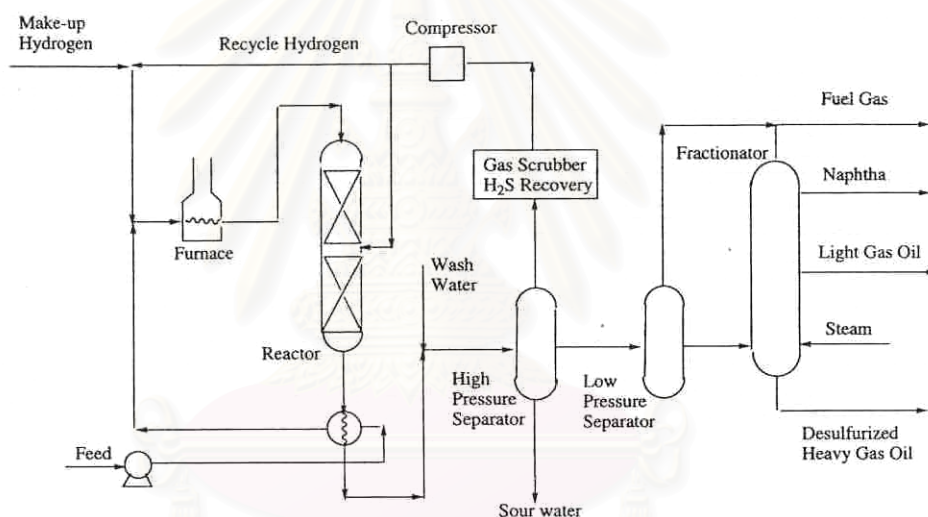
ไฮโดรดีซัลไฟด์เฟอโรเซชันของ ไทโอฟีน เบนโซไทโอฟีน และ ไดเบนโซไทโอฟีน แสดงดังรูปที่

2.3 (ก) – (ค)





รูปที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์เซชันของ: (ก) ไทโอฟิน (ข) เบนโซไทโอฟิน (ค) ไดเบนโซไทโอฟิน [7].



รูปที่ 2.4 แผนภาพของหน่วยไฮโดรดีซัลเฟอร์เซชัน [2].

จากรูปที่ 2.4 สารป้อน (feed) จะถูกส่งเข้าเตาเผาพร้อมกับแก๊สไฮโดรเจนเพื่อเพิ่มอุณหภูมิ จากนั้นของผสมทั้งสองจะเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ซึ่งภายในจะประกอบไปด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ หรือ $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์มีค่าประมาณ 300 – 350 องศาเซลเซียส ความดันประมาณ 50 บรรยากาศ แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ถูกแยกออกทางด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์ สำหรับผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกส่งเข้าสู่กระบวนการทำให้บริสุทธิ์ ก่อนที่เข้าสู่หน่วยกลั่น ลำดับส่วนได้ผลิตภัณฑ์ออกมาตามจุดเดือด ได้แก่ แก๊สเชื้อเพลิง, แนฟทา, แก๊สออยล์เบา และแก๊สออยล์หนัก ซึ่งน้ำมันเชื้อเพลิงที่ผ่านกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์เซชันเหล่านี้ ยังคงเหลือกำมะถันอินทรีย์ที่มีโครงสร้างเป็นแอมโมเนียม เช่น ไทโอฟิน, เบนโซไทโอฟิน และไดเบนโซไทโอฟิน เป็นต้น

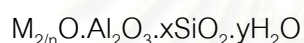
2.4 ซีโอไลต์ (Zeolite) [8,9,10,11]

2.4.1 โครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์

คำว่า “ซีโอไลต์” มาจากภาษากรีกสองคำ แปลว่า หินเดือด (boiling stone) เนื่องจากเมื่อนำให้ความร้อนแก่ผลึกแล้วจะเกิดฟองและไอน้ำออกมาจากก้อนผลึก แร่กลุ่มนี้ประกอบไปด้วยอะลูมิเนียมซิลิเกตของแอลคาไล หรือแอลคาไลเอิร์ท โดยมากมักจะเป็นโลหะโซเดียม (Na) โพแทสเซียม (K) แมกนีเซียม (Mg) แคลเซียม (Ca) สตรอนเทียม (Sr) และแบเรียม (Ba) ที่มีน้ำอยู่ในโครงผลึก ซีโอไลต์ที่ค้นพบขณะนั้น คือ Stibite

โครงสร้างของซีโอไลต์จะมีลักษณะเป็นโครงร่าง 3 มิติของอะลูมิเนียม-ออกซิเจนเตตระฮีดรอล (AlO_4) และซิลิกอน-ออกซิเจนเตตระฮีดรอล (SiO_4) ซึ่งประกอบกันเป็นอะลูมิเนียมซิลิเกตโดยการเชื่อมต่อของออกซิเจนอะตอมแบบไม่สิ้นสุด คือ เป็นโคพอลิเมอร์ (copolymer)

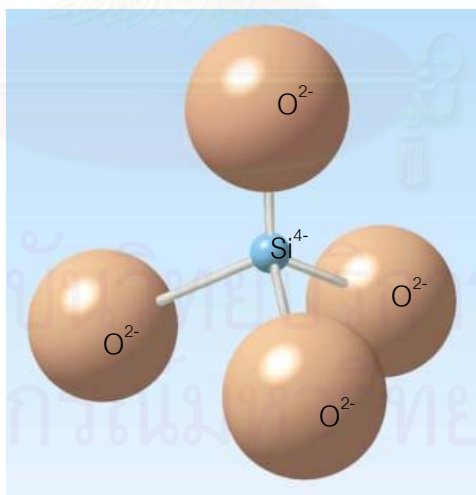
สูตรอย่างง่ายของซีโอไลต์ คือ



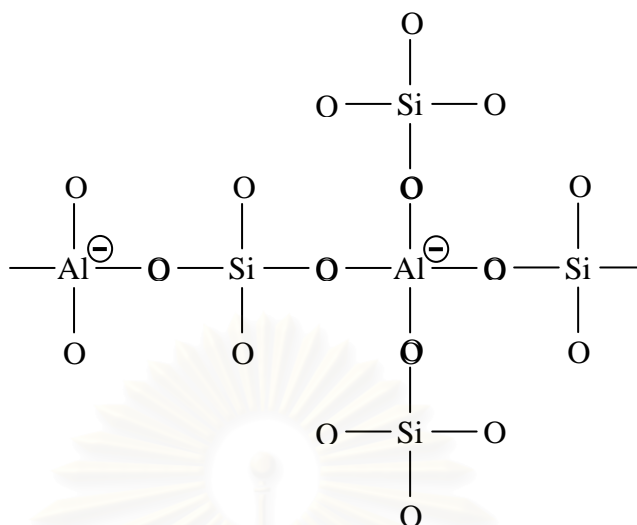
n คือ วาเลนซ์ของแคตไอออน (M) ส่วนมากมีค่าเท่ากับ 1 หรือ 2 ของโลหะแอลคาไล หรือ แอลคาไลเอิร์ท

x คือ จำนวนโมลของ SiO_2 โดยมากจะมีค่ามากกว่า หรือเท่ากับ 2

y คือ จำนวนโมลของน้ำที่อยู่ในช่องว่างของผลึกซีโอไลต์



รูปที่ 2.5 รูปทรงเตตระฮีดรอลของออกซิเจนเชื่อมต่อกับซิลิกอน หรือกับอะลูมิเนียมในหน่วยเล็กๆ (sub unit) ของซีโอไลต์ (หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ – primary building unit) [9].



รูปที่ 2.6 โครงสร้าง 2 มิติ ของอะลูมิเนียมซิลิเกตในซีโอไลต์ [9].

ซิลิกอน-ออกซิเจนเตตระอีตรอล (SiO_4) จะมีประจุเป็นลบสี่ และอะลูมิเนียม-ออกซิเจนเตตระอีตรอล (AlO_4) มีประจุเป็นลบห้า

การเชื่อมต่อกันของซิลิกอน-ออกซิเจนเตตระอีตรอลกับอะลูมิเนียม-ออกซิเจนเตตระอีตรอลเป็นโครงร่างตาข่ายนั้นทำให้มีประจุลบเกิดขึ้น เนื่องจาก Al^{3+} เข้าไปแทนที่ Si^{4+} ในโครงสร้าง ซึ่งถูกทำให้สมดุลโดยประจุบวกจากแคตไอออนของโลหะแอลคาไล หรือแอลคาไลเอิร์ท ดังสมการ



M คือ แคตไอออนของโลหะที่มีประจุ +m

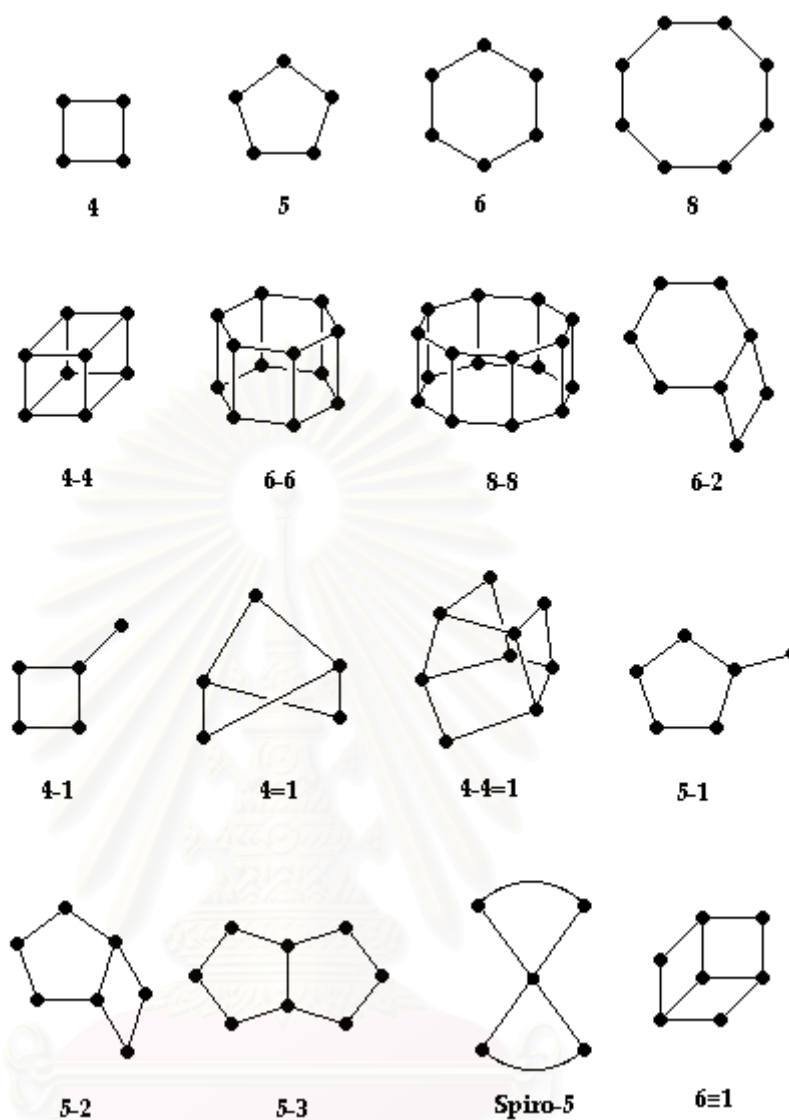
x คือ จำนวนอะตอมของอะลูมิเนียม (Al)

n คือ จำนวนโมลของ SiO_2

2.4.2 หน่วยโครงสร้างของซีโอไลต์

1. หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ (primary building units) ซึ่งเป็นหน่วยเล็กๆ ที่มีลักษณะคล้ายกันคือเป็นรูปทรงเตตระอีตรอลของ AlO_4 และ SiO_4

2. หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ (secondary building units) เกิดจากโครงสร้างปฐมภูมิต่อกันเป็นวงรูปเหลี่ยมต่างๆ เป็นวงเดี่ยว เช่น S_4R , S_6R หรือต่อเป็นวงคู่ เช่น D_4R , D_6R



รูปที่ 2.7 ลักษณะหน่วยโครงสร้างทฤษฎี [10].

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Breck (1974) แบ่งชนิดของซีโอไลต์ตามโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Units : SBU) ได้ 8 ชนิดในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 การแบ่งชนิดของซีโอไลต์ตามโครงสร้างทุติยภูมิ [9]

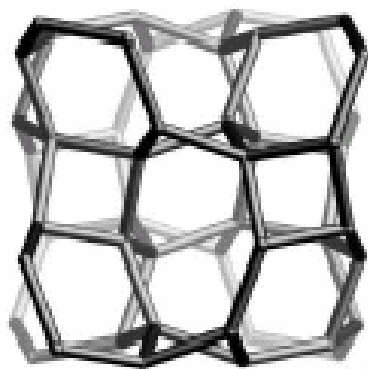
ชนิด	ลักษณะหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ
1	วงเดี่ยว 4 มุม (single 4-ring, S_4R)
2	วงเดี่ยว 6 มุม (single 6-ring, S_6R)
3	วงเดี่ยว 8 มุม (single 8-ring, S_8R)
4	วงคู่ 4 มุม (double 4-ring, D_4R)
5	วงคู่ 6 มุม (double 6-ring, D_6R)
6	วงเชิงซ้อน 4-1 มุม (complex 4-1, T_5O_{10} 4-1)
7	วงเชิงซ้อน 5-1 มุม (complex 5-1, T_8O_{16} 5-1)
8	วงเชิงซ้อน 4-1-1 มุม (complex 4-1-1, $T_{10}O_{20}$ 4-1-1)

หน่วยโครงสร้างรูปทรงหลายหน้า (polyhedral units) เป็นรูปทรงขนาดใหญ่ที่สมมาตรได้ จากโครงสร้างปฐมภูมิหลายโครงสร้างต่อกันเป็นทรงที่สลับซับซ้อนยิ่งขึ้น เช่น

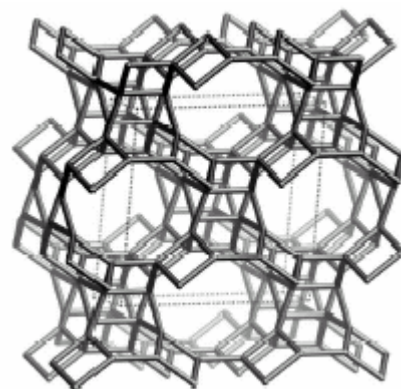
- รูปทรงเหลี่ยมแปดหน้ามุมตัด หรือ β (truncated octahedral type)
- รูปทรงยี่สิบหกหน้า หรือ α (truncate cubooctahedron)
- รูปทรงสิบแปดหน้า หรือ γ (18-hedron)
- รูปทรงสิบเอ็ดหน้า หรือ ϵ (11-hedron)

ซีโอไลต์แบ่งตามลักษณะการเชื่อมต่อกันของโครงสร้างทุติยภูมิ 8 ชนิด ข้างต้น ได้ดังนี้

1. Analcite group เกิดจากการเชื่อมต่อกันของ 4-ring กับ 6-ring โดยจะมี 2 รูปแบบ คือ analcite และ laumonite ดังรูปที่ 2.8



(ก)



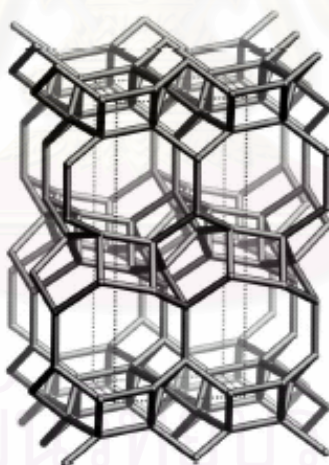
(ข)

รูปที่ 2.8 ลักษณะโครงสร้างของ (ก) analcite (ข) laumonite [12].

2. Natrolite group มีลักษณะโครงสร้างเป็นสายโซ่ที่เกิดจากการเชื่อมต่อกันของ 4-ring จำนวน 4 วง โดยการเชื่อมต่อกันจะมี 3 รูปแบบ คือ natrolite, edingtonite และ thosonite ดังรูปที่ 2.9



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 2.9 ลักษณะโครงสร้างของ (ก) natrolite (ข) brewsterite (ค) ZSM-5 [12].

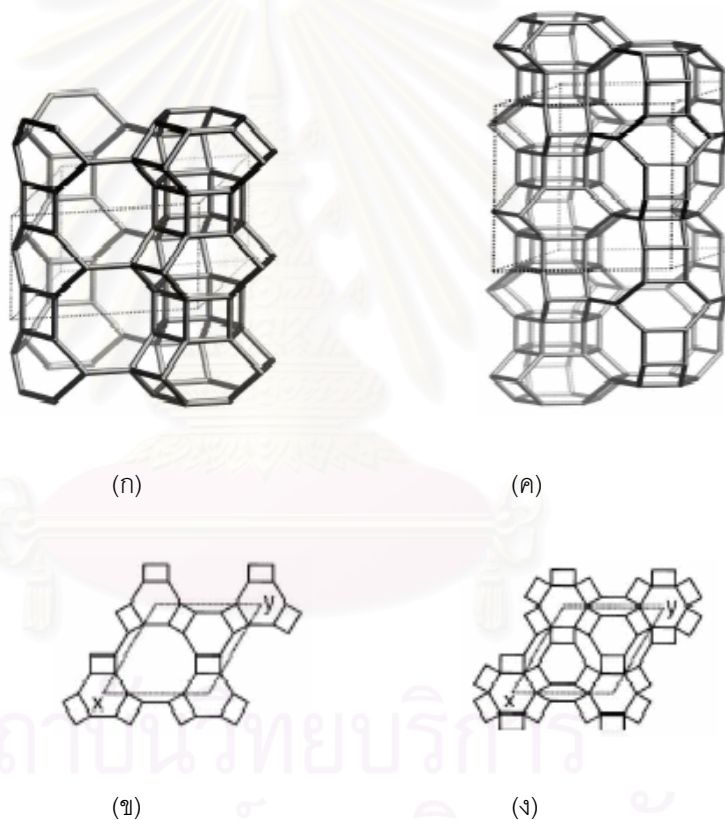
3. Chabazite group โครงสร้างประกอบไปด้วย 6-ring ต่อขนานกัน ซึ่งมีการเชื่อมต่อกันมากมายหลายรูปแบบ เช่น แบบ offretite และ erionite ดังรูปที่ 2.10

4. Phillipsite group โครงสร้างประกอบด้วย 4-ring ที่ต่อขนานกันแบบ U (up) และ D (down) ซึ่งมีอยู่ด้วยกัน 3 รูปแบบ คือ UUDD, UDUD และ UDUU

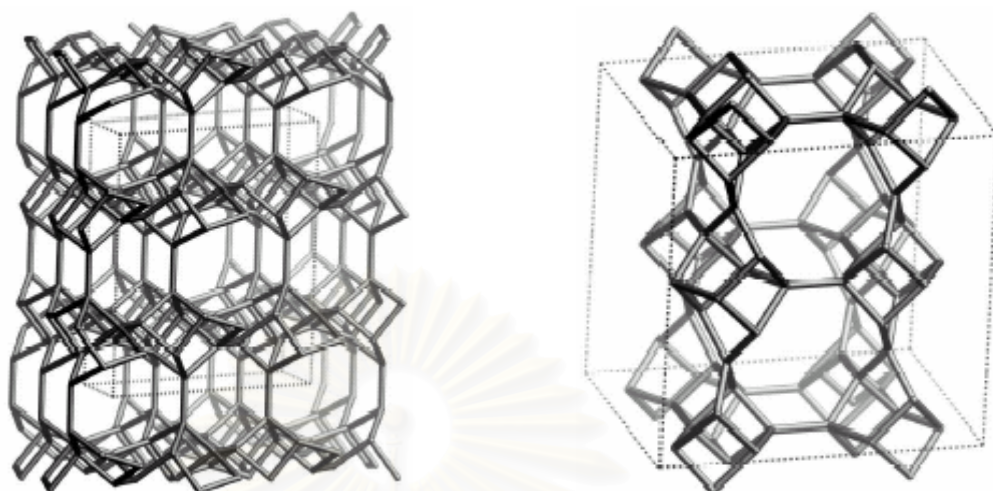
5. Heulandite group โครงสร้างเกิดจาก 5-ring 4 วงต่อเชื่อมกับ 4-ring 2 วง ซึ่งจะเป็นโครงสร้างกลางของกลุ่ม ถ้าการเชื่อมโยงผ่านโครงสร้างตรงกลางรูปแบบพันธะก็จะเป็นแบบในรูปที่ 2.9 (ข) ซึ่งเมื่อเชื่อมโยงต่อกันจะทำให้เป็นแบบ brewsterite การเชื่อมต่อของบลิคโดยผ่านโครงสร้างกลางในแนวตั้งจะทำให้เกิดโครงสร้างซึ่งเป็นส่วนประกอบของ heulandite และ stilbite ซึ่งโครงสร้างเหล่านี้จะมีโครงสร้างที่เป็น 5-ring ในบางส่วนดังแสดงในรูปที่ 2.11

6. Mordenite group โครงสร้างประกอบด้วย 5-ring 4 วงเชื่อมต่อกันเป็นโครงสร้างกลางของกลุ่มนี้ กลุ่มนี้จะมีทั้งหมด 7 รูปแบบ คือ mordenite, epstilbite (แสดงในรูปที่ 2.12), ferrierite, bikitaite, dachiardite, ZSM-5 และ ZSM-11 (แสดงในรูปที่ 2.13)

7. Faujasite group ซีโอไลต์กลุ่มนี้แบ่งออกเป็น 3 ลักษณะ คือ sodalite, A และ ZK-5 ดังแสดงในรูปที่ 2.14



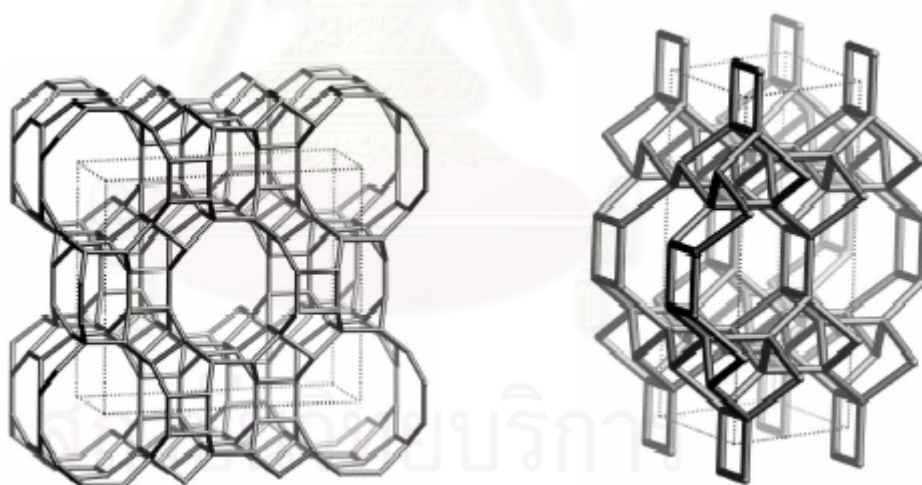
รูปที่ 2.10 ลักษณะโครงสร้างของ offretite และ erionite (ก) offretite (ข) c-projection of offretite (ค) erionite (ง) c-projection of erionite [12].



(ก)

(ข)

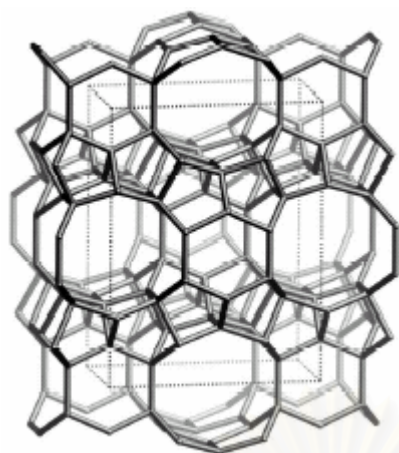
รูปที่ 2.11 ลักษณะโครงสร้างของ (ก) heulandite (ข) stilbite [12].



(ก)

(ข)

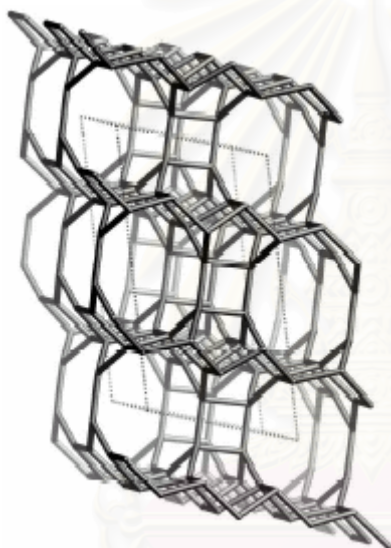
รูปที่ 2.12 ลักษณะโครงสร้างของ (ก) mordenite (ข) epstilbite [12].



(ก)



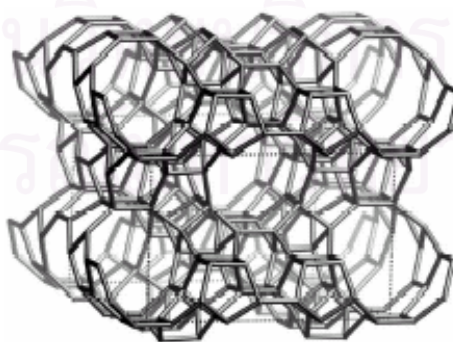
(ข)



(ค)

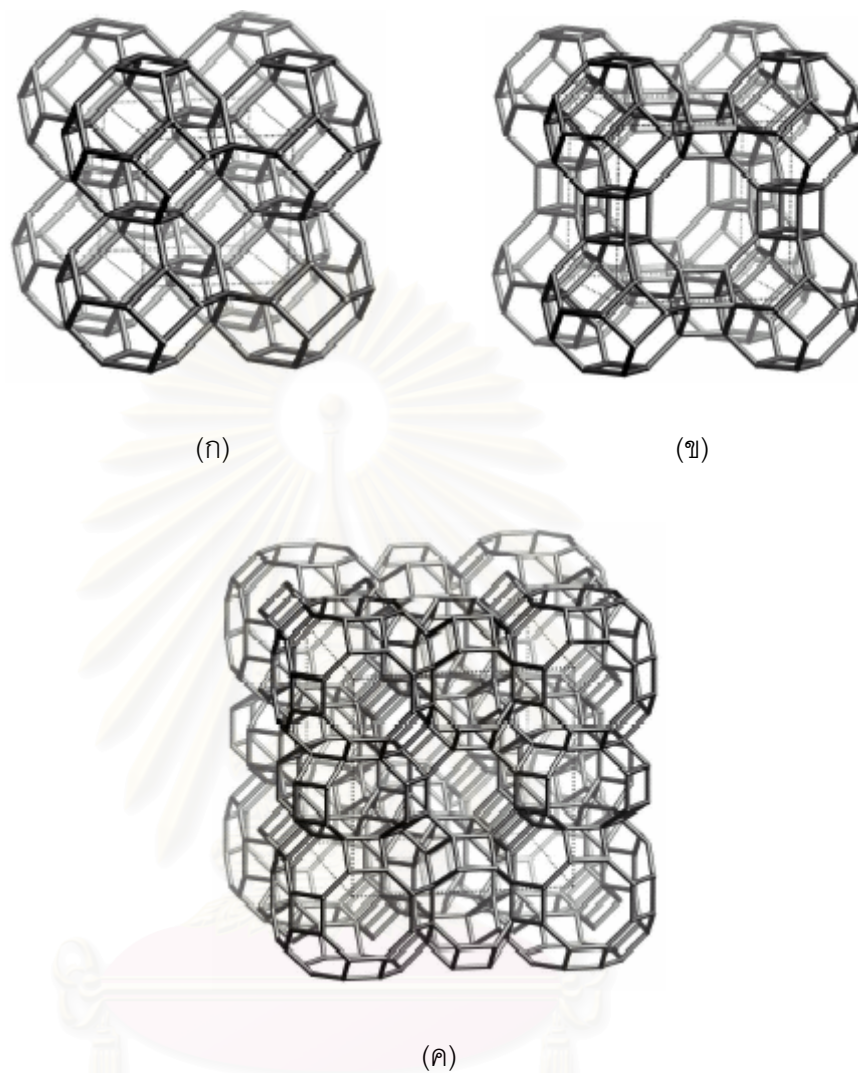


(ง)



(จ)

รูปที่ 2.13 ลักษณะโครงสร้างของ (ก) ferrierite (ข) bikitaite (ค) dachiardite (ง) ZSM-5 (จ) ZSM-11 [12].

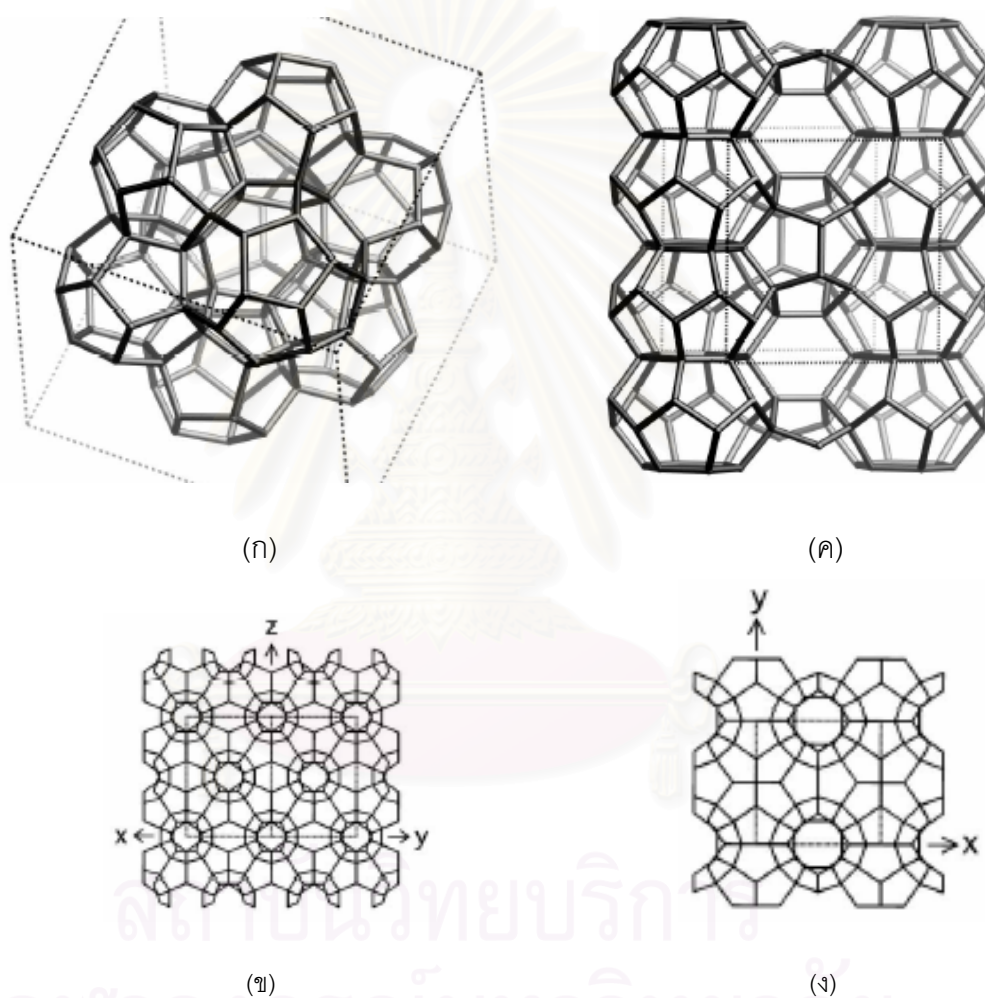


รูปที่ 2.14 ลักษณะโครงสร้างของ (ก) sodalite (ข) A (ค) ZK-5 [12].

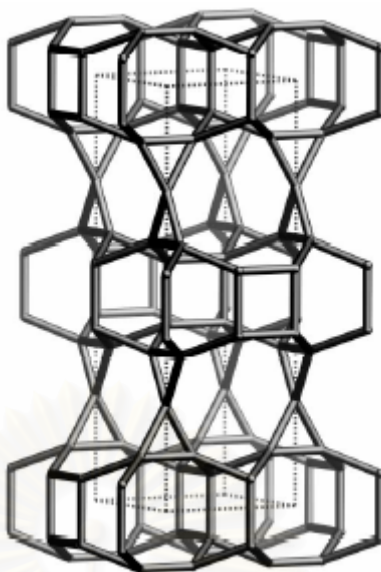
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

8. Melanophlogite group ในกลุ่มนี้ประกอบไปด้วย ZSM-39 และ melanophlogite ซึ่งแต่ละหน่วยที่ประกอบเป็น ZSM-39 และ melanophlogite (แสดงในรูปที่ 2.15) จะมีหลายรูปแบบ เช่น 12-hedron, 14-hedron, 15-hedron และ 16-hedron

9. Lovdarite group เป็นซีโอไลต์ที่โครงสร้างเกิดจากการเชื่อมต่อกันของ 4-ring และ 8-ring ดังแสดงในรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.15 ลักษณะโครงสร้างของ ZSM-39 และ melanophlogite (ก) ZSM-39 (ข) ZSM-39:c-projection (ค) melanophlogite (ง) melanophlogit:c-projection [12].



รูปที่ 2.16 ลักษณะโครงสร้างของ lovdarite [12].

2.4.3 ประเภทซีโอไลต์แบ่งตามวิธีการเกิด

1. ซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ (mineral zeolites or naturally occurring zeolites) ส่วนมากค้นพบจากการทำเหมืองแร่ ซีโอไลต์ธรรมชาติเป็นกลุ่มผลึกอะลูมิโนซิลิเกตของแอลคาไล หรือแอลคาไลเอิร์ท อาจมีการสูญเสียน้ำในผลึกบ้างบางส่วนหรือทั้งหมดโดยที่โครงสร้างจะไม่มี การเปลี่ยนแปลง ตัวอย่างซีโอไลต์ธรรมชาติ ได้แก่ faujasite, erionite, offretite, chabazite, gmelinite, mordenite และ heulandite เป็นต้น

เราสามารถแบ่งชนิดของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติตาม Hydrological system ได้ดังนี้ คือ

ก. Saline, Alkaline lakes แบ่งออกเป็น 2 ชนิดตามการเปลี่ยนแปลงของผิวโลก คือ arid region และ semiarid region การตกตะกอนในลักษณะนี้จะทำให้เกิดระบบ close basin และ ควบคุมการเปลี่ยนแปลงของ clastic material และ basin edge สิ่งเหล่านี้เป็นส่วนสำคัญในการ ควบคุม lake chemistry

ข. Saline, Alkaline soils ภาวะภูมิอากาศเป็นตัวควบคุมการเกิดซีโอไลต์ใน Saline, Alkaline soils การก่อตัวใน arid region และ semiarid region เกิดจากการระเหยของน้ำที่ผิวดิน ที่เกิดจากไฮเดียมคาร์บอเนต และโซเดียมไดคาร์บอเนต โดยน้ำฝนจะไหลซึมผ่านชั้นดิน แล้วจะ ละลายไฮเดียมคาร์บอเนต และโซเดียมไดคาร์บอเนต ทำให้ค่าความเป็นกรด-เบสสูงขึ้น และทำให้เกิดอะลูมิโนซิลิเกตในพื้นที่นั้น

ค. Marine Sediments ซีโอไลต์ชนิดนี้เกิดจากตะกอนที่อยู่ในทะเลภายใต้อุณหภูมิต่ำและค่าความเป็นกรด-เบสที่เป็นกลาง

ง. Open Hydrologic Systems ซีโอไลต์ชนิดนี้เกิดจากการเปลี่ยนแปลงของน้ำใต้ดินที่ไหลผ่าน porous pyroclastic ซึ่งทำปฏิกิริยากับ vitric ash

จ. Hydrothermal Systems ซีโอไลต์ชนิดนี้เกิดจากระบบที่มีแอลคาไลกับสารละลายกรดอ่อน การตกตะกอนถูกกำหนดจากปัจจัยของอุณหภูมิ ความสามารถในการเปียกได้ของแร่หิน และลักษณะของของไหลที่ไหลผ่าน ในส่วนที่ตื้นและเย็นที่สุดจะเกิดซีโอไลต์ชนิด mordenite และ clinoptilolite สำหรับในส่วนที่ลึกและร้อนกว่าจะเกิดซีโอไลต์ชนิด analcime และ laumontite

ฉ. Burial Diagenetic Systems ซีโอไลต์ชนิดนี้จะพบอยู่ในตะกอนที่เกิดจากภูเขาไฟ (volcanolastic sediment)

ช. Magmatic Systems เป็นซีโอไลต์ที่ตกผลึกอยู่ระหว่างชั้นของหินแมกมาที่เกิดขึ้นจากอันตรกิริยาของของเหลวกับหินที่อยู่ล้อมรอบซีโอไลต์ ส่วนมากจะพบในหินอัคนี และอาจพบบ้างใน interstitial และ globules

2. ซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ (synthetic zeolites)

ซีโอไลต์สังเคราะห์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของออกไซด์ชนิดเบสต่างๆ เช่น Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O และ K_2O ในระบบที่มีน้ำและความร้อน (hydrothermal synthesis) เพื่อให้ได้ซีโอไลต์ที่มีน้ำในผลึก และการสังเคราะห์สามารถทำให้เกิดขึ้นได้ทั้งในลักษณะที่เป็นเจล (gelation) เป็นรูพรุน (porous) และลักษณะที่คล้ายเม็ดทราย (sand-like) ซึ่งเป็นประโยชน์ในการที่จะได้ซีโอไลต์ที่มีองค์ประกอบและโครงสร้างตรงตามวัตถุประสงค์การใช้งาน

ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ขึ้นมีวิธีการเรียกชื่อได้หลายวิธี เช่น วิธีการเรียกชื่อที่คล้ายระบบของ IUPAC โดยเรียกชื่อเป็นสารประกอบเชิงซ้อน 1 หน่วยเซลล์ เช่น

- analcime ($\text{Na}_{16}(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) เรียกว่า โซเดียม-16-อะลูมิโน-32-ซิลิเกต-16-น้ำ
- Jadeite ($\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}$) เรียกว่า โซเดียม-4-อะลูมิโน-8-ซิลิเกต
- Zeolite A ($\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$) เรียกว่า โซเดียม-12-อะลูมิโน-12-ซิลิเกต-27-น้ำ

การเรียกชื่อดังกล่าวต้องมีความรู้เกี่ยวกับหน่วยเซลล์ สำหรับวิธีอื่นๆ เช่น การใช้ตัวอักษรหรือกลุ่มตัวอักษร เช่น MFI, FAU, LTA และตัวเลข เป็นต้น ซึ่งวิธีหลังจะเป็นที่นิยมกว่า ซีโอไลต์สังเคราะห์เหมาะสมสำหรับงานวิจัย และมีประโยชน์กับอุตสาหกรรมมากกว่าซีโอไลต์จากธรรมชาติ เนื่องจากโครงสร้างของซีโอไลต์สังเคราะห์มีความเป็นเนื้อเดียวกันมากกว่าและยังมี

ความบริสุทธิ์สูงกว่า ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญสำหรับงานอุตสาหกรรมที่ต้องการผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติเหมือนกันทุกครั้งโดยเฉพาะสารเจือปนที่อยู่ในซีโอไลต์ธรรมชาติ เช่นปริมาณเหล็กเพียงเล็กน้อยก็สามารถทำให้เกิดความเสียหายในปฏิกิริยาการเร่งแบบวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalysis)

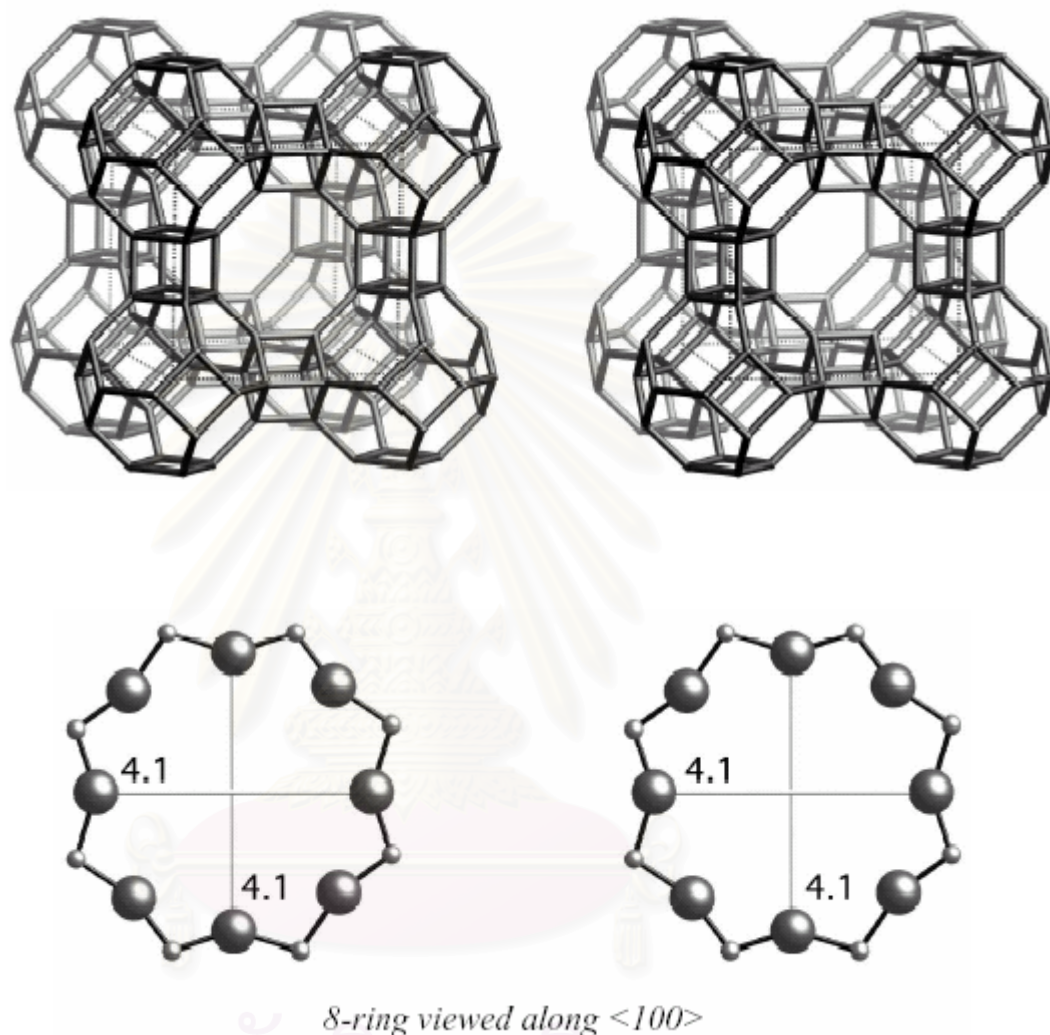
2.4.4 ประเภทซีโอไลต์แบ่งตามขนาดรูพรุน

ผลึกของซีโอไลต์ประกอบด้วยรูพรุนซึ่งมีขนาดและรูปร่างที่แน่นอน รูพรุนประกอบด้วยอะตอมออกซิเจนเป็นวงแหวน ซึ่งขนาดวงแหวนแทนด้วยสัญลักษณ์ nOR โดย n คือ จำนวนออกซิเจนซึ่งต่อกันอยู่ เนื่องจากอะตอมของออกซิเจนใหญ่กว่าอะตอมของไฮโดรเจน ได้แก่ Si^{4+} และ Al^{3+} เป็นต้น ดังนั้นผิวภายใน (interior surface) ของซีโอไลต์จึงประกอบด้วยออกซิเจนทั้งหมด ขนาดรูพรุนในซีโอไลต์ แสดงในรูป 2.17 แบ่งออกได้เป็น 4 ขนาด ดังนี้



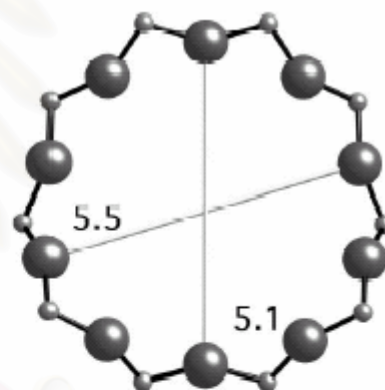
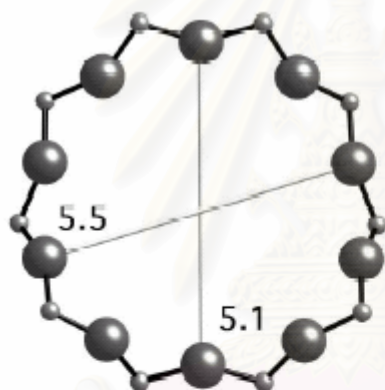
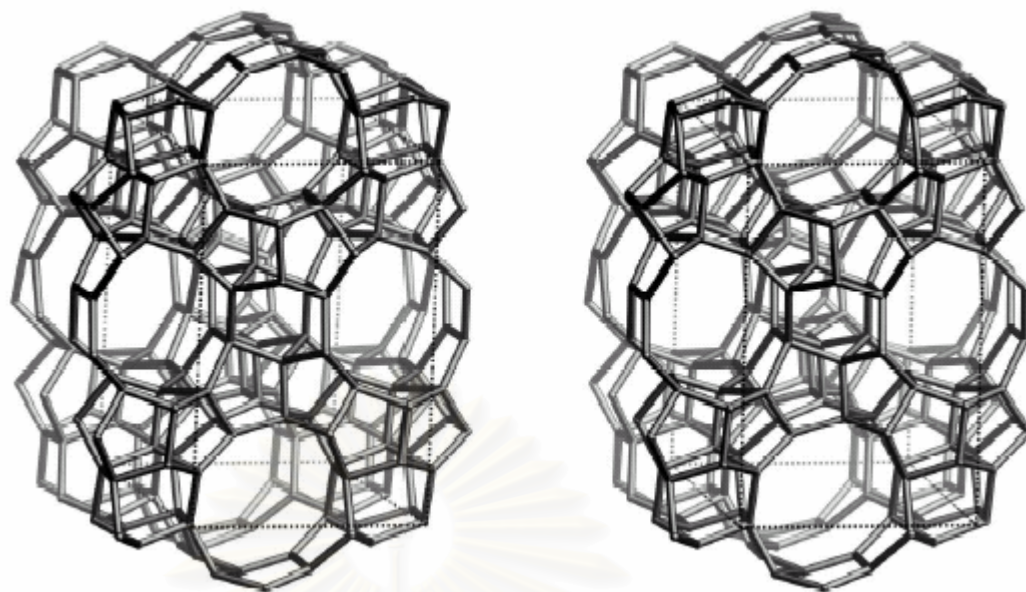
รูปที่ 2.17 รูพรุนขนาดต่าง ๆ ของซีโอไลต์กำหนดโดยการจัดเรียงตัวของอะตอมออกซิเจน [11].

1. ซีโอไลต์รูพรุนขนาดเล็ก (small-pore zeolite) มีขนาดของรูพรุนน้อยกว่า 5 อังสตรอม (0.3-0.45 นาโนเมตร) ซึ่งโครงสร้างแต่ละวงประกอบด้วยออกซิเจน 8 อะตอม (8OR) เช่น ซีโอไลต์ A เป็นต้น แสดงในรูป 2.18

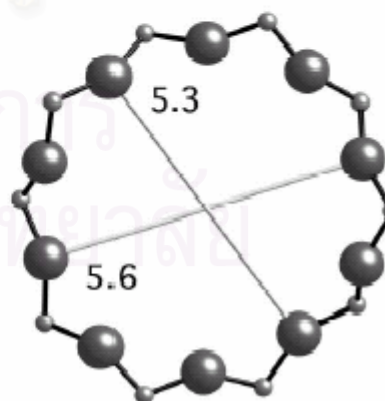
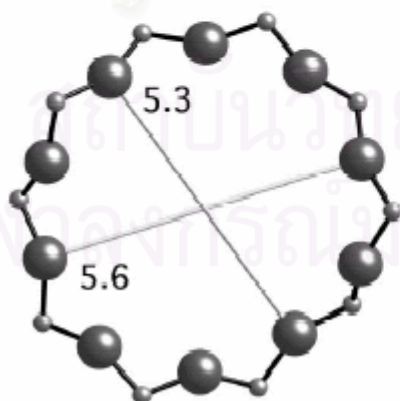


รูปที่ 2.18 ลักษณะโครงสร้างและขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ A [12].

2. ซีโอไลต์รูพรุนขนาดกลาง (medium-pore zeolite) มีขนาดรูพรุน 5-6 อังสตรอม (0.45-0.60 นาโนเมตร) ซึ่งโครงสร้างแต่ละวงประกอบด้วยออกซิเจน 10 อะตอม (10OR) เช่น ซีโอไลต์ ZSM-5 เป็นต้น แสดงในรูป 2.19



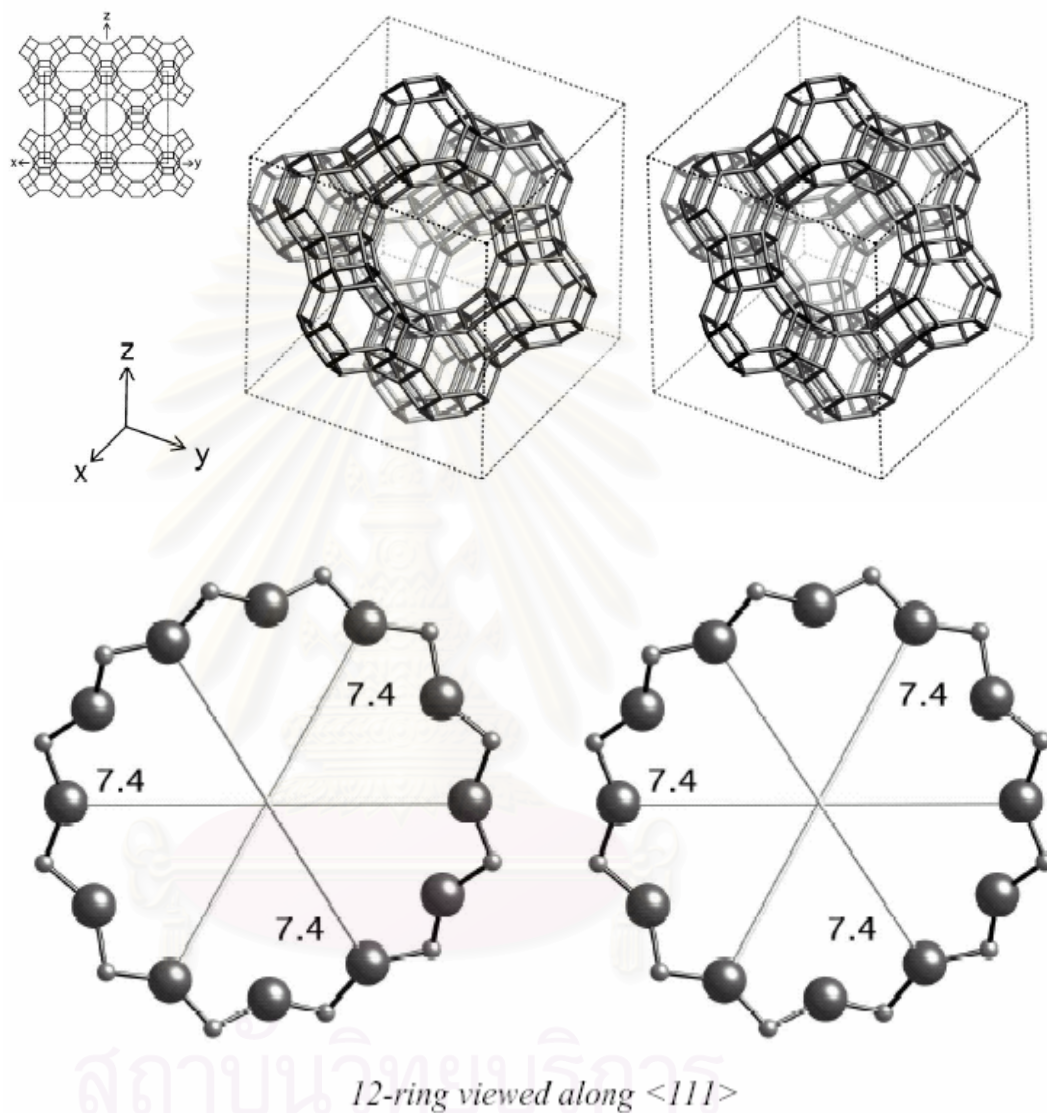
10-ring viewed along [100]



10-ring viewed along [010]

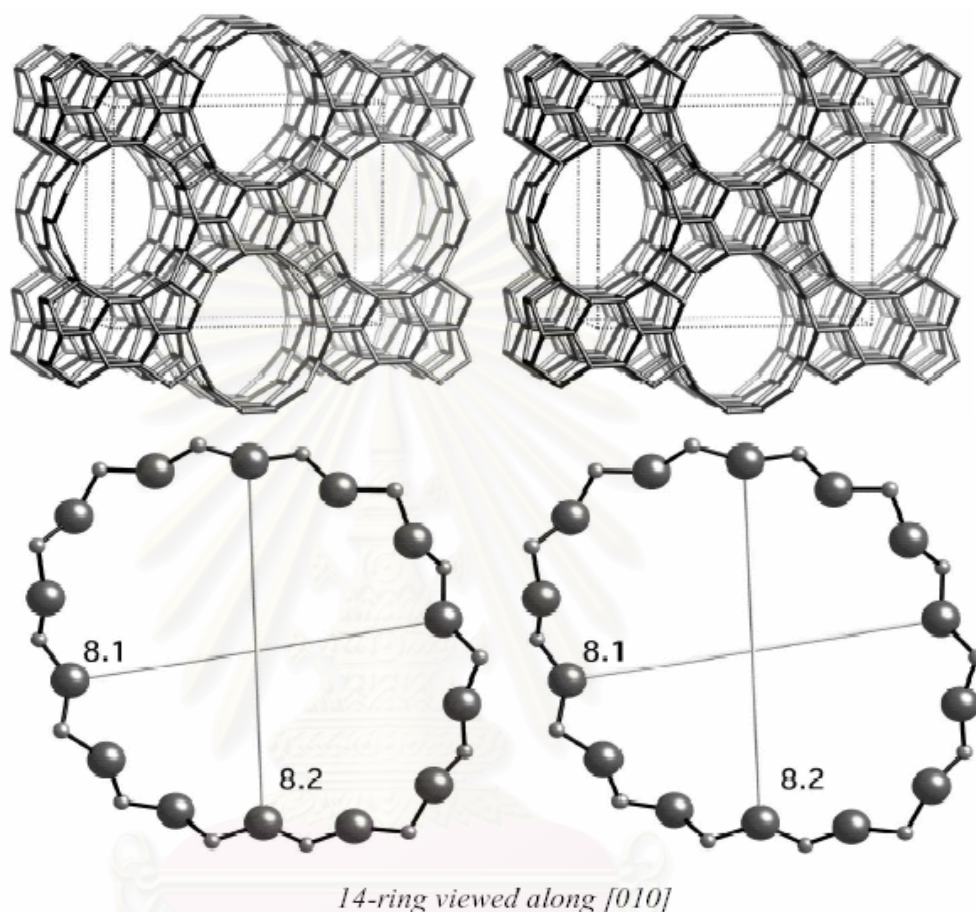
รูปที่ 2.19 ลักษณะโครงสร้างและขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ ZSM-5 [12].

3. ซีโอไลต์รูพรุนขนาดใหญ่ (large-pore zeolite) มีขนาดรูพรุน 7-8 อังสตรอม (0.6-0.8 นาโนเมตร) ซึ่งโครงสร้างแต่ละวงประกอบด้วยออกซิเจน 12 อะตอม (12OR) เช่น ซีโอไลต์ X และ ซีโอไลต์ Y เป็นต้น แสดงในรูป 2.20



รูปที่ 2.20 ลักษณะโครงสร้างและขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ X และ ซีโอไลต์ Y [12].

4. ซีโอไลต์รูพรุนขนาดใหญ่มาก (very large-pore zeolite) มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.7-1.0 นาโนเมตร ซึ่งโครงสร้างแต่ละวงประกอบด้วยออกซิเจน 14 อะตอม (14OR) เช่น ซีโอไลต์ UTD-1 เป็นต้น แสดงในรูป 2.21



รูปที่ 2.21 ลักษณะโครงสร้างและขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ UTD-1 [12].

2.4.5 สมบัติที่สำคัญของซีโอไลต์

1. การแลกเปลี่ยนไอออน ซีโอไลต์สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนประจุบวกได้ โดยกระบวนการแลกเปลี่ยนประจุบวกนี้เป็นกระบวนการแบบผันกลับได้
2. การดูดซับน้ำ ซีโอไลต์สามารถดูดซับน้ำให้เข้าไปอยู่ในช่องว่างบริเวณผนังด้านในของโพรงชนิดต่าง ๆ ได้ และสามารถกำจัดน้ำออกได้ที่อุณหภูมิสูงพอ
3. การคัดขนาดและรูปร่างของโมเลกุลที่ผ่านเข้าออกจากโพรงของซีโอไลต์ ภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ประกอบด้วยโพรงขนาดต่าง ๆ กัน มีทางให้โมเลกุลของสารอื่นผ่านเข้าออกได้ เรียกว่า ปากโพรง (aperture) โดยที่โมเลกุลที่มีรูปร่างและขนาดพอเหมาะสำหรับปากโพรงเท่านั้น จึงจะสามารถผ่านเข้าออกจากโพรงของซีโอไลต์ได้ ทำให้ซีโอไลต์มีสมบัติในการกรองแยกโมเลกุลได้ (molecular sieve)

4. สมบัติที่สำคัญอื่น ๆ ได้แก่ ความหนาแน่นของตำแหน่งที่เป็นกรด (acid site density) ความรุนแรงของกรด (acid strength) และ ขนาดของรูพรุน (pore size) ภายในผลึก ซึ่งรวมถึง ลักษณะรูพรุน และขนาดของทางเข้าออกรูพรุน (pore entrance)

ลักษณะสำคัญที่ทำให้ซีโอไลต์กลายเป็นสารสารพัดประโยชน์ก็คือ โครงสร้างที่เป็นรูพรุน อย่างเป็นระเบียบของซีโอไลต์ ซึ่งอาจใช้เป็นตัวกรองสารที่ต้องการ โดยโมเลกุลที่เล็กกว่าขนาดของโพรงซีโอไลต์ก็จะสามารถผ่านไปได้ ในขณะที่โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ไม่สามารถผ่านออกมา และโมเลกุลที่ต้องการซึ่งมีขนาดพอดีกับโพรงซีโอไลต์ก็จะถูกกักไว้ในโพรง ด้วยลักษณะที่เป็นรูพรุน คล้ายตะแกรง ผนวกกับคุณลักษณะดังกล่าวข้างต้นจึงมีการเรียกชื่อซีโอไลต์ตามคุณสมบัติการใช้งานที่ได้ชื่อว่า ตะแกรงร่อนโมเลกุล (molecular sieve)

2.4.6 ประโยชน์ของซีโอไลต์

ซีโอไลต์ได้มีผู้นำไปใช้ประโยชน์ต่าง ๆ มากมายซึ่งพอจะรวบรวมได้ดังนี้ คือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) ปฏิกิริยาแอลคิเลชัน (alkylation) ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน

2. สารดูดซับ (sorption agent) เนื่องจากลักษณะโครงสร้างที่เป็นรูพรุนของซีโอไลต์ทำให้สามารถดูดซับสารต่าง ๆ ได้ตามขนาด และโครงสร้างของซีโอไลต์แต่ละชนิด

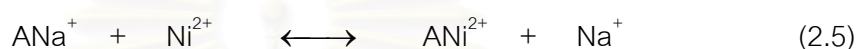
3. สารลดความกระด้าง (water softener) ซีโอไลต์ใช้เป็นตัวลดความกระด้างของน้ำได้ เนื่องจากในน้ำกระด้างจะมีแคลเซียมไอออน และแมกนีเซียมไอออนละลายอยู่ ซึ่งซีโอไลต์สามารถแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนในโครงร่างผลึกกับแคลเซียมไอออน หรือแมกนีเซียมไอออน

4. ตัวแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange resin) จากสมบัติการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนของซีโอไลต์ทำให้สามารถนำไปใช้เป็นเรซินเพื่อแลกเปลี่ยนกับแคลเซียมไอออนของไดวาเลนต์ (divalent) ได้

5. ส่วนผสมในผงซักฟอก (detergent builders) เนื่องจากซีโอไลต์มีสมบัติที่เหมาะสมสำหรับผสมทำผงซักฟอก คือ มีค่าความจุ (capacity) และจลนพลศาสตร์สูง (kinetics) ทำให้การแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนเกิดขึ้นได้มากและเร็ว นอกจากนี้ซีโอไลต์ยังใช้แทนฟอสเฟตได้อีกด้วย เนื่องจากฟอสเฟตที่ผสมในผงซักฟอกถ้าใช้ในปริมาณที่มากเกินไปจะทำให้เกิดปัญหาตามมาได้ คือ ฟอสเฟตจะทำให้พีชน้ำ หรือพวกสิ่งมีชีวิตเล็กๆ เจริญเติบโตอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้เกิดปัญหาในการกำจัดเมื่อมีการตาย และเมื่อทับถมกันมากเข้าจะทำให้น้ำเน่าเสีย นอกจากนี้ยังทำให้ปริมาณสัตว์น้ำลดลงได้เนื่องจากขาดออกซิเจนในการย่อยสลาย

2.5 การปรับปรุงสมบัติการดูดซับของซีโอไลต์โดยการแลกเปลี่ยนไอออน [13,14]

การปรับปรุงซีโอไลต์เพื่อให้มีความจุ (capacity) และความจำเพาะ (selectivity) ในการดูดซับโมเลกุลของสารใด ๆ ให้มากขึ้น สามารถทำได้โดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนประจุบวก (cation exchange) เพื่อให้มีชนิดของไอออนโลหะบนซีโอไลต์ที่เหมาะสมแก่การนำไปใช้งาน ซึ่งการแลกเปลี่ยนไอออนเกิดขึ้นได้ดี เมื่อไอออนตัวใหม่มีความความหนาแน่นประจุสูงกว่าและเกิดอันตรกิริยา (interaction) แข็งแรงกว่าไอออนเดิม โดยไอออนที่มีประจุต่ำ เช่น Na^+ จะแลกเปลี่ยนกับไอออนที่มีประจุสูงกว่า เช่น Ni^{2+} และมีสมมูลเกิดขึ้นดังนี้ (A คือ ตำแหน่งแลกเปลี่ยนไอออน)



โดยค่าคงที่สมดุลของการแลกเปลี่ยนคือ $K_a = \frac{C_{\text{ANi}^{2+}} C_{\text{Na}^+}}{C_{\text{ANa}^+} C_{\text{Ni}^{2+}}}$

วิธีการแลกเปลี่ยนไอออนที่นิยมใช้กัน เป็นการกวนซีโอไลต์ในสารละลายเกลือของโลหะที่ต้องการแลกเปลี่ยน จากนั้นนำไปอบแห้งหรือเผาที่อุณหภูมิประมาณ 300-500 องศาเซลเซียส ซึ่งขั้นตอนทั้งสองจะทำซ้ำจนได้ปริมาณการแลกเปลี่ยนไอออนที่ต้องการ ข้อดีของการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยวิธีนี้ คือ ได้การกระจายตัวของไอออนโลหะที่เป็นเนื้อเดียวแต่การแลกเปลี่ยนมีข้อจำกัด เนื่องจากต้องใช้เวลาาน และเมื่อการแลกเปลี่ยนอิ่มตัวแล้วจะไม่สามารถเพิ่มปริมาณไอออนได้อีก หลายปัจจัยที่มีผลต่อการแลกเปลี่ยนไอออนโลหะบนซีโอไลต์ โดยการแลกเปลี่ยนไอออนจะขึ้นอยู่กับ

- ธรรมชาติของไอออนประจุบวก
- อุณหภูมิ
- ความเข้มข้นของไอออนประจุบวกในสารละลาย
- ชนิดของไอออนประจุลบที่อยู่ร่วมกับไอออนประจุบวกในสารละลาย
- ตัวทำละลาย (การแลกเปลี่ยนส่วนมากเกิดขึ้นได้ดีใน aqueous solution)
- ลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์

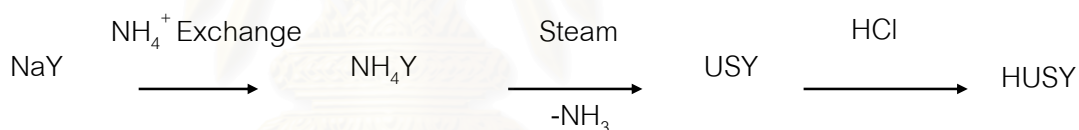
การแลกเปลี่ยนไอออนโดยทั่วไปเกิดขึ้นได้ไม่ถึง 100 เปอร์เซ็นต์ ยกตัวอย่าง เช่น การแลกเปลี่ยนประจุ Na^+ ในซีโอไลต์ Y กับแอมโมเนียมไอออน (NH_4^+) โดยทำการแลกเปลี่ยนที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส พบว่าปริมาณ Na^+ ที่แลกเปลี่ยนไปได้คิดเป็น 73 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นการเตรียมซีโอไลต์ให้มีไอออนของโลหะใด ๆ ตามต้องการจะไม่สามารถกำหนดปริมาณการแลกเปลี่ยนไอออนได้อย่างแน่นอน ต้องอาศัยประสบการณ์

2.6 โครงสร้างและตำแหน่งที่แลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์ชนิดฟูจาไซต์ (FAU)

[11,12,13,14]

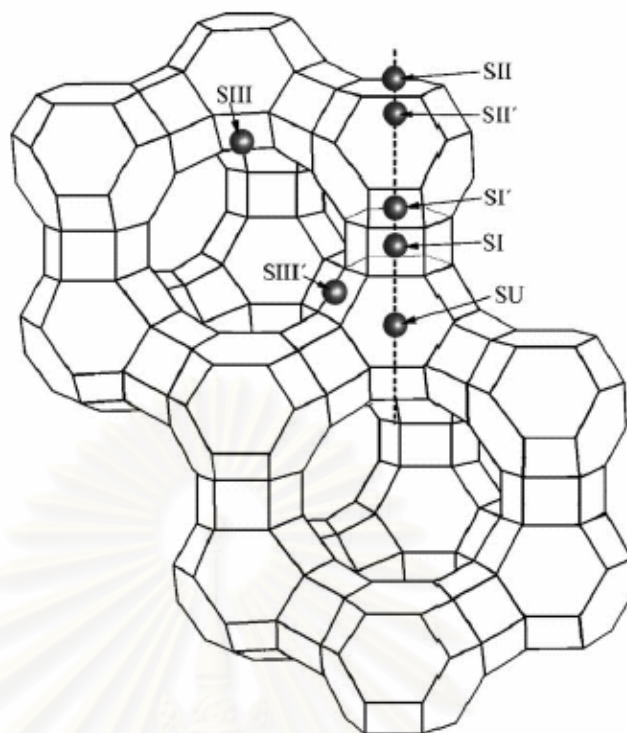
ซีโอไลต์ชนิดฟูจาไซต์ (FAU) ได้แก่ ซีโอไลต์ X และ ซีโอไลต์ Y ซึ่งเกิดจากโครงสร้างที่เป็นกลองโซดาไลต์และเฮกซะโกนัลปริซึม มีโลหะไอออน M^+ เป็นตัวดุลประจุ แต่แตกต่างกันที่อัตราส่วนโดยโมลของ Si/Al โดยทั่วไปซีโอไลต์ X มีอัตราส่วนโดยโมลของ Si/Al อยู่ในช่วง 1-1.5 ส่วนซีโอไลต์ Y มีอัตราส่วนโดยโมลของ Si/Al ในช่วง 1.5-3.0

ซีโอไลต์ USY (ultrastable Y) เป็นซีโอไลต์ชนิดฟูจาไซต์ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Si/Al มากกว่า 3 มีพื้นที่ผิวและความเป็นกรดสูงและมีความเสถียรทางความร้อนและน้ำ ใช้งานที่อุณหภูมิสูงๆ ได้ ซึ่งซีโอไลต์ USY เตรียมได้โดยนำซีโอไลต์ NaY มาทำการแลกเปลี่ยนไอออนกับแอมโมเนียมด้วยสารละลายเกลือของแอมโมเนียม เช่น NH_4Cl ได้เป็น NH_4Y แล้วนำไปผ่านไอน้ำร้อนยิ่งยวดเพื่อให้เกิดการหลุดของอะตอมอะลูมิเนียม (dealumination) และเกิดการจัดเรียงอะตอมภายในโครงสร้างใหม่เกิดเป็น USY สุดท้ายนำไปล้างด้วยสารละลายกรดเพื่อชะอะลูมิเนียมที่หลุดออก (extra framework aluminium) ออกไปบางส่วน ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้ เรียกว่าซีโอไลต์ HUSY รูปที่ 2.22 แสดงขั้นตอนการเตรียมซีโอไลต์ HUSY



รูปที่ 2.22 การเตรียมซีโอไลต์ USY [11].

รูปที่ 2.23 แสดงตำแหน่งของไอออนโลหะที่อยู่บนซีโอไลต์ชนิดฟูจาไซต์ ซึ่งอยู่ใน 3 ตำแหน่งหลัก (ion-exchangable sites) โดยตำแหน่งแรก (SI และ SI') ไอออนโลหะจะอยู่ที่กึ่งกลางของส่วนที่เป็นปริซึมหกเหลี่ยม (6 member or hexagonal prism) (SI) และในโซดาไลต์เคจ (sodalite cage) ด้านที่เชื่อมต่อกับปริซึมหกเหลี่ยม (SI') ตำแหน่งที่ 2 (SII และ SII') ไอออนโลหะจะอยู่ที่ตำแหน่งคล้ายกับตำแหน่งแรก แต่ถัดจากกึ่งกลางของโซดาไลต์เคจไปอีกด้านหนึ่งและเชื่อมต่อกับซูเปอร์เคจ (supercage) ส่วนตำแหน่งที่ 3 (SIII และ SIII') อยู่ภายในซูเปอร์เคจ



รูปที่ 2.23 ตำแหน่งไอออนโลหะบนซีโอไลต์ชนิดฟูจาไซต์ [15].

2.7 การดูดซับ (Adsorption) [13,14]

การดูดซับ (adsorption) เป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการสะสมความเข้มข้นของอนุภาคที่ผิวหน้าหรือระหว่างผิวของสารสองสถานะ โดยโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับ เรียกว่า ตัวถูกดูดซับ (adsorbate) ส่วนของแข็งที่พื้นผิวเป็นที่เกาะจับของตัวถูกดูดซับ เรียกว่า ตัวดูดซับ (adsorbent) ซึ่งการเกาะติดบนพื้นผิวดังกล่าวสามารถจำแนกออกเป็นการเกาะติดด้วยแรงเชิงกายภาพหรือด้วยแรงเชิงเคมี โดยขึ้นกับสมบัติของตัวถูกดูดซับและสมบัติของพื้นผิวดูดซับ

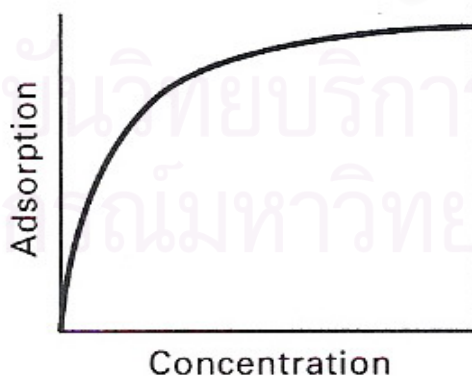
2.7.1 การดูดซับด้วยแรงเชิงกายภาพ (Physical adsorption)

การดูดซับแบบนี้เป็นการดูดซับที่อ่อนและไม่มีพันธะเคมีเกิดขึ้น แรงดึงดูดระหว่างอะตอมผิวหน้ากับตัวถูกดูดซับ คือ แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals force) มีค่าความร้อนของการถูกดูดซับต่ำ (น้อยกว่า 25 kJ/mol) เป็นกระบวนการคายความร้อน ไม่มีพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy) และไม่มีภาวะแตกของพันธะ ดังนั้นจึงสามารถเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วในทันทีที่โมเลกุลเดินทางมาถึงผิวหน้า แต่ในกรณีที่ตัวดูดซับมีความพรุนสูงอัตราการดูดซับจะช้าลง เนื่องจากถูกจำกัดด้วยอัตราเร็วของการแพร่ (diffusion rate) การดูดซับด้วยแรงเชิงกายภาพเป็นการดูด

ชั้นหลายชั้น (multilayer) และปริมาณของการดูดซับเป็นแบบไม่เลือก กล่าวคือขึ้นกับจุดเดือดของตัวถูกดูดซับ แต่ไม่ขึ้นกับชนิดของพื้นผิวและชนิดของตัวถูกดูดซับ

2.7.2 การดูดซับด้วยแรงเชิงเคมี (Chemical adsorption)

การดูดซับแบบนี้เป็นการดูดซับที่แข็งแรง เป็นการเกิดพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ ความร้อนของการถูกดูดซับมีค่าประมาณ 60-85 kJ/mol การดูดซับแบบนี้เป็นแบบเฉพาะเจาะจงกล่าวคือขึ้นกับชนิดโมเลกุลสารและชนิดของผิวหน้า เกิดขึ้นจากการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ หรือการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนและการเปลี่ยนรูปของพันธะเคมีระหว่างตัวถูกดูดซับกับผิวหน้าของแข็ง หลังการดูดซับโมเลกุลสารที่ผิวหน้าจะเป็นชั้นเดียว การที่จะให้การดูดซับด้วยแรงเชิงเคมีเข้าสู่สมดุลนั้นจะต้องใช้เวลานาน โดยเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำ ผลของอุณหภูมิต่อปริมาณที่ดูดซับที่สภาวะสมดุลจะขึ้นกับชนิดของระบบ ปริมาณของสารที่ดูดซับจะมีค่ามากที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของสารนั้นมาก และการดูดซับที่อุณหภูมิต่ำมักจะมีค่าน้อยเนื่องจากอัตราเร็วของการดูดซับมีค่าต่ำทำให้ไม่เกิดการอิ่มตัว เนื่องจากการดูดซับเชิงเคมีเกี่ยวข้องกับพันธะทางเคมีจึงมักเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง และมีความสัมพันธ์กับพลังงานกระตุ้น (activation energy) ดังนั้นจึงทำให้โมเลกุลที่ถูกดูดซับติดอยู่ที่ใดที่หนึ่งเฉพาะที่ไม่สามารถเคลื่อนที่ไปมาได้บนพื้นผิวดังกล่าว จึงอาจกล่าวได้ว่าการดูดซับเชิงเคมีเป็นปฏิกิริยาแบบไม่ย้อนกลับ และเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียวตามไอโซเทอรัมแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) ดังรูปที่ 2.24 เป็นการดูดซับเชิงเคมีบนผิวหน้าของตัวดูดซับแบบอุดมคติ เป็นไอโซเทอรัมที่ง่ายที่สุดซึ่งใช้กันมาก และเป็นการดูดซับเชิงเคมีซึ่งแข็งแรง



รูปที่ 2.24 ไอโซเทอรัมของการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) [13].

ในบางครั้งอาจเกิดการสับสนในความแตกต่างระหว่างการดูดซับด้วยแรงเชิงเคมีที่แข็งแกร่งกับการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ ความแตกต่างอาจสรุปได้ดังนี้ การดูดซับด้วยแรงเชิงเคมี คือ กระบวนการที่เกิดขึ้นแล้วไม่ทำให้การจัดเรียงตัวของโครงสร้างของแข็งเปลี่ยนแปลงไป และชั้นของโมเลกุลที่เป็นตัวถูกดูดซับบนผิวหน้ามีเพียงชั้นเดียว (monolayer) ส่วนการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับนั้น โครงสร้างภายในของของแข็งถูกแทนที่หรือมีการจัดเรียงตัวเปลี่ยนแปลงไป

การดูดซับด้วยแรงเชิงกายภาพจะแตกต่างจากเชิงเคมีตามข้อกำหนดเหล่านี้ คือ

1. การดูดซับด้วยแรงเชิงกายภาพไม่เกี่ยวข้องกับการแลกเปลี่ยน หรือการใช้อิเล็กทรอนิกส์ร่วมกันและจะไม่จำกัดบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา โมเลกุลที่ถูกดูดซับสามารถเข้าไปเกาะยังพื้นผิวส่วนใดก็ได้ แต่การดูดซับด้วยแรงเชิงเคมีจะเกิดเฉพาะบริเวณที่สามารถเกิดพันธะเคมีได้เท่านั้น

2. ค่าความร้อนของการดูดซับด้วยแรงเชิงกายภาพจะมีค่าต่ำ มีค่าเท่ากับความร้อนของการกลายเป็นของเหลว (heat of condensation) เมื่อเปรียบเทียบกับ การดูดซับด้วยแรงเชิงเคมี ซึ่งจะมีค่าเปลี่ยนแปลงตามลักษณะพันธะเคมีที่เกิดขึ้น แต่ค่าความร้อนของการดูดซับก็ไม่ใช่ว่าที่สำคัญในการพิจารณา

3. การดูดซับด้วยแรงเชิงกายภาพจะเกี่ยวข้องกับการเกิดของชั้นโมเลกุล (multimolecular layers) ส่วนการดูดซับด้วยแรงเชิงเคมีจะเกิดขึ้นสมบูรณ์เมื่อมีการเกิดขึ้นที่ 1 แล้ว ซึ่งบางครั้งการดูดซับด้วยแรงเชิงกายภาพจะเกิดขึ้นที่พื้นผิวชั้นบนของการดูดซับทางเคมีก็ได้

4. การดูดซับด้วยแรงเชิงกายภาพจะเกิดจากการแพร่เข้าไปในรูพรุนของตัวดูดซับซึ่งต้องใช้เวลานานพอสมควร ส่วนการดูดซับด้วยแรงเชิงเคมีจะเกิดขึ้นอย่างทันทีแต่ต้องอาศัยพลังงานกระตุ้น

ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ

1. ตัวดูดซับ : ชนิด ลักษณะทางกายภาพและทางเคมี เช่น พื้นที่ผิวสัมผัส ขนาดรูพรุน องค์ประกอบทางเคมี

2. ตัวถูกดูดซับ : ชนิด ลักษณะทางกายภาพและทางเคมี เช่น ขนาดโมเลกุล ความมีขั้วของโมเลกุล องค์ประกอบทางเคมี

3. ความดันหรือความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับ

4. ภาวะของการดูดซับ เช่น pH อุณหภูมิ

5. เวลาที่อยู่ในระบบ

จลนพลศาสตร์ของการดูดซับ (Kinetic adsorption)

ลักษณะการดูดซับ หรือการส่งถ่ายมวลสารที่อยู่ภายในสารละลายไปยังพื้นผิวของของแข็งมีหลายขั้นตอน คือ

1. การถ่ายโอนมวลสารของสารที่ถูกดูดซับ จากบริเวณหนึ่งสู่บริเวณรอบนอกที่ใกล้กับพื้นผิวของตัวดูดซับ (external diffusion)
2. การถ่ายโอนมวลสารที่ถูกดูดซับจากรอบนอกที่ใกล้กับพื้นผิวของตัวดูดซับเข้าสู่พื้นผิวภายในรูพรุน (pore) ของตัวดูดซับ (internal diffusion)
3. การดูดซับ คือ การที่โมเลกุลที่อยู่ภายในรูพรุนถูกดูดซับ จากสารละลายไปยังวัฏภาคของแข็ง ซึ่งเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อเทียบกับสองขั้นตอนที่ผ่านมา ดังนั้น จึงสมมติว่า ภาวะสมดุลเกิดขึ้นระหว่างวัฏภาคทั้งสองนี้

2.8 การดูดซับกัมมันอินทรีย์บนซีโอไลต์ [14,15]

การใช้ซีโอไลต์ในการดูดซับกัมมันอินทรีย์ที่มีโครงสร้างโมเลกุลแบบแอมโรแมติกในน้ำมันเชื้อเพลิงเป็นกระบวนการดูดซับเชิงเคมี (chemical adsorption) ซึ่งกลไกในการดูดซับกัมมันอินทรีย์บนซีโอไลต์มี 2 แบบ โดยแบบแรกเป็นการดูดซับแบบโดยตรง (direct adsorption) ซึ่งเกิดจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมของซิลเฟอรินกัมมันอินทรีย์กับไอออนโลหะบนซีโอไลต์ และกลไกการดูดซับแบบที่สองเป็นการดูดซับแบบเชิงซ้อนที่พันธะ π (π -complexation adsorption) หรือที่พันธะคู่ในวงแอมโรแมติกของกัมมันอินทรีย์กับไอออนโลหะบนซีโอไลต์ ดังรูปที่ 2.25



รูปที่ 2.25 ลักษณะการดูดซับกัมมันอินทรีย์ที่มีโครงสร้างแบบแอมโรแมติก

(ก) แบบโดยตรง และ (ข) แบบเชิงซ้อนที่พันธะ π [15].

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Velu และคณะ[16] ศึกษาการกำจัดกำมะถันในน้ำมันเครื่องบินไอพ่นด้วยตัวดูดซับซีโอไลต์ชนิด NaY โดยการแลกเปลี่ยนประจุบนซีโอไลต์ด้วยไอออนโลหะ Cu, Ni, Zn, Pd, และ Ce ผลการทดลองพบว่าน้ำมันจำลองที่มีกำมะถันอยู่ 510 ppmw ตัวดูดซับซีโอไลต์ชนิด NaY ที่แลกเปลี่ยนประจุด้วยไอออนโลหะ Ce มีความสามารถในการดูดซับกำมะถันได้ดีที่สุดคือดูดซับ 10 มิลลิกรัมของกำมะถันต่อ 1 กรัมของตัวดูดซับ ที่อุณหภูมิ 80°C และสำหรับน้ำมันจริงที่มีปริมาณกำมะถันเริ่มต้น 750 ppmw ความสามารถดูดซับ 10 มิลลิกรัมของกำมะถันต่อ 1 กรัมของตัวดูดซับ และยังศึกษาผลของโครงสร้างแอมโมเนียมของกำมะถันอินทรีย์ โดยใช้ตัวดูดซับซีโอไลต์ชนิด NaY ที่แลกเปลี่ยนประจุด้วยไอออนโลหะ Ce ซึ่งกำมะถันจะถูกดูดซับบนซีโอไลต์ชนิดนี้แบบโดยตรงมากกว่าแบบเชิงซ้อนที่พันธะ π ของวงแอมโมเนียม จากผลการดูดซับที่ภาวะคงตัว (static condition) พบว่า 2-เมทิลเบนโซไทโอเฟน (2-MBT) ถูกดูดซับได้มากที่สุด แต่ที่ภาวะไม่คงตัว (dynamic condition) การดูดซับจะลดลงดังนี้ 5-เมทิลเบนโซไทโอเฟน (5-MBT) > เบนโซไทโอเฟน (BT) > 2-เมทิลเบนโซไทโอเฟน (2-MBT)

Reut และคณะ [17] ศึกษาการกำจัดไทโอเฟนในน้ำมันเชื้อเพลิง โดยใช้ตัวดูดซับซีโอไลต์ชนิด NaX, ออกไซด์ของพวกซิลิกา และอะลูมินา พบว่า NaX มีความสามารถในการดูดซับดีที่สุด นอกจากนี้ยังศึกษาผลของการดูดซับไทโอเฟนในตัวทำละลายที่แตกต่างกันดังนี้ เฮปแทน, 1-ออกเทน, ไชลีน และสารละลายของสารทั้งสามชนิด พบว่าการใช้ไชลีนเป็นตัวทำละลายทำให้ปริมาณการดูดซับไทโอเฟนลดลง เนื่องจากเกิดการแข่งขันการดูดซับระหว่างไชลีนและไทโอเฟน

Xue และคณะ [18] ศึกษาการดูดซับเพื่อขจัดกำมะถันอินทรีย์ ได้แก่ ไทโอเฟน และ 1-เบนโซไทโอเฟน ในน้ำมันจำลอง โดยใช้เฮปแทนเป็นตัวทำละลายและใช้ตัวดูดซับซีโอไลต์ชนิด NaY ที่แลกเปลี่ยนประจุบนซีโอไลต์ด้วยไอออนโลหะ Ag^+ , Cu^{2+} , Ce^{3+} และใช้ตัวดูดซับซีโอไลต์ชนิด NH_4Y ที่แลกเปลี่ยนประจุบนซีโอไลต์ด้วยไอออนโลหะ Ce^{3+} พบว่าความสามารถในการดูดซับเรียงลำดับได้ดังนี้ $CuY\text{-zeolite}(Na) < AgY\text{-zeolite}(Na) < CeY\text{-zeolite}(Na)$ และเมื่อเปรียบเทียบการดูดซับระหว่าง $CeY\text{-zeolite}(NH_4)$ และ $CeY\text{-zeolite}(Na)$ พบว่า $CeY\text{-zeolite}(NH_4)$ ดูดซับกำมะถันอินทรีย์ได้น้อยกว่า เนื่องจาก Ce^{3+} แลกเปลี่ยนประจุบนซีโอไลต์ชนิด NH_4Y ได้น้อยกว่าตัวดูดซับซีโอไลต์ชนิด NaY

Bhandari และคณะ [19] ศึกษาการขจัดกำมะถันในน้ำมันจำลองซึ่งมี เบนโซโทโอฟิน, ไดเบนโซโทโอฟิน และ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซโทโอฟิน โดยใช้ตัวดูดซับซีโอไลต์ชนิด NaY ที่แลกเปลี่ยนประจุบนซีโอไลต์ ผลการทดลองพบว่า Ni-Y มีความจุการดูดซับกำมะถันได้ประมาณ 42 มก./กรัมตัวดูดซับ และCu-Y ประมาณ 31 มก./กรัมตัวดูดซับ และศึกษาผลการดูดซับกำมะถันในน้ำมันดีเซลจริง พบว่าผลการดูดซับที่ได้สอดคล้องกับการดูดซับกำมะถันในน้ำมันจำลอง แต่ปริมาณกำมะถันที่ถูกดูดซับได้ในน้ำมันจริงมีปริมาณน้อยกว่า

Tian และคณะ [20] ศึกษาการดูดซับกำมะถันอินทรีย์ ได้แก่ โทโอฟิน ในแกโซลีนจำลองที่มีโทลูอินและปราศจากโทลูอิน และแคตาไลติกแกโซลีน (catalytic gasoline) ด้วยตัวดูดซับซีโอไลต์ NaY และ LaNaY และใช้เทคนิค FT-IR สเปกโตรสโกปีในการศึกษากลไกการดูดซับ ผลการดูดซับกำมะถันอินทรีย์พบว่าซีโอไลต์ NaY ที่แลกเปลี่ยนประจุด้วย La^{3+} มีความสามารถในการดูดซับสูงกว่า NaY การศึกษา FT-IR สเปกโตรสโกปีของการดูดซับโทโอฟินแสดงให้เห็นว่าสำหรับตัวดูดซับซีโอไลต์ LaNaY โทโอฟินถูกดูดซับบน La^{3+} ไอออน โดยเกิดพันธะกัณฑ์ระหว่างอะตอมของกำมะถันกับ La^{3+} โดยตรง แต่ถูกดูดซับบน Na^{+} ไอออน โดย π - electronic interaction แต่สำหรับตัวดูดซับซีโอไลต์ NaY โทโอฟินถูกดูดซับบน Na^{+} ไอออนโดย π - electronic interaction เท่านั้น การเติมเบนซินลงในตัวทำละลายทำให้การดูดซับโทโอฟินบนตัวดูดซับ LaNaY ลดลงเพียงเล็กน้อย แต่ลดลงมากบนตัวดูดซับซีโอไลต์ NaY เนื่องจากเกิดการแข่งขันในการดูดซับของโทโอฟินและเบนซินบน Na^{+} ไอออน ในซีโอไลต์ทั้งสองชนิด สรุปได้ว่าตัวดูดซับซีโอไลต์ NaY ที่แลกเปลี่ยนประจุด้วย La^{3+} เหมาะสำหรับการดูดซับกำมะถันอินทรีย์ในสารละลายที่ประกอบด้วย สารแอโรแมติกหลายชนิด

Flora และคณะ [21] ศึกษาการดูดซับสารประกอบโทโอฟินและอนุพันธ์ของโทโอฟินในน้ำมันเชื้อเพลิงด้วยซีโอไลต์ Y ชนิดต่าง ๆ (NaY, USY, CuY และ NiY) โดยวัดปริมาณความร้อนของการดูดซับ (heat of adsorption) ด้วยเทคนิค flow calorimeter และตรวจสอบปริมาณกำมะถันที่ถูกดูดซับด้วย FT-IR เพื่อหาข้อมูลและกลไกของการดูดซับ สำหรับใช้ในการออกแบบกระบวนการขจัดกำมะถัน ผลการทดลองพบว่ารูปแบบการดูดซับขึ้นอยู่กับชนิดของประจุบนซีโอไลต์ ซีโอไลต์ USY ซึ่งมีสมบัติเป็นกรดจะเกิดปฏิกิริยาเปิดวงแหวนของสารประกอบกำมะถันส่วน CuY และ NiY จะเกิดการดูดซับกำมะถันแบบเชิงซ้อนที่พันธะ π ของวงแอโรแมติกบนโลหะประจุบวก

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 รูปแบบการศึกษา

งานวิจัยนี้เป็นการทดลองเพื่อศึกษาการกำจัดกำมะถันอินทรีย์ที่มีโครงสร้างเป็นแอมโรแมติกในน้ำมันเชื้อเพลิงโดยการดูดซับบนซีโอไลต์ ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้พลังงานน้อยแต่มีประสิทธิภาพสูง การดูดซับทดลองโดยดูดซับในระบบแบตช์ (batch system) ทำที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ โดยปัจจัยที่ทำการศึกษา ได้แก่ ชนิดซีโอไลต์ ชนิดไอออนโลหะที่แลกเปลี่ยนประจุบนซีโอไลต์ ปริมาณไอออนที่แลกเปลี่ยนประจุ ชนิดกำมะถันอินทรีย์ นอกจากนั้นศึกษาผลของสารอินทรีย์อื่นๆที่มีโครงสร้างเป็นแอมโรแมติกต่อการดูดซับกำมะถันอินทรีย์โดยตรวจสอบหาปริมาณกำมะถันอินทรีย์ที่ถูกดูดซับโดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. X-ray Diffractometer (XRD) รุ่น D8 Advance ของ Bruker
2. X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF) รุ่น SRS3400 ของ Siemens
3. Gas Chromatograph (GC) รุ่น CP-3800 ของ VARIAN ใช้ column แบบ AT-1HT และ detector แบบ FID



รูปที่ 3.1 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น CP-3800 ของ VARIAN.

4. Gas Chromatograph (GC) รุ่น 6890 ของ Hewlett Packard ใช้ column แบบ HP-5 และ detector แบบ FPD



รูปที่ 3.2 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น 6890 ของ Hewlett Packard.

3.3 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. เฮกเซน ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$) (A.R.Grade, LAB-SCAN)
2. เฮกซะเดคเคน ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) (Purum, Fluka)
3. เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) (AR. Grade, BDH)
4. ไทโอฟีน ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) (Purum, Fluka)
5. เบนโซไทโอฟีน ($\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$) (Purum, Fluka)
6. ไดเบนโซไทโอฟีน ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}$) (Purum, Fluka)
7. คอปเปอร์ไนเตรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) (A.R.Grade, Ajax Finechem)
8. นิกเกิลไนเตรต ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (A.R.Grade, Ajax Finechem)
9. ซิงค์ไนเตรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (A.R.Grade, Ajax Finechem)
10. แลนทานัมไนเตรต ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) GR, Fisher Scientific)
11. โซเดียมอะซิเตต ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (A.R.Grade., Ajax Finechem)
12. คอปเปอร์อะซิเตต ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$) Purum, Fluka)
13. นิกเกิลอะซิเตต ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (A.R.Grade, Ajax Finechem)
14. ซิงค์อะซิเตต ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (A.R.Grade, Ajax Finechem)
15. คอปเปอร์คลอไรด์ ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (A.R.Grade, Ajax Finechem)
16. นิกเกิลคลอไรด์ ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (A.R.Grade, Ajax Finechem)
17. ซิงค์คลอไรด์ (ZnCl_2) (A.R.Grade, Ajax Finechem)

18. พลูโรนิคโคพอลิเมอร์ P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) (BASF Coporation)
19. ไฮโดรคลอริก (HCl) (GR, MERCK)
20. เตตระเอทิลอซิโกลิเกต ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$) (Purum, Fluka)
21. อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$) (Purum, Fluka)

3.4 ขั้นตอนดำเนินการทดลอง

3.4.1 การสังเคราะห์ SBA-15 และ AISBA-15

ก) การสังเคราะห์ SBA-15 [23] เตรียมได้โดยนำพลูโรนิคโคพอลิเมอร์ (P123) ปริมาณ 4 กรัม ไปละลายในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก pH 1 (HCl 8.76 กรัม ละลายในน้ำ 116.28 กรัม) กวนที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จนละลายเป็นเนื้อเดียวกัน หลังจากนั้นใช้หลอดหยดค่อย ๆ เติมเตตระเอทิลอซิโกลิเกต (TEOS) ปริมาณ 8.52 กรัมลงไป แล้วกวนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ต่อจากนั้น นำของผสมที่ได้ใส่ขวดเทฟลอนปิดฝาให้แน่นนำไปอบที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 วัน สุดท้ายนำไปกรองเพื่อเอาของแข็งโดยไม่ต้องล้างน้ำกลั่น อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ซ้ำมคั้น แล้วนำไปเผาในอากาศ (calcine) ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยใช้เตาเผาอุณหภูมิสูง

ข) การสังเคราะห์ AISBA-15 [24] อัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 10 โดยโมล เตรียมได้โดยแบ่งสารละลายที่เตรียมเป็นสองส่วน โดยส่วนแรกนำอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$) ปริมาณ 0.823 กรัม ละลายในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก pH 1.5 ปริมาตร 10 มิลลิลิตร แล้วใช้หลอดหยดค่อย ๆ เติมเตตระเอทิลอซิโกลิเกต (TEOS) ปริมาตร 9 มิลลิลิตร ลงไป กวนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ส่วนสารละลายส่วนที่สองเตรียมได้โดยนำพลูโรนิคโคพอลิเมอร์ (P123) ปริมาณ 4 กรัม ไปละลายในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก pH 1.5 ปริมาตร 150 มิลลิลิตร กวนที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จนละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ต่อจากนั้นนำสารละลายทั้งสองชนิดที่เตรียมได้มาผสมกันในขวดเทฟลอนปิดฝาให้แน่นนำไปอบที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 วัน สุดท้ายนำไปกรองเพื่อเอาของแข็งโดยไม่ต้องล้างน้ำกลั่น อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ซ้ำมคั้น แล้วนำไปเผาในอากาศ (calcine) ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้เตาเผาอุณหภูมิสูง

3.4.2 การแลกเปลี่ยนไอออนโลหะบน SBA-15 และ AISBA-15

ก) SBA-15 ที่สังเคราะห์ได้ปริมาณ 5 กรัม นำมาปรับปรุงเพื่อให้มีสมบัติโดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยสารละลาย CuCl_2 , NiCl_2 และ ZnCl_2 ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ปริมาตร 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร โดยใช้ตัวทำละลายเป็นเอทานอล ต่อมาทำการกวนเพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนจนเข้าสู่สภาวะสมดุลที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ เป็นเวลา 1 วัน หลังจากนั้นนำไประเหยเอทานอลออกโดยใช้เครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุน (rotary evaporator) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส [25] สุดท้ายนำของแข็งที่ได้ไปเผาในอากาศ (calcine) ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้เตาเผาอุณหภูมิสูง

ข) AISBA-15 ที่สังเคราะห์ได้ปริมาณ 5 กรัม นำมาปรับปรุงเพื่อให้มีสมบัติโดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยสารละลาย CuCl_2 , NiCl_2 และ ZnCl_2 ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ปริมาตร 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร โดยใช้ตัวทำละลายเป็นเอทานอล ต่อมาทำการกวนเพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนจนเข้าสู่สภาวะสมดุลที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ เป็นเวลา 1 วัน หลังจากนั้นนำไประเหยเอทานอลออกโดยใช้เครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุน (rotary evaporator) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส [25] สุดท้ายนำของแข็งที่ได้ไปเผาในอากาศ (calcine) ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้เตาเผาอุณหภูมิสูง

3.4.3 การแลกเปลี่ยนไอออนโลหะบนซีโอไลต์

ก) ซีโอไลต์ NaY (Si/Al = 2.39) จากบริษัท Tosoh Corporation ประเทศญี่ปุ่น ถูกนำมาปรับปรุงเพื่อให้มีสมบัติการดูดซับโมเลกุลแก๊สอินทรีย์ให้มากขึ้น โดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยสารละลาย $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ และ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 1,000 ลูกบาศก์เซนติเมตร ต่อ ซีโอไลต์ NaY 5 กรัม ต่อมาทำการกวนเพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนจนเข้าสู่สภาวะสมดุลที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ เป็นเวลา 1 วัน [18] หลังจากนั้นนำมารองและล้างด้วยน้ำกลั่นปริมาณ 2,000 ลูกบาศก์เซนติเมตร นำของแข็งที่กรองได้ไปอบข้ามคืนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จากนั้นนำซีโอไลต์ NaY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนไปเผาในอากาศ (calcine) ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้เตาเผาอุณหภูมิสูง

ข) ซีโอไลต์ HUSY (Si/Al = 3.06) จากบริษัท Tosoh Corporation ประเทศญี่ปุ่นถูกนำมาปรับปรุงเพื่อให้มีสมบัติการดูดซับโมเลกุลแก๊สอินทรีย์ให้มากขึ้นเช่นเดียวกับซีโอไลต์ NaY โดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยสารละลาย CH_3COONa , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ และ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 1,000 ลูกบาศก์เซนติเมตร ต่อ ซีโอไลต์ HUSY 5 กรัม ต่อมาทำการกวนเพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนจนเข้าสู่สภาวะสมดุลที่

อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ เป็นเวลา 1 วัน [18] หลังจากนั้นนำมากรองและล้างด้วยน้ำกลั่นปริมาณ 2,000 ลูกบาศก์เซนติเมตร นำของแข็งที่กรองได้ไปอบข้ามคืนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จากนั้นนำซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนไปเผาในอากาศ (calcine) ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้เตาเผาอุณหภูมิสูง

การเพิ่มปริมาณโลหะบนซีโอไลต์ทำได้โดยการแลกเปลี่ยนไอออนซ้ำอีกครั้ง โดยนำซีโอไลต์ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนแล้วหนึ่งครั้ง มาแลกเปลี่ยนด้วยสารละลายโลหะที่มีความเข้มข้นเท่าเดิม ที่สภาวะและขั้นตอนการแลกเปลี่ยนไอออนเหมือนกับการแลกเปลี่ยนไอออนครั้งเดียว

3.4.4 การเตรียมน้ำมันเชื้อเพลิง

การศึกษาการดูดซับกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิง ได้ทำการศึกษการดูดซับโดยใช้ น้ำมันเชื้อเพลิง ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ประเภทแรก คือ น้ำมันเชื้อเพลิงจำลองซึ่งเป็นน้ำมันที่เตรียมขึ้นเองโดยกำหนดความเข้มข้นของกำมะถันอินทรีย์เริ่มต้น คือ 500 ppm แบ่งออกเป็น 3 ชนิด ดังนี้

- ไทโอฟิน 500 ppm ของซัลเฟอร์ ในตัวทำละลาย คือ เฮกเซน
- เบนโซไทโอฟิน 500 ppm ของซัลเฟอร์ ในตัวทำละลาย คือ เฮกเซน
- ไดเบนโซไทโอฟิน 500 ppm ของซัลเฟอร์ ในตัวทำละลาย คือ เฮกซะเดเคน

ส่วนน้ำมันเชื้อเพลิงอีกประเภทที่ใช้ในการศึกษาการดูดซับกำมะถันอินทรีย์ เพื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง คือ น้ำมันเชื้อเพลิงจริงที่ใช้ในรถยนต์ทั่วไป ในที่นี้จะใช้เป็นน้ำมันดีเซล ชนิดเซลล์ ดีเซล จากบริษัท เซลล์ แห่งประเทศไทย จำกัด

3.4.5 การดูดซับกำมะถันอินทรีย์

การดูดซับกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิงทดลองโดยดูดซับในระบบแบตช์ (batch system) ทั้งน้ำมันเชื้อเพลิงจำลองและน้ำมันเชื้อเพลิงจริง ทำการดูดซับโดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำมันเชื้อเพลิงต่อตัวดูดซับเป็น 10:1, 10:0.7, 10:0.5, 10:0.3 และ 10:0.1 เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมในการดูดซับน้ำมันเชื้อเพลิงแต่ละชนิด ทำการดูดซับที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ เป็นเวลา 1 วัน หลังจากนั้นนำน้ำมันเชื้อเพลิงจำลองที่ผ่านการดูดซับแล้วมาแยกเอาตัวดูดซับออก โดยการกรองและนำของเหลวที่ได้ไปวิเคราะห์หาปริมาณของกำมะถันอินทรีย์ที่ถูกดูดซับ

3.4.6 การวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันอินทรีย์

ปริมาณกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลองภายหลังการดูดซับ วิเคราะห์โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ยี่ห้อ Varian รุ่น CP3800 แบบ FID Detector สำหรับน้ำมันเชื้อเพลิงจริง วิเคราะห์ปริมาณกำมะถันโดยใช้เครื่อง X-ray Fluorescence Spectrometer รุ่น SRS3400 ของ Siemens และวิเคราะห์ชนิดของกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิงจริงโดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ยี่ห้อ Hewlett Packard รุ่น 6890 แบบ FPD Detector

3.4.7 การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวดูดซับ

เครื่องมือต่างๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติมีดังนี้ X-ray fluorescence (Siemens SRS3400) เพื่อหาองค์ประกอบและปริมาณไอออนโลหะบนซีโอไลต์ และ X-ray diffraction (D8 Advance, Bruker) เพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์ก่อนและหลังการแลกเปลี่ยนไอออน



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

4.1 การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของซีโอไลต์ชนิดฟูจาไซต์ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน

ตารางที่ 4.1 แสดงองค์ประกอบธาตุและปริมาณไอออนโลหะในซีโอไลต์ชนิดฟูจาไซต์ (FAU) ได้แก่ NaY และ HUSY ที่ไม่ผ่านและผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน จากผลวิเคราะห์ของซีโอไลต์ NaY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนครั้งเดียวและสองครั้ง พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของ Si/Al มีค่าไม่แตกต่างจากซีโอไลต์ NaY เริ่มต้น แสดงให้เห็นว่าไม่เกิดการหลุดของอะลูมิเนียม (dealumination) ออกจากโครงสร้างของซีโอไลต์หลังจากทำการแลกเปลี่ยนไอออน และเมื่อทำการแลกเปลี่ยนไอออนสองครั้ง ทำให้ปริมาณของไอออนโลหะที่ทำการแลกเปลี่ยนบนซีโอไลต์มากขึ้น ถ้าไอออนโลหะประจุ +2 หนึ่งไอออนดูลประจุลบที่เกิดจาก Al^{3+} 2 อะตอม จากตารางที่ 4.1 จะได้ว่าการดูลประจุในการแลกเปลี่ยนไอออนครั้งเดียวและสองครั้ง เป็นดังนี้ $2Cu^{2+} / Al^{3+} = 0.64$, 0.92 $2Ni^{2+} / Al^{3+} = 0.64$, 0.68 และ $2Zn^{2+} / Al^{3+} = 0.80$, 0.92 ดังนั้นความจุการแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchanged capacity) ของ ZnNaY (IE-1) และ ZnNaY (IE-2) สูงที่สุดคิดเป็นร้อยละ 80 และ 92 ตามลำดับ ส่วน NiNaY (IE-1) และ NiNaY (IE-2) จะมีความจุการแลกเปลี่ยนไอออนต่ำที่สุด คิดเป็นร้อยละ 64 และ 68 ตามลำดับ สำหรับซีโอไลต์ LaNaY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนสองครั้ง ไอออนโลหะประจุ +3 หนึ่งไอออนดูลประจุลบที่เกิดจาก Al^{3+} 3 อะตอม จะได้ว่าการดูลประจุเป็นดังนี้ $La^{3+} / Al^{3+} = 0.96$ ซึ่งคิดเป็นความจุการแลกเปลี่ยนไอออนร้อยละ 96 แต่เมื่อเปรียบเทียบปริมาณไอออนโลหะ La^{3+} กับ ไอออนโลหะประจุ +2 ที่แลกเปลี่ยนบน ซีโอไลต์ NaY เป็นมิลลิโมล/กรัม พบว่าไอออนโลหะ La^{3+} ที่แลกเปลี่ยนไอออนสองครั้งจะมีปริมาณไอออนโลหะที่แลกเปลี่ยนบนซีโอไลต์น้อยกว่าการแลกเปลี่ยนไอออนโลหะประจุ +2

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุและปริมาณไอออนโลหะในซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนสองครั้งเปรียบเทียบกับซีโอไลต์ NaY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนสองครั้ง เช่นเดียวกัน พบว่าปริมาณไอออนโลหะที่แลกเปลี่ยนบนซีโอไลต์ (มิลลิโมล/กรัม) มีปริมาณของไอออนโลหะที่แลกเปลี่ยนน้อยกว่า เนื่องจากซีโอไลต์ HUSY มีอัตราส่วนโดยโมลของ Si/Al ที่มากกว่า NaY ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนโลหะที่ตำแหน่งของ Al^{3+} น้อยกว่าของซีโอไลต์ NaY นอกจากนี้อัตราส่วนโมล Si/Al ของซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนมีค่ามากกว่าจากซีโอไลต์ HUSY เริ่มต้น เนื่องจากเกิดการหลุดของอะลูมิเนียม (dealumination) ออก

จากโครงสร้างของซีโอไลต์หลังจากทำการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงในรูปที่ 4.2

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบธาตุของซีโอไลต์ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF

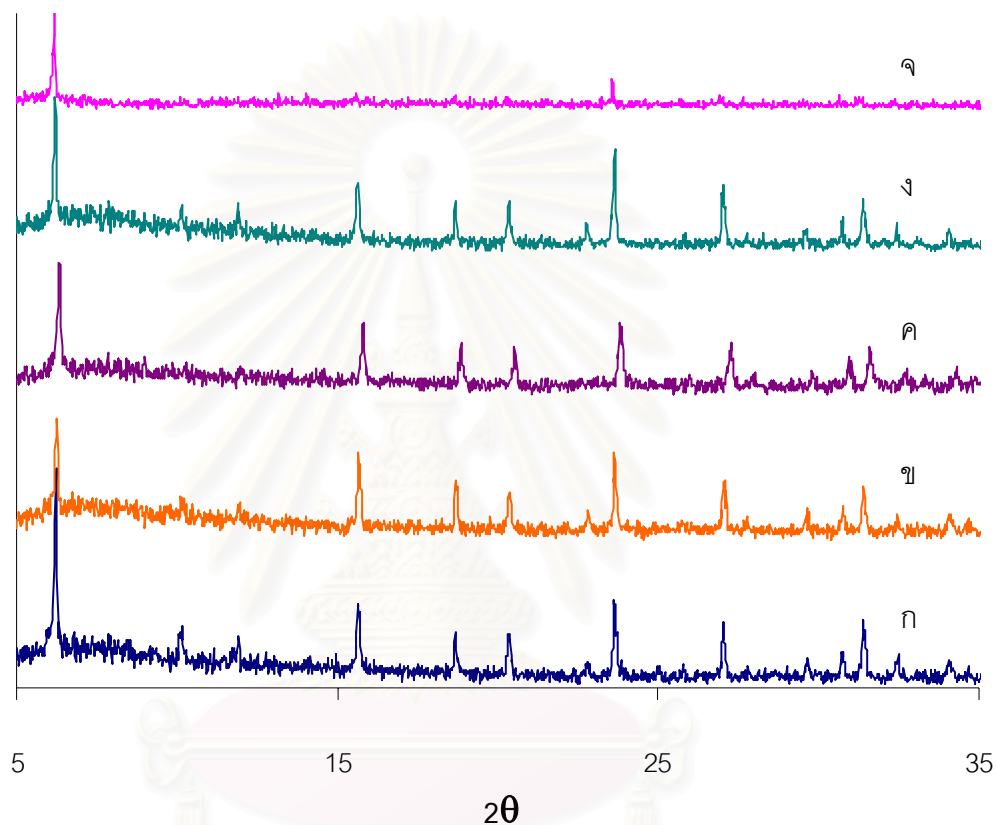
ซีโอไลต์ ⁿ	ไอออนโลหะ	ปริมาณไอออนโลหะ ที่แลกเปลี่ยนบนซีโอไลต์ (มิลลิโมล/กรัม)	อัตราส่วนโดยโมล		
			Si/Al	M/Al ^๗	Na/Al
NaY	Na ⁺	5.74 ⁿ	2.48	1.37	1.37
CuNaY (IE-1)	Cu ²⁺	1.3	2.48	0.32	0.35
CuNaY (IE-2)	Cu ²⁺	1.83	2.48	0.46	0.3
NiNaY (IE-1)	Ni ²⁺	1.28	2.51	0.32	0.42
NiNaY (IE-2)	Ni ²⁺	1.41	2.46	0.34	0.38
ZnNaY (IE-1)	Zn ²⁺	1.68	2.48	0.4	-
ZnNaY (IE-2)	Zn ²⁺	1.93	2.48	0.46	-
LaNaY (IE-2)	La ³⁺	1.14	2.51	0.32	0.65
HUSY	-	-	3.06	-	-
NaHUSY (IE-2)	Na ⁺	1.55	3.08	0.39	0.39
CuHUSY (IE-2)	Cu ²⁺	1.67	3.11	0.57	-
NiHUSY (IE-2)	Ni ²⁺	1.50	3.12	0.52	-
ZnHUSY (IE-2)	Zn ²⁺	1.88	3.09	0.54	-
LaHUSY (IE-2)	La ³⁺	0.94	3.13	0.23	-

ⁿ IE-1 คือ การแลกเปลี่ยนไอออนครั้งเดียว IE-2 คือ การแลกเปลี่ยนไอออนสองครั้ง

^๗ อัตราส่วนโดยโมลของไอออนโลหะที่แลกเปลี่ยนต่ออะลูมิเนียม

ⁿ ปริมาณโซเดียมไอออนที่สามารถแลกเปลี่ยนได้

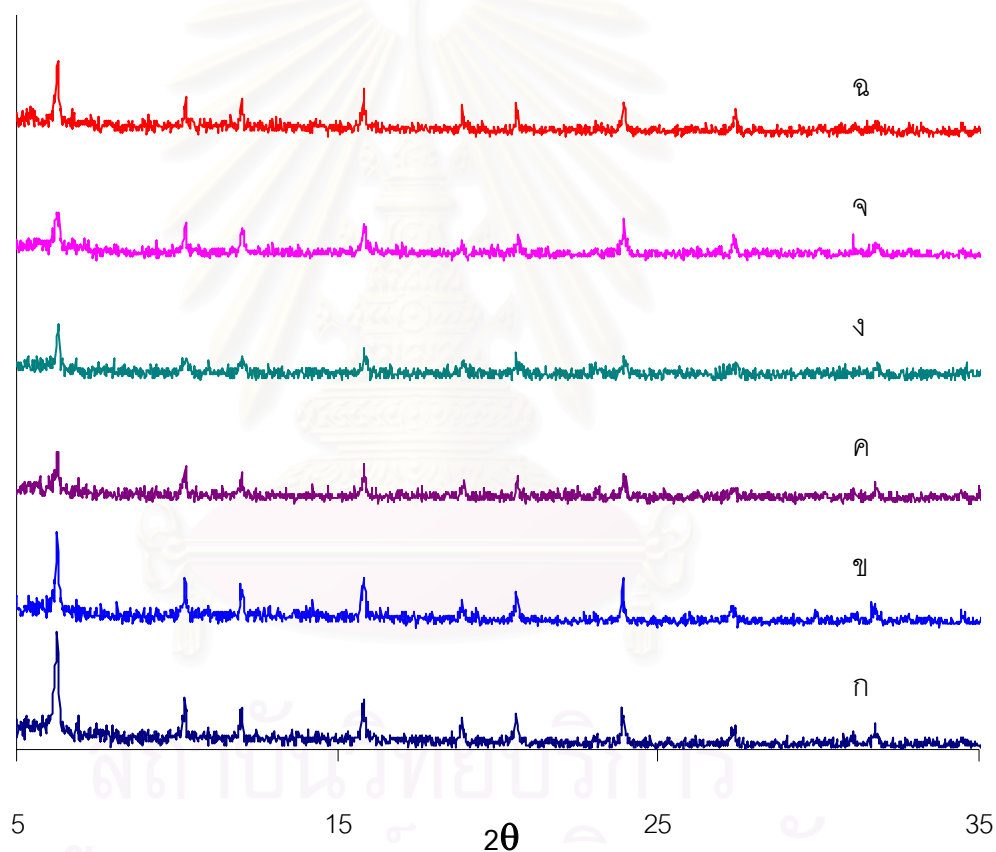
รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบ XRD ของซีโอไลต์ NaY ก่อนและหลังการแลกเปลี่ยนไอออน ที่ผ่านการเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส พบว่ามีความคล้ายคลึงกัน แสดงว่าโครงสร้างของซีโอไลต์ NaY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนไม่ถูกทำลาย ยกเว้นซีโอไลต์ LaNaY พบว่าพีกหายไปหลายพีก แสดงว่าโครงสร้างเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อผ่านการเผาในอากาศที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้ไม่พบพีกออกไซด์ของโลหะที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน



รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของซีโอไลต์ NaY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนโลหะ
 ก) NaY ข) CuNaY ค) NiNaY ง) ZnNaY จ) LaNaY.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบ XRD ของซีโอไลต์ HUSY ก่อนและหลังการแลกเปลี่ยนไอออน ที่ผ่านการเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส พบว่าพีคของซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนมีความสูงที่ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับซีโอไลต์ HUSY แสดงว่าโครงสร้างของซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนเกิดการเปลี่ยนแปลง ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF โดยอัตราส่วนโมล Si/Al ของซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนมีค่าเพิ่มสูงขึ้น แสดงว่าเกิดการหลุดของอะลูมิเนียม (dealumination) ออกจากโครงสร้างของซีโอไลต์ หลังจากทำการแลกเปลี่ยนไอออน นอกจากนี้ไม่พบพีคออกไซด์ของโลหะที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน

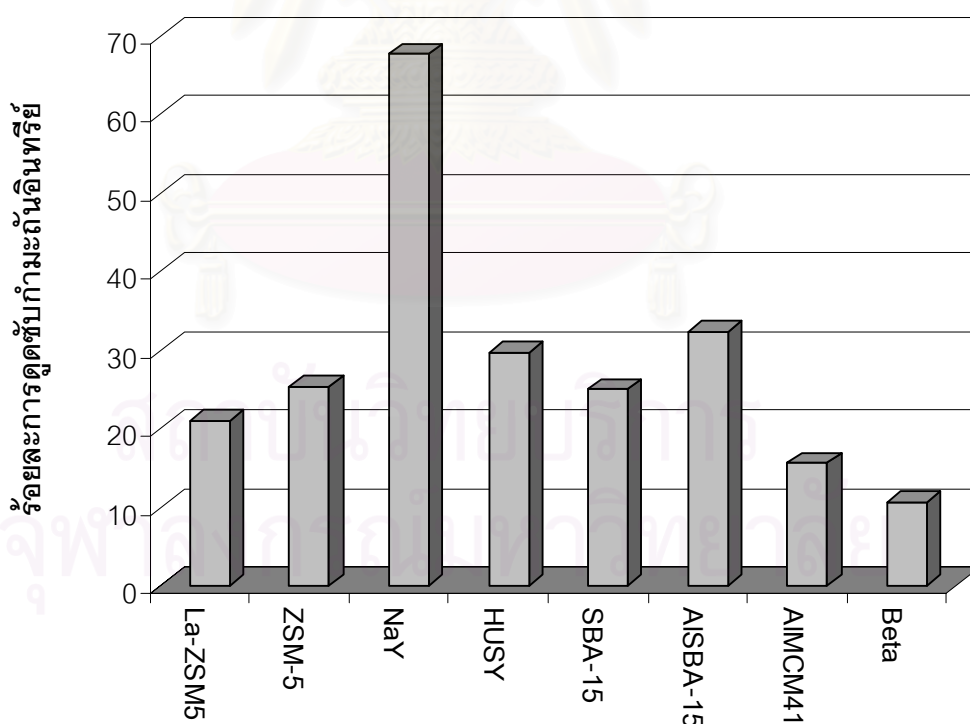


รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนโลหะ

ก) HUSY ข) NaHUSY ค) CuHUSY ง) NiHUSY จ) ZnHUSY
ฉ) LaHUSY.

4.2 การศึกษาการดูดซับด้วยตัวดูดซับชนิดต่าง ๆ

จากการศึกษาการดูดซับด้วยตัวดูดซับที่มีโครงสร้างและขนาดของรูพรุนแตกต่างกัน ได้แก่ La-ZSM5, ZSM-5, NaY, HUSY, SBA-15, AISBA-15, AIMCM41 และ Beta โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำมันเชื้อเพลิงต่อตัวดูดซับเป็น 10:1 ทำการดูดซับที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศดังแสดงในรูปที่ 4.3 และตารางที่ 4.2 พบว่าซีโอไลต์ชนิดฟูจาไซต์ ได้แก่ NaY และ HUSY สามารถดูดซับกำมะถันอินทรีย์ คือ ไทโอฟิน ได้ดีกว่าซีโอไลต์ชนิดอื่น ๆ ได้แก่ La-ZSM5, ZSM-5 และ Beta โดยเฉพาะ NaY สามารถขจัดไทโอฟินออกจากน้ำมันเชื้อเพลิงจําลองมากที่สุด โดยสามารถดูดซับได้ร้อยละ 68 คิดเป็นความจุการดูดซับกำมะถัน (sulfur adsorption capacity) 3.38 มก.กำมะถัน/กรัม ตัวดูดซับ เพราะซีโอไลต์ NaY มีโครงสร้างและขนาดของรูพรุนเหมาะสมที่จะดูดซับโมเลกุลของไทโอฟินและมีปริมาณของอะลูมิเนียมมากจึงมีตำแหน่งในการดูดซับไทโอฟินได้มาก โดยทำให้เกิดการดูดซับกำมะถันอินทรีย์แบบเชิงซ้อนที่พันธะ π ของวงแอโรแมติกบนโลหะประจุบวก [20] สำหรับซีโอไลต์ La-ZSM5, ZSM-5 และ Beta สามารถดูดซับไทโอฟินได้น้อยกว่าซีโอไลต์ชนิดฟูจาไซต์ เนื่องจากโครงสร้างของของซีโอไลต์ทั้ง 3 ชนิดนี้มีขนาดรูพรุนที่เล็กและมีปริมาณของอะลูมิเนียมน้อยจึงมีตำแหน่งในการดูดซับไทโอฟินที่น้อยกว่า



รูปที่ 4.3 การดูดซับกำมะถันอินทรีย์ด้วยตัวดูดซับชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:1 โดยน้ำหนัก).

ตัวดูดซับชนิดอื่น ๆ เช่น AIMCM41 ซึ่งเป็นพวกมีโซพอร์รัส (mesoporous) สามารถดูดซับไทโอไฟน์ได้เช่นกันแต่ในปริมาณที่น้อยมาก เนื่องจากอัตราส่วนโดยโมลของ Si/Al ที่สูง แสดงว่ามีปริมาณอะลูมิเนียมน้อย จึงมีตำแหน่งที่ทำให้เกิดการดูดซับไทโอไฟน์ที่น้อยกว่าซีโอไลต์ชนิดฟูจาไซต์ ส่วนตัวดูดซับพวกมีโซพอร์รัสชนิดอื่นๆ เช่น SBA-15 และ AISBA-15 จะให้ผลการดูดซับไทโอไฟน์ที่ดีกว่า AIMCM41 เนื่องจากมีตำแหน่งที่ทำให้เกิดการดูดซับไทโอไฟน์ที่มากกว่า นอกจากนี้โครงสร้างของ SBA-15 และ AISBA-15 ยังประกอบด้วยส่วนที่เป็นไมโครพอร์รัส (microporous) เช่นเดียวกับซีโอไลต์ซึ่งอาจทำให้เกิดการดูดซับที่ดีกว่า AIMCM41

ตารางที่ 4.2 ความจุการดูดซับกัมมะถันของตัวดูดซับชนิดต่าง ๆ ในการดูดซับไทโอไฟน์ปริมาณ 500 ppm ในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ (น้ำมันเชื้อเพลิง: ตัวดูดซับ = 10:1 โดยน้ำหนัก)

ซีโอไลต์	ปริมาณกัมมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง	ความจุการดูดซับกัมมะถัน (มก.กัมมะถัน/กรัม ตัวดูดซับ)
	หลังดูดซับ (ppm)	
La-ZSM5	395	1.05
ZSM-5	373	1.27
NaY	162	3.38
HUSY	351	1.49
SBA-15	375	1.25
AISBA-15	338	1.62
AIMCM41	422	0.78
Beta	447	0.53

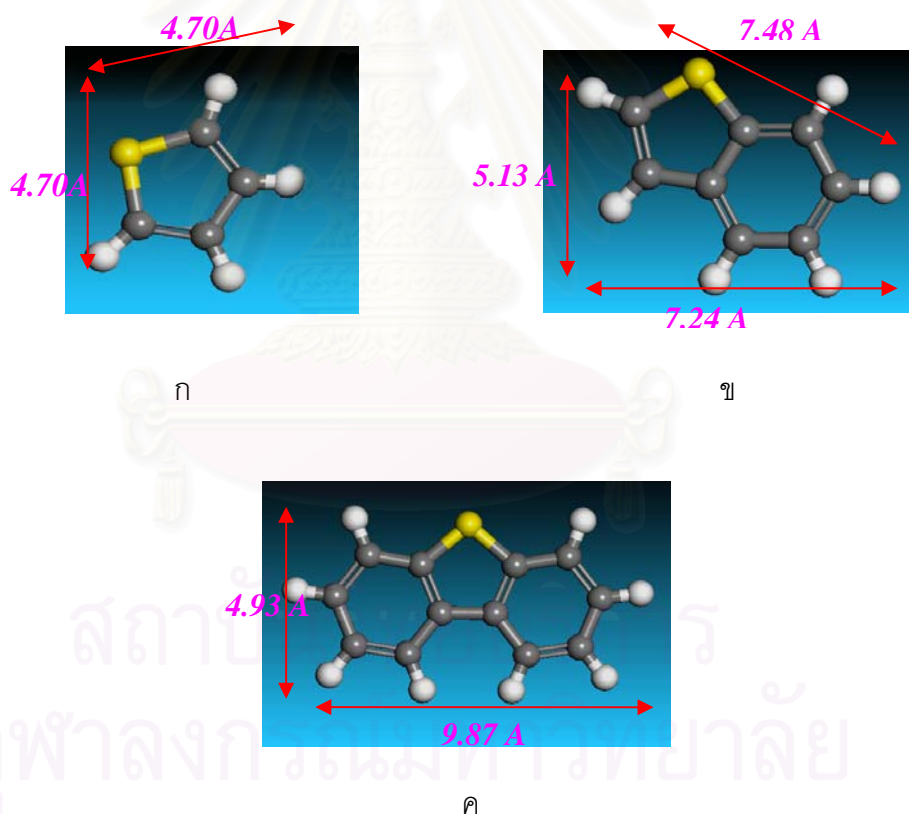
4.3 การดูดซับกัมมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลองด้วยซีโอไลต์ชนิดฟูจาไซต์

4.3.1 ผลของโครงสร้างโมเลกุลของกัมมะถันอินทรีย์

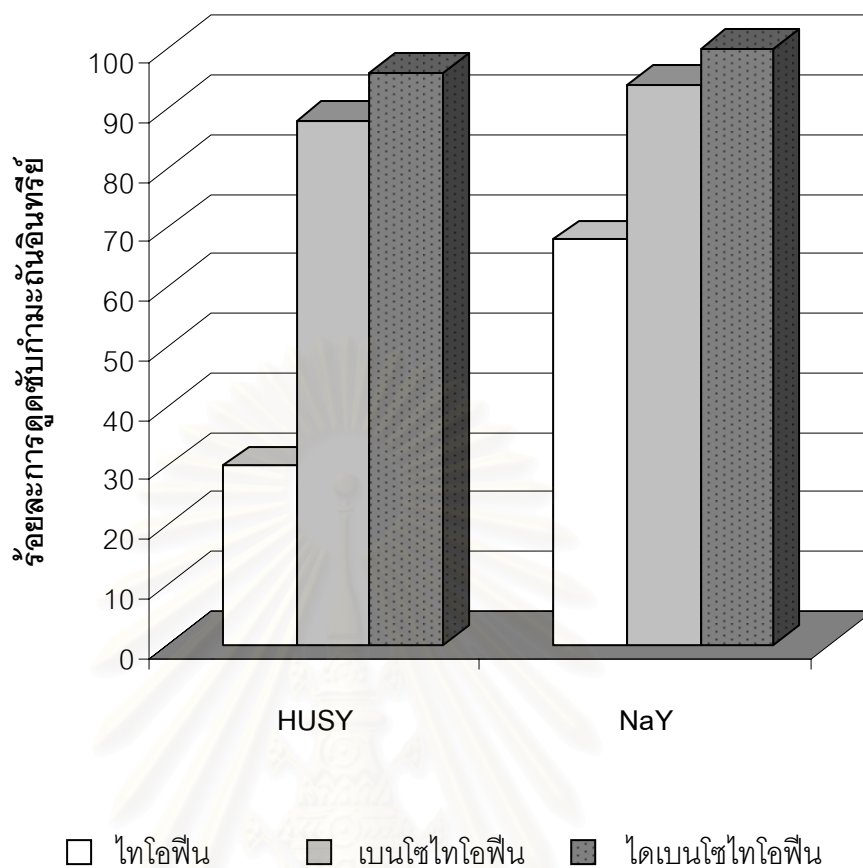
เพื่อศึกษาผลของโครงสร้างโมเลกุลที่แตกต่างกันของกัมมะถันอินทรีย์ ได้แก่ ไทโอไฟน์เบนโซไทโอไฟน์ และไดเบนโซไทโอไฟน์ ในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลองโดยการดูดซับด้วยซีโอไลต์ NaY และ HUSY โดยใช้อัตราส่วนของน้ำมันเชื้อเพลิงต่อตัวดูดซับโดยน้ำหนักเป็น 10:1 ทำการดูดซับที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ ซึ่งซีโอไลต์ทั้ง 2 ชนิดนี้มีขนาดรูพรุนประมาณ 7.4 อังสตรอมและเมื่อเปรียบเทียบกับระหว่างขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ทั้ง 2 ชนิดและขนาดโมเลกุลของ

กัมมะถันอินทรีย์ดังแสดงในรูปที่ 4.4 พบว่าซีโอไลต์ทั้ง 2 ชนิดนี้มีขนาดของรูพรุนเหมาะสมที่จะดูดซับโมเลกุลของกัมมะถันอินทรีย์ทั้ง 3 ชนิดนี้ได้

ผลการดูดซับกัมมะถันอินทรีย์สำหรับซีโอไลต์ทั้ง 2 ชนิด แสดงในรูปที่ 4.5 พบว่ากัมมะถันอินทรีย์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ คือ ไดเบนโซไทโอพีน ถูกดูดซับได้มากที่สุด ส่วนการดูดซับเบนโซไทโอพีนมีปริมาณรองลงมาและไทโอพีนถูกดูดซับได้น้อยที่สุด ทั้งนี้เนื่องมาจากโครงสร้างโมเลกุลของไดเบนโซไทโอพีนมีพันธะคู่อยู่ในวงแอโรแมติกหลายตำแหน่ง จึงทำให้เกิดการดูดซับแบบเชิงซ้อนที่พันธะ π ของวงแอโรแมติกบนซีโอไลต์ได้ง่ายกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกัมมะถันอินทรีย์อีก 2 ชนิด และเมื่อเปรียบเทียบผลการดูดซับกัมมะถันอินทรีย์แต่ละชนิดระหว่างซีโอไลต์ NaY และ HUSY พบว่าซีโอไลต์ NaY ให้ผลการดูดซับที่ดีกว่า เพราะว่า Na^+ ทำให้เกิดการดูดซับแบบเชิงซ้อนที่พันธะ π ของวงแอโรแมติกบนซีโอไลต์ที่แข็งแรงกว่า H^+



รูปที่ 4.4 ขนาดโมเลกุลของกัมมะถันอินทรีย์ ก) ไทโอพีน ข) เบนโซไทโอพีน ค) ไดเบนโซไทโอพีน.

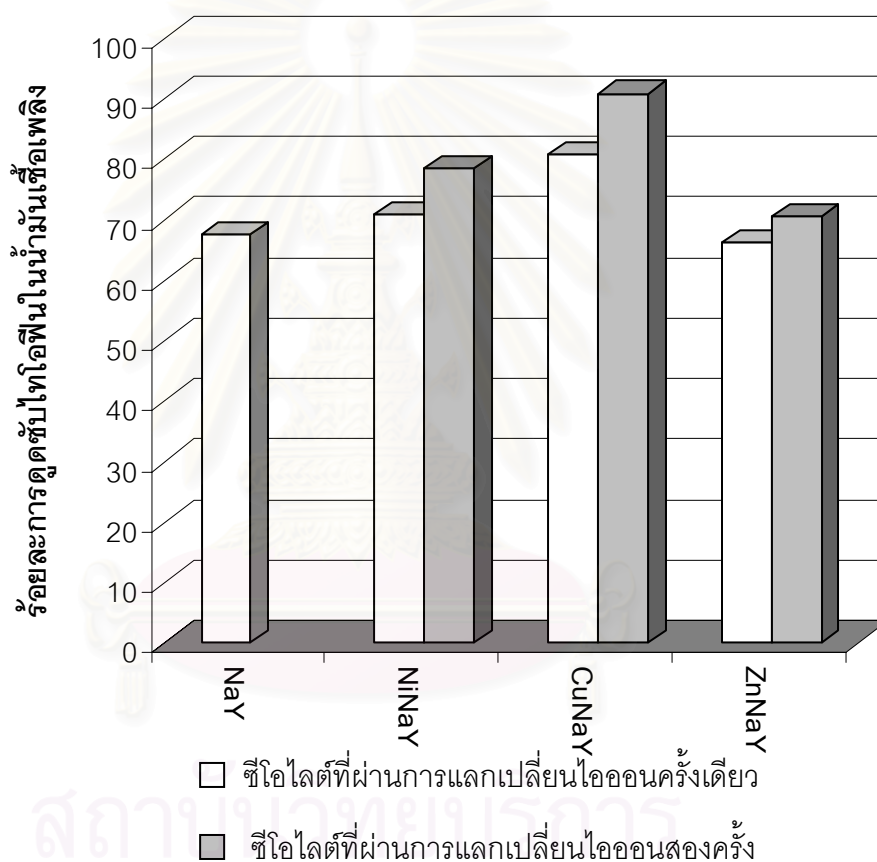


รูปที่ 4.5 การดูดซับกัมมะถันอินทรีย์ที่มีโครงสร้างแตกต่างกันบนซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:1 โดยน้ำหนัก).

4.3.2 ผลของชนิดและปริมาณของไอออนโลหะบนซีโอไลต์

ซีโอไลต์ NaY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนครั้งเดียวได้แก่ CuNaY, NiNaY และ ZnNaY เมื่อนำมาดูดซับไทโอพีน โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำมันเชื้อเพลิงต่อตัวดูดซับเป็น 10:1 ทำการดูดซับที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ เพื่อศึกษาผลของชนิดและปริมาณของไอออนโลหะ จากผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.6 พบว่าซีโอไลต์ CuNaY และ NiNaY สามารถดูดซับไทโอพีนได้ดีขึ้น โดยซีโอไลต์ CuNaY สามารถขจัดไทโอพีนได้มากที่สุด คิดเป็นร้อยละ 81 ส่วนซีโอไลต์ ZnNaY ให้ผลการดูดซับไทโอพีนที่ใกล้เคียงกับ NaY แสดงว่า Zn^{2+} ที่แลกเปลี่ยนไอออนบนซีโอไลต์ ไม่ส่งผลให้เกิดการดูดซับไทโอพีนที่ดีขึ้น ซึ่งผลการดูดซับไทโอพีนของซีโอไลต์ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนโลหะทั้ง 3 ชนิด สอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา [15] เนื่องจาก Cu^{2+} มีพลังงานในการดูดซับ (energy of adsorption) ไทโอพีนสูงที่สุด รองลงมา คือ Ni^{2+} ส่วน Zn^{2+} มีพลังงานในการดูดซับไทโอพีนน้อยที่สุด ดังนั้น ซีโอไลต์ CuNaY จึงเกิดการดูดซับไทโอพีนมากที่สุด

เมื่อนำซีโอไลต์ CuNaY, NiNaY และ ZnNaY มาทำการแลกเปลี่ยนไอออนซ้ำอีกครั้งเพื่อเพิ่มปริมาณไอออนโลหะไปบนซีโอไลต์ พบว่าการดูดซับไทโอพีนมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นและมีความจุการดูดซับกัมมันต์ที่เพิ่มสูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.6 และตารางที่ 4.3 เนื่องจากปริมาณไอออนโลหะที่เพิ่มขึ้นเป็นการเพิ่มตำแหน่งในการดูดซับบนซีโอไลต์ ทำให้เกิดการดูดซับไทโอพีนได้มากขึ้น โดยที่ CuNaY สามารถจับไทโอพีนได้สูงสุด คือ ร้อยละ 90 และมีความจุการดูดซับกัมมันต์สูงสุด 4.54 มก.กัมมันต์/กรัมของตัวดูดซับ



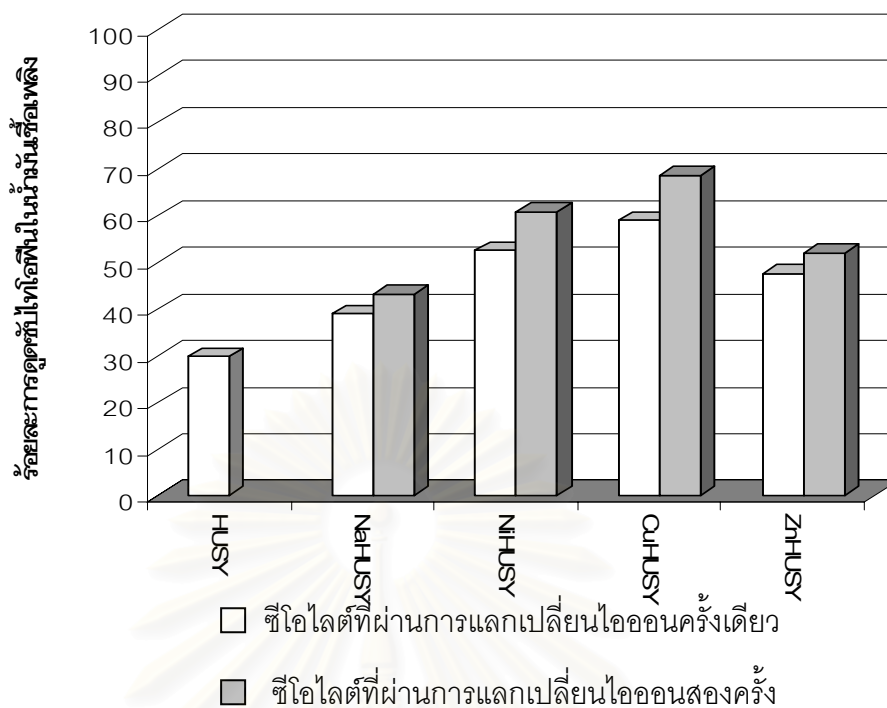
รูปที่ 4.6 การดูดซับไทโอพีนด้วยซีโอไลต์ NaY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:1 โดยน้ำหนัก).

ตารางที่ 4.3 ความจุการดูดซับกัมมะถันของซีโอไลต์ NaY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนในการดูดซับไทโอฟีนปริมาณ 500 ppm ในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:1 โดยน้ำหนัก)

ซีโอไลต์ ^a	ปริมาณกัมมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง	ความจุการดูดซับกัมมะถัน (มก.กัมมะถัน/กรัม ตัวดูดซับ)
	หลังดูดซับ (ppm)	
NaY	162	3.38
NiNaY (IE-1)	146	3.54
NiNaY (IE-2)	108	3.92
CuNaY (IE-1)	97	4.03
CuNaY (IE-2)	46	4.54
ZnNaY (IE-1)	169	3.31
ZnNaY (IE-2)	148	3.52

^a IE-1 คือ การแลกเปลี่ยนไอออนครั้งเดียว IE-2 คือ การแลกเปลี่ยนไอออนสองครั้ง

เมื่อนำซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนครั้งเดียวและสองครั้ง ได้แก่ NaHUSY, CuHUSY, NiHUSY และ ZnHUSY มาศึกษาผลของชนิดและปริมาณของไอออนโลหะบนซีโอไลต์ เช่นเดียวกับซีโอไลต์ NaY ดังแสดงในรูปที่ 4.7 พบว่าซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนสามารถดูดซับไทโอฟีนได้ดีขึ้น โดยร้อยละการดูดซับไทโอฟีนลดลงตามลำดับดังนี้ CuHUSY > NiHUSY > ZnHUSY > NaHUSY > HUSY ซึ่งสอดคล้องกับผลการดูดซับไทโอฟีนด้วยซีโอไลต์ NaY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน และเมื่อเพิ่มปริมาณไอออนโลหะบนซีโอไลต์โดยมาทำการแลกเปลี่ยนไอออนซ้ำอีกครั้ง พบว่าการดูดซับไทโอฟีนมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นและมีความจุการดูดซับกัมมะถันเพิ่มสูงขึ้น (ตารางที่ 4.4) เช่นเดียวกับซีโอไลต์ NaY เมื่อเปรียบเทียบผลการดูดซับไทโอฟีนระหว่างซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่แลกเปลี่ยนไอออนโลหะชนิดเดียวกัน พบว่าซีโอไลต์ NaY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนให้ผลการดูดซับและมีความจุการดูดซับกัมมะถันที่ดีกว่า เนื่องจากมีปริมาณของไอออนโลหะที่แลกเปลี่ยนไปได้มากกว่าซีโอไลต์ HUSY



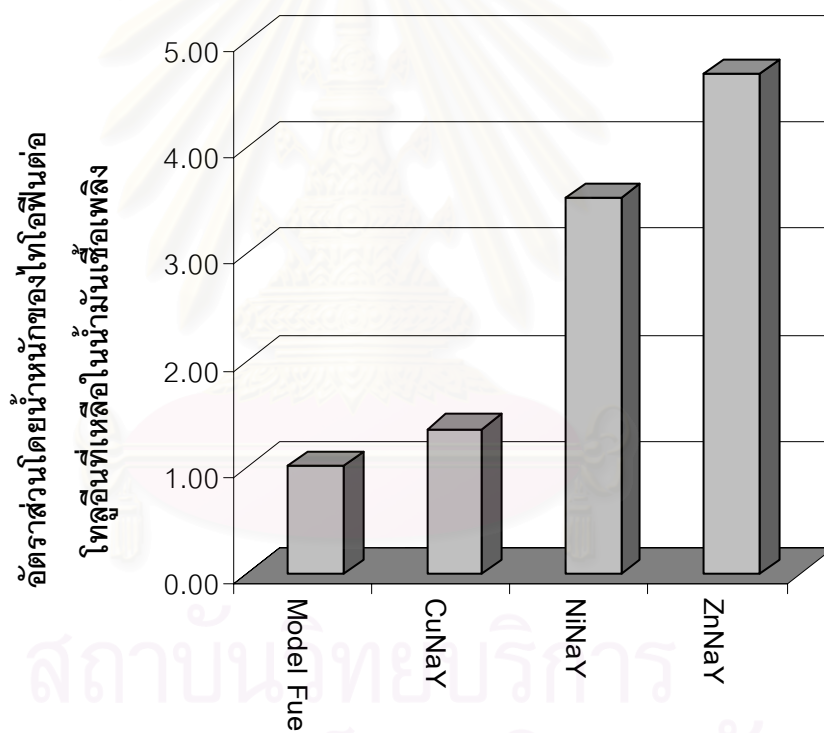
รูปที่ 4.7 การดูดซับตะกั่วในน้ำมันเชื้อเพลิงด้วยซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:1 โดยน้ำหนัก).

ตารางที่ 4.4 ความจุการดูดซับกัมมันต์ของซีโอไลต์ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนในการดูดซับตะกั่วในปริมาณ 500 ppm ในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:1 โดยน้ำหนัก)

ซีโอไลต์ ¹	ปริมาณกัมมันต์ในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง	ความจุการดูดซับกัมมันต์ (มก.กัมมันต์/กรัม ตัวดูดซับ)
	หลังดูดซับ (ppm)	
HUSY	350	1.50
NaHUSY (IE-1)	305	1.95
NaHUSY (IE-2)	285	2.15
NiHUSY (IE-1)	235	2.65
NiHUSY (IE-2)	195	3.05
CuHUSY (IE-1)	205	2.95
CuHUSY (IE-2)	155	3.45
ZnHUSY (IE-1)	260	2.40
ZnHUSY (IE-2)	240	2.60

¹ IE-1 คือ การแลกเปลี่ยนไอออนครั้งเดียว IE-2 คือ การแลกเปลี่ยนไอออนสองครั้ง

จากผลการศึกษาการดูดซับกำมะถันอินทรีย์โดยใช้ตัวดูดซับที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนสองครั้ง ได้แก่ CuNaY NiNaY และ ZnNaY ซึ่งมีการดูดซับที่ดีขึ้น จึงนำมาศึกษาเพิ่มเติมเพื่อดูผลของสารอินทรีย์อื่นๆ ที่มีโครงสร้างแบบแอมเทคต่อการดูดซับกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง โดยเติมโทลูอีนปริมาณ 500 ppm ลงไปในสารละลายไทโอพีนในเฮกเซน จากอัตราส่วนปริมาณของไทโอพีนต่อโทลูอีนในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลองภายหลังการดูดซับด้วยซีโอไลต์ทั้ง 3 ชนิด ดังแสดงในรูปที่ 4.8 พบว่าเกิดการแข่งขันการดูดซับระหว่างไทโอพีนกับโทลูอีน ดังจะเห็นได้จากอัตราส่วนโดยน้ำหนักของไทโอพีนต่อโทลูอีนในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลองที่ผ่านการดูดซับที่เพิ่มสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วนเริ่มต้น โดยที่อัตราส่วนที่ได้จากตัวดูดซับทั้ง 3 ชนิด เรียงลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้ ZnNaY > NiNaY > CuNaY แสดงว่าซีโอไลต์ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนด้วย Cu^{2+} จะมีการเลือกดูดซับ (adsorption selectivity) ไทโอพีนมากที่สุด



รูปที่ 4.8 อัตราส่วนโดยน้ำหนักของไทโอพีนต่อโทลูอีนในน้ำมันเชื้อเพลิงที่ผ่านการดูดซับด้วยซีโอไลต์ NaY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนสองครั้ง (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:1 โดยน้ำหนัก).

จากการดูดซับไทโอพีนในน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีโทลูอีนผสมอยู่ แสดงในตารางที่ 4.5 พบว่า ซีโอไลต์ NaY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนสองครั้ง มีความจุการดูดซับกัมมะถันลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ การดูดซับไทโอพีนในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลองที่ปราศจากโทลูอีน (ตารางที่ 4.3) เนื่องจากเกิดการแข่งขันการดูดซับระหว่างไทโอพีนกับโทลูอีนทำให้เกิดการดูดซับไทโอพีนได้ลดลง แต่ ซีโอไลต์ทั้ง 3 ชนิดนี้ มีการเลือกดูดซับไทโอพีนมากกว่าโทลูอีน เห็นได้จากปริมาณของไทโอพีนที่ถูกดูดซับสูงกว่าโทลูอีนเมื่อเทียบเป็นมิลลิโมลของไทโอพีนหรือโทลูอีนต่อกรัมของตัวดูดซับ

ตารางที่ 4.5 การดูดซับไทโอพีนในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลองที่มีโทลูอีนผสมอยู่ ด้วยซีโอไลต์ NaY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนสองครั้ง (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:1 โดยน้ำหนัก)

ซีโอไลต์	ปริมาณสารที่ถูกดูดซับ		ปริมาณกัมมะถันในน้ำมัน เชื้อเพลิงหลังดูดซับ (ppm)	ความจุการดูดซับกัมมะถัน (มก.กัมมะถัน/กรัม ตัวดูดซับ)
	ไทโอพีน (มิลลิโมล/กรัม) ⁿ	โทลูอีน		
CuNaY	0.133	0.048	74	4.26
NiNaY	0.117	0.050	126	3.74
ZnNaY	0.108	0.051	155	3.45

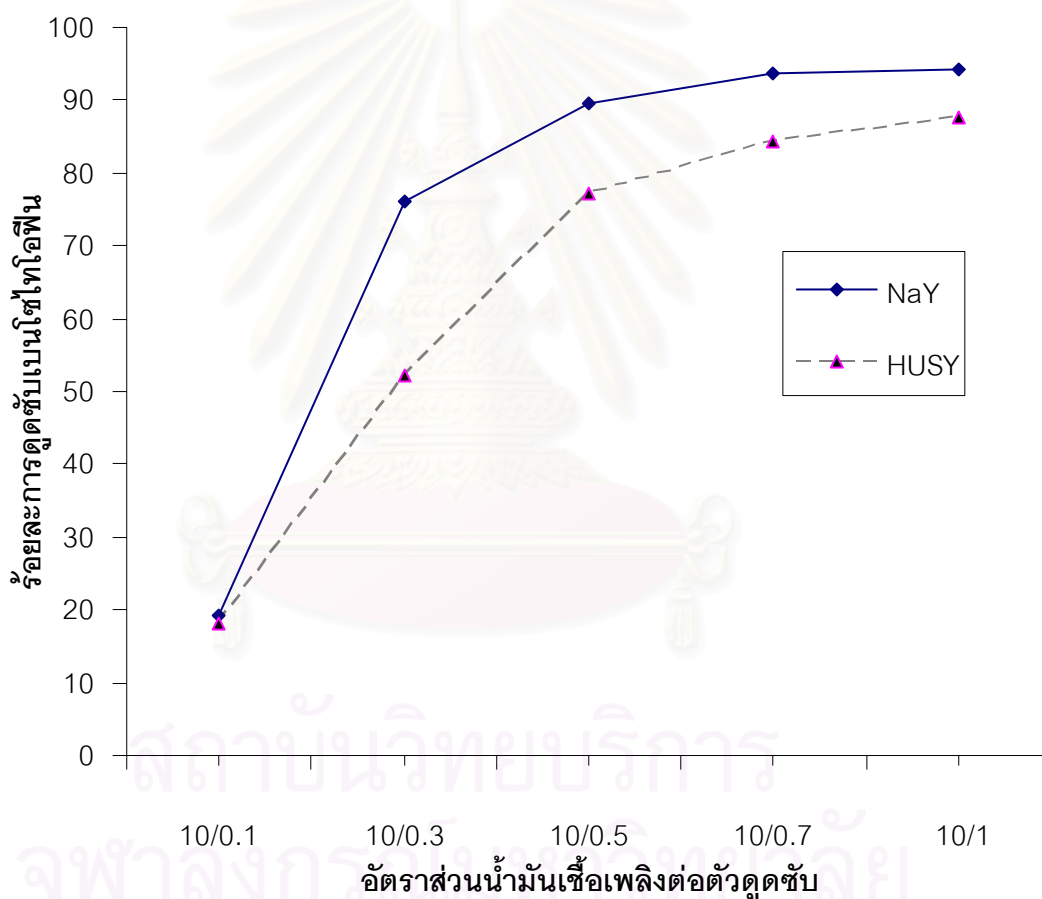
ⁿ มิลลิโมลของไทโอพีน หรือ โทลูอีน ต่อกรัมตัวดูดซับ

^๗ ปริมาณกัมมะถันเริ่มต้นในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง

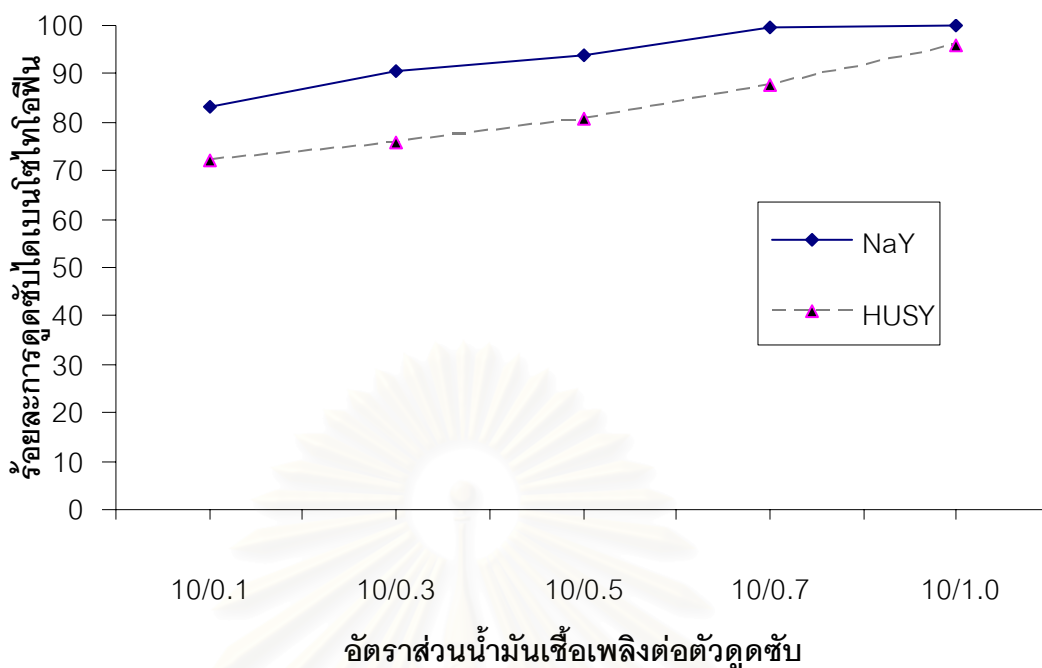
4.3.3 การดูดซับกัมมะถันอินทรีย์แต่ละชนิดด้วยซีโอไลต์ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน

จากผลการศึกษาการดูดซับกัมมะถันอินทรีย์ที่มีโครงสร้างแตกต่างกันบนซีโอไลต์ NaY และ HUSY โดยใช้อัตราส่วนของน้ำมันเชื้อเพลิงต่อตัวดูดซับ คือ 10:1 โดยน้ำหนัก ทำการดูดซับที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ พบว่าที่อัตราส่วนนี้จะให้ผลการขจัดเบนโซไทโอพีนและไดเบนโซไทโอพีนในน้ำมันเชื้อเพลิงในปริมาณที่สูงมาก จึงต้องศึกษาหาอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับกัมมะถันอินทรีย์ทั้ง 2 ชนิด เพื่อใช้ศึกษาการดูดซับกัมมะถันอินทรีย์ด้วยซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนโลหะที่มีประจุแตกต่างกัน ได้แก่ Cu^{2+} และ La^{3+}

รูปที่ 4.9 และ 4.10 แสดงผลการดูดซับเบนโซโทไโอฟินและไดเบนโซโทไโอฟินที่อัตราส่วนน้ำมันเชื้อเพลิงต่อตัวดูดซับต่าง ๆ พบว่าเมื่อลดอัตราส่วนของน้ำมันเชื้อเพลิงต่อตัวดูดซับลง ร้อยละการดูดซับกัมมะถันอินทรีย์ทั้ง 2 ชนิดเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากปริมาณของตัวดูดซับที่เพิ่มขึ้นและจากผลการดูดซับกัมมะถันอินทรีย์ทั้ง 2 ชนิด พบว่าที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำมันเชื้อเพลิงต่อปริมาณตัวดูดซับเป็น 10:0.1 ให้ผลการขจัดกัมมะถันอินทรีย์ที่ต่ำที่สุด ดังนั้นเพื่อให้นักศึกษาและเปรียบเทียบการดูดซับกัมมะถันอินทรีย์แต่ละชนิดในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง ด้วยซีโอไลต์ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนเห็นได้อย่างชัดเจน จึงเลือกอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำมันเชื้อเพลิงต่อปริมาณตัวดูดซับที่ 10:0.1 ในการทดลองหัวข้อจากนี้ไป



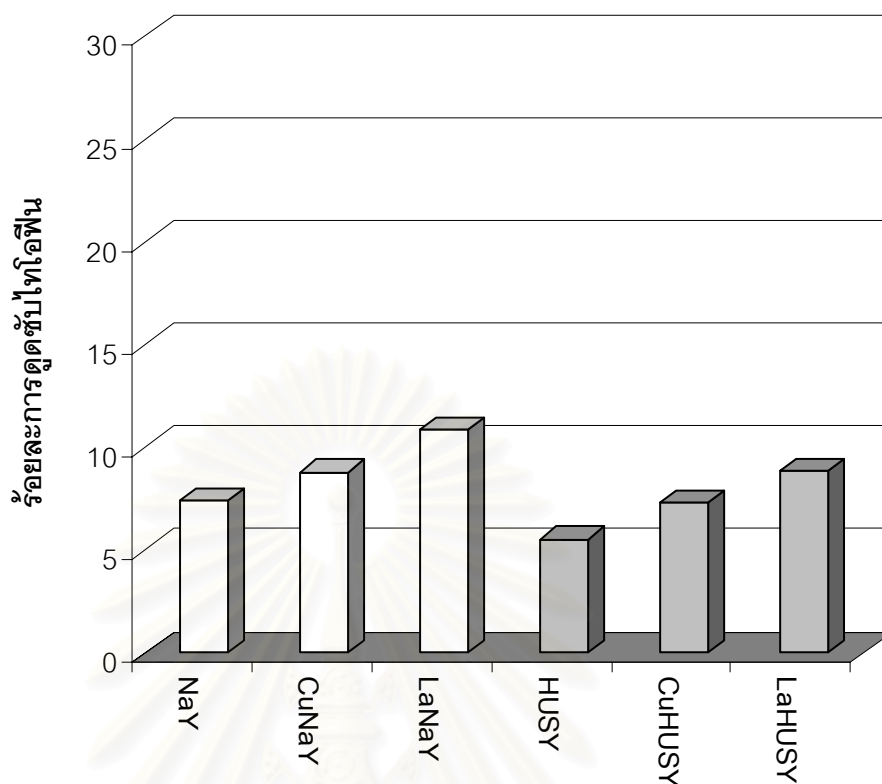
รูปที่ 4.9 การดูดซับเบนโซโทไโอฟินที่อัตราส่วนน้ำมันเชื้อเพลิงต่อตัวดูดซับต่าง ๆ ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ.



รูปที่ 4.10 การดูดซับตะกั่วในตะกั่วไอออนที่อัตราส่วนน้ำมันเชื้อเพลิงต่อตัวดูดซับต่าง ๆ ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ.

ก) การดูดซับไทโอพีน

จากผลการดูดซับไทโอพีนด้วยซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านและไม่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน ได้แก่ NaY, CuNaY, LaNaY, HUSY, CuHUSY และ LaHUSY แสดงในรูปที่ 4.11 และตารางที่ 4.6 พบว่าซีโอไลต์ทั้ง 2 ชนิดที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนให้ผลการดูดซับและความจุการดูดซับกัมมะถันที่ดีขึ้น โดยซีโอไลต์ LaNaY สามารถดูดซับไทโอพีนได้มากที่สุด คิดเป็นร้อยละ 11 และมีความจุการดูดซับกัมมะถัน 5.44 มก.กัมมะถัน/กรัมของตัวดูดซับ เนื่องจาก La^{3+} มีประจุที่สูงกว่า Cu^{2+} ส่งผลให้เกิดการดูดซับที่ดีกว่า นอกจากนี้ La^{3+} ทำให้เกิดการดูดซับไทโอพีนแบบโดยตรง [20] มากกว่าการดูดซับแบบเชิงซ้อนที่พันธะ π ของวงแอรอแมติก และเมื่อเปรียบเทียบผลการดูดซับระหว่างซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่แลกเปลี่ยนไอออนด้วยโลหะชนิดเดียวกัน พบว่าซีโอไลต์ NaY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนให้ผลการดูดซับและมีความจุการดูดซับกัมมะถันที่ดีกว่า เนื่องจากมีปริมาณของไอออนโลหะที่แลกเปลี่ยนมากกว่าซีโอไลต์ HUSY ที่แลกเปลี่ยนไอออนด้วยโลหะชนิดเดียวกัน



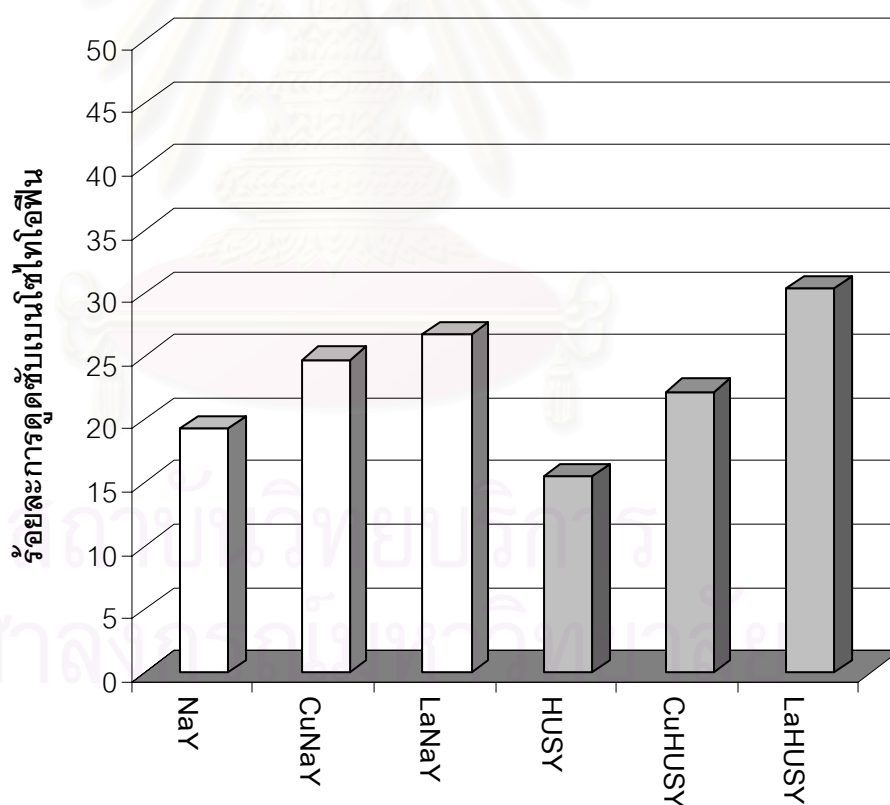
รูปที่ 4.11 การดูดซับไทโอพีนด้วยซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านและไม่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:0.1 โดยน้ำหนัก).

ตารางที่ 4.6 ความจุการดูดซับกัมมันต์ของซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านและไม่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนในการดูดซับไทโอพีนปริมาณ 500 ppm ในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:0.1 โดยน้ำหนัก)

ซีโอไลต์	ปริมาณกัมมันต์ในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง	
	หลังดูดซับ (ppm)	ความจุการดูดซับกัมมันต์ (มก.กัมมันต์/กรัม ตัวดูดซับ)
NaY	463	3.72
CuNaY	456	4.40
LaNaY	446	5.44
HUSY	472	2.77
CuHUSY	463	3.67
LaHUSY	456	4.43

ข) การดูดซับเบนโซโทไอฟีน

รูปที่ 4.12 และ ตารางที่ 4.7 แสดงผลการดูดซับเบนโซโทไอฟีนในน้ำมันเชื้อเพลิงด้วยตัวดูดซับชนิดเดียวกันกับการดูดซับโทไอฟีนในน้ำมันเชื้อเพลิง จากการทดลองพบว่าการดูดซับเบนโซโทไอฟีนด้วยซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนจะให้ผลการดูดซับที่ดีขึ้นและมีความจุการดูดซับกัมมันต์ที่สูงขึ้นกว่าการดูดซับโทไอฟีน โดยไอออนโลหะ La^{3+} ที่แลกเปลี่ยนบนซีโอไลต์ทั้ง 2 ชนิด จะให้ผลการดูดซับและความจุการดูดซับกัมมันต์ที่ดีที่สุดเช่นเดียวกับการดูดซับโทไอฟีนในน้ำมันเชื้อเพลิง แต่การดูดซับเบนโซโทไอฟีนให้ผลการดูดซับที่แตกต่างออกไปเพราะว่าซีโอไลต์ LaNaY สามารถดูดซับได้น้อยกว่า LaHUSY เนื่องจากขนาดโมเลกุลของเบนโซโทไอฟีนที่ใหญ่และปริมาตรรูพรุนที่เล็กกว่าของซีโอไลต์ LaNaY ส่งผลให้เกิดการดูดซับแบบโดยตรงไปบนซีโอไลต์ได้น้อยกว่าจึงทำให้มีความจุการดูดซับกัมมันต์ที่ต่ำกว่า ส่วนซีโอไลต์ทั้ง 2 ชนิดที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยสารละลายโลหะ Cu จากผลการดูดซับพบว่าซีโอไลต์ CuNaY สามารถดูดซับได้ดีกว่า CuHUSY เนื่องจาก Cu^{2+} ที่แลกเปลี่ยนไอออนบนซีโอไลต์มีปริมาณของไอออนโลหะที่แลกเปลี่ยนมากกว่าจึงให้ผลการดูดซับที่ดีกว่า



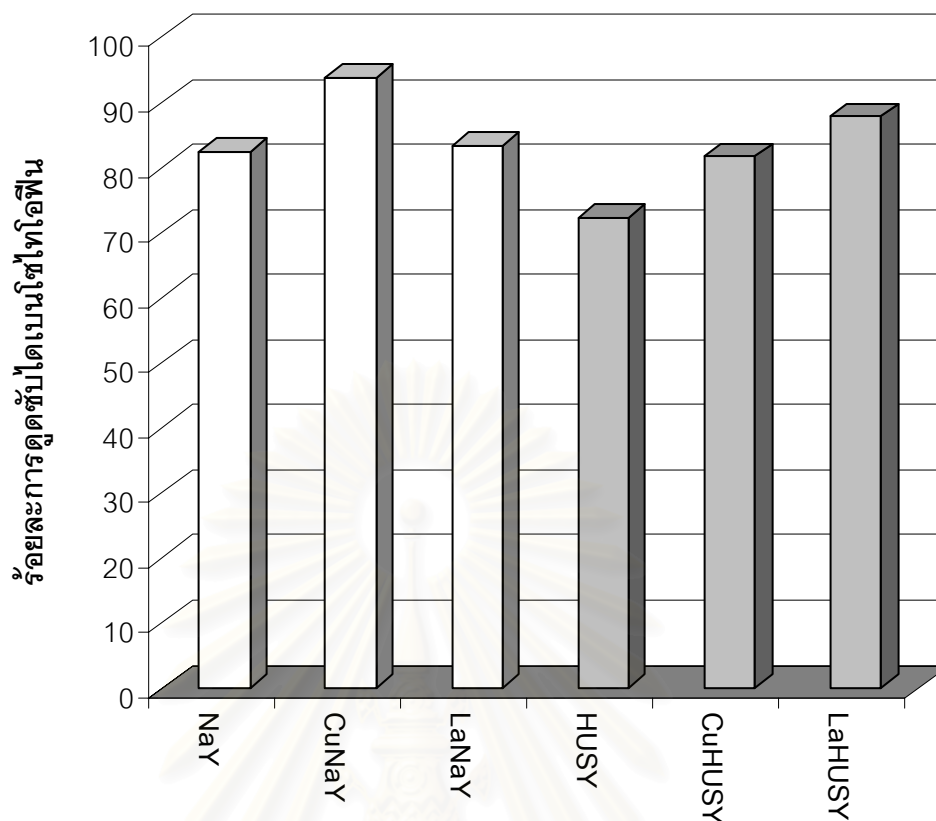
รูปที่ 4.12 การดูดซับเบนโซโทไอฟีนด้วยซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านและไม่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:0.1 โดยน้ำหนัก).

ตารางที่ 4.7 ความจุการดูดซับกัมมันต์ของซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านและไม่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนในการดูดซับเบนโซโทไโอฟิน ปริมาณ 500 ppm ในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:0.1 โดยน้ำหนัก)

ซีโอไลต์	ปริมาณกัมมันต์ในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง	ความจุการดูดซับกัมมันต์ (มก.กัมมันต์/กรัม ตัวดูดซับ)
	หลังดูดซับ (ppm)	
NaY	403	9.67
CuNaY	376	12.38
LaNaY	366	13.39
HUSY	410	9.00
CuHUSY	389	11.12
LaHUSY	348	15.17

ค) การดูดซับไดเบนโซโทไโอฟิน

จากผลการดูดซับไดเบนโซโทไโอฟินด้วยซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน แสดงในรูปที่ 4.13 และตารางที่ 4.8 พบว่าซีโอไลต์ CuNaY สามารถดูดซับไดเบนโซโทไโอฟินได้สูงสุดและมากกว่า LaNaY ซึ่งผลการดูดซับแตกต่างจากการดูดซับโทไโอฟินและเบนโซโทไโอฟิน เนื่องจาก Cu^{2+} ทำให้เกิดการดูดซับได้ทั้งแบบเชิงซ้อนที่พันธะ π ของวงแอมติกและแบบโดยตรง ส่วน La^{3+} จะเกิดการดูดซับแบบโดยตรงมากกว่า และโครงสร้างโมเลกุลของไดเบนโซโทไโอฟินมีพันธะคู่อยู่ในวงแอมติกมาก จึงทำให้เกิดการดูดซับแบบเชิงซ้อนที่พันธะ π ของวงแอมติกบน CuNaY มากกว่า ส่วนซีโอไลต์ที่ให้ผลการดูดซับรองลงมา คือ LaHUSY ซึ่งดูดซับได้มากกว่า CuHUSY เนื่องจากปริมาตรรูพรุนที่เหมาะสมและ La^{3+} มีประจุที่สูงกว่า Cu^{2+} ส่งผลให้เกิดการดูดซับที่ดีกว่า และเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบความจุการดูดซับกัมมันต์ของโทไโอฟิน เบนโซโทไโอฟิน และไดเบนโซโทไโอฟิน พบว่าซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนจะมีความจุการดูดซับกัมมันต์ของไดเบนโซโทไโอฟินที่สูงกว่า แสดงให้เห็นว่าสามารถขจัดไดเบนโซโทไโอฟินได้ดีกว่ากัมมันต์อินทรีย์อีก 2 ชนิด



รูปที่ 4.13 การดูดซับไดเบนโซไทโอฟินด้วยซีไอลด์ NaY และ HUSY ที่ผ่านและไม่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:0.1 โดยน้ำหนัก).

ตารางที่ 4.8 ความจุการดูดซับกัมมันต์ของซีไอลด์ NaY และ HUSY ที่ผ่านและไม่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนในการดูดซับไดเบนโซไทโอฟินปริมาณ 500 ppm ในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:0.1 โดยน้ำหนัก)

ซีไอลด์	ปริมาณกัมมันต์ในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง หลังดูดซับ (ppm)	ความจุการดูดซับกัมมันต์ (มก.กัมมันต์/กรัม ตัวดูดซับ)
NaY	88	41.22
CuNaY	31	46.90
LaNaY	84	41.63
HUSY	139	36.12
CuHUSY	92	40.79
LaHUSY	61	43.87

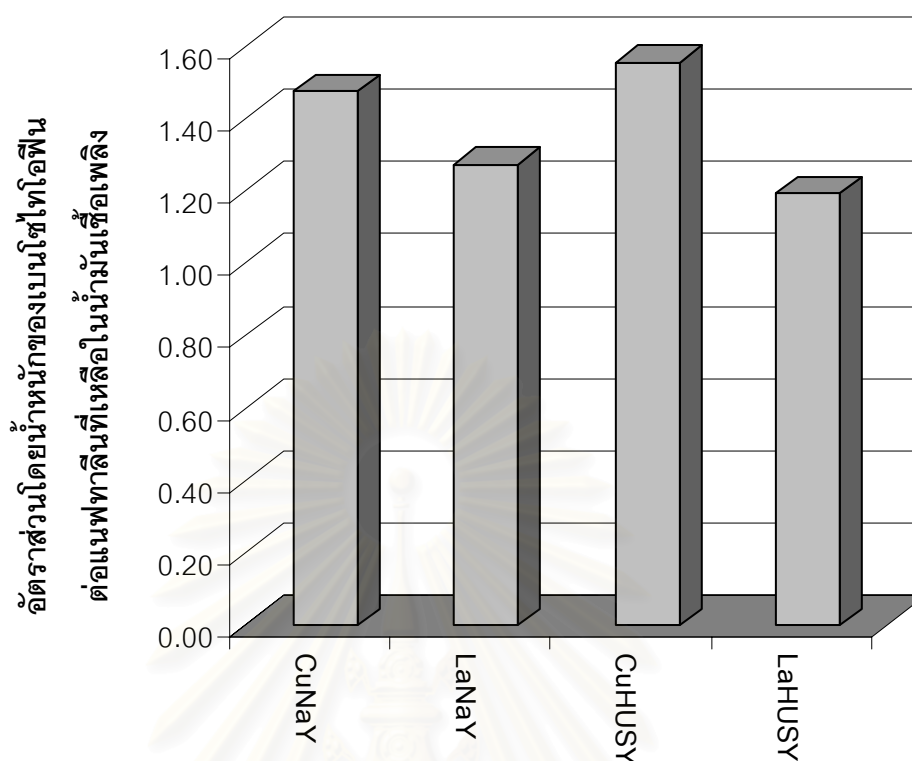
4.3.4 ผลของสารอินทรีย์อื่น ๆ ที่มีโครงสร้างเป็นแอมโรแมติกต่อการดูดซับกำมะถันอินทรีย์

องค์ประกอบของน้ำมันเชื้อเพลิงจริง นอกจากกำมะถันอินทรีย์ที่มีโครงสร้างเป็นแอมโรแมติกเป็นองค์ประกอบ ยังมีสารแอมโรแมติกอื่น ๆ ร่วมอยู่ด้วย เช่น เบนซีน, โทลูอิน และ แนฟทาลีน เป็นต้น ซึ่งสารแอมโรแมติกเหล่านี้สามารถเกิดการดูดซับแบบเชิงซ้อนที่พันธะ π ของวงแอมโรแมติกเช่นกัน เพื่อศึกษาเปรียบเทียบผลการเลือกดูดซับ (adsorption selectivity) กำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิงระหว่างตัวดูดซับที่แลกเปลี่ยนไอออนโลหะที่มีประจุแตกต่างกัน ได้แก่ Cu^{2+} และ La^{3+} เปรียบเทียบโดยใช้กำมะถันอินทรีย์ 2 ชนิด คือ เบนโซไทโอเฟน และ ไดเบนโซไทโอเฟน แสดงผลการเลือกดูดซับดังนี้

ก) การเลือกดูดซับเบนโซไทโอเฟนในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลองที่มีแนฟทาลีนผสมอยู่

ผลการศึกษาการเลือกดูดซับกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง ซึ่งมีองค์ประกอบคือ เบนโซไทโอเฟนและแนฟทาลีน ปริมาณ 500 ppm แต่ละชนิด ละลายในตัวทำละลายเฮกเซน ในรูปที่ 4.14 แสดงอัตราส่วนโดยน้ำหนักของเบนโซไทโอเฟนต่อแนฟทาลีนในน้ำมันเชื้อเพลิงภายหลังการดูดซับด้วยซีโอไลต์แต่ละชนิด พบว่าซีโอไลต์ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยสารละลายโลหะ La คือ LaHUSY และ LaNaY จะมีการเลือกดูดซับเบนโซไทโอเฟนที่ดีที่สุดตามลำดับ โดยสังเกตจากอัตราส่วนโดยน้ำหนักของเบนโซไทโอเฟนต่อแนฟทาลีน ที่เหลือในน้ำมันเชื้อเพลิงมีค่าน้อย แสดงว่ามีการเลือกดูดซับเบนโซไทโอเฟนมากกว่าแนฟทาลีน เนื่องจาก La^{3+} ที่แลกเปลี่ยนไอออนบนซีโอไลต์ ทำให้เกิดการดูดซับแบบโดยตรงระหว่างอะตอมซัลเฟอร์ของเบนโซไทโอเฟนกับไอออนโลหะบนซีโอไลต์มากกว่าเกิดการดูดซับแบบเชิงซ้อนที่พันธะ π ของวงแอมโรแมติก ส่งผลให้มีการเลือกดูดซับเบนโซไทโอเฟนดีกว่าซีโอไลต์ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยสารละลายโลหะ Cu

เมื่อเปรียบเทียบผลการเลือกดูดซับระหว่างซีโอไลต์ CuNaY และ CuHUSY ซึ่งดูดซับเบนโซไทโอเฟนได้ทั้งแบบเชิงซ้อนที่พันธะ π ของวงแอมโรแมติกและแบบโดยตรง พบว่าซีโอไลต์ CuNaY ให้ผลการเลือกดูดซับเบนโซไทโอเฟนดีกว่าเนื่องจากมีปริมาณของ Cu^{2+} ที่แลกเปลี่ยนบนซีโอไลต์มากกว่าซีโอไลต์ CuHUSY ส่งผลให้เกิดการเลือกดูดซับเบนโซไทโอเฟนที่มากกว่า



รูปที่ 4.14 อัตราส่วนเบนโซโทไธโอพีนต่อแนฟทาลินในน้ำมันเชื้อเพลิงที่ผ่านการดูดซับด้วยซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน (น้ำมันเชื้อเพลิง: ตัวดูดซับ = 10:0.3 โดยน้ำหนัก).

จากตารางที่ 4.9 แสดงการดูดซับเบนโซโทไธโอพีนในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลองที่มีแนฟทาลินผสมอยู่ ด้วยซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน พบว่ามีการเลือกดูดซับเบนโซโทไธโอพีนมากกว่าแนฟทาลิน เห็นได้จากปริมาณของเบนโซโทไธโอพีนที่ถูกดูดซับสูงกว่าแนฟทาลินเมื่อเทียบเป็นมิลลิโมลของเบนโซโทไธโอพีนหรือแนฟทาลินต่อกรัมของตัวดูดซับ และเมื่อเปรียบเทียบความจุการดูดซับกัมมันต์ระหว่างซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน พบว่าซีโอไลต์ NaY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนมีความจุการดูดซับกัมมันต์ที่สูงกว่า โดยซีโอไลต์ CuNaY มีความจุการดูดซับกัมมันต์สูงที่สุด 7.16 มก.กัมมันต์/กรัมของตัวดูดซับ แต่เมื่อพิจารณาพร้อมกับปริมาณของแนฟทาลินที่ถูกดูดซับ จะเห็นได้ว่าซีโอไลต์ NaY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนสามารถดูดซับแนฟทาลินได้สูงเช่นกัน ส่งผลให้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของเบนโซโทไธโอพีนต่อแนฟทาลินที่เหลือในน้ำมันเชื้อเพลิงมีค่าต่ำกว่านั่นเอง

ตารางที่ 4.9 การดูดซับเบนโซไทโอพีนในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลองที่มีแนฟทาไลน์ผสมอยู่ ด้วยซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:0.3 โดยน้ำหนัก)

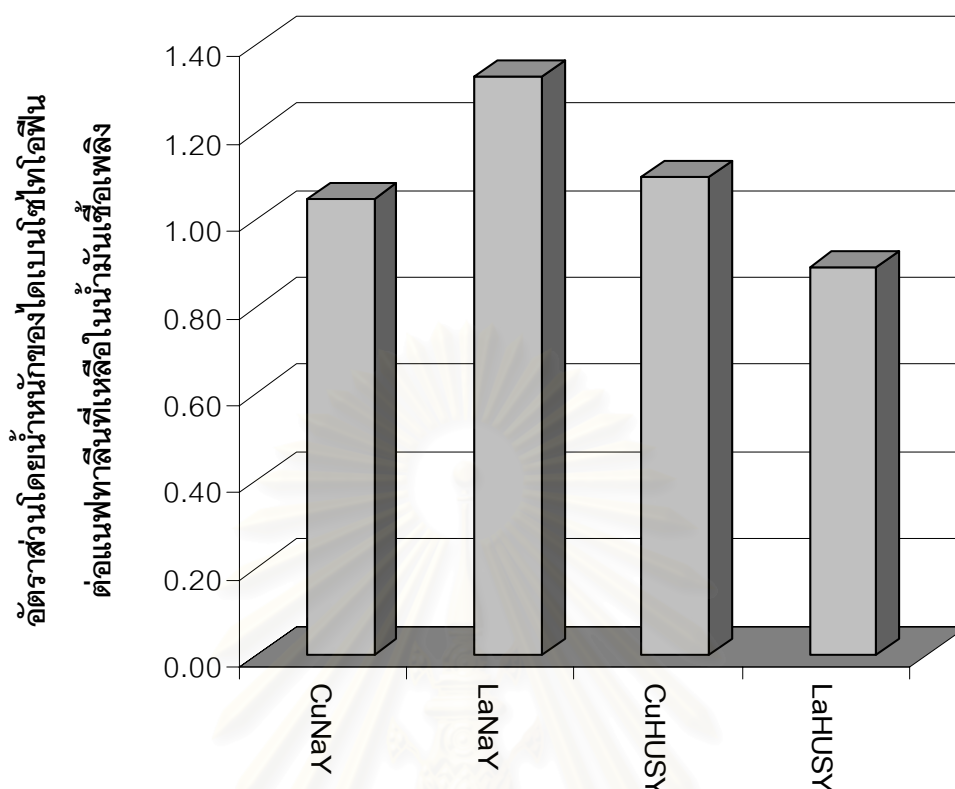
ซีโอไลต์	ปริมาณสารที่ถูกดูดซับ		ปริมาณกำมะถันในน้ำมัน	
	เบนโซไทโอพีน	แนฟทาไลน์	เชื้อเพลิงหลังดูดซับ (ppm)	ความจุการดูดซับกำมะถัน
	(มิลลิโมล/กรัม) ⁿ		(500 ppm) ^m	(มก.กำมะถัน/กรัม ตัวดูดซับ)
CuNaY	0.224	0.080	285	7.16
LaNaY	0.211	0.069	297	6.75
CuHUSY	0.188	0.076	320	6.00
LaHUSY	0.205	0.064	303	6.57

ⁿ มิลลิโมลของเบนโซไทโอพีน หรือ แนฟทาไลน์ ต่อกรัมตัวดูดซับ

^m ปริมาณกำมะถันเริ่มต้นในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง

ข) การเลือกดูดซับไคเบนโซไทโอพีนในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลองที่มีแนฟทาไลน์ผสมอยู่ เพื่อศึกษาผลการเลือกดูดซับไคเบนโซไทโอพีนในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง ซึ่งมีองค์ประกอบคือ ไคเบนโซไทโอพีนและแนฟทาไลน์ ปริมาณ 500 ppm แต่ละชนิด ละลายในตัวทำละลายเฮกซะเดคเคน รูปที่ 4.15 แสดงอัตราส่วนโดยน้ำหนักของไคเบนโซไทโอพีนต่อแนฟทาไลน์ในน้ำมันเชื้อเพลิงภายหลังการดูดซับด้วยซีโอไลต์แต่ละชนิด พบว่าผลการเลือกดูดซับแตกต่างจากการเลือกดูดซับเบนโซไทโอพีนในน้ำมันเชื้อเพลิง เพราะซีโอไลต์ LaNaY ให้ผลการเลือกดูดซับที่ต่ำที่สุด โดยสังเกตจากอัตราส่วนปริมาณของไคเบนโซไทโอพีนต่อแนฟทาไลน์ที่เหลือในน้ำมันเชื้อเพลิงมีค่ามากที่สุด เนื่องจากปริมาตรรูพรุนของซีโอไลต์และโครงสร้างโมเลกุลของไคเบนโซไทโอพีนมีขนาดใหญ่มาก ทำให้การดูดซับไคเบนโซไทโอพีนแบบโดยตรงเกิดได้ยาก แต่ไม่ส่งผลกับซีโอไลต์ LaHUSY เพราะไม่มีผลจากขนาดของรูพรุนเข้ามาเกี่ยวข้องจึงทำให้การดูดซับไคเบนโซไทโอพีนแบบโดยตรงเกิดได้ง่ายกว่า

เมื่อเปรียบเทียบผลการเลือกดูดซับระหว่างซีโอไลต์ CuNaY และ CuHUSY ซึ่งดูดซับไคเบนโซไทโอพีนได้ทั้งแบบเชิงซ้อนที่พันธะ π ของวงแอโรแมติกและแบบโดยตรง พบว่าให้ผลสอดคล้องกับการดูดซับเบนโซไทโอพีนในน้ำมันเชื้อเพลิง เนื่องจากซีโอไลต์ CuNaY มีปริมาณของ Cu^{2+} ที่แลกเปลี่ยนบนซีโอไลต์มากกว่า ซีโอไลต์ CuHUSY ส่งผลให้เกิดการเลือกดูดซับไคเบนโซไทโอพีนที่มากกว่า



รูปที่ 4.15 อัตราส่วนเบนโซโทไอฟีนต่อแนฟทาลินในน้ำมันเชื้อเพลิงที่ผ่านการดูดซับด้วยซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:0.1 โดยน้ำหนัก).

จากตารางที่ 4.10 แสดงการดูดซับเบนโซโทไอฟีนในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลองที่มีแนฟทา ลินผสมอยู่ ด้วยซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน พบว่ามีการเลือกดูดซับโด เบนโซโทไอฟีนมากกว่าแนฟทาลินซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับการเลือกดูดซับเบนโซโทไอฟีน แต่ความจุ การดูดซับกัมมันต์ของเบนโซโทไอฟีนจะสูงกว่าเบนโซโทไอฟีน เมื่อพิจารณาความจุการดูดซับ กัมมันต์ของซีโอไลต์แต่ละชนิด พบว่าซีโอไลต์ LaHUSY มีความจุการดูดซับกัมมันต์สูงสุด 28.57 มก.กัมมันต์/กรัมของตัวดูดซับ และเมื่อพิจารณาร่วมกับปริมาณของแนฟทาลินที่ถูกดูดซับ จะเห็นได้ว่าซีโอไลต์แต่ละชนิดสามารถดูดซับแนฟทาลินในปริมาณที่ไม่แตกต่างกัน ส่งผลให้ ซีโอไลต์ LaHUSY มีการเลือกดูดซับเบนโซโทไอฟีนที่ดีที่สุด และเมื่อเปรียบเทียบความจุการดูด ซักกัมมันต์ของเบนโซโทไอฟีนในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลองที่ปราศจากแนฟทาลิน (ตาราง 4.8) จะ เห็นได้ว่าซีโอไลต์แต่ละชนิดมีความจุการดูดซับกัมมันต์ที่ลดลง เนื่องจากเกิดการแข่งขันการดูด ซักระหว่างเบนโซโทไอฟีนและแนฟทาลิน ทำให้ความจุการดูดซับกัมมันต์ของซีโอไลต์แต่ละ ชนิดมีค่าลดลง

ตารางที่ 4.10 การดูดซับไดเบนโซไทโอพีนในน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีแอฟทาลีนผสมอยู่ด้วยซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:0.1 โดยน้ำหนัก)

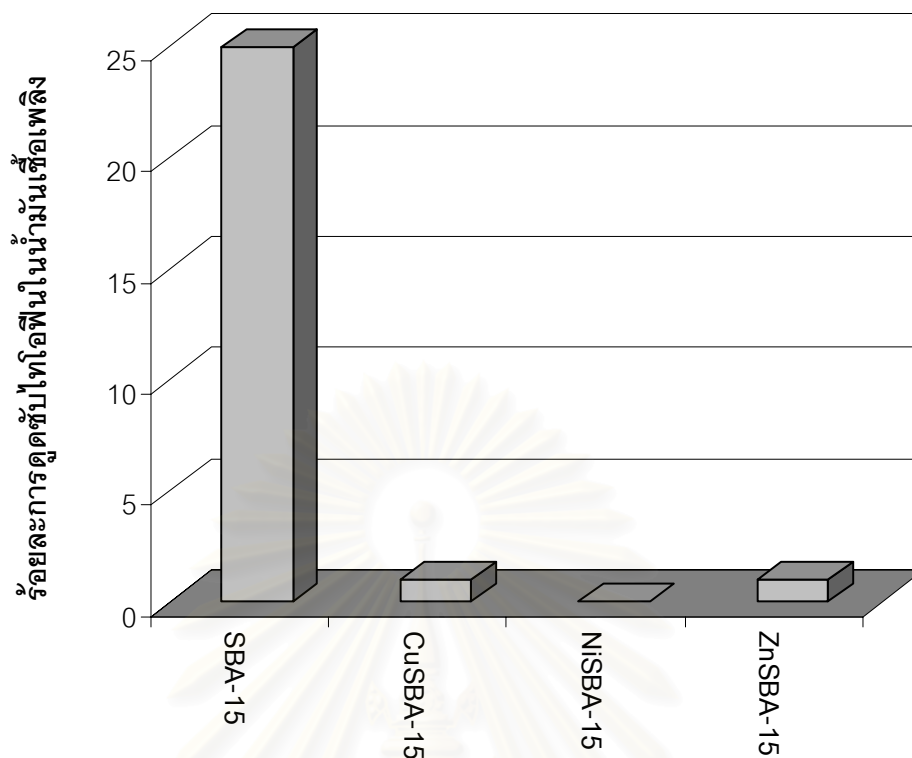
ซีโอไลต์	ปริมาณสารที่ถูกดูดซับ		ปริมาณกำมะถันในน้ำมัน	
	ไดเบนโซไทโอพีน	แอฟทาลีน	เชื้อเพลิงหลังดูดซับ (ppm)	ความจุการดูดซับกำมะถัน
	(มิลลิโมล/กรัม) [†]		(500 ppm) [‡]	(มก.กำมะถัน/กรัม ตัวดูดซับ)
CuNaY	0.769	0.201	254	24.61
LaNaY	0.506	0.191	338	16.20
CuHUSY	0.765	0.208	255	24.47
LaHUSY	0.893	0.202	214	28.57

[†] มิลลิโมลของไดเบนโซไทโอพีน หรือ แอฟทาลีน ต่อกรัมตัวดูดซับ

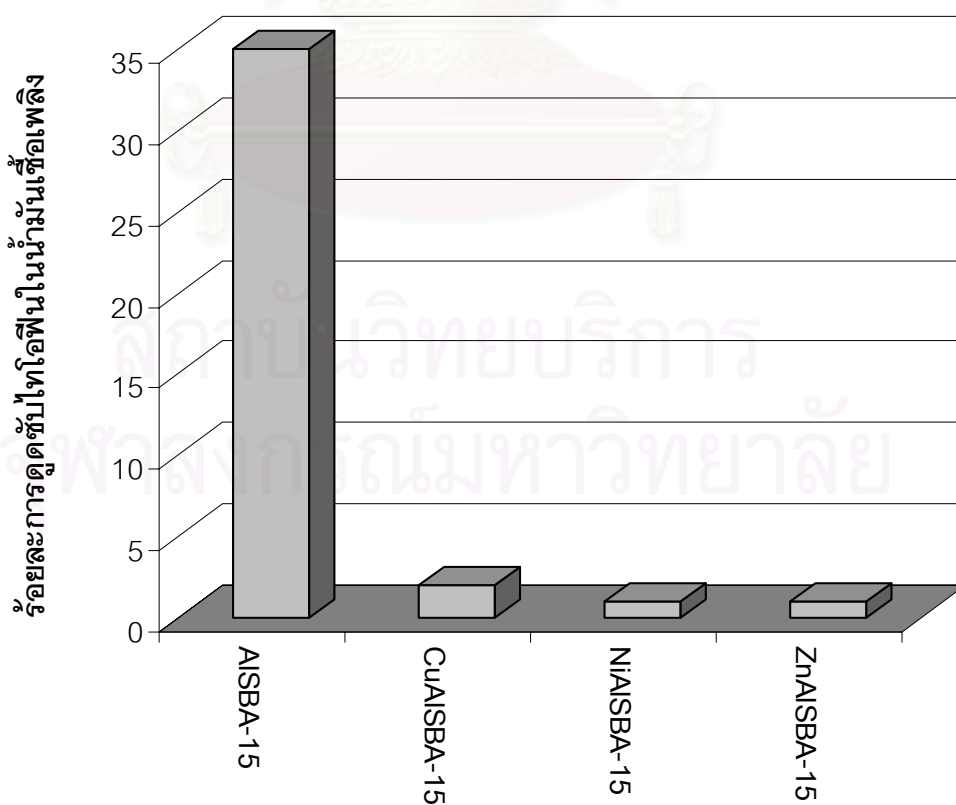
[‡] ปริมาณกำมะถันเริ่มต้นในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง

4.4 การดูดซับกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลองด้วยตัวดูดซับ SBA-15 และ AISBA-15 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน

โครงสร้างของตัวดูดซับพวกมีโซพอร์ส เช่น SBA-15 และ AISBA-15 ประกอบด้วยส่วนที่เป็นไมโครพอร์ส (microporous) เช่นเดียวกับซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ จึงสนใจที่จะนำมาปรับปรุงสมบัติโดยการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยสารละลายโลหะ Cu, Ni และ Zn เพื่อให้เกิดการดูดซับกำมะถันอินทรีย์ที่ดีขึ้น จากการดูดซับไทโอพีนด้วย SBA-15 และ AISBA-15 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน แสดงในรูปที่ 4.16 และ 4.17 ตามลำดับ พบว่าแทบไม่เกิดการดูดซับไทโอพีนเมื่อเปรียบเทียบกับ SBA-15 และ AISBA-15 ที่ยังไม่แลกเปลี่ยนไอออน เนื่องจาก SBA-15 และ AISBA-15 มีปริมาณอะลูมิเนียมอยู่น้อย ส่งผลให้มีตำแหน่งในการแลกเปลี่ยนไอออนโลหะที่น้อยกว่าซีโอไลต์ชนิดฟูจาไซต์ และเมื่อนำมาแลกเปลี่ยนไอออนโลหะบนตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิด พบว่ามีไอออนโลหะที่ไม่แลกเปลี่ยนบนตัวดูดซับ จึงทำให้เกิดเป็นโลหะออกไซด์บนโครงสร้างของตัวดูดซับ สังเกตได้จากเมื่อนำ SBA-15 และ AISBA-15 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนไปเผาในอากาศ (calcine) สีของตัวดูดซับที่เปลี่ยนไปหลังจากการเผาในอากาศ ส่งผลให้ไม่สามารถดูดซับไทโอพีนได้



รูปที่ 4.16 การดูดซับไทโอฟีนด้วย SBA-15 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:1 โดยน้ำหนัก).



รูปที่ 4.17 การดูดซับไทโอฟีนด้วย AISBA-15 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:1 โดยน้ำหนัก).

4.5 การดูดซับกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิงจริงด้วยซีโอไลต์ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน

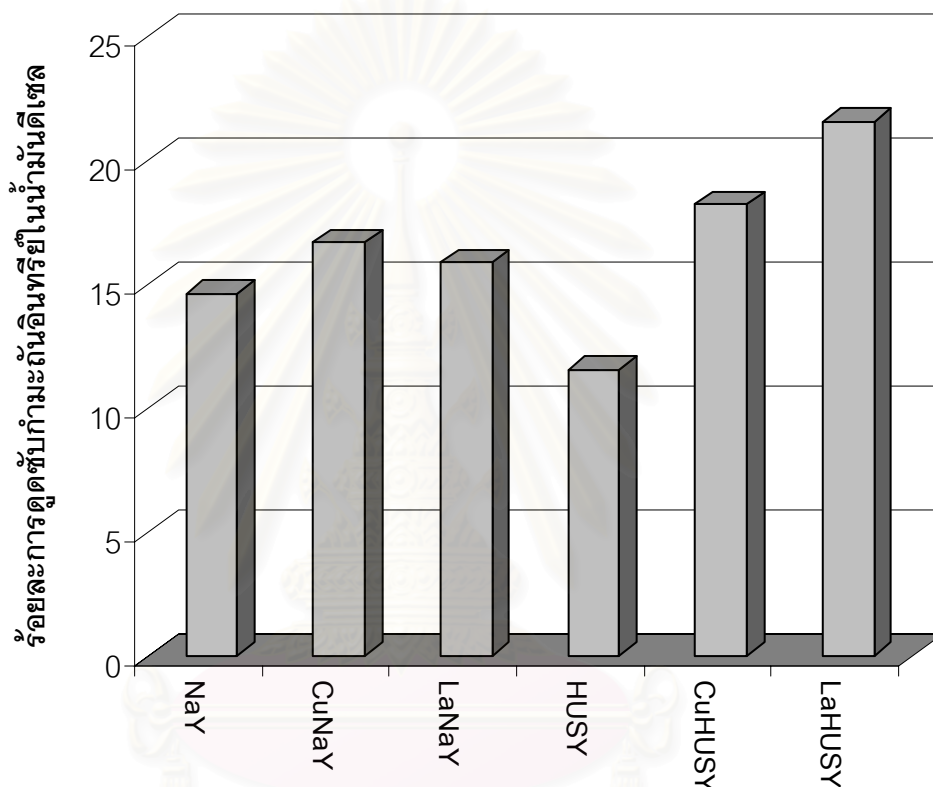
เพื่อศึกษาการดูดซับกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิงจริงนั้น ได้ออกแบบการทดลองโดยใช้ น้ำมันดีเซล (diesel fuels) เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับการดูดซับกำมะถันอินทรีย์ด้วยซีโอไลต์ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนซึ่งเป็นวิธีที่ใช้พลังงานน้อยแต่มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากในอนาคตได้มีข้อกำหนดคุณภาพน้ำมันดีเซลที่ต้องการลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลลงอีก โดยปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลต้องไม่สูงกว่า 50 ppm จากข้อกำหนดในปัจจุบันปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลต้องไม่สูงกว่า 350 ppm เพื่อรองรับเทคโนโลยียานยนต์ที่ได้มีการพัฒนาเพื่อลดปัญหามลพิษตามแนวทางของมาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง EURO4 [1]

ตารางที่ 4.11 แสดงผลการศึกษาการดูดซับกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันดีเซลด้วยซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านและไม่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำมันดีเซลต่อปริมาณตัวดูดซับเป็น 10:0.1 ทำการดูดซับที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ จากผลการดูดซับน้ำมันดีเซลที่มีปริมาณกำมะถันเริ่มต้นประมาณ 229 ppm พบว่าซีโอไลต์ LaHUSY สามารถดูดซับกำมะถันอินทรีย์ได้มากที่สุด ในรูปที่ 4.18 ซึ่งสอดคล้องกับผลการเลือกดูดซับระหว่างไดเบนโซไทโอเฟนกับสารเอโรแมติกอื่น ๆ ในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง

ตารางที่ 4.11 การดูดซับกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันดีเซลด้วยซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:0.1 โดยน้ำหนัก)

ซีโอไลต์	ปริมาณกำมะถันใน	ปริมาณกำมะถันใน	ร้อยละการดูดซับ
	น้ำมันดีเซลก่อนดูดซับ	น้ำมันดีเซลหลังดูดซับ	
	(ppm)	(ppm)	
NaY	229	196	15
CuNaY		191	17
LaNaY		193	16
HUSY		203	12
CuHUSY		187	18
LaHUSY		180	22

จากผลการดูดซับกัมมะถันอินทรีย์ที่ลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับ การดูดซับในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลองที่อัตราส่วนของน้ำมันเชื้อเพลิงต่อตัวดูดซับเท่าๆ กัน เนื่องจากในน้ำมันดีเซลมีองค์ประกอบที่เป็นสารแอมเรติกอื่น ๆ เช่น โทลูอิน แนฟทาซีน เป็นต้น ในปริมาณที่สูงจึงเกิดการแข่งขันการดูดซับกับกัมมะถันอินทรีย์ในน้ำมันดีเซล เหตุผลอีกประการหนึ่ง คือ ในน้ำมันดีเซลมีกัมมะถันอินทรีย์จำพวกไดเบนโซไทโอพีนและอนุพันธ์ของไดเบนโซไทโอพีน แสดงในรูป 4.19 ซึ่งมีขนาดโมเลกุลใหญ่และมีความกะจะสูงจึงทำให้การดูดซับเป็นไปได้ยากขึ้น



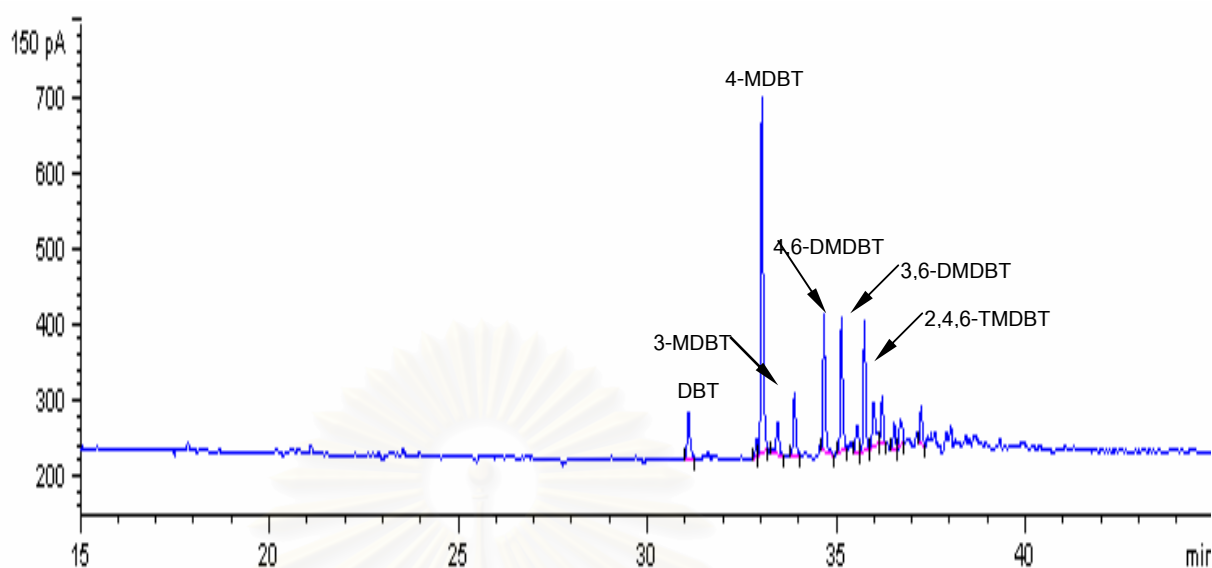
รูปที่ 4.18 การดูดซับกัมมะถันอินทรีย์ในน้ำมันดีเซลด้วยซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิห้อง และความดันบรรยากาศ (น้ำมันเชื้อเพลิง:ตัวดูดซับ = 10:0.1 โดยน้ำหนัก).

เพื่อศึกษาอัตราส่วนของน้ำมันดีเซลต่อตัวดูดซับที่เหมาะสม ในการขจัดกัมมะถันอินทรีย์โดยการดูดซับด้วยซีโอไลต์ LaHUSY แสดงในตารางที่ 4.12 เพื่อให้มีปริมาณกัมมะถันในน้ำมันดีเซลเป็นไปตามข้อกำหนดคุณภาพของน้ำมัน คือ ปริมาณกัมมะถันในน้ำมันดีเซลต้องไม่สูงกว่า 50 ppm พบว่าที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำมันดีเซลต่อตัวดูดซับเป็น 10:2.5 จะให้ผลการขจัดกัมมะถันอินทรีย์ต่ำกว่า 50 ppm

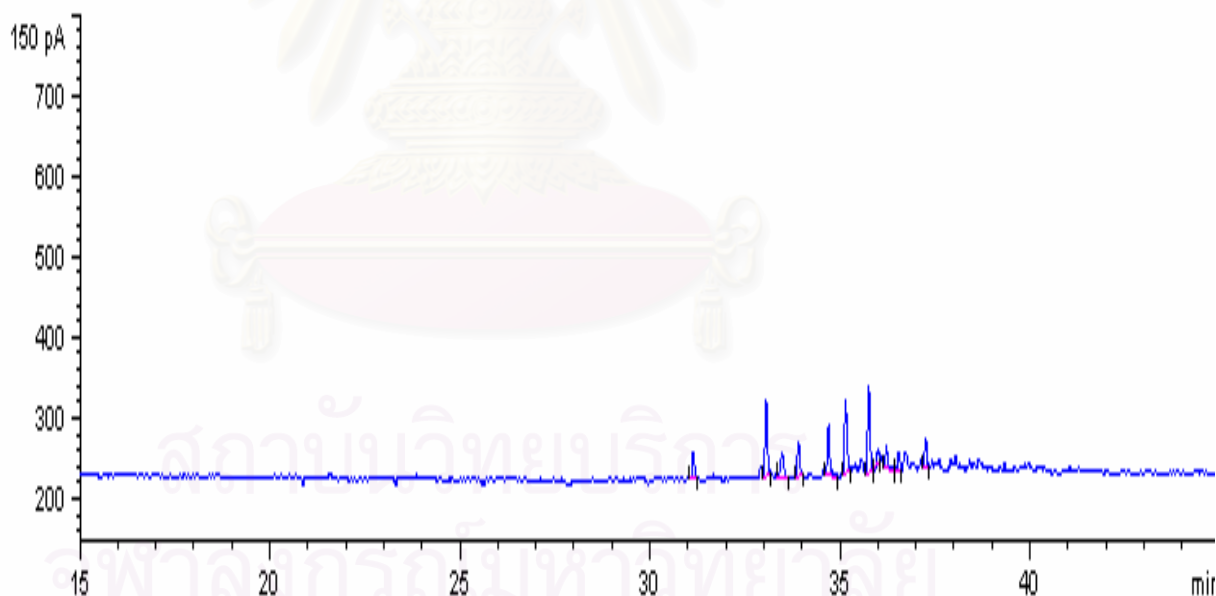
ตารางที่ 4.12 ปริมาณกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันดีเซลภายหลังการดูดซับด้วยซีโอไลต์ LaHUSY ที่อัตราส่วนต่างๆ ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ

ซีโอไลต์	อัตราส่วน	ปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซล	
	น้ำมันดีเซล:ตัวดูดซับ โดยน้ำหนัก	ก่อนดูดซับ (ppm)	หลังดูดซับ (ppm)
LaHUSY	10:1.0	229	144
	10:1.5		106
	10:2.0		79
	10:2.5		42

น้ำมันดีเซลเริ่มต้นวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี แบบ FPD Detector สำหรับวิเคราะห์กำมะถันโดยตรง แสดงในรูป 4.19 พบว่ามีกำมะถันอินทรีย์ที่มีโครงสร้างขนาดใหญ่ในน้ำมันดีเซล คือ โดเบนโซไทโอฟินและอนุพันธ์ของโดเบนโซไทโอฟิน [22] โดยกำมะถันอินทรีย์ชนิด 4-เมทิลโดเบนโซไทโอฟิน (4-MDBT) มีปริมาณสูงที่สุด เมื่อนำน้ำมันดีเซลที่ผ่านการดูดซับด้วยซีโอไลต์ LaHUSY ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำมันดีเซลต่อตัวดูดซับเป็น 10:2.5 มาวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี แบบ FPD Detector แสดงในรูปที่ 4.20 พบว่าปริมาณกำมะถันอินทรีย์อินทรีย์ลดลงอย่างเห็นได้ชัด และกำมะถันอินทรีย์ที่ถูกดูดซับได้มากที่สุด คือ 4-MDBT เนื่องจาก 4-MDBT มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (electron density) บริเวณอะตอมของซัลเฟอร์ที่สูง [22] และมีความกะกะของโครงสร้างโมเลกุลที่น้อยกว่าอนุพันธ์ของโดเบนโซไทโอฟินชนิดอื่นๆ จึงดูดซับแบบโดยตรงไปบน ซีโอไลต์ LaHUSY ได้ดีกว่ากำมะถันอินทรีย์ชนิดอื่นๆ



รูปที่ 4.19 โครมาโทแกรมของน้ำมันดีเซลวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบ FPD Detector.



รูปที่ 4.20 โครมาโทแกรมของน้ำมันดีเซลที่ผ่านการดูดซับด้วยซีโอไลต์ LaHUSY ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำมันต่อตัวดูดซับเป็น 10:2.5 วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบ FPD Detector.

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

5.1.1 การศึกษาการดูดซับด้วยตัวดูดซับชนิดต่างๆ

ซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างแบบฟูจาไซต์สามารถดูดซับไทโอไฟน์ได้ดี ในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำมันเชื้อเพลิงต่อตัวดูดซับเป็น 10:1 โดยซีโอไลต์ชนิด NaY จะดูดซับไทโอไฟน์ได้ดีที่สุดคิดเป็นร้อยละ 68 และมีความจุการดูดซับกำมะถัน 3.38 มก.กำมะถัน/กรัมของตัวดูดซับ

5.1.2 การดูดซับกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลองด้วยซีโอไลต์ชนิดฟูจาไซต์ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน

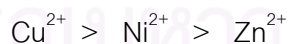
จากการศึกษาการดูดซับกำมะถันอินทรีย์แต่ละชนิดในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง ศึกษาโดยใช้ซีโอไลต์ชนิดฟูจาไซต์ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนโลหะด้วยสารละลายโลหะชนิดต่างๆ สามารถสรุปผลการทดลองได้ ดังนี้

ก) ผลการศึกษาการดูดซับกำมะถันอินทรีย์ที่มีโครงสร้างโมเลกุลที่แตกต่างกันในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง โดยใช้ซีโอไลต์ NaY และ HUSY ได้ผลการดูดซับดังนี้

ไดเบนโซไทโอไฟน์ > เบนโซไทโอไฟน์ > ไทโอไฟน์

เมื่อเปรียบเทียบผลการดูดซับกำมะถันอินทรีย์แต่ละชนิดระหว่างซีโอไลต์ทั้ง 2 ชนิด พบว่าซีโอไลต์ NaY ให้ผลการดูดซับที่ดีกว่า HUSY

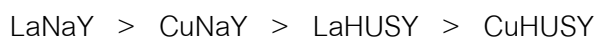
ข) จากการศึกษาผลของชนิดไอออนโลหะประจุ +2 บนซีโอไลต์ ได้ผลดังนี้



โดยซีโอไลต์ NaY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนจะให้ผลการดูดซับที่ดีกว่า HUSY ที่แลกเปลี่ยนไอออนโลหะชนิดเดียวกัน และการดูดซับกำมะถันอินทรีย์เพิ่มสูงขึ้นเมื่อแลกเปลี่ยนไอออนโลหะบนซีโอไลต์สองครั้ง

ค) จากการศึกษาการดูดซับกัมมะถันอินทรีย์แต่ละชนิดด้วยซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนโลหะที่มีประจุแตกต่างกัน ได้แก่ Cu^{2+} และ La^{3+} โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำมันเชื้อเพลิงต่อตัวดูดซับเป็น 10:0.1 ได้ผลการดูดซับดังนี้

การดูดซับไทโอฟิน



การดูดซับเบนโซไทโอฟิน



การดูดซับไดเบนโซไทโอฟิน

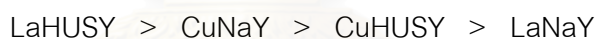


ง) ผลการศึกษาการเลือกดูดซับ (adsorption selectivity) ระหว่างกัมมะถันอินทรีย์กับสารแอมโรแมติกอื่น ๆ คือ แนฟทาลีน ในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลองที่ปริมาณเริ่มต้น 500 ppm เท่ากัน ด้วยซีโอไลต์ NaY และ HUSY ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนโลหะที่มีประจุแตกต่างกัน ได้แก่ Cu^{2+} และ La^{3+} ได้ผลการเลือกดูดซับดังนี้

การเลือกดูดซับระหว่างเบนโซไทโอฟินกับแนฟทาลีน



การเลือกดูดซับระหว่างไดเบนโซไทโอฟินกับแนฟทาลีน

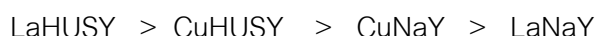


5.1.3 การดูดซับกัมมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลองด้วยตัวดูดซับ SBA-15 และ AISBA-15 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน

จากการดูดซับไทโอฟินด้วย SBA-15 และ AISBA-15 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนพบว่า แทบไม่เกิดการดูดซับไทโอฟิน เนื่องจากเกิดโลหะออกไซด์บนโครงสร้าง SBA-15 และ AISBA-15 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน

5.1.4 การดูดซับกัมมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิงจริงด้วยซีโอไลต์ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน

การดูดซับกัมมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิงจริง ทดลองโดยใช้น้ำมันดีเซลเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับการดูดซับกัมมะถันอินทรีย์ด้วยซีโอไลต์ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำมันเชื้อเพลิงต่อตัวดูดซับเป็น 10:0.1 ได้ผลการดูดซับดังนี้



และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำมันดีเซลต่อตัวดูดซับเป็น 10:2.5 ของซีโอไลต์ LaHUSY สามารถขจัดกัมมะถันอินทรีย์ในน้ำมันดีเซลเหลือเพียง 42 ppm โดยกัมมะถันอินทรีย์ชนิด 4-เมทิล ไดเบนโซโทโอฟิน (4-MDBT) จะถูกดูดซับได้มากที่สุด

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1. ภายหลังจากแลกเปลี่ยนไอออนโลหะบนซีโอไลต์ควรนำมากรองและล้างด้วยน้ำกลั่นในปริมาณที่สูง เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการตกค้างของไอออนโลหะที่ไม่ได้แลกเปลี่ยนบนซีโอไลต์

5.2.2. ศึกษาผลของการดูดซับอุณหภูมิต่างๆ ที่ใช้ในการดูดซับกัมมะถันอินทรีย์ด้วยซีโอไลต์ชนิดต่างๆ เนื่องจากถ้าอุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับสูงขึ้น จะทำให้เกิดการดูดซับกัมมะถันอินทรีย์ที่ดีขึ้น

5.2.3 ศึกษาการดูดซับกัมมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิง โดยใช้ระบบต่อเนื่องเพื่อพัฒนาให้ใกล้เคียงกับการขจัดกัมมะถันอินทรีย์ในกระบวนการอุตสาหกรรม



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

- [1] สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน. 2550. มาตรฐานคุณภาพน้ำมันดีเซล. กระทรวงพลังงาน.
- [2] ปราโมทย์ ไชยเวช และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์.2543. ปิโตรเลียมเทคโนโลยี, พิมพ์ครั้งที่ 1.
- [3] รงค์พะงา ศรีวรรณ.2546. ไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันของสารกลุ่มเบนโซโทไโอฟินเร่งปฏิกิริยาด้วยโมลิบดีนัม/โคบอลต์/รูทีเนียม, วิทยานิพนธ์ปริญญาโท สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [4] Song C. An Overview of New Approaches to Deep Desulfurization for Ultra-Clean Gasoline, Diesel Fuel and Jet Fuel. Catalysis Today. 86 (2003): 211–263.
- [5] Landau M. V. Deep Hydrotreating of Middle Distillates from Crude and shale oils. Catalysis Today. 36 (1997): 393–429.
- [6] มณฑิไล แห่งทรัพย์เจริญ.2535. จลนพลศาสตร์การขจัดกำมะถันในถ่านหินด้วยกระบวนการเมเยอร์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท สาขาวิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [7] Charles N.S.1991. Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, New York: McGraw – Hill.
- [8] Querol X.; Plana F.; Alastuey A.; Lopezsoyer A. Synthesis of Na-zeolites from fly ash. Fuel 76 (1997) : 793-799.
- [9] Breck D.W. 1974. Zeolite Molecular Sieve: Structure; Chemistry and Use. Newyork : Wiley.
- [10] Che C. 2002. Study on the Synthesis and Formation Mechanism of Mesoporous Molecular Sieves. Ph.D. Thesis Yokohama National University.
- [11] Herman V.B.;Edith M.F.;Pierre A.J. 2001.Introduction to Zeolite Science and Practice. ELSEVIER.
- [12] Baerlocher Ch.; Meier W.M.; Olson D.H. 2001. Atlas of Zeolite Framework Types. ELSEVIER.
- [13] จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์.2547. การเร่งปฏิกิริยาพื้นฐานและการประยุกต์. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.
- [14] Ralph T.Y. 2003. Adsorbents: Fundamental and Application. New York : John Wiley & Sons.

- [15] Arturo J.H.; Frances H.Y.; Gongshin Q. Desulfurization of transportation fuels by π -complexation sorbents: Cu(I)-; Ni(II)-; and Zn(II)-zeolites. Applied Catalysis B: Environmental 56 (2005) : 111-126.
- [16] Velu S.; Ma X.L.; Song C.S. Selective Adsorption for Removing Sulfur from Jet Fuel over Zeolite-Based Adsorbents. Ind. Eng. Chem. Res (2003):5293-5304.
- [17] Reut S.; Prakash A. Evaluation of sorbents for thiophene removal from liquid hydrocarbons. Fuel Processing Technology 87(2006): 217-222.
- [18] Xue M.; Chitrakar R. Selective adsorption of thiophene and 1-benzothiophene on metal-ion-exchanged zeolites in organic medium. Journal of Colloid and Interface Science 285 (2005): 487-492.
- [19] Vinay M.B.; Chang H.K. Desulfurization of diesel using ion-exchanged zeolites. Chemical Engineering Science 61 (2006):2599-2609.
- [20] Fuping T.; Weicheng W. The study of thiophene adsorption onto La(III)-exchanged zeolite NaY by FT-IR spectroscopy. Journal of Colloid and Interface Science 301(2006):395-401.
- [21] Flora T.T.; Ming J.; Patel V. Sulfur Removal by Adsorption: Calorimetric and IR Study of Adsorption of Thiophenic Sulfur Compounds on Y Zeolites. In: 19th North American Catalysis Society Meeting. USA (2005): 43.
- [22] Chunshan S.; Xiaoliang M. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. Applied Catalysis B: Environmental 41 (2003): 207-238.
- [23] Imperor M.; Davidson P. Existence of a Microporous Corona around the Mesopores of Silica-Based SBA-15 Materials Template by Triblock Copolymers. J. Am. Chem. Soc. 122 (2000):11925-11933
- [24] Yinngong Y.; Antoine G.; Jean L. B. Direct synthesis of AISBA mesoporous molecular sieve: characterization and catalytic activities. Chem. Commun. (1999),1967-1968.



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

การเตรียมสารละลายโลหะสำหรับแลกเปลี่ยนไอออนบนซีโอไลต์

ซีโอไลต์ NaY (Si/Al =2.39) และ HUSY (Si/Al =3.06) จากบริษัท Tosoh Coporation ประเทศญี่ปุ่น ถูกนำมาปรับปรุงเพื่อให้มีสมบัติการดูดซับโมเลกุลกำมะถันอินทรีย์ให้มากขึ้น โดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยสารละลายโลหะชนิดต่าง ๆ ซึ่งใช้สารละลายโลหะความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 1,000 ลูกบาศก์เซนติเมตร ต่อ ซีโอไลต์ 5 กรัม

ตัวอย่างการเตรียมมีดังนี้

เตรียมสารละลาย $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 1,000 ลูกบาศก์เซนติเมตร คิดเป็น 0.10 โมล โดยใช้ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ มวลโมเลกุล 232.59 กรัม/โมล

ซึ่ง $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ มวลโมเลกุล 187.56 กรัม/โมล

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$\frac{187.56}{232.59}$	โมล	อยู่ใน $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$	1	โมล
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.10	โมล	อยู่ใน $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$	$0.1 \times \frac{232.59}{187.56}$	โมล
				= 0.12	โมล
			คิดเป็น $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$	28.84	กรัม
			$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ มี H_2O อยู่ =	$28.84 \times \frac{45.03}{232.59}$	กรัม
				= 5.58	กรัม
			มี H_2O อยู่ =	5.58	ลบ.ซม.
		ต้องเติมน้ำปริมาตร	$1,000 - 5.58$	= 994.42	ลบ.ซม.
		ดังนั้น ต้องนำ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$	28.84 กรัม	ไปละลายน้ำปริมาตร	994.42 ลบ.ซม.

ภาคผนวก ข

การเตรียมน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง

การศึกษาการดูดซับกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิงจำลอง ซึ่งเป็นน้ำมันที่เตรียมขึ้นเองโดยกำหนดความเข้มข้นของกำมะถันอินทรีย์เริ่มต้น คือ 500 ppm แบ่งออกเป็น 3 ชนิด ดังนี้

1. ไทโอฟิน 500 ppm ของซัลเฟอร์ในตัวทำละลาย คือ เฮกเซน
2. เบนโซไทโอฟิน 500 ppm ของซัลเฟอร์ในตัวทำละลาย คือ เฮกเซน
3. ไดเบนโซไทโอฟิน 500 ppm ของซัลเฟอร์ในตัวทำละลาย คือ เฮกซะเดคเคน

ตัวอย่างการเตรียมมีดังนี้

ปริมาณสารละลาย	10^6	กรัม	มีกำมะถัน	500	กรัม
ปริมาณสารละลาย	200	กรัม	มีกำมะถัน	$200 \times \frac{500}{10^6}$	กรัม
			=	0.10	กรัม

เทียบหาปริมาณไทโอฟินที่ใช้ โดยมวลโมเลกุลของไทโอฟิน คือ 84.14 กรัม/โมล

ปริมาณกำมะถัน	32	กรัม	อยู่ในไทโอฟิน	84.14	กรัม
ปริมาณกำมะถัน	0.10	กรัม	อยู่ในไทโอฟิน	$0.1 \times \frac{84.14}{32}$	กรัม
			=	0.26	กรัม

ดังนั้น ต้องเติมไทโอฟิน 0.26 กรัม ในตัวทำละลายเฮกเซน 200 กรัม

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

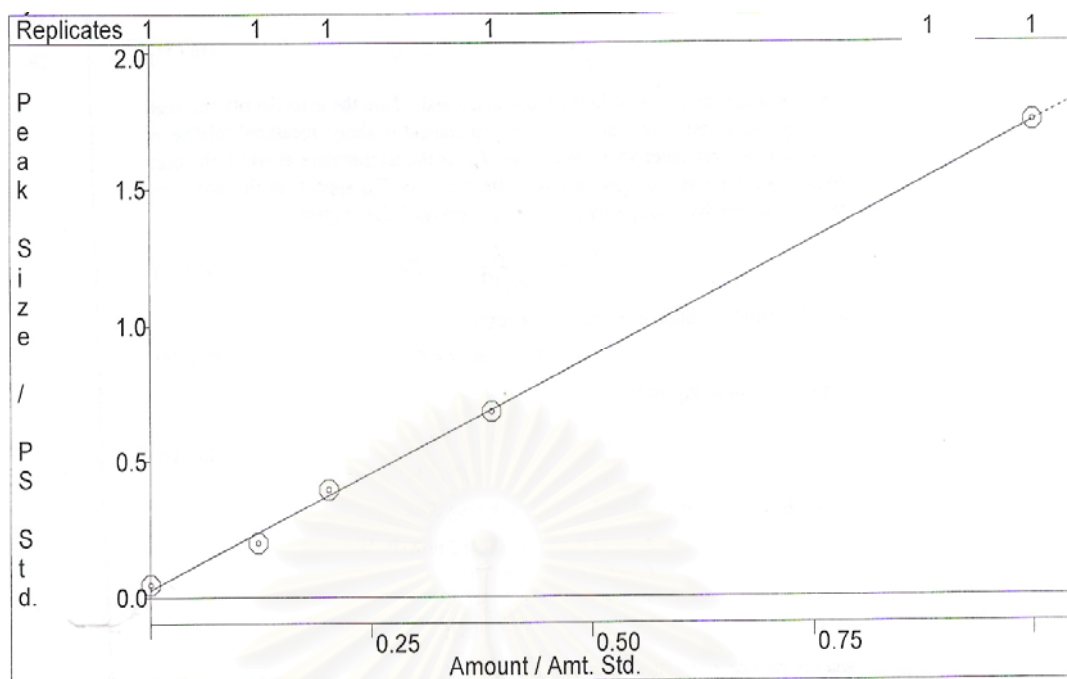
ภาคผนวก ค

การวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันอินทรีย์โดยแก๊สโครมาโทกราฟี

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้วิเคราะห์ปริมาณกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิง
จำลอง คือ VARIAN CP-3800 GC ซึ่งประกอบด้วยดีเทคเตอร์แบบ FID และคอลัมน์แบบ
packed column โดยข้อมูลและภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี แสดงดังตาราง ค1

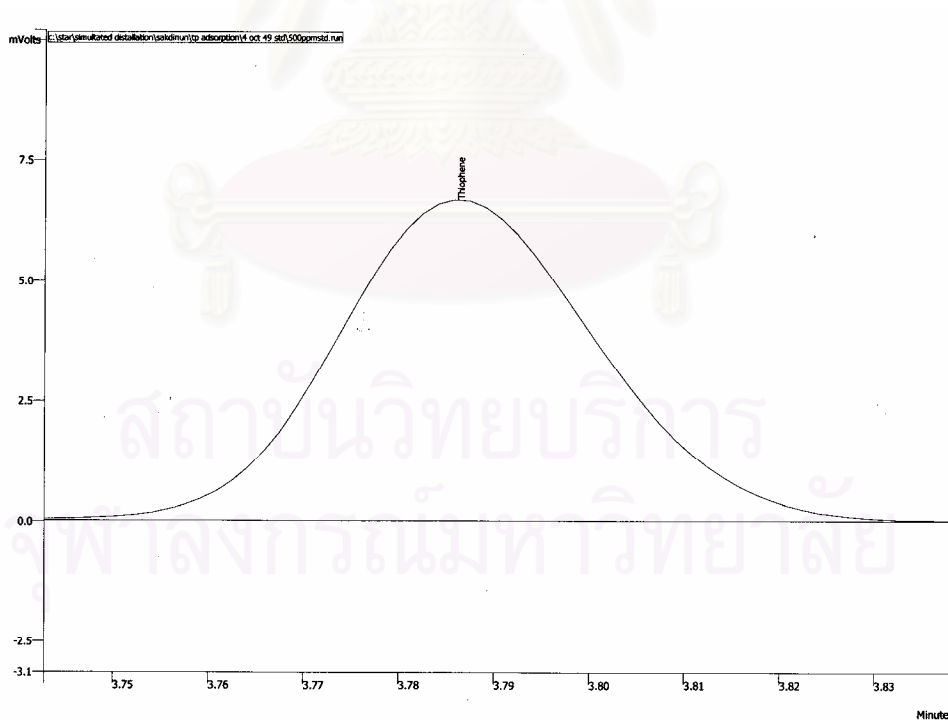
ตาราง ค1 ข้อมูลและภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีรุ่น CP-3800 ของ VARIAN

GC unit	VARIAN CP-3800
Auto sampler	VARIAN CP-8400 Auto-sampler
Column	
Type	AT-1HT
Length (m)	30
i.d. (mm)	0.25
Film thickness (μm)	0.1
Max temperature ($^{\circ}\text{C}$)	380
Temperature ramp	
for thiophene	35 (isothermal) hold 5 min
for benzothiophene	120-170 $^{\circ}\text{C}$ at 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
for dibenzothiophene	150-200 $^{\circ}\text{C}$ at 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Injection details	
Type	Split
Split ratio	1:30
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	275
Amount (μL)	1
Detector	
Type	FID
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	275

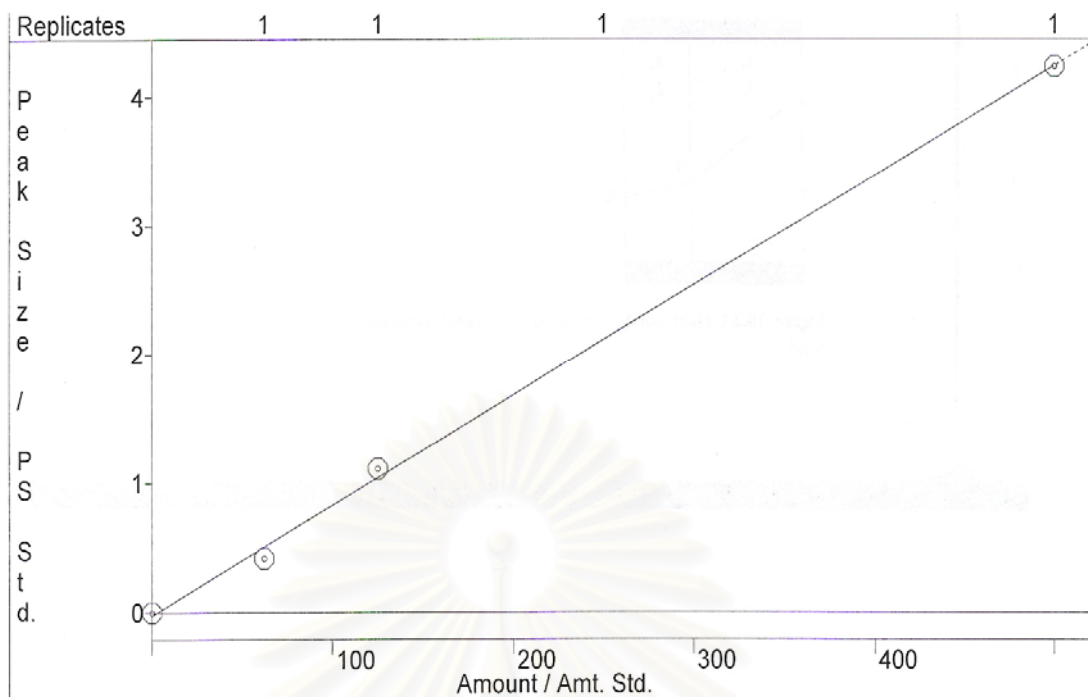


$$r^2 = 0.998757, y = 1.714384x + 0.0272$$

รูป ค1 กราฟแสดงเส้นโค้งเทียบมาตรฐานของไทโอเฟน.

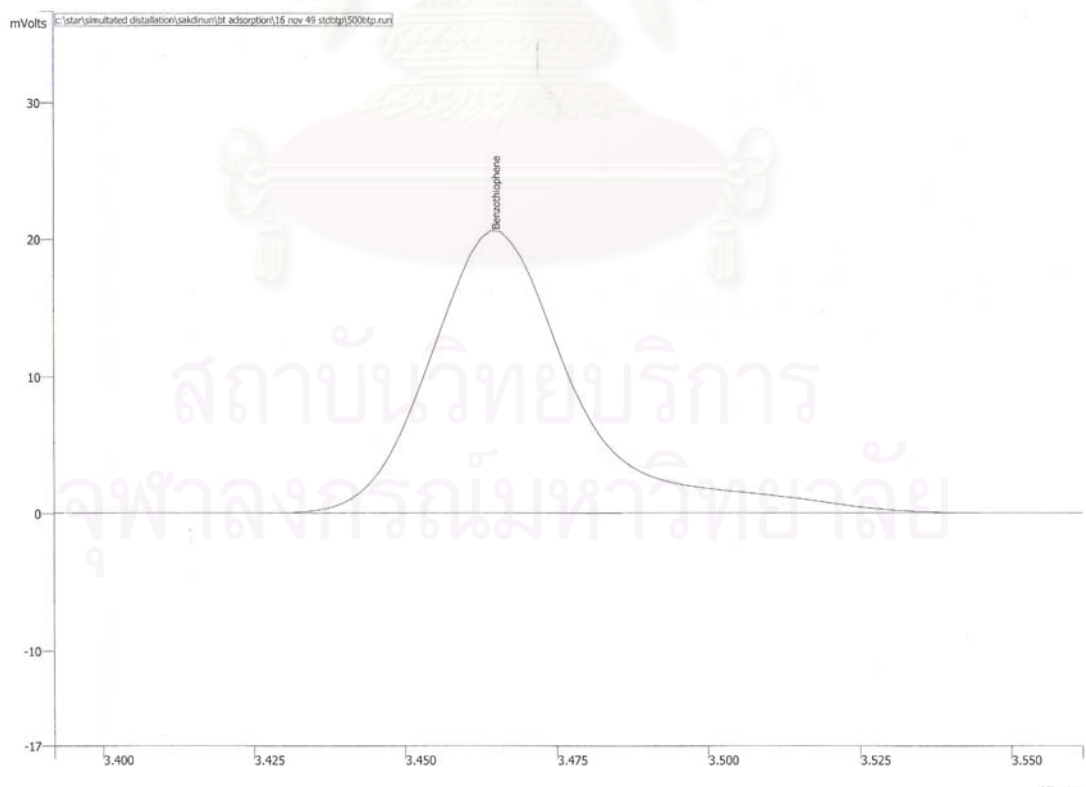


รูป ค2 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณไทโอเฟน 500 ppm.

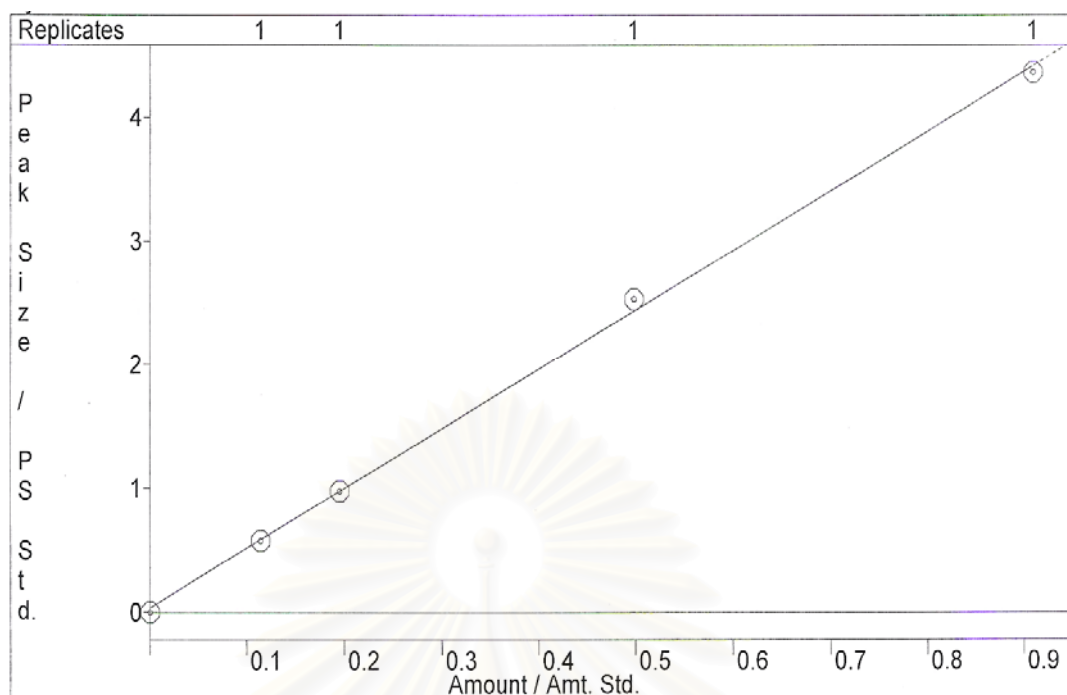


$$r^2 = 0.998797, y = 8.532622x - 0.0257$$

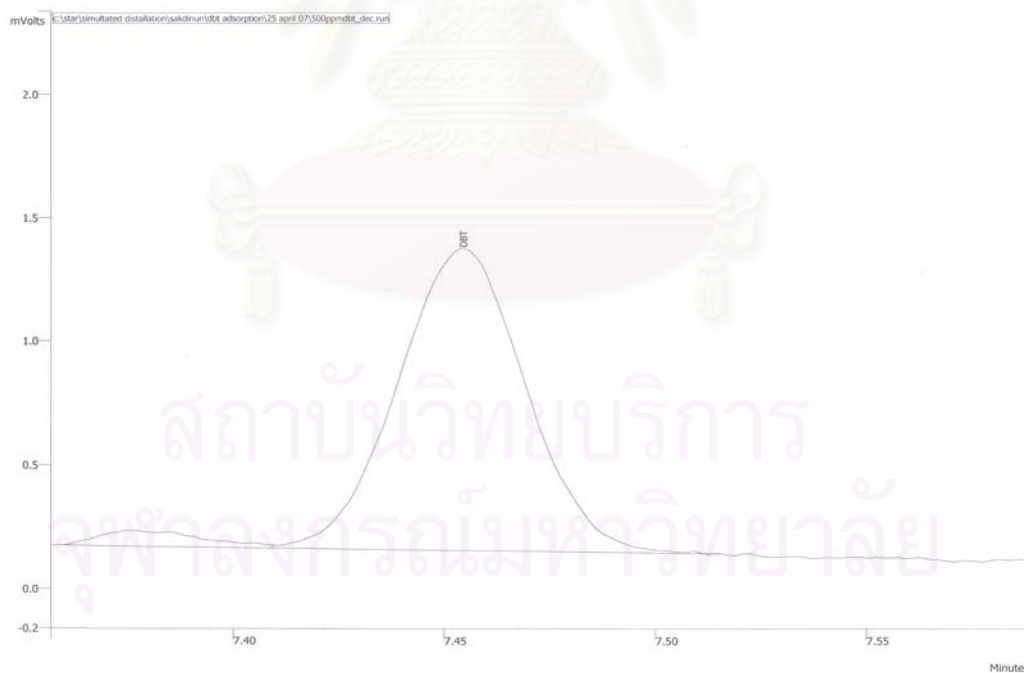
รูป ค3 กราฟแสดงเส้นโค้งเทียบมาตรฐานของเบนโซไทโอฟิน.



รูป ค4 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณเบนโซไทโอฟิน 500 ppm.



รูป ค5 กราฟแสดงเส้นโค้งเทียบมาตรฐานของไดเบนไซโทไอฟีน.



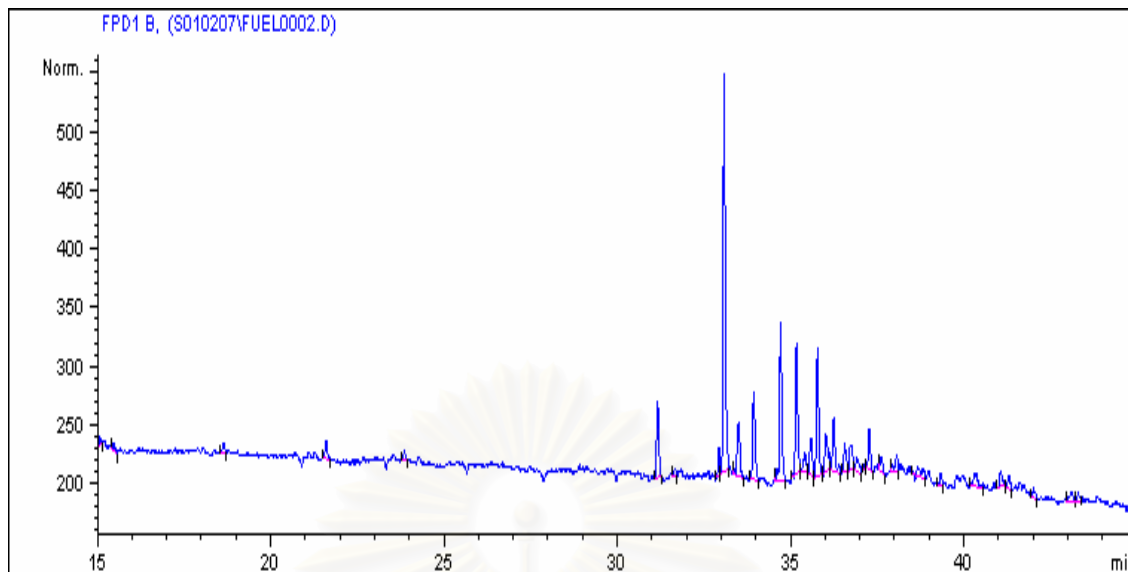
รูป ค6 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณไดเบนไซโทไอฟีน 500 ppm.

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้วิเคราะห์ปริมาณกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิงจริง คือ Hewlett Packard 6890 ซึ่งประกอบด้วยดีเทคเตอร์แบบ FPD และคอลัมน์แบบ capillary column โดยข้อมูลและภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี แสดงดังตาราง ค 2

ตาราง ค2 ข้อมูลและภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีรุ่น 6890 ของ Hewlett Packard

GC unit	Hewlett Packard 6890
Auto sampler	Hewlett Packard 6890 Auto-sampler
Column	
Type	HP-5
Length (m)	30
i.d. (mm)	0.32
Film thickness (μm)	0.25
Max temperature ($^{\circ}\text{C}$)	325
Temperature ramp	50-300 $^{\circ}\text{C}$ at 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Injection details	
Type	Split
Split ratio	50:1
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	275
Amount (μL)	1
Detector	
Type	FPD
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	250

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูป ค7 โครมาโทแกรมของน้ำมันดีเซลที่ดูดซับด้วยซีโอไลต์ LaHUSY ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำมันดีเซลต่อตัวดูดซับ 10:0.1 วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแบบ FPD Detector.

การคำนวณร้อยละปริมาณกำมะถันอินทรีย์ที่ถูกดูดซับ

$$\text{ร้อยละการดูดซับ} = \frac{\text{ปริมาณกำมะถันอินทรีย์เริ่มต้น} - \text{ปริมาณกำมะถันอินทรีย์ที่เหลือ}}{\text{ปริมาณกำมะถันอินทรีย์เริ่มต้น}} \times 100$$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นาย ศักดินันท์ นันตัง เกิดวันที่ 11 มิถุนายน 2525 ที่จังหวัดพะเยา สำเร็จการ ศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2547 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2548



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย