

การจัดทำมะถันจากน้ำมันดีเซลด้วยตัวดูดซับแบบเชิงซ้อนพันธะไพ



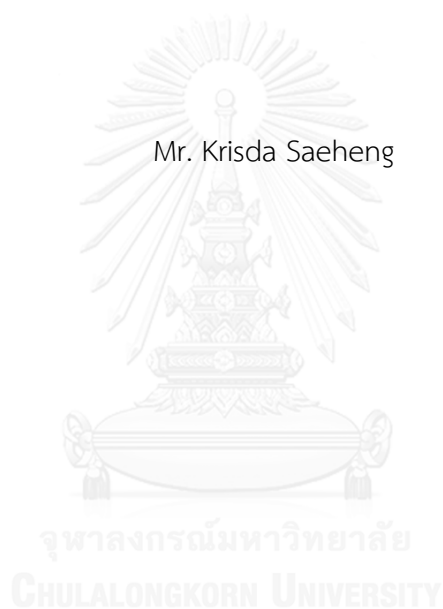
บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)  
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2559  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DESULFURIZATION OF DIESEL OIL BY  $\pi$ -COMPLEXATION ADSORBENTS

Mr. Krisda Saeheng



A Thesis 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 2016

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซลด้วยตัวดูดซับแบบ เชิงซ้อนพันธะไพ
โดย	นายกฤษฎา แซ่เฮง
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.บุญญาวัฒน์ อยู่สุข

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(รองศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(ดร.บุญญาวัฒน์ อยู่สุข)

.....กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ดร.นิคม ชวลิตกิจมงคล)

กฤษฎา แซ่เฮง : การขจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซลด้วยตัวดูดซับแบบเชิงซ้อนพันธะไพ (DESULFURIZATION OF DIESEL OIL BY  $\pi$ -COMPLEXATION ADSORBENTS) อ.ที่  
 วิทยาลัยอาชีวศึกษา : ศ. ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ, อ.ที่วิทยาลัยอาชีวศึกษา :  
 ดร.บุญญาวัฒน์ อยู่สุข, 90 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการดูดซับสารประกอบกำมะถันไดเบนโซไทโอพีน (DBT) และ 4,6-ไดเมทิล  
 ไดเบนโซไทโอพีน (4,6-DMDBT) ปริมาณกำมะถัน 150 ppm ในนอร์มัลออกเทนเป็นน้ำมันจำลอง  
 การดูดซับทดลองในระบบดูดซับแบบเบดนิ่งด้วยอัตราการไหล 1 mL/min ที่อุณหภูมิแวดล้อม การ  
 ดูดซับกำมะถันด้วยตัวดูดซับไม่ดัดแปรพื้นผิว ได้แก่ อะลูมินากัมมันต์ ถ่านกัมมันต์ และซีโอไลต์  
 โซเดียมวาย ซึ่งค่าความจุเบรคทรูและความจุอิ่มตัวสามารถคำนวณจากกราฟเส้นโค้งเบรคทรู พบว่า  
 ความจุการดูดซับสารประกอบกำมะถันทั้งสองชนิดเรียงลำดับดังนี้ ซีโอไลต์โซเดียมวาย > ถ่านกัม  
 มันต์ > อะลูมินากัมมันต์ ดังนั้นตัวดูดซับถ่านกัมมันต์และซีโอไลต์โซเดียมวายถูกเลือกไปศึกษาการดัด  
 แปรพื้นผิวเพื่อเพิ่มสมรรถนะการดูดซับ ตัวดูดซับถ่านกัมมันต์นำมาเพิ่มโลหะ Cu และ Ni ปริมาณ 5,  
 10, 15, 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักด้วยวิธีอิมเพรกเนชัน พบว่าตัวดูดซับ 10 %wt Cu/AC  
 และ 10 %wt Ni/AC สามารถดูดซับสารประกอบกำมะถันทั้งสองชนิดได้ดี เนื่องจากการเพิ่มโลหะลงไป  
 ทำให้มีตำแหน่งการดูดซับมากขึ้น นอกจากนี้ ตัวดูดซับซีโอไลต์โซเดียมวายนำมาดัดแปรเป็น Cu-Y  
 zeolite และ Ni-Y zeolite ด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออน สำหรับการดูดซับ DBT และ 4,6-DMDBT  
 พบว่าตัวดูดซับ Cu-Y zeolite และ Ni-Y zeolite มีค่าความจุการดูดซับสูงกว่าตัวดูดซับ Na-Y  
 zeolite เนื่องจากไอออนของ Cu และ Ni สามารถเกิดอัตรากิริยาแบบพันธะไพได้ โดยความจุการดูด  
 ซับสารประกอบกำมะถันทั้งสองชนิดเรียงลำดับดังนี้ Cu-Y zeolite ~ Ni-Y zeolite > 10 %wt  
 Cu/AC ~ 10 %wt Ni/AC สำหรับการดูดซับ 4,6-DMDBT ด้วยตัวดูดซับ Cu-Y zeolite พบว่าค่า  
 ความจุการดูดซับมีค่าสูงขึ้นเมื่ออัตราการไหลลดลงและอุณหภูมิการดูดซับสูงขึ้น

ภาควิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

ปีการศึกษา 2559

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม .....

# # 5771911423 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: DESULFURIZATION / ADSORBENT / THIOPHENIC COMPOUNDS

KRISDA SAEHENG: DESULFURIZATION OF DIESEL OIL BY  $\pi$ -COMPLEXATION ADSORBENTS. ADVISOR: PROF.PATTARAPAN PRASASSARAKICH, Ph.D., CO-ADVISOR: BOONYAWAN YOOSUK, Ph.D., 90 pp.

This research was to study the adsorptive desulfurization of DBT and 4,6-DMDBT with sulfur 150 ppm in n-octane as model oil. The adsorption experiments were performed in a fixed-bed flowing system with flow rate of 1 mL/min at ambient temperature. For adsorptive desulfurization over three unmodified adsorbents including activated alumina, activated carbon and Na-Y zeolite, the breakthrough and saturation capacities were calculated by the breakthrough curve and the adsorption capacities followed the order: Na-Y zeolite > activated carbon > activated alumina. Thus, activated carbon and Na-Y zeolite were selected to study the surface modification for enhanced adsorption performance. Activated carbon was impregnated with Cu and Ni of 5, 10, 15, 20 and 30 %wt. The results indicated that 10 %wt Cu/AC and 10 %wt Ni/AC adsorbents showed a good adsorption of both sulfur compounds because impregnation of metal could improve the adsorptive sites. In addition, Na-Y zeolite was also modified to Cu-Y zeolite and Ni-Y zeolite with ion-exchange method. For adsorption of DBT and 4,6-DMDBT, Cu-Y zeolite and Ni-Y zeolite had higher adsorption capacities than NaY-zeolite because Cu and Ni ions could form a  $\pi$ -complexation bond with sulfur compounds. The adsorption capacities of both sulfur compounds followed the order: Cu-Y zeolite ~ Ni-Y zeolite > 10 %wt Cu/AC ~ 10 %wt Ni/AC adsorbents. For adsorption 4,6-DMDBT on Cu-Y zeolite, the adsorption capacities increased with decreasing flowrate and increasing temperature.

Department:	Chemical Technology	Student's Signature .....
Field of Study:	Chemical Technology	Advisor's Signature .....
Academic Year:	2016	Co-Advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ และ ดร.บุญญา วัฒน์ อยู่สุข ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำการทำวิจัย ตลอดจนให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์สำเร็จลุล่วงไปด้วยดียิ่ง รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำ

งานวิจัยเรื่อง “การขจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซลด้วยตัวดูดซับแบบเชิงซ้อนพันธะไพ” สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนจากทุนอุดหนุนการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยเพื่อเฉลิมฉลองวโรกาสที่พระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัวทรงเจริญพระชนมายุครบ 72 พรรษา และศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (National Metal and Materials Technology Center: MTEC) ที่สนับสนุนค่าเล่าเรียนและทุนวิจัยตลอดการศึกษา

ขอขอบพระคุณ พี่นักวิจัยที่ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ รวมถึงคำแนะนำ และข้อคิดดีๆที่เป็นประโยชน์ในการทำงาน

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ดร.นิคม ชวลิตกิจมงคล กรรมการจากภายนอกมหาวิทยาลัย ที่ได้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกและช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ พี่ เพื่อน และน้องในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่อยู่เบื้องหลังที่ได้ให้กำลังใจ ให้คำปรึกษา คำแนะนำ และการสนับสนุนด้านต่างๆ เสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	จ
กิตติกรรมประกาศ .....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา .....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	1
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนวิธีดำเนินงานวิจัย .....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ข้อกำหนดทางด้านสิ่งแวดล้อม .....	4
2.2 สารประกอบกำมะถัน .....	6
2.3 การขจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจน.....	10
2.4 การดูดซับ .....	12
2.4.1 ประเภทของการดูดซับ.....	13
2.4.2 ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อสมรรถนะตัวดูดซับ.....	14
2.5 ตัวดูดซับ .....	15
2.5.1 อะลูมินากัมมันต์ (Activated alumina, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	15
2.5.2 ซิลิกาเจล (Silica gel, SiO <sub>2</sub> ) .....	15

2.5.3 ซีโอไลต์ (Zeolite) .....	15
2.5.4 ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon).....	18
2.6 การดูดซับสารประกอบกำมะถันบนตัวดูดซับ .....	21
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	22
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	25
3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	25
3.2 ขั้นตอนดำเนินการทดลอง.....	25
3.2.1 การเตรียมน้ำมันจำลอง.....	25
3.2.2 การเตรียมตัวดูดซับ .....	26
3.2.3 การทดลองการดูดซับ .....	26
3.2.4 การศึกษาผลของภาวะระบบต่อการดูดซับ.....	28
3.3 การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวดูดซับ .....	29
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง .....	30
4.1 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวดูดซับ .....	30
4.1.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR).....	30
4.1.2 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยวิธีบีอีที (Brunauer emmett teller, BET).....	31
4.1.3 เทคนิคการวิเคราะห์ธาตุโดยการวาวรังสีเอกซ์ (X-ray fluorescence spectroscopy, XRF) .....	32
4.1.4 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD).....	33
4.1.5 สันฐานวิทยาของตัวดูดซับด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) .....	36
4.2 การดูดซับของตัวดูดซับไม่ดัดแปรพื้นผิว .....	39
4.3 การดูดซับไคเบนโซไทโอฟิน .....	41



4.4 การดูดซับ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอพีน .....	44
4.5 การดูดซับไดเบนโซไทโอพีนผสมกับ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอพีน .....	47
4.6 ผลของภาวะต่อการดูดซับ.....	50
4.6.1 ผลของอัตราการไหล .....	50
4.6.2 ผลของอุณหภูมิการดูดซับ .....	51
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ .....	53
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	53
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	55
รายการอ้างอิง .....	56
ภาคผนวก.....	60
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	90



## สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 มาตรฐานน้ำมันเบนซิน (EN 288).....	5
2.2 มาตรฐานน้ำมันดีเซล (EN 590) .....	5
2.3 องค์ประกอบพื้นฐานของน้ำมันดิบ .....	7
2.4 ชนิดของสารประกอบกำมะถันที่พบในน้ำมันดิบ .....	8
2.5 ข้อแตกต่างของการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี .....	14
2.6 ซีโอไลต์ที่ดูดซับด้วยโลหะหมู่ I และหมู่ II .....	17
2.7 อัตราส่วน Si/Al ของซีโอไลต์ชนิด X และ Y ที่ดูดซับด้วยโลหะหมู่ I และหมู่ II.....	17
4.1 พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของตัวดูดซับแบบต่างๆ จากการวัดพื้นที่ผิว และขนาดรูพรุนด้วยวิธีบีอีที.....	31
4.2 องค์ประกอบของตัวดูดซับซีโอไลต์ที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยการแลกเปลี่ยนไอออน .....	32
4.3 ความจุเบรคทรูและความจุอิ่มตัว (mgS/g-sorbent) ของตัวดูดซับไม่ดัดแปรพื้นผิว.....	40
4.4 ความจุเบรคทรูและความจุอิ่มตัว (mgS/g-sorbent) ของตัวดูดซับดัดแปรสำหรับการดูดซับ DBT .....	43
4.5 ความจุเบรคทรูและความจุอิ่มตัว (mgS/g-sorbent) ของตัวดูดซับดัดแปร สำหรับการดูดซับ 4,6-DMDBT.....	46
4.6 ความจุเบรคทรูและความจุอิ่มตัว (mgS/g-sorbent) ของตัวดูดซับดัดแปร สำหรับดูดซับ สารประกอบกำมะถันผสมของ DBT และ 4,6-DMDBT .....	49
4.7 ความจุเบรคทรูและความจุอิ่มตัว (mgS/g-sorbent) ของตัวดูดซับ Cu-Y zeolite สำหรับการดูดซับ 4,6-DMDBT ที่อัตราการไหลต่างกัน อุณหภูมิ 30 °C.....	51
4.8 ความจุเบรคทรูและความจุอิ่มตัว (mgS/g-sorbent) ของตัวดูดซับ Cu-Y zeolite สำหรับการดูดซับ 4,6-DMDBT ที่อุณหภูมิการดูดซับที่ต่างกัน อัตราการไหล 1 mL/min.....	52
x1 ข้อมูลและภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟรุ่น Shimadzu GC2010.....	63

ค1 ข้อมูลการดูดซับไคเบนโซโทโอฟีนปริมาณก้ำะถัน 150 ppm ปริมาณตัวดูดซับ 0.4 g อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C เก็บสารตัวอย่างที่ทุก 2 mL ..... 66

ค2 ข้อมูลการดูดซับ 4,6-ไดเมทิลซ้บไคเบนโซโทโอฟีนปริมาณก้ำะถัน 150 ppm ปริมาณตัวดูดซับ 0.4 g อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C เก็บสารตัวอย่างที่ทุก 2 mL ..... 72

ค3 ข้อมูลการดูดซับสารประกอบก้ำะถันผสมระหว่างไคเบนโซโทโอฟีนและ 4,6-ไดเมทิลไคเบนโซโทโอฟีนปริมาณก้ำะถัน 150 ppm ปริมาณตัวดูดซับ 0.4 g อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C เก็บสารตัวอย่างที่ทุก 2 mL..... 79

ค4 ข้อมูลการดูดซับ 4,6-ไดเมทิลซ้บไคเบนโซโทโอฟีนปริมาณก้ำะถัน 150 ppm ด้วยตัวดูดซับ Cu-Y zeolite ปริมาณ 0.4 g อุณหภูมิ 30 °C อัตราการไหล 0.5, 0.75 ,1 และ 1.5 mL/min ..... 84

ค5 ข้อมูลการดูดซับ 4,6-ไดเมทิลซ้บไคเบนโซโทโอฟีนปริมาณก้ำะถัน 150 ppm ด้วยตัวดูดซับ Cu-Y zeolite ปริมาณ 0.4 g อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30, 45 ,60 และ 80 °C.... 86

ง1 ข้อมูลการวิเคราะห์ธาตุของตัวดูดซับ Na-Y zeolite ..... 88

ง2 ข้อมูลการวิเคราะห์ธาตุของตัวดูดซับ Cu-Y zeolite ..... 88

ง3 ข้อมูลการวิเคราะห์ธาตุของตัวดูดซับ Ni-Y zeolite..... 88

## สารบัญญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
2.1 สารประกอบกำถันที่พบในน้ำมันแกโซลีน น้ำมันก๊าด และน้ำมันดีเซล โดยถูกวิเคราะห์ด้วย เครื่อง GC-FPD ที่ต่อกับเครื่อง GC-MS .....	8
2.2 ความว่องไวของสารประกอบกำมะถันในกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันเทียบกับขนาด วงแหวนและตำแหน่งของหมู่เมทิลในวงแหวน .....	9
2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันของไทโอฟีน (ก) เบนโซไทโอฟีน (ข) และไดเบน โซไทโอฟีน (ค).....	11
2.4 แผนภาพกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน .....	12
2.5 ลักษณะการดูดซับทางกายภาพ (ก) และการดูดซับทางเคมี (ข).....	13
2.7 โมเดลโครงสร้างผลึกซีโอไลต์ชนิดต่างๆ .....	16
2.8 กระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์.....	19
2.9 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์.....	20
2.10 ลักษณะการดูดซับสารประกอบกำมะถันที่มีโครงสร้างแบบแอโรแมติกแบบโดยตรง (ก) และ แบบเชิงซ้อนพันธะ $\pi$ (ข).....	21
2.11 กลไกการเกิดอันตรกิริยาแบบเชิงซ้อนพันธะ $\pi$ .....	21
3.1 แผนภาพระบบการดูดซับแบบเบตนิ่ง.....	27
3.2 แผนภาพระบบการดูดซับเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับ.....	28
4.1 FTIR spectra ของตัวดูดซับ AC และ NAC .....	30
4.2 รูปแบบ XRD ของตัวดูดซับ Cu/AC .....	34
4.3 รูปแบบ XRD ของตัวดูดซับ Ni/AC .....	34
4.4 รูปแบบ XRD ของตัวดูดซับ Al.....	35
4.5 รูปแบบ XRD ของตัวดูดซับ Y zeolite .....	35

4.6 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวดูดซับซีโอไลต์วายและ อะลูมินา นากัมมันต์.....	37
4.7 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ดัดแปร .....	38
4.8 เส้นโค้งเบรคทรูของ DBT (ก) และ 4,6-DMDBT (ข) ด้วยตัวดูดซับ อะลูมินาถ่านกัมมันต์ ถ่านกัม มันต์ และ Na-Y zeolite ภาวะ : อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C.....	40
4.9 เส้นโค้งเบรคทรูของ DBT ในระบบดูดซับแบบเบตนิ่งด้วยตัวดูดซับ Cu/AC (ก), Ni/AC (ข), Y zeolite (ค) และ NAC (ง) ภาวะ : อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C.....	42
4.10 สารประกอบกำมะถัน DBT (ก) และ 4,6-DMDBT (ข) .....	44
4.11 เส้นโค้งเบรคทรูของ 4,6-DMDBT ในระบบดูดซับแบบเบตนิ่งด้วยตัวดูดซับ Cu/AC (ก), Ni/AC (ข), Y zeolite (ค) และ NAC (ง) ภาวะ : อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C .	45
4.12 เส้นโค้งเบรคทรูของสารประกอบกำมะถันผสมของ DBT และ 4,6-DMDBT ในระบบดูดซับ แบบเบตนิ่งด้วยตัวดูดซับ Cu-Y zeolite (ก), Ni-Y zeolite (ข), 10 wt% Cu/AC (ค), 10 wt% Ni/AC (ง) และ NAC (จ) ภาวะ : อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C.....	48
4.13 เส้นโค้งเบรคทรูของ 4,6-DMDBT ในระบบดูดซับแบบเบตนิ่งด้วยตัวดูดซับ Cu-Y zeolite ที่อัตราการไหลต่างกัน อุณหภูมิ 30 °C .....	50
4.14 เส้นโค้งเบรคทรูของ 4,6-DMDBT ในระบบดูดซับแบบเบตนิ่งด้วยตัวดูดซับ Cu-Y zeolite ที่อุณหภูมิการดูดซับที่ต่างกัน อัตราการไหล 1 mL/min.....	52
ข1 ผลการวิเคราะห์สารประกอบกำมะถันไดเบนโซไทโอฟิน และ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอฟิน ในนอร์มัลออกเทน .....	64
ข2 เส้นเทียบมาตรฐานของไดเบนโซไทโอฟินและ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอฟิน.....	64
ข3 พื้นที่ใต้กราฟของเส้นโค้งเบรคทรูสำหรับใช้หาความจุการดูดซับ.....	65
จ1 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ดัดแปร .....	89

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบัน น้ำมันใช้เชื้อเพลิงหลักสำหรับยานพาหนะ ซึ่งการเผาไหม้น้ำมันเชื้อเพลิงที่มีสารประกอบกำมะถันเจือปนอยู่ก่อให้เกิดมลภาวะทางอากาศ คือ แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ผลที่ตามมาคือ เกิดการกัดกร่อนเครื่องยนต์ ไอเสียส่งผลเสียต่อระบบทางเดินหายใจ และยังทำให้เกิดฝนกรด ทั้งนี้ทำให้แต่ละประเทศมีข้อกำหนดทางสิ่งแวดล้อมเพื่อจำกัดปริมาณกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงเป็นมาตรฐานต่างๆ ปัจจุบันน้ำมันดีเซลที่ใช้ในประเทศไทยเป็นไปตามมาตรฐาน Euro IV โดยกำหนดให้ปริมาณกำมะถันต่ำกว่า 50 ppm อย่างไรก็ตามข้อกำหนดทางสิ่งแวดล้อมที่มีความเข้มงวดมากขึ้น ข้อกำหนดใหม่ตามมาตรฐาน Euro V ที่กำหนดให้ปริมาณกำมะถันต่ำกว่า 10 ppm จะถูกนำมาใช้ในอนาคต กระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันเป็นกระบวนการที่ใช้ลดปริมาณสารประกอบกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิง แต่กระบวนการนี้มีประสิทธิภาพต่ำในการขจัดสารประกอบกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีโครงสร้างแบบแอโรแมติก เช่น ไทโอฟิน เบนโซไทโอฟิน และไดเบนโซไทโอฟิน เป็นต้น ทำให้การผลิตน้ำมันที่มีกำมะถันต่ำด้วยกระบวนการนี้ต้องใช้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่สูงและภาวะที่รุนแรงมากขึ้น จึงทำให้ต้นทุนการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงสูงขึ้น การดูดซับสารประกอบกำมะถันแบบเลือกเกิดเป็นกระบวนการหนึ่งที่สามารถผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงกำมะถันต่ำได้ กระบวนการดูดซับ (Adsorption) มีจุดเด่นหลายอย่างเช่น ความสามารถในการขจัดสารประกอบกำมะถันที่มีโครงสร้างแบบแอโรแมติกที่กระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันไม่สามารถทำได้ สามารถขจัดกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงให้เหลือปริมาณที่ต่ำกว่า 1 ppm ใช้ภาวะการดูดซับที่ไม่รุนแรง และไม่ต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนในการขจัดสารประกอบกำมะถัน กระบวนการดูดซับใช้พลังงานน้อยและมีประสิทธิภาพสูง โดยปัจจุบันมีหลายงานวิจัยที่พยายามพัฒนาตัวดูดซับ (Adsorbent) ให้มีประสิทธิภาพสูง กล่าวคือ มีความจุการดูดซับสูง การเลือกเกิดที่ดี และความสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

### 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาการขจัดกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันจำลองด้วยเทคนิคการดูดซับแบบเลือกเกิด (Selective adsorption)
2. ศึกษาผลของชนิดตัวดูดซับ โครงสร้างสารประกอบกำมะถัน และภาวะของระบบที่มีต่อการดูดซับสารประกอบกำมะถัน

### 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

ศึกษาการกำจัดสารประกอบกำมะถันในนอร์มัลออกเทน (n-octane) เป็นน้ำมันจำลองโดยการดูดซับในคอลัมน์ดูดซับแบบเบตนิ่ง (Fixed-bed adsorber) ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ ศึกษาการดูดซับและเปรียบเทียบผลการใช้ตัวดูดซับต่างชนิดกัน ปริมาณไอออนบนตัวรองรับ ชนิดสารประกอบกำมะถัน และอุณหภูมิการดูดซับ

### 1.4 ขั้นตอนวิธีดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับ
2. จัดเตรียมเครื่องมืออุปกรณ์การทดลองและสารเคมี
3. ทดลองการดูดซับสารประกอบกำมะถันไดเบนโซไทโอพีน (DBT) และ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอพีน (4,6-DMDBT) ด้วยน้ำมันจำลองที่ใช้นอร์มัลออกเทนเป็นตัวทำละลายในระบบดูดซับแบบเบตนิ่งที่อุณหภูมิห้องด้วยตัวดูดซับไม่ดัดแปรพื้นผิว ได้แก่ อะลูมินากัมมันต์ ( $Al_2O_3$ ) ถ่านกัมมันต์ (AC) และซีโอไลต์โซเดียมวาย (Na-Y zeolite) ทำการวิเคราะห์ปริมาณของกำมะถันที่ถูกดูดซับด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) เพื่อหาตัวดูดซับที่เหมาะสม 2 ชนิดเพื่อดัดแปรพื้นผิวต่อไป
4. การเตรียมตัวดูดซับ
  - 4.1 เตรียมตัวดูดซับ Cu-Y zeolite และ Ni-Y zeolite ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchanging) โดยนำ Na-Y zeolite แลกเปลี่ยนไอออนในสารละลาย  $Ni(NO_3)_2$  และ  $Cu(NO_3)_2$  ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ และกระตุ้นที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน
  - 4.2 เตรียมตัวดูดซับ Cu/AC และ Ni/AC ด้วยวิธีอิมเพกเนชัน สัดส่วนของ Cu และ Ni ที่ 5, 10, 15, 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในสารละลาย  $Cu(NO_3)_2$  และ  $Ni(NO_3)_2$  และกระตุ้นที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน
  - 4.3 เตรียมตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยกรดไนตริก (NAC)
5. ทดลองการดูดซับ DBT และ 4,6-DMDBT ในนอร์มัลออกเทนเป็นน้ำมันจำลองในระบบดูดซับแบบเบตนิ่งที่อุณหภูมิห้อง ศึกษาผลของอุณหภูมิ (30-80 °C) และอัตราการไหลของน้ำมัน (0.5-1.5 mL/min) ที่มีต่อความจุการดูดซับเบรคทูร์ (Breakthrough capacity) และความจุการดูดซับอิ่มตัว (Saturation capacity)

6. การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวดูดซับด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR),  $N_2$  adsorption-desorption measurement, X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), X-ray diffraction (XRD) และ Scanning electron microscopy (SEM)
7. วิเคราะห์ผล สรุปลผล และเขียนวิทยานิพนธ์

### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพและภาวะที่เหมาะสมในการขจัดกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันดีเซล





## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ข้อกำหนดทางด้านสิ่งแวดล้อม

ในปัจจุบัน น้ำมันใช้เป็นเชื้อเพลิงหลักสำหรับยานพาหนะ ซึ่งการเผาไหม้น้ำมันเชื้อเพลิงทำให้เกิดมลภาวะทางอากาศ โดยเฉพาะน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีสารประกอบกำมะถันเจือปนอยู่ เมื่อเผาไหม้แล้วทำให้เกิด แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ผลที่ตามมาคือ เกิดการกัดกร่อนเครื่องยนต์ ไอเสียส่งผลเสียต่อระบบทางเดินหายใจ และยังทำให้เกิดฝนกรดในบรรยากาศ ทำให้กลุ่มประเทศในทวีปยุโรปได้มีการวางกฎระเบียบต่างๆที่เกี่ยวข้องกับการป้องกันและแก้ไขปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมสำหรับการใช้เชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งที่มีการปล่อยมลพิษให้กับสิ่งแวดล้อม ได้เริ่มมีการควบคุมการปล่อยมลพิษจากยานพาหนะอย่างเป็นระบบตั้งแต่ปี ค.ศ. 1992 (พ.ศ. 2535) โดยมีการกำหนดมาตรฐานไอเสียสำหรับยานพาหนะ ควบคู่กับมาตรฐานเชื้อเพลิง เพื่อให้ยานพาหนะที่ผลิตจำหน่ายออกมาปลดปล่อยไอเสียได้ไม่เกินเกณฑ์มาตรฐานที่กำหนด ผลจากการกำหนดมาตรฐานดังกล่าวก่อให้เกิดการพัฒนาปรับปรุงเปลี่ยนแปลงทั้งด้านเทคโนโลยียานพาหนะเพื่อให้สามารถควบคุมการปลดปล่อยมลพิษให้ไม่เกินเกณฑ์มาตรฐาน และด้านน้ำมันเชื้อเพลิงซึ่งได้แก่ น้ำมันเบนซินและดีเซล ได้มีการพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตเพื่อลดองค์ประกอบที่ก่อให้เกิดมลพิษให้น้อยลงไปด้วยมาตรฐานไอเสีย และมาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้กำหนดไว้นั้น ได้มีการพัฒนาให้มีความเข้มงวดมากขึ้นเป็นระยะๆ เพื่อให้สอดคล้องกับสภาพสิ่งแวดล้อม และปริมาณมลพิษปลดปล่อยออกมาตามปริมาณการใช้เชื้อเพลิง ในด้านน้ำมันเชื้อเพลิงได้มีการกำหนดมาตรฐานคุณภาพที่เข้มงวดควบคู่กับมาตรฐานไอเสีย โดยน้ำมันเบนซินจะเป็นไปตามมาตรฐาน EN 228 และน้ำมันดีเซลจะเป็นไปตามมาตรฐาน EN 590 โดยจะมีการปรับปรุงข้อกำหนดที่เกี่ยวข้องกับสิ่งแวดล้อมมาเป็นระยะๆ แต่ในที่นี้จะขอกกล่าวเฉพาะข้อกำหนด เรื่อง ปริมาณกำมะถัน ที่มีการปรับปรุงมาโดยตลอด ดังนี้ [1]

ตารางที่ 2.1 มาตรฐานน้ำมันเบนซิน (EN 288) [1]

มาตรฐาน น้ำมันเบนซิน	เริ่มบังคับใช้ (ค.ศ.)	แอโรแมติก (% vol)	โอเลฟิน (% vol)	เบนซิน (% vol)	กำมะถัน (ppm)
Euro 1	1990	ไม่กำหนด	ไม่กำหนด	ไม่กำหนด	N/A
Euro 2	1996	ไม่กำหนด	ไม่กำหนด	5.0	500
Euro 3	2001	42	18	1.0	150
Euro 4	2006	35	18	1.0	50
Euro 5 (อนาคต)	ยังไม่กำหนด	35	18	1.0	10
Euro 6 (อนาคต)	ยังไม่กำหนด	-	-	-	-

ตารางที่ 2.2 มาตรฐานน้ำมันดีเซล (EN 590) [1]

มาตรฐาน น้ำมันดีเซล	เริ่มบังคับใช้ (ค.ศ.)	โพลีไซคลิก แอโรแมติก ไฮโดรคาร์บอน PAH (% น้ำหนัก)	กำมะถัน (ppm)
Euro 1	1990	ไม่กำหนด	N/A
Euro 2	1996	ไม่กำหนด	500
Euro 3	2001	11	350
Euro 4	2006	11	50
Euro 5 อนาคต)	ยังไม่กำหนด	11	10
Euro 6 อนาคต)	ยังไม่กำหนด	ยังไม่กำหนด	ยังไม่กำหนด

ดังนั้นจึงขอสรุปว่า น้ำมันยูโร 4 คือ น้ำมันเบนซิน หรือ ดีเซล ที่มีคุณภาพตามมาตรฐานของกลุ่มประเทศยุโรประดับ 4 และต่อไปในอนาคตจะมีการนำน้ำมันมาตรฐานยูโร 5 และยูโร 6 มาบังคับใช้ต่อไป

## 2.2 สารประกอบกำมะถัน

น้ำมันดิบ [2, 3] คือ ปิโตรเลียมที่มีสถานะเป็นของเหลวในธรรมชาติ ส่วนมากมีสีดำหรือน้ำตาล มีลักษณะเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดต่าง ๆ ปะปนกันอยู่ และบางครั้งอาจมีสารอื่น ๆ ประกอบอยู่ด้วย เช่น กำมะถัน (S) ไนโตรเจน (N) ออกซิเจน (O) เป็นต้น ด้วยเหตุนี้ น้ำมันดิบที่ขุดขึ้นมา ยังไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ทันที ต้องมีการนำมาแยกสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่าง ๆ ออกเป็นกลุ่ม ๆ ก่อน จึงจะสามารถนำไปใช้ประโยชน์ตามชนิดของสารได้ โดยกำมะถันในน้ำมันดิบ อาจมีปริมาณได้ตั้งแต่ 0.04% ถึง 5.0% โดยน้ำหนักขึ้นอยู่กับชนิดน้ำมันดิบ สำหรับน้ำมันดิบที่มีกำมะถันสูง ปริมาณเนื้อกำมะถันที่วิเคราะห์ได้อาจดูไม่สูงนัก แต่จำนวนสารประกอบที่มีกำมะถันอยู่ด้วยจะมีสูงมาก ตัวอย่างเช่น น้ำมันดิบที่มีเนื้อกำมะถันอยู่ 5% โดยน้ำหนัก อาจมีจำนวนโมเลกุลของสารประกอบที่มีกำมะถันเป็นส่วนประกอบอยู่ด้วยมากถึง 50% ของน้ำหนักทั้งหมดที่มีอยู่ในน้ำมัน และมักพบว่าน้ำมันที่มีความถ่วงจำเพาะสูงจะมีปริมาณกำมะถันสูงเช่นกัน สารประกอบกำมะถันในน้ำมันดิบมักมีโครงสร้างยุ่งยาก เมื่อถูกความร้อนจะสลายตัวเกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ( $H_2S$ ) และสารประกอบกำมะถันอินทรีย์ (Organic sulfur compound) สารประกอบกำมะถันในน้ำมันดิบส่วนใหญ่จะมีจุดเดือดสูง ซึ่งจะอยู่ในส่วนหนัก เช่น ส่วนที่เป็นน้ำมันดีเซล และน้ำมันเตา เป็นต้น

ในอุตสาหกรรมน้ำมัน สารประกอบกำมะถันถูกแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ ประเภทที่มีฤทธิ์กัดกร่อน และประเภทที่ไม่มีฤทธิ์กัดกร่อน สารประกอบกำมะถันประเภทที่มีฤทธิ์กัดกร่อนได้แก่ แก๊สไข่เน่าและสารประกอบเมอร์แคปแทน (Mercaptans) แก๊สไข่เน่ามีจุดเดือด  $-62$  องศาเซลเซียส และละลายอยู่ในผลิตภัณฑ์เบาที่กลั่นออกมาได้ นอกจากจะเป็นกรดอ่อนแล้วยังมีพิษอย่างรุนแรงจึงจำเป็นต้องกำจัดออกจากผลิตภัณฑ์ ส่วนสารประกอบเมอร์แคปแทน ซึ่งมีสูตรทั่วไปว่า  $R-S-R$  (R แทนหมู่อัลคิล) ยิ่งเล็กจะมีฤทธิ์กัดกร่อนมาก โดยเฉพาะกับทองแดง เช่น เมทิลเมอร์แคปแทน ( $CH_3-S-H$ ) เอทิลเมอร์แคปแทน ( $C_2H_5-S-H$ ) สารทั้งสองนี้มีกลิ่นเหม็นมาก ส่วนสารประกอบกำมะถันที่ไม่มีฤทธิ์กัดกร่อน ได้แก่ พวกเมอร์แคปแทนอื่น ๆ ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง


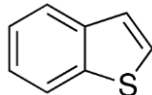
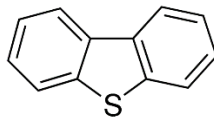
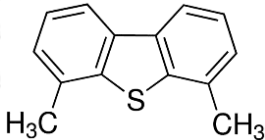
ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบพื้นฐานของน้ำมันดิบ [4]

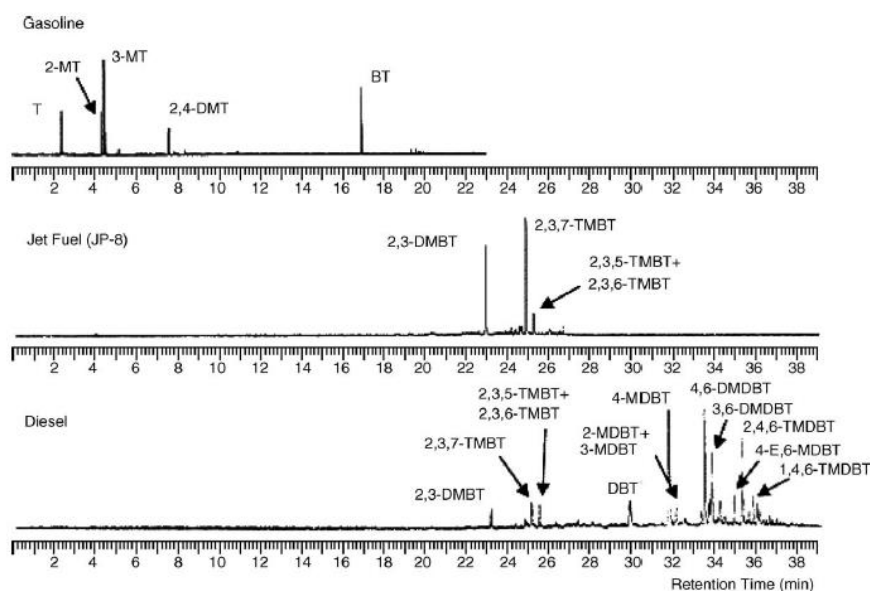
ธาตุ	ปริมาณ (wt%)
คาร์บอน	84-87
ไฮโดรเจน	11-14
กำมะถัน	0-3
ไนโตรเจน	0-0.6

จากตารางที่ 2.3 กำมะถันในน้ำมันดิบอาจมีปริมาณสูงถึง 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งส่งผลต่อกระบวนการขจัดกำมะถันในน้ำมัน เนื่องจากปริมาณกำมะถันที่สูงทำให้ต้นทุนการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงมีค่าสูงขึ้น

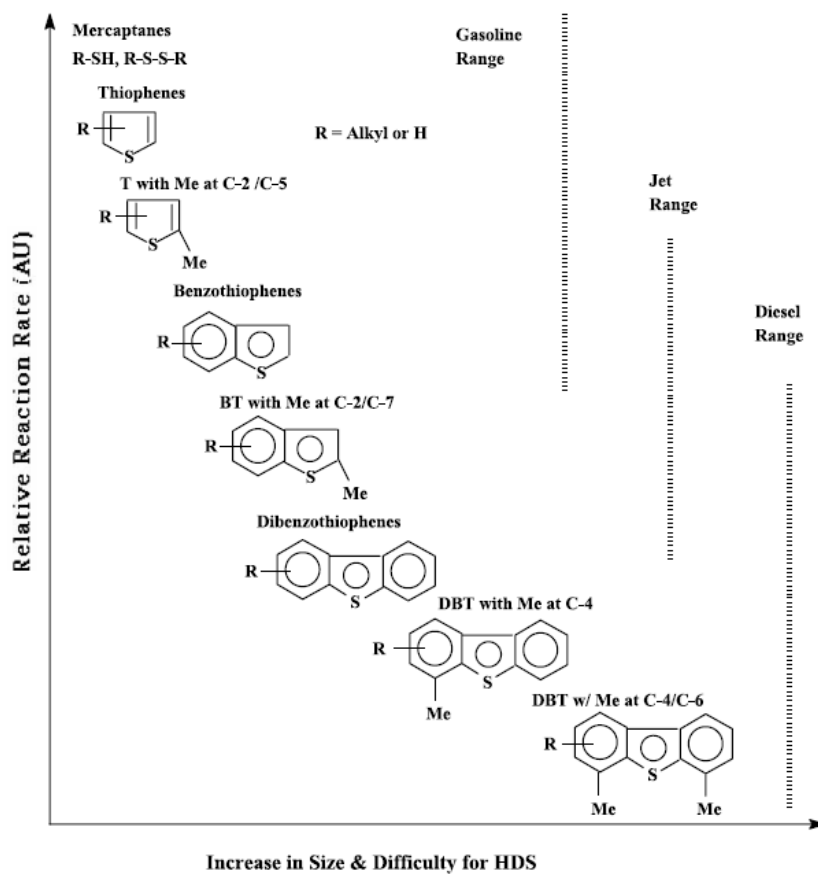
สารประกอบกำมะถันในน้ำมันปิโตรเลียม มักพบในส่วนของน้ำมันที่มีจุดเดือดสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส สารประกอบกำมะถันที่พบเป็นสารประกอบกลุ่มซัลไฟด์ (Sulfide) ไดซัลไฟด์ (Disulfide) ไทออล (Thiols) และอนุพันธ์ไทโอเฟน (Thiophene) เช่น ไทโอเฟน เบนโซไทโอเฟน ไดเบนโซไทโอเฟน และอนุพันธ์ของสารดังกล่าว ซึ่งมีหมู่เมทิลเกาะที่ตำแหน่งต่าง ๆ บนวงแอโรแมติกหรือเรียกว่า Refractory sulfur compound ในตารางที่ 2.4 สารประกอบกำมะถันที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เช่น ไทออล และ ซัลไฟด์ มีโครงสร้างเป็นเส้นตรง ซึ่งง่ายต่อการขจัดออกด้วยกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน ทั้งนี้เมื่อโมเลกุลของสารประกอบกำมะถันมีโครงสร้างเป็นแบบวงแหวนและขนาดใหญ่ เช่น สารประกอบไทโอเฟนและอนุพันธ์ การขจัดกำมะถันออกด้วยกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันจะทำได้ยากขึ้น เนื่องจากความเกาะกะของหมู่เมทิลที่เกาะอยู่กับวงแหวนแอโรแมติกจะขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาระหว่างซัลเฟอร์อะตอมกับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะ 4,6-ไดเมทิลดีเบนโซไทโอเฟนจะขจัดได้ยาก [5]

ตารางที่ 2.4 ชนิดของสารประกอบกำมะถันที่พบในน้ำมันดิบ [6]

สารประกอบกำมะถัน	โครงสร้าง
เมอร์แคปแทน (mercaptan)	$R - S - H$
ซัลไฟด์ (Sulfides)	$R - S - R'$
ไทโอฟิน (Thiophene)	
เบนโซไทโอฟิน (Benzothiophene)	
ไดเบนโซไทโอฟิน (Dibenzothiophene)	
4,6 ไดเมทิลไดเบนโซไทโอฟิน (4,6 Dimethyldibenzothiophene)	



รูปที่ 2.1 สารประกอบกำมะถันที่พบในน้ำมันแกโซลีน น้ำมันก๊าด และน้ำมันดีเซล โดยถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-FPD ที่ต่อกับเครื่อง GC-MS [6]



รูปที่ 2.2 ความว่องไวของสารประกอบกำมะถันในกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันเทียบกับขนาดวงแหวนและตำแหน่งของหมู่เมทิลในวงแหวน [6]

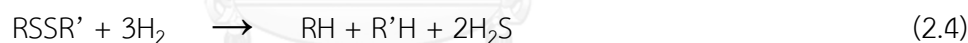
จากรูปที่ 2.1 และ 2.2 สารประกอบกำมะถันที่พบในน้ำมันดีเซลเป็นสารประกอบอนุพันธ์ของไทโอพีน ซึ่งมีวงแหวนแอโรแมติกและมีขนาดใหญ่กว่าสารประกอบกำมะถันที่พบในน้ำมันแกโซลีน (Gasoline) และน้ำมันก๊าด (Kerosene) ซึ่งขนาดของสารประกอบกำมะถันที่ใหญ่และมีโครงสร้างเกะกะมากจะทำให้การขจัดกำมะถันด้วยกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันทำได้ยากขึ้น

### 2.3 การขจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจน

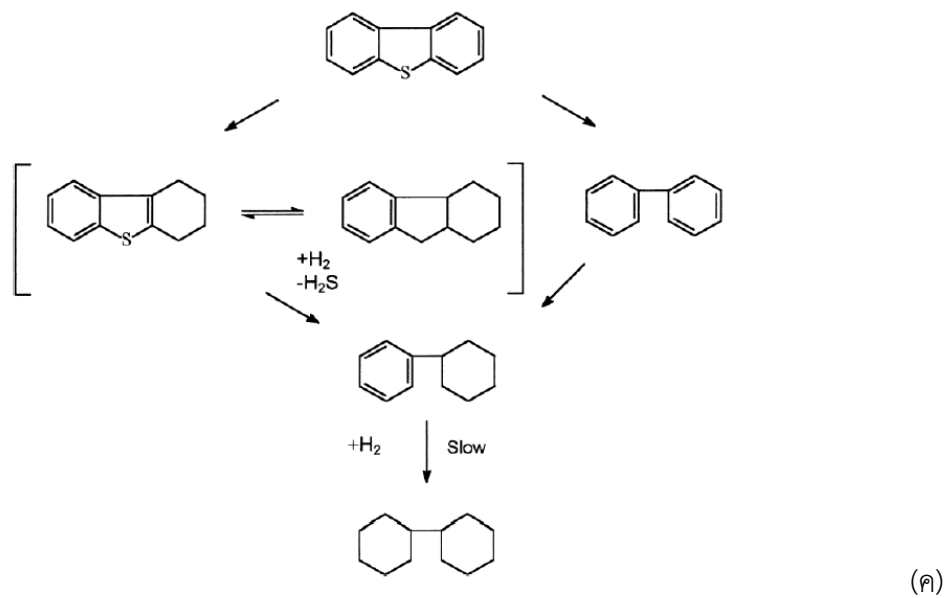
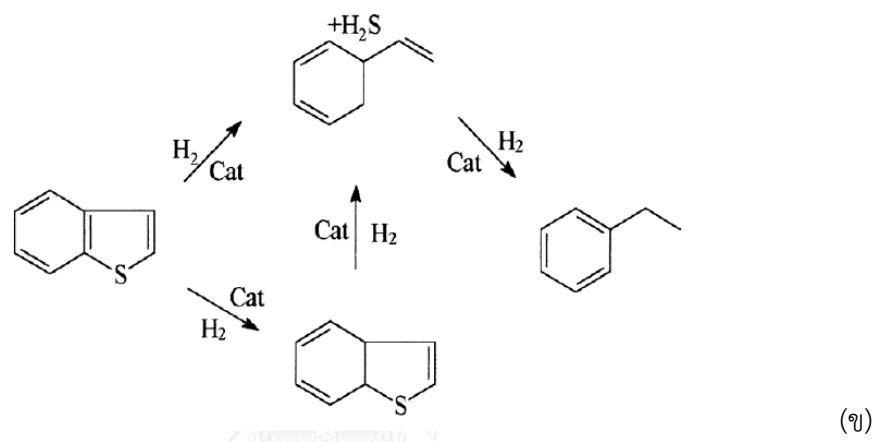
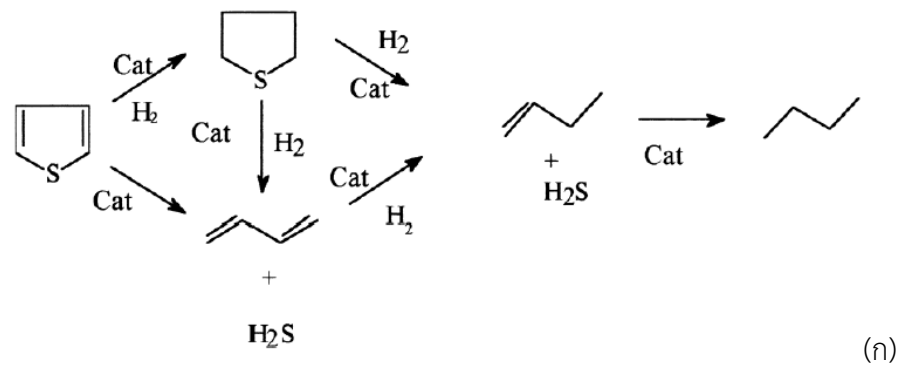
ไฮโดรดีซัลไฟด์เฟโรเซชัน (Hydrodesulfurization, HDS) [5, 7, 8] เป็นกระบวนการขจัดกำมะถันจากน้ำมันเชื้อเพลิงด้วยปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในบรรยากาศของไฮโดรเจน ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม หลักการของกระบวนการคือการนำไฮโดรเจนเข้าไปทำปฏิกิริยากับกำมะถันหรือสารประกอบกำมะถันที่อุณหภูมิและความดันแก๊สไฮโดรเจนสูง ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ปราศจากกำมะถันและแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ( $H_2S$ ) ซึ่งสามารถขจัดกำมะถันดังสมการ (2.1) จากนั้นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ถูกแยกออกและเปลี่ยนเป็นธาตุกำมะถันด้วย Claus process โดยบางส่วนของไฮโดรเจนซัลไฟด์ถูกออกซิไดส์ไปเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ( $SO_2$ ) โดยอากาศ และทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ผลิตภัณฑ์เป็นกำมะถัน ซึ่งมีสถานะเป็นของแข็งและน้ำดังสมการ (2.2)



เมอร์แคปแทนและซัลไฟด์ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนดังสมการ (2.3) – (2.5) เมื่อ R และ R' คือ ไฮโดรคาร์บอนต่างๆ

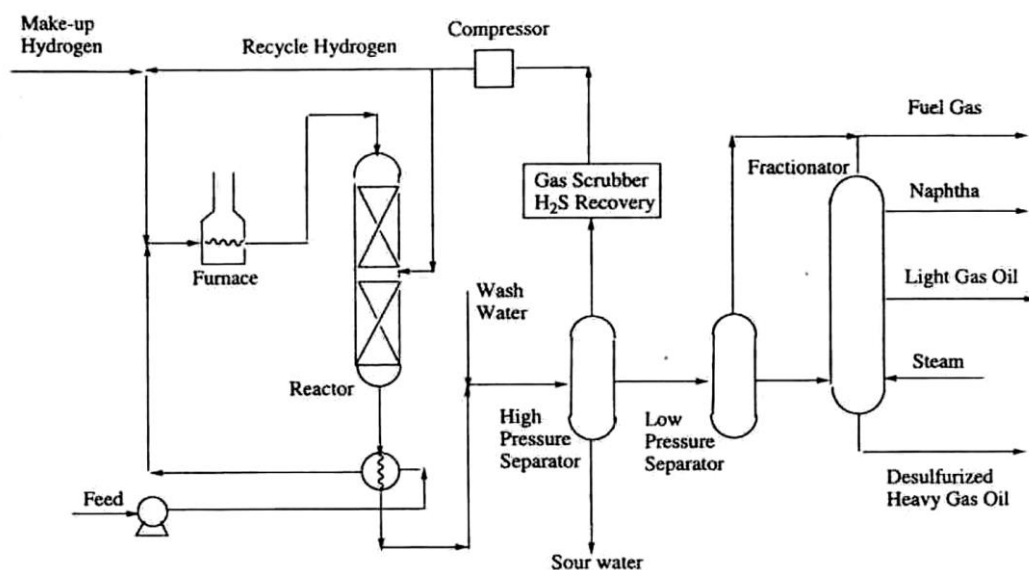


ไฮโดรดีซัลไฟด์เฟโรเซชันของโทโอฟิน เบนโซโทโอฟิน และ ไดเบนโซโทโอฟิน แสดงดังรูปที่ 2.5 โดยในการทำปฏิกิริยาต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิด คือ โคบอลต์-โมลิบดีนัม (Co/Mo) และนิกเกิล-โมลิบดีนัม (Ni/Mo) โลหะโคบอลต์ นิกเกิลและโมลิบดีนัม มีความจำเพาะเจาะจงสูงในการเปลี่ยนกำมะถัน ออกซิเจน ไนโตรเจน ที่มีอยู่ในสารอินทรีย์ให้เป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ น้ำ และแอมโมเนีย (Ammonia,  $NH_3$ )



รูปที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีซันเฟอโรเซชันของไทโอพีน (ก) เบนโซไทโอพีน (ข) และไดเบนโซไทโอพีน (ค) [9]





รูปที่ 2.4 แผนภาพกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน [2]

รูปที่ 2.4 แสดงกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันโดยสารป้อนและแก๊สไฮโดรเจนถูกส่งเข้าเตาเผาพร้อมกันเพื่อเพิ่มอุณหภูมิ จากนั้นของผสมทั้งสองป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งภายในมีตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  หรือ  $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ที่ประมาณ 300 - 400 องศาเซลเซียส และความดันแก๊สไฮโดรเจนประมาณ 30-130 บรรยากาศ แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ถูกแยกออกทางด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์ สำหรับผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกส่งเข้าสู่กระบวนการทำให้บริสุทธิ์ ก่อนที่เข้าสู่หน่วยกลั่นลำดับส่วนได้ผลิตภัณฑ์ออกมาตามจุดเดือด ได้แก่ แก๊สเชื้อเพลิง แนฟทา แก๊สออยล์เบา และ แก๊สออยล์หนัก ซึ่งน้ำมันเชื้อเพลิงที่ผ่านกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันเหล่านี้ยังคงเหลือกำมะถันอินทรีย์ที่มีโครงสร้างเป็นแอมโรแมติก เช่น ไทโอฟิน เบนโซไทโอฟิน และไดเบนโซไทโอฟิน เป็นต้น

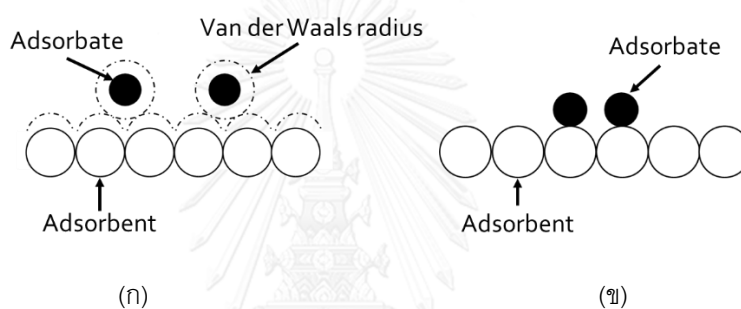
## 2.4 การดูดซับ

กระบวนการดูดซับ (Adsorption process) [10] เป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการสะสมตัวของสาร หรือความเข้มข้นของสารที่บริเวณพื้นผิวหรือระหว่างผิวหน้า (Interface) กระบวนการนี้สามารถเกิดที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่าง 2 สถานะใด ๆ เช่น ของเหลวกับของเหลว แก๊สกับของเหลว แก๊สกับของแข็ง หรือของเหลวกับของแข็ง โดยโมเลกุลหรือคอลลอยด์ (Colloid) ที่ถูกดูดซับเรียกว่า ตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) ส่วนสารที่ทำหน้าที่ดูดซับเรียกว่า ตัวดูดซับ (Adsorbent) โดยในที่นี่จะพิจารณาเฉพาะแบบ ของเหลว-ของแข็ง (Liquid-Solid interface) ในการดูดซับผิวโมเลกุลของสารละลายหรือสารแขวนลอยถูกกำจัดออกจากน้ำและไปเกาะติดอยู่บนตัวดูดซับ โมเลกุลของสาร

ส่วนใหญ่จะเกาะจับอยู่กับผิวภายในโพรงของตัวดูดซับและมีเพียงส่วนน้อยเท่านั้นที่เกาะอยู่ที่ผิวภายนอก การถ่ายโอนโมเลกุลจากน้ำไปหาตัวดูดซับเกิดขึ้นได้จนถึงสมดุลจึงหยุด ณ จุดสมดุล ความเข้มข้นของโมเลกุลในน้ำจะเหลือน้อยเพราะโมเลกุลส่วนใหญ่เคลื่อนที่ไปเกาะจับอยู่กับตัวดูดซับโดยในการเกาะติดมี Driving Force อยู่ 2 แบบ คือ การดูดซับทางกายภาพ และการดูดซับทางเคมี

#### 2.4.1 ประเภทของการดูดซับ

ปัจจัยสำคัญในการบอกชนิดของกระบวนการดูดซับพิจารณาจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของตัวดูดซับ ถ้าแรงยึดเหนี่ยวเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals forces) เป็นการดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) แต่ถ้าแรงยึดเหนี่ยวทำให้เกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของตัวดูดซับเรียกว่า การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption)



รูปที่ 2.5 ลักษณะการดูดซับทางกายภาพ (ก) และการดูดซับทางเคมี (ข) [11]

ก. การดูดซับทางกายภาพ รูปที่ 2.5 (ก) เป็นการดูดซับที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อน คือ แรงแวนเดอร์วาลส์ ซึ่งเกิดจากการรวมแรง 2 ชนิด คือ แรงกระจาย (London dispersion force) และแรงไฟฟ้าสถิตย์ (Electrostatic force) การดึงดูดด้วยแรงที่อ่อนทำให้การดูดซับประเภทนี้มีพลังงานการคายความร้อนค่อนข้างน้อย คือ ต่ำกว่า 20 กิโลจูลต่อโมลและสามารถเกิดการผันกลับของกระบวนการได้ง่าย ซึ่งเป็นข้อดี เพราะสามารถฟื้นฟูสภาพของตัวดูดซับได้ง่ายด้วย ตัวถูกดูดซับสามารถเกาะอยู่รอบผิวของตัวดูดซับได้หลายชั้น (Multilayer) หรือในแต่ละชั้นของโมเลกุล ตัวถูกดูดซับจะติดอยู่กับชั้นของโมเลกุลของตัวถูกดูดซับในชั้นก่อนหน้านั้น โดยจำนวนชั้นเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับ และเพิ่มมากขึ้นตามความเข้มข้นที่สูงขึ้นของตัวถูกดูดซับในสารละลาย

ข. การดูดซับทางเคมี รูปที่ 2.5 (ข) การดูดซับประเภทนี้เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกดูดซับกับตัวดูดซับทำปฏิกิริยาเคมีกัน ซึ่งส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของตัวถูกดูดซับเดิม คือมีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมหรือกลุ่มอะตอมเดิมแล้วมีการจัดเรียงอะตอมไปเป็นสารประกอบใหม่ขึ้น

โดยมีพันธะเคมีซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรง มีพลังงานกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้องทำให้ความร้อนของการดูดซับมีค่าสูงประมาณ 50-400 กิโลจูลต่อโมล หมายความว่า การกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากผิวตัวดูดซับ จะทำได้ยาก คือไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ (Irreversible) และการดูดซับประเภทนี้จะเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) เท่านั้น ซึ่งการดูดซับทางกายภาพและทางเคมีมีข้อแตกต่างกันหลายอย่างดังในตารางที่ 1

#### 2.4.2 ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อสมรรถนะตัวดูดซับ

1. ปริมาตรและขนาดรูพรุนของตัวดูดซับ
2. พื้นผิวจำเพาะของตัวดูดซับ
3. การกระจายตัวของตำแหน่งที่ใช้ดูดซับ
4. ระยะเวลาสัมผัสระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ
5. อุณหภูมิในกระบวนการดูดซับ

#### ตารางที่ 2.5 ข้อแตกต่างของการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี [10]

ตัวแปรการดูดซับ	การดูดซับทางกายภาพ	การดูดซับทางเคมี
1. ค่าความร้อนของการดูดซับ	น้อยกว่า 20 kJ/mole	50-400 kJ/mole
2. อุณหภูมิการดูดซับ	ต่ำ	สูง
3. แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล	แรงแวนเดอร์วาลส์	พันธะเคมี
4. การผันกลับของปฏิกิริยา	ผันกลับได้	ส่วนใหญ่ไม่ผันกลับ
5. การดูดซับของแก๊ส-ของแข็ง	ได้เกือบทุกชนิด	เกิดเฉพาะระบบ
6. พลังงานก่อกัมมันต์ในกระบวนการเกิด	ไม่เกี่ยวข้อง	เกี่ยวข้อง
7. รูปแบบชั้นของการดูดซับ	Monolayer และ Multilayer	Monolayer

## 2.5 ตัวดูดซับ

ตัวดูดซับ [12, 13] ที่ใช้สำหรับการดูดซับแก๊สและของเหลวส่วนใหญ่อยู่ในรูปของแข็งแต่ต้องมีการเลือกเกิด (Selectivity) กับสารที่ถูกดูดซับ สมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งของตัวดูดซับคือ พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดของรูพรุน เป็นต้น โดยชนิดของตัวดูดซับมีดังนี้

### 2.5.1 อะลูมินากัมมันต์ (Activated alumina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

อะลูมินา (Alumina) [14] ผลิตจากสารประกอบอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ (Al(OH)<sub>3</sub>) ซึ่งเกิดขึ้นได้ตามธรรมชาติ โดยการเผาไหม้โมเลกุลน้ำออกจากสารประกอบที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ ทำให้เกิดผลึกอะลูมินา มีพื้นที่ผิวประมาณ 250 m<sup>2</sup>/g หรืออาจเผาไหม้ที่อุณหภูมิ 400-800 องศาเซลเซียส ในช่วงเวลาสั้นๆ เพื่อให้ได้อะลูมินาที่มีพื้นที่ผิวประมาณ 300-350 m<sup>2</sup>/g และมีรูพรุนที่ใหญ่กว่า 50 อังสตรอม นอกจากนี้พื้นที่ผิวของอะลูมินา มีลักษณะเป็นขั้วสูงจึงเหมาะสำหรับการดูดซับโมเลกุลที่มีขั้วเช่น ไอน้ำ

### 2.5.2 ซิลิกาเจล (Silica gel, SiO<sub>2</sub>)

ซิลิกาเจล (Silica gel) [14] เป็นสารประกอบที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารประกอบโซเดียมซิลิเกตกับกรดเกลือ (HCl)



ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ ผลึกซิลิกาที่รวมกับโมเลกุลน้ำ ซึ่งมีลักษณะคล้ายเจล เมื่ออบให้แห้งได้ผลึกของซิลิกาเจล ลักษณะสมบัติของซิลิกาเจลขึ้นกับ ความเข้มข้นของซิลิกา อุณหภูมิ และความเป็นกรดต่างในกระบวนการผลิต ดังนั้นซิลิกาเจลจึงแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิดคือ ชนิดธรรมดาซึ่งมีพื้นที่ผิวประมาณ 750-850 m<sup>2</sup>/g ขนาดรูพรุน 22-26 อังสตรอม และชนิดความหนาแน่นต่ำ ซึ่งมีพื้นที่ผิวประมาณ 300-350 m<sup>2</sup>/g ขนาดรูพรุน 100-150 อังสตรอม เพราะว่าพื้นที่ผิวของซิลิกาเจลมีความเป็นขั้วจึงสามารถนำไปใช้ดูดซับโมเลกุลที่มีขั้วได้ดี

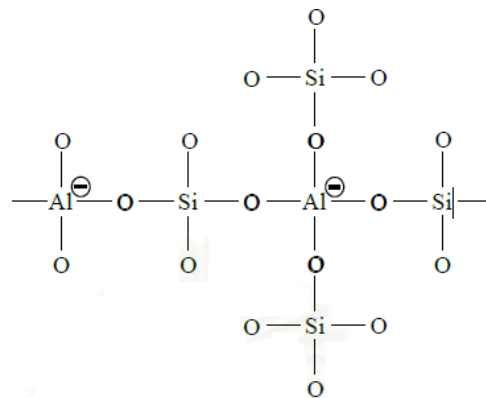
### 2.5.3 ซีโอไลต์ (Zeolite)

ซีโอไลต์ (Zeolite) [13, 15] เป็นผลึกของสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตของธาตุหมู่ I หรือหมู่ II เช่น โซเดียม โพแทสเซียม แมกนีเซียม และแคลเซียม โมเลกุลซีโอไลต์มีสูตรดังนี้

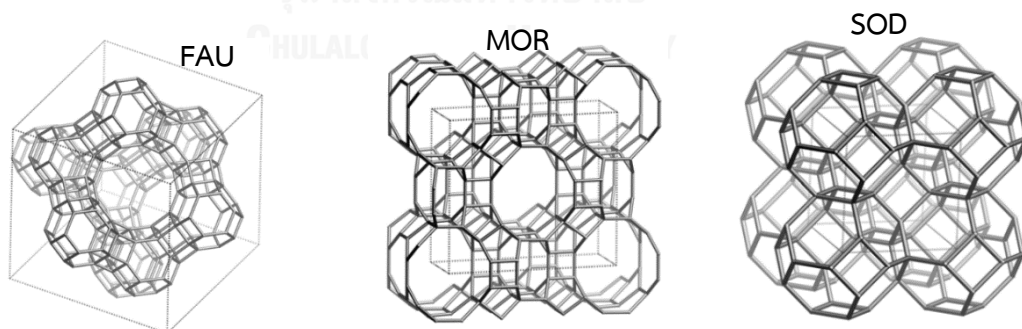


โดย x และ y เป็นจำนวนเต็ม และอัตราส่วน y/x มากกว่าหรือเท่ากับหนึ่ง ส่วน n เป็นจำนวนประจุบวกของธาตุ M และ z เป็นจำนวนโมเลกุลน้ำที่มีอยู่ในผลึกซีโอไลต์ ซึ่งสามารถไล่ออกได้

ด้วยการให้ความร้อน โครงสร้างผลึกซีโอไลต์ประกอบด้วยทรงผลึกสี่หน้าของ  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  และ  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  ซึ่งแต่ละหน่วยจัดเรียงตัวต่อกันโดยการใช้ออกซิเจนร่วมกันดังรูปที่ 2.6 เกิดเป็นโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นวงของอะตอมออกซิเจนและต่อกันเป็นโครงสร้างที่เป็นรูปทรงหลายเหลี่ยม โครงสร้างดังกล่าวจะประกอบเข้าด้วยกันในลักษณะสามมิติเกิดเป็นโครงผลึกซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ดังรูปที่ 2.7 โดยลักษณะโครงสร้างและขนาดรูพรุนมีผลต่อสมบัติการดูดซับของผลึกซีโอไลต์ ดังนั้นชนิดซีโอไลต์จึงขึ้นกับสัดส่วนของอะตอมซิลิกอนต่ออะตอมอะลูมิเนียม ชนิดของไอออนและโลหะที่ใช้ดุลประจุของผลึก ตัวอย่างเช่น ซีโอไลต์ชนิด A คือผลึกอะลูมิโนซิลิเกตที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 1 ผลึกประกอบด้วยอะตอมของธาตุออกซิเจนจาก  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  และ  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  จำนวน 8 อะตอมเรียงกันเป็นวง ซึ่งขนาดของรูพรุนจะขึ้นกับ ชนิดโลหะประจุบวกที่ดุลประจุบนอะตอมอะลูมิเนียม ดังแสดงในตารางที่ 2.6



รูปที่ 2.6 โครงสร้าง 2 มิติ ของอะลูมิโนซิลิเกตในซีโอไลต์ [16]



รูปที่ 2.7 โมเดลโครงสร้างผลึกซีโอไลต์ชนิดต่างๆ [17]

ซีโอไลต์ชนิด X และ Y มีลักษณะโครงสร้างเหมือนกันแต่แตกต่างกันที่อัตราส่วนของ Si/Al นั้นคือ 1.0-1.5 และ 1.5 ตามลำดับ ส่วนรูพรุนของผลึก ประกอบด้วยออกซิเจนอะตอมใน  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  และ  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  จำนวน 12 อะตอมเรียงกันเป็นวง ซึ่งขนาดของรูพรุนจะขึ้นกับชนิดของโลหะประจุบวกที่ใช้สำหรับดุลประจุบนอะตอมอะลูมิเนียมเช่นเดียวกับซีโอไลต์ชนิด A ดังแสดงในตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.6 ซีโอไลต์ที่ดุลประจุลบด้วยโลหะหมู่ I และหมู่ II [5]

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

ตารางที่ 2.7 อัตราส่วน Si/Al ของซีโอไลต์ชนิด X และ Y ที่ดุลประจุลบด้วยโลหะหมู่ I และหมู่ II [5]

Designation	Si/Al ratio	Aperture size (Å)
NaX	1.0-1.5	8.4
CaX	1.0-1.5	8.0
NaY / KY	1.5-3.1	8.0

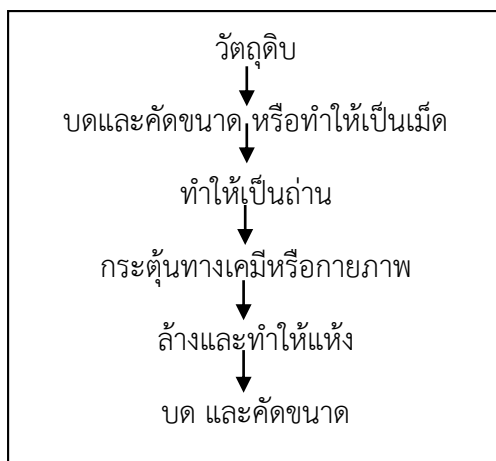
#### 2.5.4 ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon)

ถ่านกัมมันต์ [12, 13, 15] เป็นตัวดูดซับชนิดหนึ่งอยู่ในรูปคาร์บอนอสัณฐาน (Amorphous carbon) มีธาตุคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักและมีธาตุอื่นๆ ประกอบด้วย ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และกำมะถัน โดยถูกผลิตขึ้นมาเป็นพิเศษด้วยกระบวนการก่อกัมมันต์ (Activation) ทำให้พื้นที่ผิวภายใน (Internal surface area) เพิ่มขึ้น เนื่องจากโครงสร้างที่เป็นรูพรุนจำนวนมาก เมื่อศึกษาด้วยเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffraction) หรือศึกษาโครงสร้างจากการสะท้อนและการเบี่ยงเบนของรังสีเอ็กซ์เมื่อตกกระทบวัตถุแล้วโครงสร้างของถ่านกัมมันต์จะมีความเป็นผลึกอยู่บ้างแต่ไม่สมบูรณ์เหมือนแกรไฟต์ จากคุณสมบัติเหล่านี้ทำให้ถ่านกัมมันต์แตกต่างจากถ่านชนิดอื่นๆ เช่น ลิกไนท์ โค้ก และถ่านไม้ เป็นต้น โดยถ่านกัมมันต์มีความสามารถในการดูดซับสูง เนื่องจากมีพื้นที่ผิวมาก ผิวโครงสร้างเป็นแบบรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก (Microporous structure) และมีความว่องไวในการดูดซับสูง โดยทั่วไปแล้วผิวหน้าของถ่านกัมมันต์นั้นไม่มีขี้ แต่เนื่องจากมีสารประกอบออกไซด์เกิดขึ้นที่ผิวหน้า และการจัดเรียงของอะตอมอยู่ในลักษณะเฮกซะโกนัล (Hexagonal) ทำให้ผิวหน้าของถ่านกัมมันต์มีพื้นที่ผิวสูงกว่าตัวดูดซับอื่นๆ เช่น ซิลิกาเจล เป็นต้น

##### การผลิตถ่านกัมมันต์

ในการผลิตถ่านกัมมันต์มีด้วยกันหลายวิธี ขึ้นกับวัตถุดิบ ลักษณะ และสมบัติของถ่านกัมมันต์ที่ต้องการ โดยทั่วไปกระบวนการดังกล่าวประกอบด้วยขั้นตอนหลัก 3 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบ ขั้นตอนการทำให้เป็นถ่านหรือการคาร์บอนไนซ์ (Carbonization) และขั้นตอนการกระตุ้น แสดงดังรูปที่ 2.8

1. การเตรียมวัตถุดิบ ถ่านกัมมันต์สามารถผลิตได้จากวัตถุดิบที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ เช่น ขี้เลื่อย กะลามะพร้าว แกลบ เปลือกถั่ว เมล็ดผลไม้ ยาง พลาสติก และถ่านหิน เป็นต้น การผลิตเริ่มจากวัตถุดิบได้โดยตรง หรือเริ่มจากวัตถุดิบที่เป็นถ่านแล้วก็ได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับการผลิต แต่โดยทั่วไปนำวัตถุดิบมาบดและคัดขนาดก่อนที่จะนำไปคาร์บอนไนซ์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ แต่บางครั้งวัตถุดิบที่ใช้มีความแข็งและเหนียวทำให้การบดวัตถุดิบโดยตรงนั้น ทำได้ยากก็อาจนำวัตถุดิบนั้นไปคาร์บอนไนซ์ก่อนแล้วจึงนำมาบดคัดขนาดก็ได้



รูปที่ 2.8 กระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์ [18]

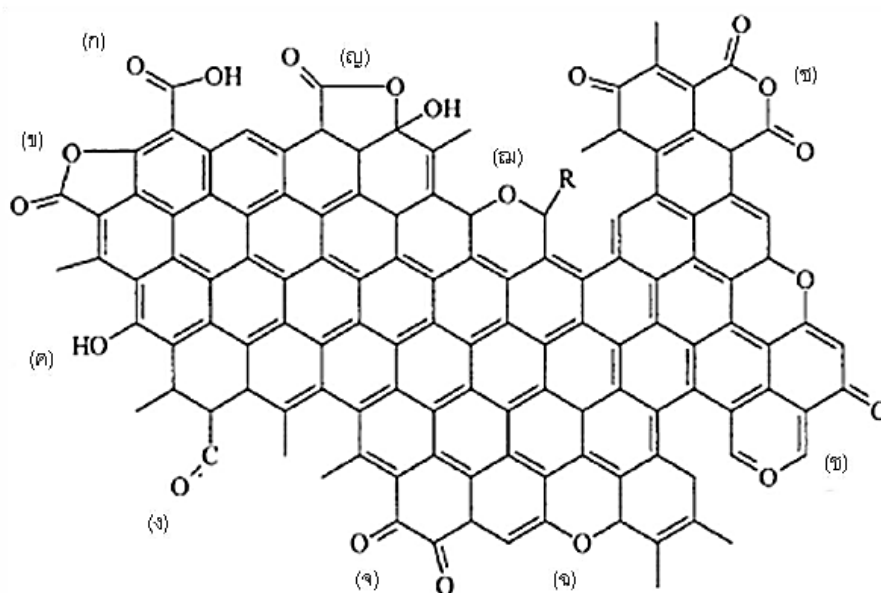
2. การทำให้เป็นถ่านหรือคาร์บอนในเซชันเป็นกระบวนการไพโรไลซิสที่ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ในรูปของถ่านชาร์ (Char) ที่เป็นของแข็งมากกว่าน้ำมันทาร์ (Tar) และแก๊ส อาจกล่าวได้ว่าการคาร์บอนไนซ์เป็นการเพิ่มปริมาณของคาร์บอนให้สูงขึ้น สามารถทำได้ง่ายโดยการเผาในที่อับอากาศที่อุณหภูมิ 200 – 500 องศาเซลเซียส คาร์บอนไนเซชันเป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดในกระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์เพราะเป็นขั้นตอนเริ่มต้นของการทำให้โครงสร้างมีรูพรุน โดยทำให้เกิดการแตกตัวทางเคมีของสารที่ไม่ใช่คาร์บอน เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน และไนโตรเจน ออกมาในรูปของแก๊ส คาร์บอนอิสระที่มีอยู่จะรวมตัวกันอยู่ในรูปของถ่านชาร์ โดยลักษณะของถ่านชาร์ที่ได้จากคาร์บอนไนเซชันควรมีลักษณะดังต่อไปนี้ มีสีดำสม่ำเสมอ (Uniformly black) เมื่อหักดูส่วนหักจะมีผิวเป็นมันเงา (Shiny surface) ปลายหักจะแหลมคม (Sharp) และปราศจากผงฝุ่นและขี้เถ้า

3. การกระตุ้น (Activation) คือ การทำให้คาร์บอนหรือถ่านมีความสามารถในการดูดซับที่สูงขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องจากการเพิ่มพื้นที่ผิวและการทำให้ผิวของถ่านมีความว่องไวมากขึ้น โดยการกระตุ้นถ่านกัมมันต์แบ่งได้ 2 ประเภท คือ

1. วิธีการกระตุ้นทางเคมี (Chemical activation) เป็นการผลิตถ่านกัมมันต์โดยให้สารกระตุ้นทำปฏิกิริยาเคมีกับผิวของคาร์บอน โดยมีความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ข้อดีของวิธีการนี้คือใช้อุณหภูมิไม่สูงมาก (400 – 600 องศาเซลเซียส) แต่มีข้อเสียคือ มีสารเคมีตกค้างในถ่านกัมมันต์ทำให้ต้องเสียเวลาและค่าใช้จ่ายในการล้างสารเคมีดังกล่าวออก
2. วิธีการกระตุ้นทางกายภาพ (Physical activation) เป็นการผลิตถ่านกัมมันต์โดยที่ผิวคาร์บอนเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ เช่น การจัดเรียงตัวใหม่ การเปลี่ยนแปลงขนาดรูพรุน เป็นต้น ทำให้ความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์ให้สูงขึ้นโดยนิยมใช้แก๊สออกซิ



ไคส์ต่างๆ เช่น ไอน้ำอิมัตวียังยวด (Steam) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) แก๊สออกซิเจน ( $\text{O}_2$ ) และอากาศ (Air) เป็นต้น ซึ่งทำงานร่วมกับความร้อน ปฏิบัติการกระตุ้นอาจเกิดจากความร้อนเพียงอย่างเดียวก็ได้ แต่ต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง 1200 องศาเซลเซียส แต่พบว่า ถ่านกัมมันต์ที่ผลิตได้จะมีคุณภาพต่ำกว่าถ่านกัมมันต์ที่ผลิตโดยการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิไดส์ ข้อดีของการกระตุ้นทางกายภาพคือ ไม่มีสารเคมีตกค้าง แต่มีข้อเสียคือ ต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่าการกระตุ้นทางเคมี (700 – 1200 องศาเซลเซียส)

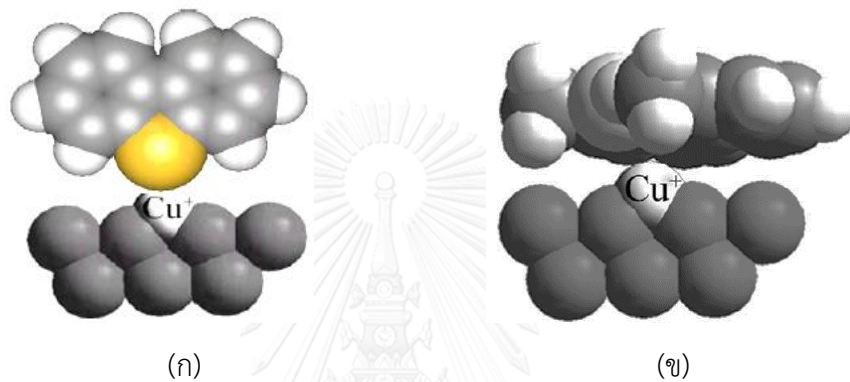


รูปที่ 2.9 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ [19]

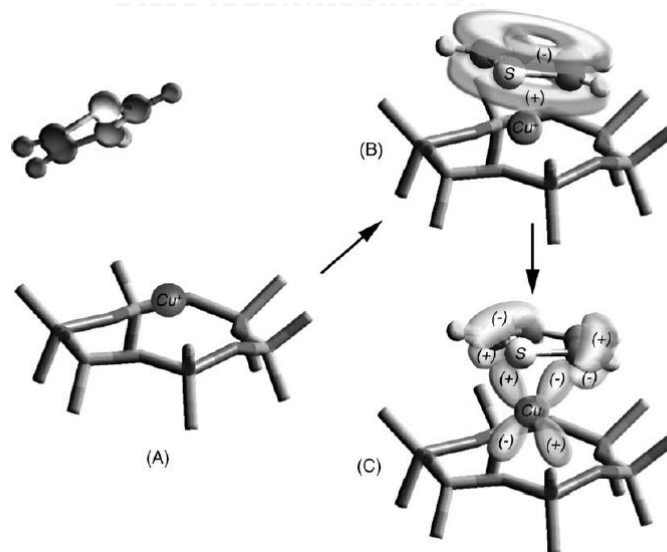
ถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีทางกายภาพและทางเคมีมีลักษณะทางเคมีหรือหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์แตกต่างกันไป โดยหมู่ฟังก์ชันที่พบบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์แบ่งเป็น 2 ประเภท คือ พื้นผิวที่เป็นกรดจะพบเมื่อคาร์บอนทำปฏิกิริยากับสารออกซิไดซ์ถูกกระตุ้นที่อุณหภูมิสูง หมู่ฟังก์ชันที่พบได้แก่ คาร์บอกซิล (รูปที่ 2.9 ก) แลคโตน (รูปที่ 2.9 ข) ไฮดรอกซิล (รูปที่ 2.9 ค) และคาร์บอนิล (รูปที่ 2.9 ง) และพื้นผิวที่เป็นเบสจะพบเมื่อบริเวณพื้นผิวของคาร์บอนมีการปลดปล่อยสารประกอบต่างๆ ออกมาที่อุณหภูมิสูง หมู่ฟังก์ชันที่พบได้แก่ ควิโนน (รูปที่ 2.9 จ) อีเทอร์ (รูปที่ 2.9 ฉ) ไพโรน (รูปที่ 2.9 ช) คาร์บอกซิลิกแอนไฮไดรด์ (รูปที่ 2.9 ฌ) โครมิน (รูปที่ 2.9 ฎ) และแลคตอล (รูปที่ 2.9 ฏ)

## 2.6 การดูดซับสารประกอบกำมะถันบนตัวดูดซับ

การดูดซับสารประกอบกำมะถันที่มีโครงสร้างโมเลกุลแบบแอมโรแมติกในน้ำมันเชื้อเพลิงเป็นกระบวนการดูดซับเชิงเคมี (Chemical adsorption) ซึ่งกลไกในการดูดซับสารประกอบกำมะถันบนตัวดูดซับมี 2 แบบ โดยแบบแรกเป็นการดูดซับแบบโดยตรง (Direct adsorption) ซึ่งเกิดจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมของซัลเฟอร์ในสารประกอบกำมะถันกับไอออนโลหะบนตัวรองรับ และกลไกการดูดซับแบบเชิงซ้อนพันธะ  $\pi$  ( $\pi$ -complexation adsorption) หรือพันธะคู่ในวงแอมโรแมติกของสารประกอบกำมะถันกับไอออนโลหะบนตัวรองรับ [20] ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ลักษณะการดูดซับสารประกอบกำมะถันที่มีโครงสร้างแบบแอมโรแมติกแบบโดยตรง (ก) และแบบเชิงซ้อนพันธะ  $\pi$  (ข) [20]



รูปที่ 2.11 กลไกการเกิดอันตรกิริยาแบบเชิงซ้อนพันธะ  $\pi$  [20]

รูปที่ 2.11 แสดงกลไกการเกิดอันตรกิริยาแบบเชิงซ้อนพันธะ  $\pi$  ของสารประกอบกำมะถันกับโลหะไอออน โดยโลหะไอออนที่เกิดพันธะ  $\pi$  ได้ประกอบด้วย  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Ni^{2+}$  และ  $Zn^{2+}$  ซึ่งกลุ่มโลหะเหล่านี้มีออร์บิทัล s (s-orbital) ที่ว่าง ทำให้สามารถรับ  $\pi$  อิเล็กตรอนจากสารประกอบไทโอเฟินได้ จากนั้นโลหะไอออนจะให้อิเล็กตรอนจากออร์บิทัล d (d-orbital) ให้แก่ออร์บิทัล  $\pi^*$  ของสารประกอบไทโอเฟิน [20]

## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Wang และคณะ [7] ศึกษาผลของสารประกอบแอมโมเนียมต่อการขจัดกำมะถันในน้ำมันด้วยการดูดซับ โดยใช้ตัวดูดซับที่เกิดพันธะเชิงซ้อนแบบ  $\pi$  และถ่านกัมมันต์ งานวิจัยนี้ใช้ตัวดูดซับได้แก่ Cu(I)-Y zeolite,  $AgNO_3/MCM-41$  และถ่านกัมมันต์ (AC) เพื่อดูดซับสารประกอบกำมะถัน ไทโอเฟิน (T) เบนโซไทโอเฟิน (BT) และไดเบนโซไทโอเฟิน (DBT) ในน้ำมันจำลอง 2 แบบ คือ นอร์มัลออกเทนและนอร์มัลออกเทน/เบนซีน (Benzene) (80/20 wt%) ผ่านระบบการดูดซับแบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิห้อง พบว่าความจุของการดูดซับกำมะถันจากน้ำมันจำลองทั้งสองแบบ เรียงลำดับได้ดังนี้ Cu(I)-Y zeolite >  $AgNO_3/MCM-41$  > AC สำหรับการดูดซับกำมะถันของตัวดูดซับทุกตัวพบว่าค่าการเลือกเกิดของการดูดซับเรียงลำดับได้ดังนี้ DBT > BT > T > Benzene เนื่องจากความแข็งแรงของพันธะที่เกิดขึ้นต่างกัน โดย DBT มีพลังงานการดูดซับที่สูงสุด ในส่วนผลของเบนซีนที่มีต่อการดูดซับ พบว่าการมีเบนซีนในน้ำมันจำลองทำให้ความสามารถในการดูดซับกำมะถันต่ำลง เนื่องจากเกิดการแข่งขันการดูดซับระหว่างสารประกอบกำมะถันและเบนซีน

Kim และคณะ [21] ศึกษากลไกและการขจัดกำมะถันและไนโตรเจนจากน้ำมันดีเซล โดยการใช้ตัวดูดซับ 3 ชนิด ได้แก่ ถ่านกัมมันต์ อะลูมินากัมมันต์ และนิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกาอะลูมินา ( $Ni/SiO_2-Al_2O_3$ ) เพื่อดูดซับสารประกอบกำมะถัน DBT และ 4,6-DMDBT จากน้ำมันจำลองด้วยระบบดูดซับแบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิห้อง พบว่าตัวดูดซับ  $Ni/SiO_2-Al_2O_3$  มีความสามารถในการเลือกเกิดการดูดซับสารประกอบกำมะถันที่ดี โดยมีความจุการดูดซับอิมตัวของ DBT และ 4,6-DMDBT ที่ 0.070 และ 0.043 มิลลิโมล/กรัมตัวดูดซับ และพบว่าการดูดซับนี้เป็นอันตรกิริยาโดยตรงระหว่างสารประกอบกำมะถันและพื้นผิวของนิกเกิล ตัวดูดซับอะลูมินากัมมันต์มีประสิทธิภาพในการขจัดไนโตรเจนที่สูงแต่ขจัดกำมะถันได้ไม่ดึ้นัก ความจุการดูดซับอิมตัวของ DBT และ 4,6-DMDBT อยู่ที่ 0.040 และ 0.038 มิลลิโมล/กรัมตัวดูดซับ ซึ่งการดูดซับขึ้นอยู่กับแรงดึงดูดของศักย์ไฟฟ้าสถิตและความเป็นกรดเบส สำหรับตัวดูดซับถ่านกัมมันต์พบว่ามีความจุการดูดซับและค่าการเลือกเกิดที่สูง

ในการขจัดกำมะถัน โดยความจุการดูดซับอิมตัวของ DBT และ 4,6-DMDBT อยู่ที่ 0.252 และ 0.336 มิลลิโมล/กรัมตัวดูดซับ ซึ่งอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างถ่านกัมมันต์และสารประกอบกำมะถันเป็นแบบพันธะไฮโดรเจน

Hernandez และคณะ [22] ศึกษาการขจัดกำมะถันด้วยตัวดูดซับนิกเกิลบนซิลิกาอะลูมินา ( $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) และถ่านกัมมันต์ ( $\text{Ni/AC}$ ) จากน้ำมันจำลองที่เป็นสารผสมระหว่างนอร์มัลเดกเคน ( $n\text{-decane}$ ) และ นอร์มัลโดเดกเคน ( $n\text{-dodecane}$ ) ที่สัดส่วน 66/34 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยในน้ำมันจำลองมีสารประกอบกำมะถัน BT DBT และ 4,6-DMDBT จากผลการทดลองพบว่าที่ปริมาณนิกเกิล 30 และ 45 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของตัวดูดซับ  $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  มีความจุการดูดซับเบรคทูล์มากกว่าตัวดูดซับเชิงพาณิชย์เป็น 2.6 และ 2 เท่าตามลำดับ ตัวดูดซับ  $\text{Ni/AC}$  ที่ปริมาณนิกเกิล 28 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมีค่าความจุการดูดซับที่สูงกว่าของตัวดูดซับเชิงพาณิชย์เช่นกัน

Hernandez และคณะ [23] ศึกษาการขจัดกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงด้วยการดูดซับผ่านอันตรกิริยาแบบพันธะ  $\pi$  โดยใช้ตัวดูดซับซีโอไลต์ชนิด Y ที่มีไอออนต่างกัน ได้แก่  $\text{Cu(I)-Y}$ ,  $\text{Ag-Y}$ ,  $\text{H-Y}$  และ  $\text{Na-Y}$  เพื่อดูดซับสารประกอบกำมะถันไทโอพีนจากน้ำมันจำลองที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ น้ำมันจำลองเป็นสารผสมของเบนซีนและนอร์มัลออกเทน พบว่าน้ำมันที่ปราศจากกำมะถัน (มีปริมาณกำมะถันต่ำกว่า 4 ppm) ได้มาจากการใช้ตัวดูดซับ  $\text{Cu(I)-Y}$ ,  $\text{Ag-Y}$  และ  $\text{H-Y}$  จากนอร์มัลออกเทนที่มีกำมะถันที่เริ่มต้น 760 ppm โดยค่าความจุเบรคทูล์เรียงลำดับดังนี้  $\text{Cu(I)-Y} > \text{Ag-Y} > \text{H-Y} > \text{Na-Y}$  ส่วนความจุอิมตัวเรียงลำดับดังนี้  $\text{Cu(I)-Y} > \text{H-Y} > \text{Na-Y} > \text{Ag-Y}$  ซึ่งตัวดูดซับ  $\text{Cu(I)-Y}$  มีความจุเบรคทูล์และอิมตัวที่ 5.50 และ 7.54 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักกำมะถันตามลำดับจากนอร์มัลออกเทนที่มีกำมะถันเริ่มต้น 760 ppm สำหรับนอร์มัลออกเทนและเบนซีนที่มีกำมะถันเริ่มต้น 190 ppm พบว่าตัวดูดซับ  $\text{Cu(I)-Y}$  มีความจุเบรคทูล์และอิมตัวที่ 0.70 และ 1.40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักกำมะถันตามลำดับ

Hernandez และคณะ [24] ศึกษาการขจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซลด้วยตัวดูดซับชนิดต่างกันในระบบดูดซับแบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ พบว่าความจุเบรคทูล์เรียงลำดับได้ดังนี้  $\text{AC/Cu(I)-Y} > \text{Cu(I)-Y} > \text{Selexsorb CDX (Activated alumina)} > \text{CuClY-Al}_2\text{O}_3 > \text{AC} > \text{Cu(I)-ZSM-5}$  ซึ่งตัวดูดซับที่ดีที่สุดคือ  $\text{AC/Cu(I)-Y}$  โดยเป็นตัวดูดซับที่ประกอบด้วยชั้นเบดของถ่านกัมมันต์ ปริมาณ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามด้วยชั้นเบดของ  $\text{Cu(I)-Y}$  โดยตัวดูดซับนี้สามารถผลิตน้ำมันดีเซลที่มีกำมะถันเฉลี่ย 0.15 ppm ปริมาณน้ำมัน 30  $\text{cm}^3$  ต่อตัวดูดซับ 1 กรัม และผลิตน้ำมันดีเซลที่มีกำมะถันเฉลี่ย 0.06 ppm ปริมาณน้ำมัน 20  $\text{cm}^3$  ต่อตัวดูดซับ 1 กรัม สาเหตุที่ตัวดูดซับ  $\text{AC/Cu(I)-Y}$  มีความสามารถในการดูดซับที่สูงเนื่องจากชั้นของถ่านกัมมันต์ทำหน้าที่ดูดซับสารประกอบกำมะถันที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์และแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิตย์ ส่วนตัว

ดูดซับ Cu(I)-Y จะเกิดอันตรกิริยาแบบพันธะ  $\pi$  กับสารประกอบกำมะถัน T BT และ DBT ในน้ำมันดีเซล

Wang และคณะ [25] ศึกษาการขจัดกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิง โดยใช้ตัวดูดซับโลหะบนถ่านกัมมันต์ (AC) ได้แก่ CuCl/AC, PdCl<sub>2</sub>/AC และ Pd/AC เพื่อดูดซับสารประกอบกำมะถันเบนโซไทโอพีน (BT) และ 2-เมทิลเบนโซไทโอพีน (2-MBT) จากน้ำมันจำลองและน้ำมันเชิงพาณิชย์ พบว่าความจุการดูดซับของตัวดูดซับ PdCl<sub>2</sub>/AC มีค่าสูงกว่าตัวดูดซับ CuCl/AC และ Pd/AC และพบว่าถ่านกัมมันต์เป็นตัวรองรับที่ดีสำหรับการเกิดอันตรกิริยาแบบพันธะ  $\pi$  บนตัวดูดซับเพื่อขจัดกำมะถันออกจากน้ำมัน ซึ่งตัวดูดซับ PdCl<sub>2</sub>/AC มีความจุในการดูดซับที่สูงสุดเนื่องจากการที่วงแหวนเบนซีนถูกดูดซับอย่างแข็งแรงบนผิวคาร์บอน ในขณะที่วงแหวนไทโอพีนเกินพันธะกับ Pd<sup>2+</sup> ด้วยอันตรกิริยาแบบพันธะ  $\pi$

Park และคณะ [26] ศึกษาการขจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลด้วยระบบการดูดซับแบบเบดนิ่งโดยเตรียมตัวดูดซับนิกเกิล (Ni) ที่ปริมาณต่าง ๆ ลงบนตัวรองรับเมโซพอร์ซิลิกา (Mesoporous silica) ชนิด SBA-15 และ KIT-6 พบว่าการเพิ่มปริมาณของนิกเกิลลงบนตัวรองรับทั้งสองแบบ ทำให้ความจุของดูดซับสูงขึ้น โดยปริมาณสูงสุดของนิกเกิลที่ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สามารถดูดซับกำมะถันได้สูงที่สุด ก่อนที่จะเกิดการรวมกลุ่มของนิกเกิล ลักษณะโครงสร้างรูพรุนของตัวรองรับมีผลต่อความจุการดูดซับโดยโครงสร้างรูพรุนแบบหนึ่งมิติของตัวรองรับ SBA-15 มีความจุการดูดซับเบรคทรูสูงเนื่องจากสารประกอบกำมะถันสามารถแพร่เข้าไปได้ง่าย แต่โครงสร้างรูพรุนแบบสามมิติของตัวรองรับ KIT-6 มีความจุของการดูดซับอิมมัวสูงกว่า เนื่องจากตัวรองรับ SBA-15 มีรูพรุนแบบช่องตรงซึ่ง Ni ที่เติมไปอาจไปอุดตันบริเวณรูพรุนทำให้สารประกอบกำมะถันไม่สามารถเข้าไปดูดซับในรูพรุนได้ดีนัก ซึ่งต่างจากตัวรองรับ KIT-6 ที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบร่างแห Ni สามารถกระจายตัวบนผิวได้ดีกว่า นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิในระบบการดูดซับจะทำให้มีการดูดซับมากขึ้น

Bhandari และคณะ [27] ศึกษาการขจัดกำมะถันในน้ำมันจำลอง ซึ่งน้ำมันจำลองมีสารประกอบกำมะถัน BT, DBT และ 4,6-DMDBT โดยใช้ตัวดูดซับซีโอไลต์ชนิด Na-Y ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนประจุบนซีโอไลต์ จากผลการทดลองพบว่า Ni-Y มีความจุการดูดซับกำมะถันได้ประมาณ 42 มิลลิกรัม/กรัมตัวดูดซับ และ Cu-Y มีความจุการดูดซับกำมะถันได้ประมาณ 31 มิลลิกรัม/กรัมตัวดูดซับ นอกจากนี้ การศึกษาผลการขจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลเชิงพาณิชย์ พบว่าผลการดูดซับกำมะถันที่ได้มีความสอดคล้องกับการดูดซับในน้ำมันจำลอง แต่ปริมาณการดูดซับที่ได้ในน้ำมันจริงมีปริมาณต่ำกว่า

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินงานวิจัย

การทดลองนี้เป็นการศึกษาการขจัดสารประกอบกำมะถันโครงสร้างแบบแอโรแมติกในน้ำมันจำลองด้วยเทคนิคการดูดซับ การดูดซับทดลองในระบบดูดซับเบตนิ่งที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ โดยศึกษาการดูดซับและเปรียบเทียบผลจากการใช้ตัวดูดซับต่างชนิดกัน ปริมาณไอออนบนตัวรองรับ ชนิดของสารประกอบกำมะถัน และภาวะของระบบการดูดซับ

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) (CGC)
2. อะลูมินากัมมันต์ (Activated alumina) (Sigma Aldrich)
3. ซีโอไลต์โซเดียมวาย (Na-Y zeolite) (Sigma Aldrich)
4. คอปเปอร์ไนเตรต ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (A.R. Grade, Ajax Finechem)
5. นิกเกิลไนเตรต ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (A.R. Grade, Ajax Finechem)
6. กรดไนตริก 65% (Nitric acid) (A.R. Grade, Carlo Erba)
7. ไดเบนโซไทโอเฟน (Dibenzothiophene) (Sigma Aldrich)
8. 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอเฟน (4,6-Dimethyldibenzothiophene) (Sigma Aldrich)
9. นอร์มัลออกเทน (n-octane) (A.R. Grade, RCI labscan)

#### 3.2 ขั้นตอนดำเนินการทดลอง

##### 3.2.1 การเตรียมน้ำมันจำลอง

การศึกษาดูดซับสารประกอบกำมะถันในน้ำมันจำลองแบ่งออกเป็น 3 ชนิด คือ

1. ไดเบนโซไทโอเฟน 150 ppm ของซัลเฟอร์ ในนอร์มัลออกเทน
2. 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอเฟน 150 ppm ของซัลเฟอร์ ในนอร์มัลออกเทน
3. ไดเบนโซไทโอเฟน 75 ppm ของซัลเฟอร์ และ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอเฟน 75 ppm ของซัลเฟอร์ ในนอร์มัลออกเทน

### 3.2.2 การเตรียมตัวดูดซับ

ตัวดูดซับ Cu-Y zeolite และ Ni-Y zeolite เตรียมด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน โดยนำ Na-Y zeolite 5 กรัม แคลไซไนในอากาศที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงในเตาเผาอุณหภูมิสูง จากนั้นนำไปแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลาย  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  และ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร ปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำมากรอง ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนปริมาณ 2000 มิลลิลิตร อบข้ามคืนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสและแคลไซไนในอากาศที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตัวดูดซับ Cu/AC และ Ni/AC เตรียมด้วยวิธีอิมเพกเนชัน สัดส่วนของ Cu และ Ni ที่ 5, 10, 15, 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยนำ AC ปั่นกวนในสารละลาย  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  และ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเพิ่มความร้อนขณะปั่นกวนจนน้ำระเหยออกหมด และอบข้ามคืนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

ตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ที่ตัดแปรพื้นผิวด้วยกรดไนตริก (NAC) เริ่มจากการนำ AC ปริมาณ 3 กรัม ปั่นกวนในกรดไนตริกความเข้มข้น 65 % โดยน้ำหนักปริมาณ 20 มิลลิลิตรที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำมากรองและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนเป็นกลาง นำตัวดูดซับไปอบที่ 110 องศาเซลเซียสในภาวะสุญญากาศเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

### 3.2.3 การทดลองการดูดซับ

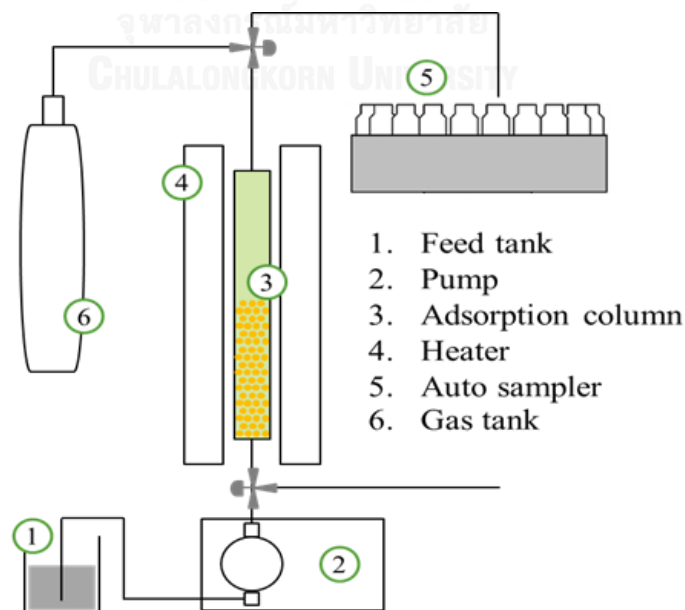
การดูดซับทดลองในระบบดูดซับแบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิห้องดังแสดงในรูปที่ 3.1. ตัวดูดซับไม่ผ่านการตัดแปรพื้นผิว ประกอบด้วยอะลูมินากัมมันต์ (Al) ถ่านกัมมันต์ (AC) และซีโอไลต์โซเดียมวาย (Na-Y zeolite) การทดลองเริ่มจากบรรจุตัวดูดซับปริมาณ 0.4 กรัมในคอลัมน์เหล็กกล้าไร้สนิมเส้นผ่านศูนย์กลาง 4.6 มม. และสูง 150 มม. จากนั้นให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้าไปในคอลัมน์เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อไล่ความชื้นออก รอให้คอลัมน์เย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้อง ทดลองการดูดซับด้วยการป้อนน้ำมันจำลองเข้าไปที่ด้านล่างของคอลัมน์ด้วยอัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาทีและเก็บน้ำมันจำลองที่ไหลออกจากด้านบนของคอลัมน์ทุก 2 มิลลิลิตรเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณของกำมะถันด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Shimadzu GC2010 ประกอบด้วยดีเทคเตอร์แบบเฟรมไอออไนเซชัน (Flame ionization detector; FID) และคอลัมน์ DB-1

ผลการทดลองที่ได้แสดงในรูปของเส้นโค้งเบรคทูร์ (Breakthrough curve) ซึ่งคือกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของความเข้มข้นสารขาออกและความเข้มข้นสารขาเข้า ( $C/C_0$ ) เทียบกับ ปริมาณสะสมของสารขาออกต่อน้ำหนักตัวดูดซับ โดยความจุการดูดซับสามารถคำนวณได้ด้วยสมการ (3.1) [7]

$$q = \left( \frac{v''}{m_{adsorbent}} \right) \rho_{fuel} X_i \int_0^t \left[ 1 - \frac{C(t)}{C_0} \right] dt \quad (3.1)$$

โดย  $q$  คือความจุการดูดซับ (mgS/g-sorbent)  $v''$  คืออัตราการป้อนสารขาเข้า (mL/min)  $m_{adsorbent}$  คือ น้ำหนักของตัวดูดซับ (g)  $\rho_{fuel}$  คือความหนาแน่นของน้ำมัน (g/mL)  $X_i$  คือ สัดส่วนโดยน้ำหนักของซัลเฟอร์ในสารขาเข้า  $C(t)$  คือความเข้มข้นของซัลเฟอร์ (ppmS) ในสารขาออกที่เวลาต่างๆ (min) และ  $C_0$  คือความเข้มข้นของซัลเฟอร์ (ppm) ในสารขาออก

ตัวดูดซับดัดแปรพื้นผิว ประกอบด้วย Na-Y zeolite, Cu-Y zeolite, Cu/AC, Ni/AC และ NAC การทดลองเริ่มจากบรรจุตัวดูดซับปริมาณ 0.4 กรัมในคอลัมน์เหล็กกล้าไร้สนิม ตัวดูดซับ Cu-Y zeolite และ Ni-Y zeolite กระตุ้นที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อรีดิวซ์โลหะออกไซด์ให้อยู่ในรูปโลหะไอออน ตัวดูดซับ Cu/AC และ Ni/AC กระตุ้นที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อกำจัดหมู่ไนเตรตออกจากตัวดูดซับ การใช้แก๊สไนโตรเจนเพื่อหลีกเลี่ยงการรีดิวซ์หมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนบนผิวของถ่านกัมมันต์ ส่วนตัวดูดซับ NAC ให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้าไปในคอลัมน์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง รอให้คอลัมน์เย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้อง ทดลองการดูดซับด้วยการป้อนน้ำมันจำลองเข้าไปที่ด้านล่างของคอลัมน์ด้วยอัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาทีและเก็บน้ำมันจำลองที่ไหลออกจากด้านบนของคอลัมน์ทุก 2 มิลลิลิตร เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณของกำมะถันด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

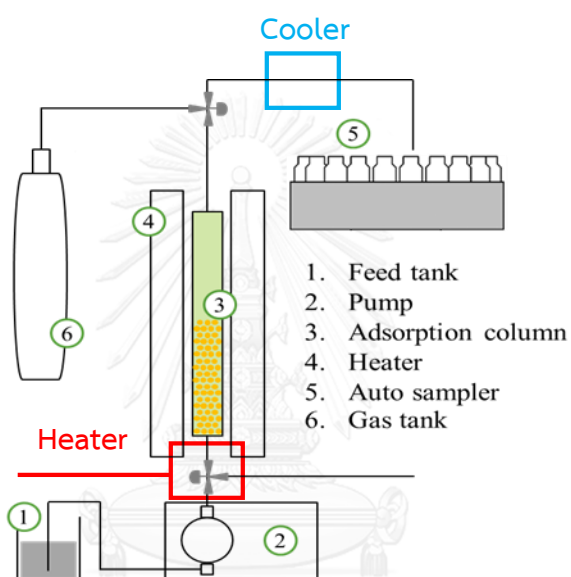


รูปที่ 3.1 แผนภาพระบบการดูดซับแบบเบตนิ่ง



### 3.2.4 การศึกษาผลของภาวะระบบต่อการดูดซับ

การศึกษาผลของภาวะระบบต่อการดูดซับของ 2 ปัจจัย คือ อุณหภูมิ และอัตราการไหลของน้ำมัน การทดลองนี้เลือกใช้ตัวดูดซับ Cu-Y zeolite และ 4,6-DMDBT 150 ppm ของซัลเฟอร์ในนอร์มัลออกเทน โดยศึกษาผลของอุณหภูมิที่ 30, 45, 60 และ 80 องศาเซลเซียส ศึกษาอัตราการไหลของน้ำมันที่ 0.5, 0.75, 1 และ 1.5 มิลลิลิตรต่อนาที การศึกษาผลของอุณหภูมิมีการเพิ่มอุปกรณ์เข้าไปในระบบการดูดซับ คือ หน่วยให้ความร้อนกับน้ำมันก่อนเข้าคอลัมน์ดูดซับ และหน่วยหล่อเย็นที่ติดตั้งเพื่อลดอุณหภูมิของน้ำมันจำลองออกจากคอลัมน์ดูดซับดังแสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 แผนภาพระบบการดูดซับเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับ

### 3.3 การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวดูดซับ

#### 1. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

เครื่อง Perkin Elmer รุ่น System 2000 วัดในช่วงความยาวคลื่น  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  สแกน 16 ครั้ง ความละเอียด  $4\text{ cm}^{-1}$  สารตัวอย่างผสม KBr กดอัดด้วยน้ำหนัก 10 ตัน เวลา 1 นาที

#### 2. N<sub>2</sub> adsorption-desorption measurement

เครื่อง Quantachrome Instruments โดยใช้ N<sub>2</sub> ที่ภาวะ Outgas temp : 300 °C Outgas time : 12 h.

#### 3. X-ray fluorescence spectroscopy (XRF)

เครื่อง EDAX รุ่น Orbis PC ใช้ Rh source, Energy : 30 kV collected time : 60 s.

#### 4. X-ray diffraction (XRD)

เครื่อง PANalytical รุ่น X' Pert PRO โดยวิเคราะห์ในช่วง  $2\theta$  เท่ากับ  $5.00-70.00^\circ$   
Step size : 0.02 Time per step : 0.5 S

#### 5. Scanning electron microscopy (SEM)

เครื่อง Hitachi รุ่น SU8230 Energy : 3.0 kV กำลังขยาย 10000 เท่า ตัวดูดซับถูกนำไปติดบนคาร์บอนเทป จากนั้นเคลือบด้วยทองเป็นเวลา 30 s

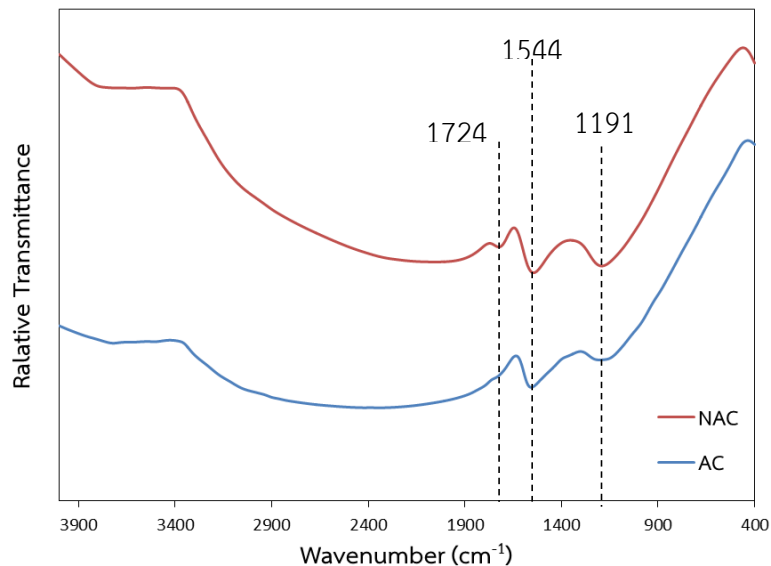
## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

#### 4.1 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวดูดซับ

##### 4.1.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

รูปที่ 4.1 แสดง FTIR spectra ของตัวดูดซับ AC และ NAC พบว่าในช่วงการดูดซับ 3000 ถึง  $3600\text{ cm}^{-1}$  เป็นการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล (O-H) ซึ่งเกี่ยวข้องกับพันธะไฮโดรเจนหรือการดูดซับน้ำของคาร์บอน โดยในรูปจะพบพีคขนาดเล็กที่เลขคลื่น  $1724\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเกิดจากการสั่นของหมู่คาร์บอกซิล (C=O) พีคที่ตำแหน่ง  $1544\text{ cm}^{-1}$  เป็นการสั่นของหมู่  $\text{COO}^-$  และพีคที่ตำแหน่ง  $1191\text{ cm}^{-1}$  คือ C-O stretching และ O-H bending ของหมู่ฟีนอลิกและคาร์บอกซิลิก ซึ่งสามารถบอกได้ว่าการออกซิเดชันถ่านกัมมันต์ด้วยกรดไนตริกทำให้เพิ่มความเข้มข้นของพีค  $1724$ ,  $1544$ , และ  $1191\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นการเพิ่มหมู่คาร์บอกซิล แล็กโตนและไฮดรอกซิล ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhou และคณะ [28] ที่ศึกษาผลของการดัดแปรพื้นผิวถ่านกัมมันต์ด้วยออกซิเดชันสำหรับการดูดซับสารประกอบกำมะถันในน้ำมัน



รูปที่ 4.1 FTIR spectra ของตัวดูดซับ AC และ NAC

#### 4.1.2 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยวิธีบีอีที (Brunauer emmett teller, BET)

ผลของพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของตัวดูดซับ แสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าเมื่อนำตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ดัดแปรด้วยการเพิ่มโลหะไอออน Cu และ Ni ตัวดูดซับมีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนต่ำลง การเพิ่มปริมาณ Cu และ Ni ให้มากขึ้นส่งผลให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนลดลงมากด้วย ซึ่งเป็นผลจากโลหะไอออนที่เพิ่มไปเข้าไปเกาะอยู่บนพื้นผิวและในรูพรุนของตัวดูดซับ ปริมาณของโลหะที่มากทำให้เติมเต็มภายในรูพรุนและยังสามารถเกิดการรวมตัวกันเกาะอยู่บนพื้น จึงทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนมีค่าต่ำลง

**ตารางที่ 4.1** พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของตัวดูดซับแบบต่างๆ จากการวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยวิธีบีอีที

Sorbent	BET (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore size (Å)
Al	119	0.2580	39.35
AC	853	0.4995	23.43
5 %wt Cu/AC	788	0.4964	23.84
10 %wt Cu/AC	718	0.4268	23.78
15 %wt Cu/AC	675	0.4089	24.22
20 %wt Cu/AC	627	0.3777	24.09
30 %wt Cu/AC	426	0.2587	24.29
5 %wt Ni/AC	795	0.4718	23.75
10 %wt Ni/AC	757	0.4524	23.91
15 %wt Ni/AC	704	0.4236	24.07
20 %wt Ni/AC	634	0.3786	23.87
30 %wt Ni/AC	534	0.3315	24.83
NAC	811	0.4814	23.74
Na-Y zeolite	762	0.4272	22.43
Cu-Y zeolite	549	0.3118	22.70
Ni-Y zeolite	562	0.3182	22.65

พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของดูดซับที่ลดลงของถ่านกัมมันต์ดัดแปรด้วยการเพิ่มโลหะไอออน Cu และ Ni มีความสอดคล้องผลการทดลองการดูดซับในหัวข้อ 4.3 และ 4.4 ที่พบว่าปริมาณของโลหะไอออนที่สูง (Cu หรือ Ni = 10-30 %) มีแนวโน้มที่ทำให้การดูดซับลดลง ซึ่งเกิดจากการลดลงของพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน ผลวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Hernandez และคณะ [22]

สำหรับตัวดูดซับ NAC พบว่าค่าพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนมีค่าไม่แตกต่างจากตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ เนื่องจากวิธีการดัดแปรพื้นผิวเป็นการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ จึงไม่ส่งผลต่อโครงสร้างของตัวดูดซับ สำหรับตัวดูดซับ Cu-Y zeolite และ Ni-Y zeolite มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนที่ใกล้เคียงกัน เนื่องจากปริมาณของ Cu และ Ni ที่แลกเปลี่ยนบนผิวของซีโอไลต์มีค่าใกล้เคียงกัน อย่างไรก็ตามพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวดูดซับ Cu-Y zeolite และ Ni-Y zeolite มีค่าต่ำกว่าตัวดูดซับ Na-Y zeolite

#### 4.1.3 เทคนิคการวิเคราะห์ธาตุโดยการวาวรังสีเอกซ์ (X-ray fluorescence spectroscopy, XRF)

การวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค XRF ใช้ในการวิเคราะห์ตัวดูดซับ Na-Y zeolite Cu-Y zeolite และ Ni-Y zeolite เนื่องจากการเตรียมตัวดูดซับ Cu-Y zeolite และ Ni-Y zeolite ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนนั้นไม่สามารถรู้ปริมาณไอออนที่เกิดการแลกเปลี่ยนในระบบ จึงทำให้ไม่ทราบปริมาณโลหะไอออนที่เพิ่มลงไป ซึ่งต่างจากเตรียมด้วยวิธีอิมเพรเกชันที่ทราบปริมาณของโลหะที่เพิ่มลงบนตัวรองรับ

ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบของตัวดูดซับซีโอไลต์ที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยการแลกเปลี่ยนไอออน

ตัวดูดซับ	ไอออนโลหะ	ปริมาณโลหะไอออนที่แลกเปลี่ยนบนซีโอไลต์ (mmol/g)	ปริมาณโลหะบนซีโอไลต์ (%wt)	อัตราส่วนโดยโมล		
				Si/Al	M/Al <sup>2</sup>	Na/Al
Na-Y zeolite	Na <sup>+</sup>	3.20 <sup>1</sup>	7.35	3.60	0.95	0.95
Cu-Y zeolite	Cu <sup>2+</sup>	1.32	9.86	3.63	0.49	0.42
Ni-Y zeolite	Ni <sup>2+</sup>	1.39	7.88	3.58	0.42	0.44

<sup>1</sup>ปริมาณโซเดียมไอออนที่สามารถแลกเปลี่ยนได้

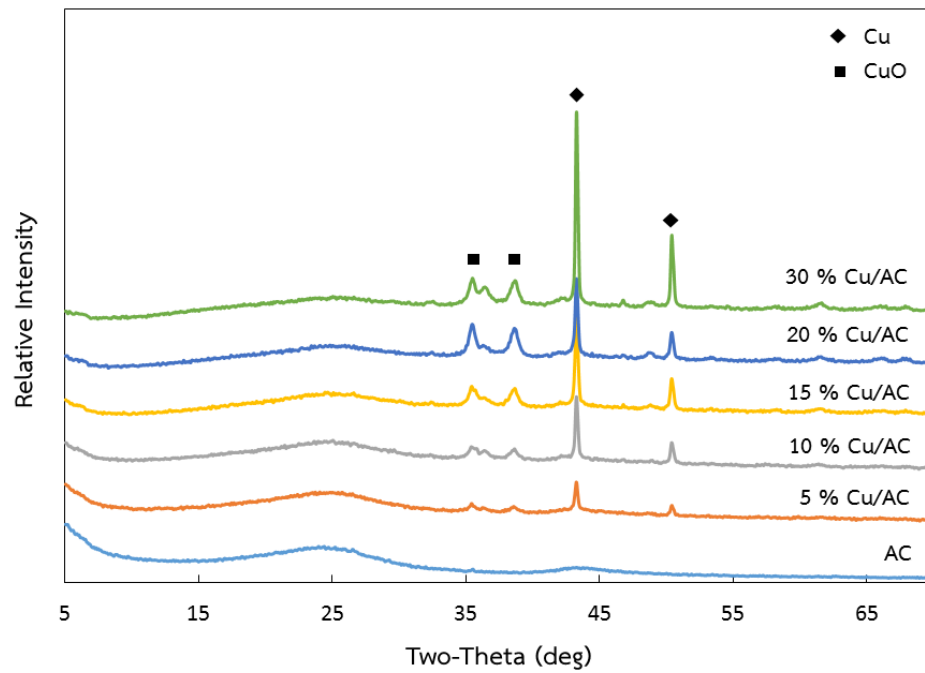
<sup>2</sup>อัตราส่วนโดยโมลของโลหะไอออนที่แลกเปลี่ยนต่ออะลูมิเนียม M คือ Na หรือ Cu หรือ Ni

ตารางที่ 4.2 แสดงองค์ประกอบธาตุและปริมาณโลหะไอออนบนตัวดูดซับ Na-Y zeolite, Cu-Y zeolite และ Ni-Y zeolite ตัวดูดซับ Cu-Y zeolite และ Ni-Y zeolite เตรียมด้วยการแลกเปลี่ยนไอออนพบว่าอัตราส่วนโดยโมลของ Si/Al มีค่าไม่แตกต่างจากตัวดูดซับ Na-Y zeolite แสดงว่าไม่เกิดการหลุดของอะลูมิเนียมไอออนออกจากโครงสร้างของซีโอไลต์ โดยโลหะไอออน  $\text{Cu}^{2+}$  และ  $\text{Ni}^{2+}$  มีประจุ +2 ซึ่งหนึ่งไอออนดุลประจุลบที่เกิดจาก  $\text{Al}^{3+}$  2 อะตอม จากตารางที่ 4.8 ได้ว่าการดุลประจุในการแลกเปลี่ยนไอออน เป็นดังนี้  $2\text{Cu}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 0.98$  และ  $2\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 0.84$  ดังนั้นการแลกเปลี่ยนไอออนของตัวดูดซับ Cu-Y zeolite และ Ni-Y zeolite คิดเป็นร้อยละ 98 และ 84 ตามลำดับ โดยปริมาณของ Na, Cu และ Ni บนตัวดูดซับ Y zeolite มี 7.35, 9.86 และ 7.88 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ จะเห็นได้ว่าตัวดูดซับ Cu-Y zeolite มีปริมาณโลหะอยู่สูงสุดเนื่องจาก  $\text{Cu}^{2+}$  มีมวลโมเลกุลสูงกว่า  $\text{Na}^+$  และ  $\text{Ni}^{2+}$  ทำให้เมื่อถูกเพิ่มลงบนตัวดูดซับในจำนวนโมลที่ใกล้เคียงกันจึงมีมวลมากที่สุด นอกจากนี้ตัวดูดซับ Cu-Y zeolite และ Ni-Y zeolite มีค่า Na/Al ต่ำกว่าของตัวดูดซับ Na-Y zeolite เกิดจาก  $\text{Na}^+$  ถูกแลกเปลี่ยนไอออนออกจาก Y zeolite แต่ยังมีเหลือบางส่วนที่ยังไม่เกิดการแลกเปลี่ยน

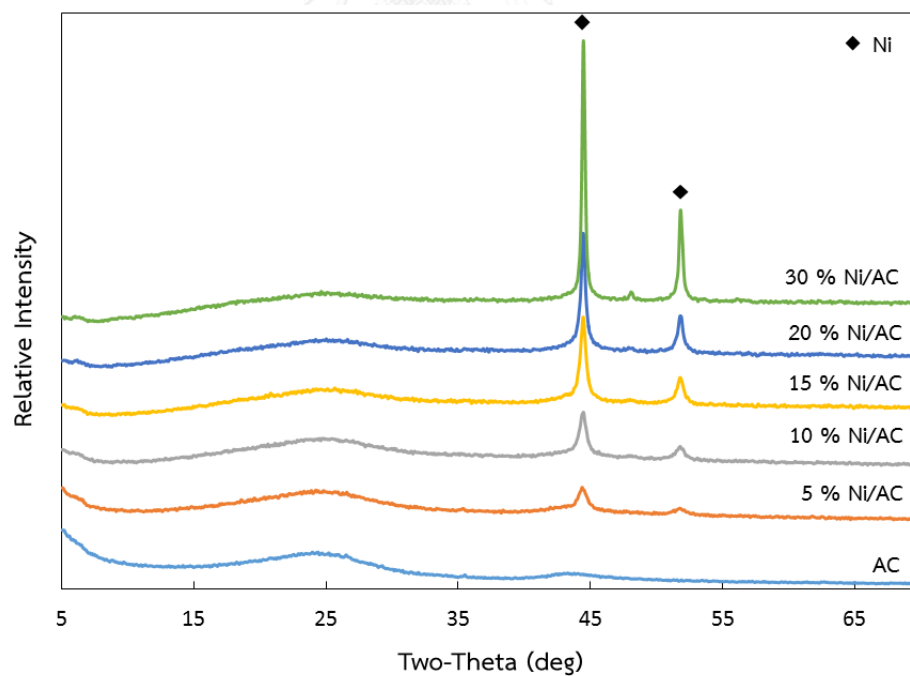
#### 4.1.4 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

รูปแบบ XRD ของตัวดูดซับ Cu/AC ที่ปริมาณ Cu 5, 10, 15, 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเทียบกับตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ แสดงในรูปที่ 4.2 พบว่าตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ไม่มีมีฟิสิกปรากฏขึ้นซึ่งแสดงว่าตัวดูดซับถ่านกัมมันต์มีลักษณะโครงสร้างแบบอสัณฐาน [12] สำหรับตัวดูดซับ Cu/AC มีฟิสิกปรากฏขึ้นอย่างชัดเจนที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $35.41^\circ$  และ  $38.61^\circ$  ซึ่งเป็นฟิสิกของ CuO และที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $43.27^\circ$  และ  $50.41^\circ$  เป็นฟิสิกของ Cu [29] เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของ Cu ลงบนตัวดูดซับให้สูงขึ้น ฟิสิกของ CuO และ Cu บนรูปแบบ XRD มีความเข้มมากขึ้นเช่นกันเป็นผลจากผลึกของ Cu มีขนาดใหญ่ขึ้น

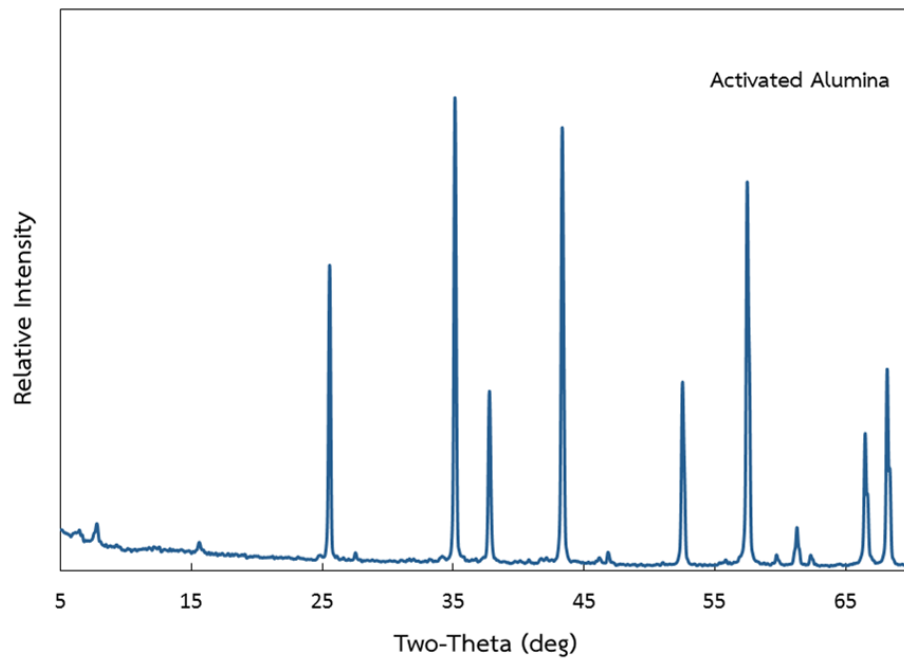
รูปที่ 4.3 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวดูดซับ Ni/AC ที่ปริมาณ Ni 5, 10, 15, 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ปรากฏฟิสิกที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $44.37^\circ$  และ  $51.77^\circ$  ซึ่งเป็นฟิสิกของ Ni [26] ซึ่งการเพิ่มปริมาณ Ni ลงบนถ่านกัมมันต์ ทำให้ฟิสิกที่ปรากฏบนรูปแบบ XRD มีความเข้มมากขึ้นจากผลึกของ Ni ที่ใหญ่ขึ้น



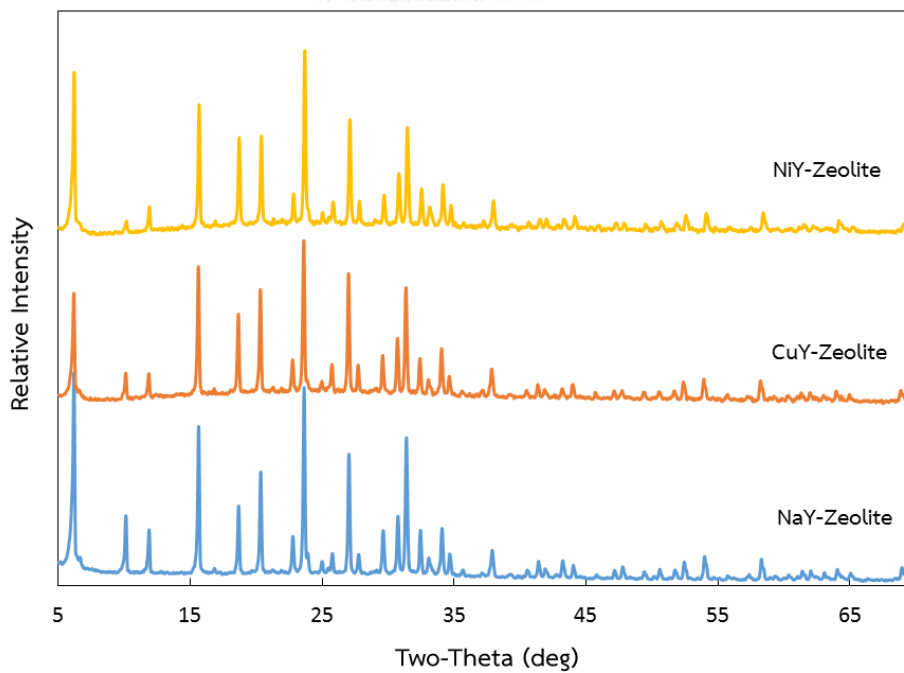
รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของตัวดูดซับ Cu/AC



รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของตัวดูดซับ Ni/AC



รูปที่ 4.4 รูปแบบ XRD ของตัวดูดซับ Al



รูปที่ 4.5 รูปแบบ XRD ของตัวดูดซับ Y zeolite



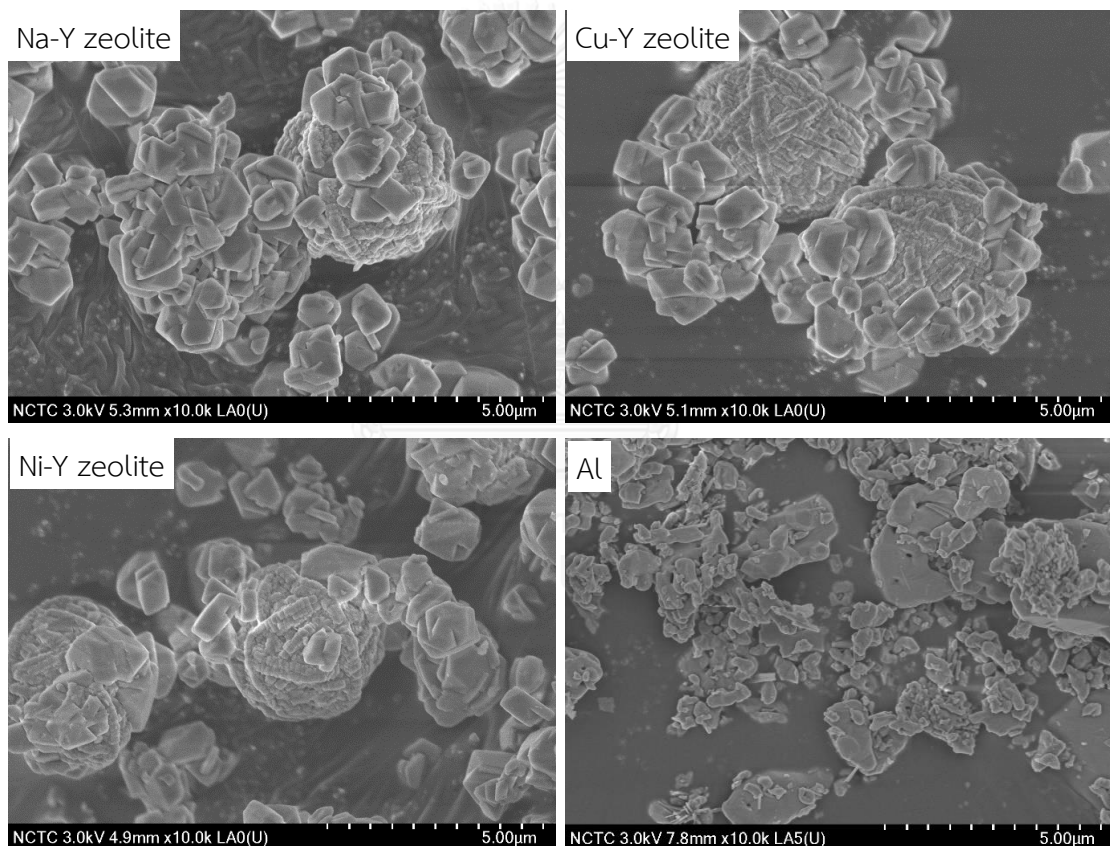
รูปที่ 4.4 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวดูดซับอะลูมินากัมมันต์ ซึ่งพีคปรากฏขึ้นทั้งหมดเป็นพีคของอะลูมินัมออกไซด์ ซึ่งอยู่ในผลึกของอะลูมินาอยู่ในเฟสแอลฟา [30] รูปที่ 4.5 แสดงรูปแบบ XRD ของของตัวดูดซับ Na-Y zeolite, Cu-Y Zeolite และ Ni-Y zeolite ที่ผ่านการเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส พบว่าพีคที่พบมีความคล้ายคลึงกัน แสดงว่าโครงสร้างของ Na-Y zeolite ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนด้วย Cu หรือ Ni ยังเหมือนเดิม นอกจากนี้ไม่พบพีคออกไซด์ของโลหะ Cu หรือ Ni ที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งอาจเกิดจากการที่ผลึกของโลหะ Cu หรือ Ni ที่แลกเปลี่ยนไอออนเข้าไปมีขนาดที่เล็กมาก ซึ่งเป็นผลดีต่อตัวดูดซับเพราะผลึกขนาดเล็กจะเกิดการกระจายตัวทั่วพื้นผิวของตัวดูดซับได้ดี

#### 4.1.5 สัณฐานวิทยาของตัวดูดซับด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

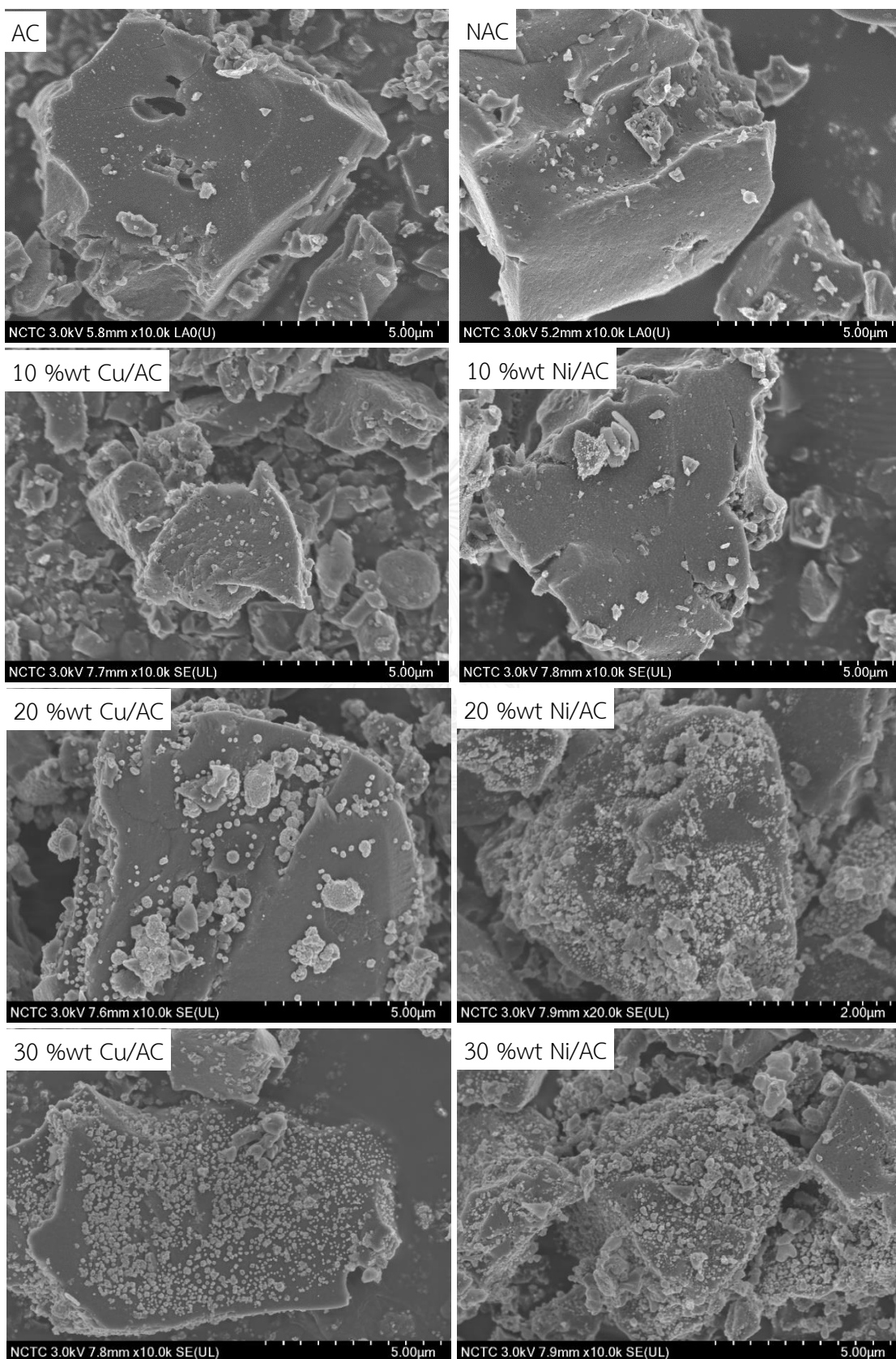
การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา (Morphology) ของตัวดูดซับด้วยเทคนิค SEM เพื่อดูลักษณะผลึกและพื้นผิวของตัวดูดซับ รูปที่ 4.6 แสดงภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวดูดซับ Na-Y zeolite, Cu-Y zeolite, Ni-Y zeolite และ อะลูมินากัมมันต์ ที่กำลังขยาย 10000 เท่า จากภาพจะเห็นได้ว่าตัวดูดซับซีโอไลต์ว้ายทั้งสามชนิดมีลักษณะสัณฐานที่เหมือนกัน ซึ่งหมายความว่า การตัดแปรพื้นผิวตัวดูดซับ Na-Y zeolite ให้เป็นตัวดูดซับ Cu-Y zeolite และ Ni-Y zeolite ไม่ทำให้โครงสร้างของ Y zeolite เปลี่ยนแปลง ซึ่งผลจากภาพ SEM สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ที่ปรากฏพีคของตัวดูดซับทั้ง 3 เหมือนกัน โดยพบว่าลักษณะสัณฐานของตัวดูดซับ Y zeolite มี 2 แบบผสมกันอยู่ คือ รูปร่างที่จับตัวเป็นก้อนกลมและรูปร่างผลึกหลายเหลี่ยม สำหรับตัวดูดซับอะลูมินากัมมันต์มีรูปร่างของผลึกเป็นเกล็ดหลายขนาด

รูปที่ 4.7 แสดงรูปภาพ SEM ของตัวดูดซับถ่านกัมมันต์และถ่านกัมมันต์ตัดแปรพื้นผิว โดยตัวดูดซับ AC มีรูปร่างเป็นเกล็ดหลายขนาด ซึ่งพื้นผิวของถ่านกัมมันต์มีทั้งส่วนที่เป็นพื้นผิวที่เรียบและพื้นผิวขรุขระ เนื่องจากถ่านกัมมันต์มีลักษณะโครงสร้างแบบอสัณฐาน ส่วนตัวดูดซับ NAC มีลักษณะทางสัณฐานที่เหมือนกันที่เหมือนกับตัวดูดซับ AC เนื่องจากถูกตัดแปรด้วยวิธีทางเคมี ซึ่งเกิดการเปลี่ยนแปลงที่หมู่ฟังก์ชันบนผิวของถ่านกัมมันต์เป็นหลัก โครงสร้างของตัวดูดซับจึงไม่ต่างไปจากเดิม

จากรูปภาพ SEM ของตัวดูดซับ Cu/AC และ Ni/AC ที่ปริมาณของโลหะที่ 10 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก จะพบว่าตัวดูดซับดัดแปรโดยการเติมโลหะ Cu หรือ Ni ลงบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ยังกระจายตัวได้ดี ไม่พบการรวมกลุ่มของโลหะ ส่วนที่ปริมาณโลหะ Cu หรือ Ni 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักพบว่าโลหะเริ่มเกิดการรวมกลุ่มเป็นกลุ่มก้อนบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ โดยมีการรวมกลุ่มที่มากขึ้นตามปริมาณของโลหะ ปริมาณโลหะที่ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมีการรวมกลุ่มของโลหะที่มาก และปกคลุมไปทั่วพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ ซึ่งอาจจะไปอุดตันหรือขัดขวางสารประกอบกำมะถันที่จะเคลื่อนที่เข้าสู่รูพรุนของถ่านกัมมันต์ จึงทำให้ค่าความจุการดูดซับต่ำลงซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองในหัวข้อ 4.3 และ 4.4



รูปที่ 4.6 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวดูดซับซีโอไลต์วายและอะลูมินากัมมันต์



รูปที่ 4.7 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ดัดแปร

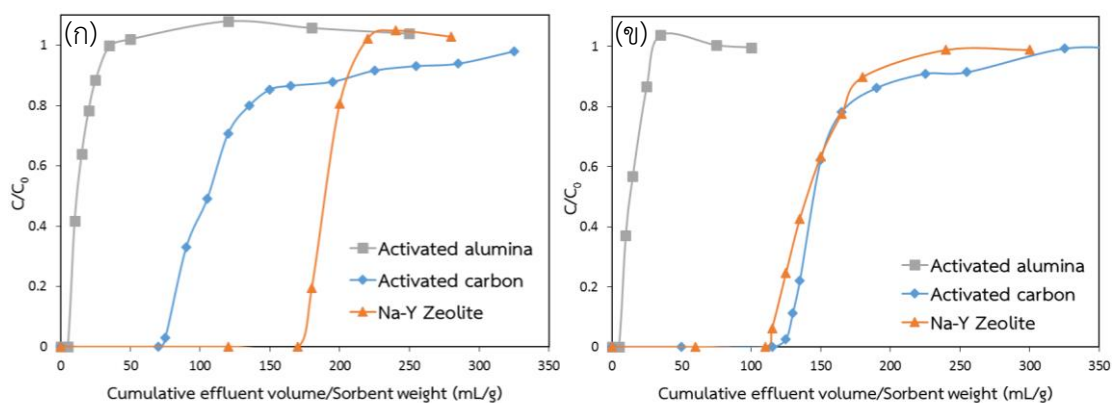
## 4.2 การดูดซับของตัวดูดซับไม่ตัดแปรพื้นผิว

การทดลองการขจัดกำมะถันด้วยเทคนิคการดูดซับในส่วนแรกใช้ตัวดูดซับไม่ตัดแปรพื้นผิว ประกอบด้วย ตัวดูดซับอะลูมินากัมมันต์ ถ่านกัมมันต์ และ Na-Y zeolite ในส่วนของน้ำมันจำลองที่ใช้มี 2 ชนิดคือ DBT ในนอร์มัลออกเทนโดยมีปริมาณซัลเฟอร์ 150 ppm และ 4,6-DMDBT ในนอร์มัลออกเทนมีปริมาณซัลเฟอร์ 150 ppm สาเหตุที่เลือกนอร์มัลออกเทนเป็นน้ำมันจำลองหรือตัวแทนของน้ำมันดีเซล ทั้งที่นอร์มัลออกเทนเป็นส่วนประกอบหลักของน้ำมันแกโซลีน เนื่องจากระบบการดูดซับนี้เป็นระบบต่อเนื่องที่ใช้ตัวดูดซับลักษณะเป็นผง และคอลัมน์ดูดซับที่มีขนาดเล็ก การใช้ตัวทำละลายที่เป็นตัวแทนของน้ำมันดีเซล เช่น เฮกซะเดเคน (Hexadecane,  $C_{16}H_{34}$ ) ซึ่งเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีความหนืดสูง [31] ทำให้ตัวทำละลายเคลื่อนที่ผ่านตัวดูดซับได้ยาก ทั้งนี้ นอร์มัลออกเทนที่มีความหนืดต่ำกว่าและยังสามารถใช้เป็นตัวแทน DBT และ 4,6-DMDBT จึงเหมาะสมสำหรับใช้ในงานวิจัยนี้

ผลการทดลองที่ได้แสดงในรูปของเส้นโค้งเบรคทูร (Breakthrough curve) คือกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของความเข้มข้นสารขาออกกับความเข้มข้นสารขาเข้า ( $C/C_0$ ) เทียบกับ ปริมาณสะสมของสารขาออกต่อน้ำหนักตัวดูดซับ จากรูปที่ 4.8 สำหรับการดูดซับ DBT พบว่าจุดเบรคทูรจากค่าน้อยไปค่าสูงสุด คือ ตัวดูดซับอะลูมินากัมมันต์ (10 mL) ตามด้วยถ่านกัมมันต์ (75 mL) และ Na-Y zeolite (180 mL) ค่าความจุการดูดซับที่คำนวณได้จากกราฟเส้นโค้งเบรคทูรแสดงในตารางที่ 4.3 พบว่า Na-Y zeolite มีความจุเบรคทูรและความจุอิ่มตัวสูงสุดในการดูดซับ DBT ที่ 17.93 และ 20.04 mgS/g-sorbent ตามลำดับ และในการดูดซับ 4,6-DMDBT ที่ 11.6 และ 15.6 mgS/g-sorbent ตามลำดับ โดยอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง Na-Y zeolite และสารประกอบกำมะถันคือ อันตรกิริยาโดยตรงระหว่างโซเดียมไอออนและซัลเฟอร์อะตอม ทำให้สามารถดูดซับ DBT ได้มากกว่า 4,6-DMDBT ที่มีหมู่เมทิลตำแหน่ง 4 และ 6 เนื่องจากความเกะกะของหมู่เมทิล ทำให้ขัดขวางการสร้างพันธะระหว่างโซเดียมไอออนกับซัลเฟอร์อะตอมของ 4,6-DMDBT [32]

สำหรับถ่านกัมมันต์ พบว่าสามารถดูดซับ 4,6-DMDBT ( $q_{sat} = 17.66$  mgS/g-sorbent) ได้มากกว่า DBT ( $q_{sat} = 12.99$  mgS/g-sorbent) เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างพื้นผิวของถ่านกัมมันต์และสารประกอบกำมะถันคือ แรงแวนเดอร์วาลส์ ทำให้สามารถดูดซับ 4,6-DMDBT ที่มีโครงสร้างโมเลกุลใหญ่ได้ดีกว่า สำหรับอะลูมินากัมมันต์ดูดซับกำมะถันได้น้อยมาก เนื่องจากพื้นผิวของอะลูมินากัมมันต์ไม่มีตำแหน่งในการดูดซับสารประกอบกำมะถัน [21]

จากผลการทดลองการดูดซับ DBT และ 4,6-DMDBT ด้วยตัวดูดซับที่ยังไม่ผ่านการดัดแปรพื้นผิว ทำให้ผู้วิจัยเลือกตัวดูดซับ Na-Y zeolite และถ่านกัมมันต์ไปดัดแปรพื้นผิวเพื่อเพิ่มสมรรถนะในการดูดซับ



รูปที่ 4.8 เส้นโค้งเบรคทรูของ DBT (ก) และ 4,6-DMDBT (ข) ด้วยตัวดูดซับ อะลูมินากัมมันต์ ถ่านกัมมันต์ และ Na-Y zeolite ภาวะ : อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C

ตารางที่ 4.3 ความจุเบรคทรูและความจุอิ่มตัว (mgS/g-sorbent) ของตัวดูดซับไม่ดัดแปรพื้นผิว

Sorbent	Sorbate	Breakthrough capacity	Saturation capacity
Al	DBT	0.59	1.49
	4,6-DMDBT	0.53	1.59
AC	DBT	7.38	12.99
	4,6-DMDBT	12.13	17.06
Na-Y zeolite	DBT	17.93	20.04
	4,6-DMDBT	11.60	15.61

ภาวะ : อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C

### 4.3 การดูดซับไอบีนโซโทอิน

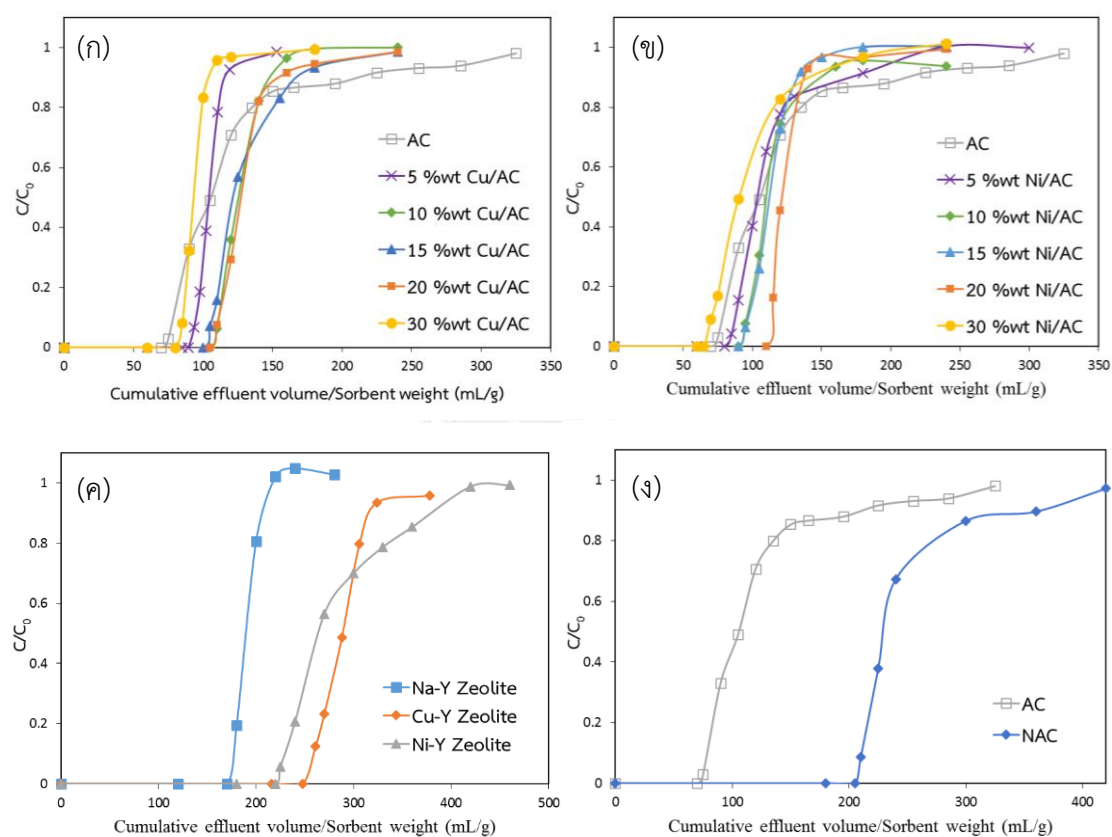
จากผลการทดลองในหัวข้อที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าตัวดูดซับถ่านกัมมันต์และตัวดูดซับ Na-Y zeolite สามารถดูดซับ DBT และ 4,6-DMDBT ได้ดี ส่วนตัวดูดซับอะลูมินากัมมันต์ดูดซับได้น้อยมาก จากผลการดูดซับดังกล่าวทำให้ตัวดูดซับถ่านกัมมันต์และตัวดูดซับซี Na-Y zeolite ถูกเลือกนำมาดัดแปรพื้นผิวด้วยการเพิ่มโลหะไอออนของ Cu และ Ni ลงบนตัวดูดซับ โดยตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ถูกเพิ่มโลหะไอออนที่ปริมาณ 5, 10, 15, 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ที่ดัดแปรพื้นผิวแล้วจะเขียนแทนด้วยตัวย่อได้แก่ 5, 10, 15, 20, 30 wt% Cu/AC และ 5, 10, 15, 20, 30 wt% Ni/AC ส่วนตัวดูดซับ Na-Y zeolite ถูกดัดแปรพื้นผิวด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนได้ตัวดูดซับ Cu-Y zeolite และ Ni-Y zeolite นอกจากนี้ตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ยังถูกนำมาดัดแปรโดยออกซิเดชัน (Oxidation) ด้วยกรดไนตริก (Nitric acid) เขียนแทนด้วย NAC

รูปที่ 4.9 แสดงเส้นโค้งเบรคทรูการดูดซับ DBT ด้วยตัวดูดซับถ่านกัมมันต์และ Na-Y zeolite ดัดแปรพื้นผิวด้วยการเติมโลหะไอออน Cu และ Ni รวมถึงตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ที่ถูกออกซิเดชัน จากกราฟเส้นโค้งเบรคทรูสามารถคำนวณหาความจุการดูดซับของตัวดูดซับแต่ละตัวได้ ดังแสดงในตารางที่ 4.4 พบว่าตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ดัดแปรพื้นผิวด้วยการเพิ่มไอออนของ Cu หรือตัวดูดซับ Cu/AC มีความจุเบรคทรู (11.07-11.07 mgS/g-sorbent) และความจุดูดซับอิ่มตัว (13.56-14.02 mgS/g-sorbent) สูงขึ้นเมื่อเทียบกับตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ที่ไม่ดัดแปร ( $q_{BT} = 7.38$  และ  $q_{Sat} = 12.99$  mgS/g-sorbent) ทั้งนี้ที่ปริมาณของ Cu ที่ 10, 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีค่าความจุเบรคทรูและความจุอิ่มตัวที่ใกล้เคียงกัน โดยตัวดูดซับ 20 wt% Cu/AC มีความจุเบรคทรูและความจุอิ่มตัวเท่ากับ 11.07 และ 14.02 mgS/g-sorbent ตามลำดับ ความจุการดูดซับที่สูงขึ้นเกิดจากการเพิ่มตำแหน่งของการดูดซับด้วยการเติม Cu บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ นอกจากนี้พบว่าปริมาณ Cu ที่ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักทำให้ค่าความจุการดูดซับลดต่ำลง เนื่องจาก Cu มีปริมาณที่มากขึ้นทำให้เกิดการเกาะกลุ่มกันบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ จึงทำให้ไปขัดขวางการแพร่เข้าสู่รูพรุนของ DBT และยังทำให้ตำแหน่งในการดูดซับลดลง ซึ่งสอดคล้องกับภาพ SEM ของตัวดูดซับดัดแปรในหัวข้อที่ 4.1.5

สำหรับตัวดูดซับ Ni/AC มีแนวโน้มของการดูดซับที่คล้ายกับตัวดูดซับ Cu/AC โดยปริมาณ Ni ที่ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมีความจุเบรคทรูและความจุอิ่มตัวที่ 11.60 และ 13.44 mgS/g-sorbent ตามลำดับ ซึ่งเป็นความจุการดูดซับสูงที่สุดในกลุ่มตัวดูดซับ Ni/AC โดยที่ปริมาณของ Ni ที่ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่ามีความจุการดูดซับที่ต่ำลงเช่นเดียวกับตัวดูดซับ 30 wt% Cu/AC นอกจากนี้ตัวดูดซับ NAC มีความจุการดูดซับเบรคทรูและความจุอิ่มตัวที่ 21.62 และ 26.30 mgS/g-sorbent ตามลำดับ ซึ่งมีค่าสูงที่กว่าตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ เนื่องจากตัวดูดซับ NAC ถูกออกซิเดชันทำให้มีหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์เพิ่มขึ้น เช่น หมู่คาร์บอกซิล หมู่คาร์บอนิล หมู่

แลคโตน และหมู่ไฮดรอกซิล ทำให้สามารถดูดซับ DBT ได้มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhou และคณะ [28]

สำหรับตัวดูดซับ Cu-Y zeolite และ Ni-Y zeolite พบว่ามีค่าความจุเบรคทรูและความจุอิ่มตัวสูงกว่าตัวดูดซับ Na-Y zeolite เนื่องจากไอออนของ Cu และ Ni สามารถเกิดอันตรกิริยาแบบโดยตรงและแบบเชิงซ้อนพันธะ  $\pi$  ขึ้นได้ ระหว่างโลหะไอออนกับ DBT จึงทำให้ Cu-Y zeolite และ Ni-Y zeolite มีความจุการดูดซับที่สูงกว่า Na-Y zeolite ที่เกิดการดูดซับที่มีอันตรกิริยาแบบโดยตรงเพียงอย่างเดียว ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Hernandez และคณะ [20]



รูปที่ 4.9 เส้นโค้งเบรคทรูของ DBT ในระบบดูดซับแบบเบดนิ่งด้วยตัวดูดซับ Cu/AC (ก), Ni/AC (ข), Y zeolite (ค) และ NAC (ง) ภาวะ : อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C

เมื่อเปรียบเทียบความจุการดูดซับของตัวดูดซับทั้งหมด จะเห็นได้ว่าตัวดูดซับ Cu-Y zeolite และ Ni-Y zeolite มีปริมาณของโลหะที่ต่ำกว่ากลุ่มตัวดูดซับ Cu/AC และ Ni/AC แต่มีความจุการดูดซับที่สูงกว่า เนื่องจากโลหะ Cu และ Ni กระจายตัวบน Y zeolite ได้ดี ผลึกมีขนาดเล็ก ทำให้มีตำแหน่งในการดูดซับมาก ต่างจาก Cu/AC และ Ni/AC ที่โลหะมีผลึกขนาดใหญ่เพราะรวมกลุ่มกัน โลหะบนผิวถ่านกัมมันต์จึงกระจายตัวไม่ดีเท่าบนผิว Y zeolite ซึ่งผลการดูดซับสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ทั้งนี้ตัวดูดซับ Cu-Y zeolite มีความจุดูดซับสูงที่สุด โดยความจุเบรคทรูและความจุตัวเท่ากับ 26.1 และ 30.66 mgS/g-sorbent ตามลำดับ โดยสอดคล้องกับงานวิจัยของ Hernandez และคณะ [20] ที่พบว่าความจุการดูดซับสารประกอบกำมะถันในน้ำมันดีเซลของตัวดูดซับ Cu-Y zeolite มีค่าสูงกว่า ตัวดูดซับ Ni-Y zeolite

**ตารางที่ 4.4** ความจุเบรคทรูและความจุอิ่มตัว (mgS/g-sorbent) ของตัวดูดซับดัดแปรสำหรับการดูดซับ DBT

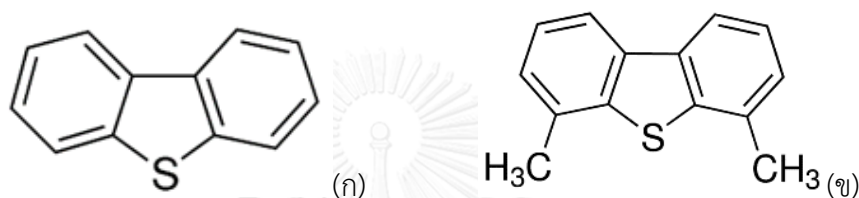
Sorbent	Breakthrough capacity	Saturation capacity
AC	7.38	12.99
5 wt% Cu/AC	9.41	11.22
10 wt% Cu/AC	11.07	13.56
15 wt% Cu/AC	10.55	14.05
20 wt% Cu/AC	11.07	14.02
30 wt% Cu/AC	8.44	10.07
5 wt% Ni/AC	8.44	12.10
10 wt% Ni/AC	9.49	12.73
15 wt% Ni/AC	9.49	12.08
20 wt% Ni/AC	11.60	13.44
30 wt% Ni/AC	6.85	10.65
NAC	21.62	26.30
Na-Y zeolite	17.93	20.04
Cu-Y zeolite	26.1	30.66
Ni-Y zeolite	23.2	30.06

ภาวะ : อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C



#### 4.4 การดูดซับ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอฟีน

ตัวดูดซับถ่านกัมมันต์และตัวดูดซับ Na-Y zeolite ถูกเลือกนำมาดัดแปรพื้นผิวด้วยการเพิ่มโลหะไอออน Cu และ Ni ลงบนตัวดูดซับ ประกอบด้วยตัวดูดซับ 5, 10, 15, 20, 30 wt% Cu/AC และ 5, 10, 15, 20, 30 wt% Ni/AC , Cu-Y zeolite, Ni-Y zeolite และ NAC ถูกนำมาทดลองการดูดซับ 4,6-DMDBT เพื่อศึกษาผลของความแตกต่างของโครงสร้างระหว่าง DBT (หัวข้อที่ 4.3) และ 4,6-DMDBT ซึ่งสารประกอบกำมะถันทั้งสองชนิดนี้มีโครงสร้างคล้ายกัน แต่ต่างกันตรงที่ตำแหน่งที่ 4 และ 6 บนวงแหวนแอรอแมติกซึ่งใน DBT เป็นไฮโดรเจนอะตอม ส่วนใน 4,6-DMDBT เป็นหมู่เมทิล ดังแสดงในรูปที่ 4.10



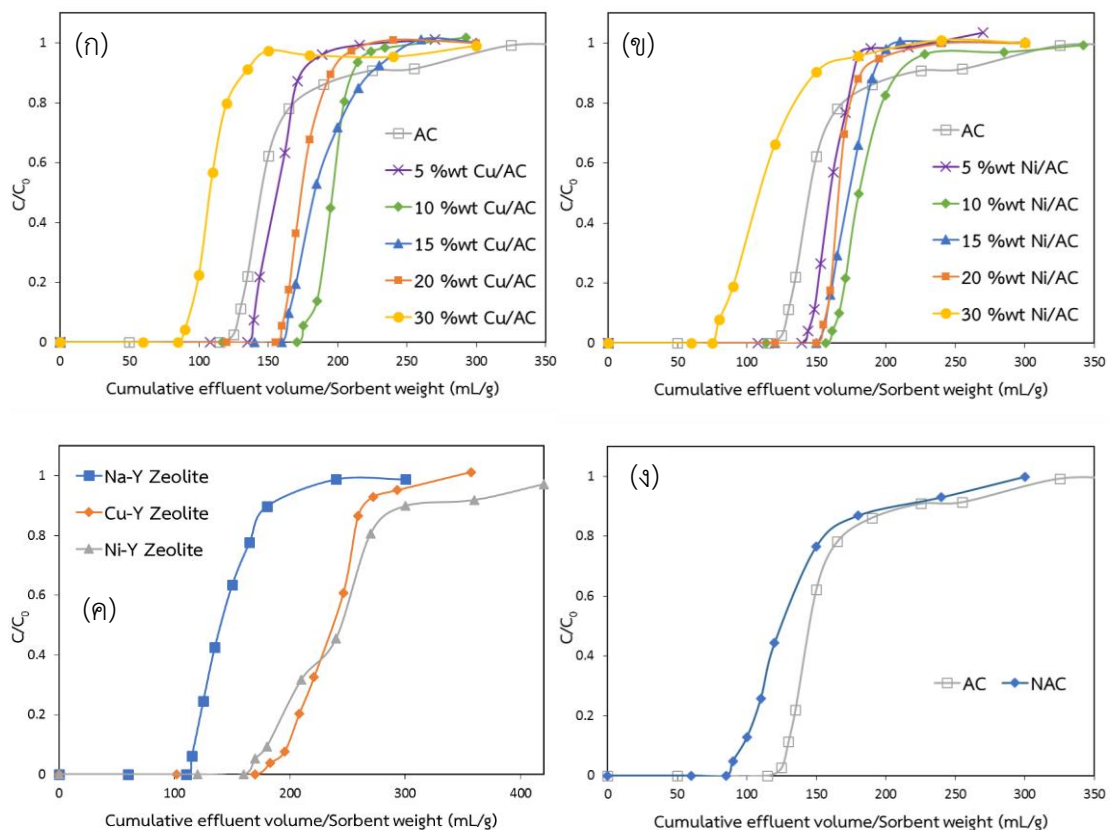
รูปที่ 4.10 สารประกอบกำมะถัน DBT (ก) และ 4,6-DMDBT (ข)

รูปที่ 4.11 แสดงเส้นโค้งเบรคทฤษฎการดูดซับ 4,6-DMDBT ด้วยตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ และ Na-Y zeolite ดัดแปร ค่าความจุการดูดซับแสดงในตารางที่ 4.5 พบว่าตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ที่ถูกเพิ่ม Cu ที่ 5, 10, 15, และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีความจุการดูดซับที่สูงมากขึ้นเมื่อเทียบกับตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ โดยตัวดูดซับ 10 wt% Cu/AC มีความจุเบรคทฤษฎและความจุอิ่มตัวสูงที่สุดในกลุ่มตัวดูดซับ Cu/AC มีค่า 17.99 และ 20.73 mgS/g-sorbent ตามลำดับ เป็นผลจากการเพิ่มขึ้นของตำแหน่งการดูดซับด้วยการเติม Cu บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์จึงทำให้ความจุการดูดซับสูงขึ้น เมื่อพิจารณาที่ตัวดูดซับ 10 wt% Cu/AC, 15 wt% Cu/AC, และ 20 wt% Cu/AC โดยเมื่อปริมาณของ Cu เพิ่มขึ้นจาก 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเป็น 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ค่าความจุเบรคทฤษฎและความจุอิ่มตัวมีแนวโน้มที่ลดลงเล็กน้อย เป็นผลปริมาณของ Cu ที่มีมากขึ้น ทำให้เริ่มจับตัวเป็นกลุ่มบนผิวของถ่านกัมมันต์ อย่างไรก็ตาม Cu ยังกระจายตัวบนถ่านกัมมันต์ได้ดีอยู่ ทำให้ความจุการดูดซับไม่ลดลงมาก ทั้งนี้ตัวดูดซับ 30 wt% Cu/AC มีความจุเบรคทฤษฎและความจุอิ่มตัวต่ำกว่าตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ไม่ดัดแปร เนื่องจากปริมาณ Cu ที่มีมากจึงเกิดการเกาะกลุ่มกันบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ ส่งผลให้การกระจายตัวของ Cu ลดลงและอุดตันรูพรุนของถ่านกัมมันต์จึงทำให้ความจุการดูดซับต่ำลง ซึ่งสอดคล้องกับภาพ SEM ของพื้นผิวตัวดูดซับดัดแปรในหัวข้อที่ 4.1.5

ตัวดูดซับ Ni/AC มีแนวโน้มของการดูดซับที่คล้ายกับตัวดูดซับ Cu/AC ที่ปริมาณ Ni 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีความจุการดูดซับสูงสุดในกลุ่มตัวดูดซับ Ni/AC โดยมีความจุเบรคทฤษฎและ

ความจุอิ่มตัวที่ 16.53 และ 19.85 mgS/g-sorbent ตามลำดับ และความจุการดูดซับลดลงเมื่อมีปริมาณ Ni 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยงานวิจัยนี้พบว่าปริมาณสูงสุดของโลหะไอออนที่ถูกเพิ่มลงบนถ่านกัมมันต์อยู่ที่ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ก่อนที่โลหะไอออนจะเริ่มรวมกลุ่มกัน ซึ่งแตกต่างจากงานของ Hernandez และคณะ [22] ที่พบว่าปริมาณโลหะที่เพิ่มลงบนตัวรองรับที่ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเป็นปริมาณสูงสุดก่อนที่โลหะจะรวมกลุ่มกัน

ตัวดูดซับ NAC มีความจุเบรคทรูและความจุอิ่มตัวที่ 8.96 และ 14.68 mgS/g-sorbent ตามลำดับ ซึ่งมีค่าความจุการดูดซับต่ำกว่าถ่านกัมมันต์ไม่ดัดแปร เนื่องจากผลการของการถูกออกซิไดซ์ของถ่านกัมมันต์ ทำให้หมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนบนผิวของถ่านกัมมันต์เพิ่มขึ้น เช่น หมู่คาร์บอกซิล ที่ออกซิเจนอะตอมเป็นตัวรับอิเล็กตรอน (Electron acceptor) ทำให้สามารถรับอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (Two unpaired electron) ของซัลเฟอร์อะตอมที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (Electron donor) จึงทำเกิดอันตรกิริยาแบบโดยตรงระหว่างออกซิเจนอะตอมกับซัลเฟอร์อะตอมของสารประกอบกำมะถัน ทำให้ตัวดูดซับ NAC ดูดซับ 4,6-DMDBT ที่มีความเกาะเกาะโครงสร้างต่ำลง



รูปที่ 4.11 เส้นโค้งเบรคทรูของ 4,6-DMDBT ในระบบดูดซับแบบเบดนิ่งด้วยตัวดูดซับ Cu/AC (ก), Ni/AC (ข), Y zeolite (ค) และ NAC (ง) ภาวะ : อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C

**ตารางที่ 4.5** ความจุเบรคทรูและความจุอิ่มตัว (mgS/g-sorbent) ของตัวดูดซับดัดแปร สำหรับการดูดซับ 4,6-DMDBT

Sorbent	Breakthrough capacity	Saturation capacity
AC	12.13	17.06
5 wt% Cu/AC	14.24	16.63
10 wt% Cu/AC	17.99	20.73
15 wt% Cu/AC	16.87	20.01
20 wt% Cu/AC	16.34	18.64
30 wt% Cu/AC	8.96	12.23
5 wt% Ni/AC	14.71	16.99
10 wt% Ni/AC	16.53	19.85
15 wt% Ni/AC	15.82	18.34
20 wt% Ni/AC	15.82	17.84
30 wt% Ni/AC	7.91	12.16
NAC	8.96	14.68
Na-Y zeolite	11.60	15.61
Cu-Y zeolite	17.93	24.84
Ni-Y zeolite	16.87	25.54

ภาวะ : อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C

สำหรับตัวดูดซับ Cu-Y zeolite และ Ni-Y zeolite พบว่ามีค่าความจุเบรคทรูและความจุอิ่มตัวของการดูดซับ 4,6-DMDBT สูงกว่าตัวดูดซับ Na-Y zeolite เนื่องจากไอออนของ Cu และ Ni สามารถเกิดอันตรกิริยาแบบโดยตรงและแบบเชิงซ้อนพันธะ  $\pi$  ขึ้นระหว่างโลหะไอออนและวงแหวนแอโรแมติกของ 4,6-DMDBT จึงทำให้ Cu-Y zeolite และ Ni-Y zeolite มีความจุการดูดซับที่สูงกว่า Na-Y zeolite ที่เกิดการดูดซับที่มีอันตรกิริยาแบบโดยตรงเพียงอย่างเดียว ซึ่ง 4,6-DMDBT มีความเกะของหมู่เมทิลจึงทำให้การอันตรกิริยาแบบโดยตรงได้ยาก ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Hernandez และคณะ [20] ที่พบว่าอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างสารประกอบกำมะถันกับ Na-Y zeolite เป็นแบบพันธะโดยตรงของซัลเฟอร์อะตอมกับ Na ไอออน เมื่อเปรียบเทียบความจุการดูดซับ 4,6-DMDBT ของตัวดูดซับทั้งหมด จะเห็นได้ว่าตัวดูดซับ Cu-Y zeolite มีความจุการดูดซับสูง

ที่สุด โดยความจุเบรคทรูและความจุอิ่มตัวเท่ากับ 17.93 และ 24.84 mgS/g-sorbent ตามลำดับ และใกล้เคียงกับตัวดูดซับ Ni-Y zeolite ที่มีความจุเบรคทรู และความจุอิ่มตัว 16.87 และ 25.54 mgS/g-sorbent ตามลำดับ

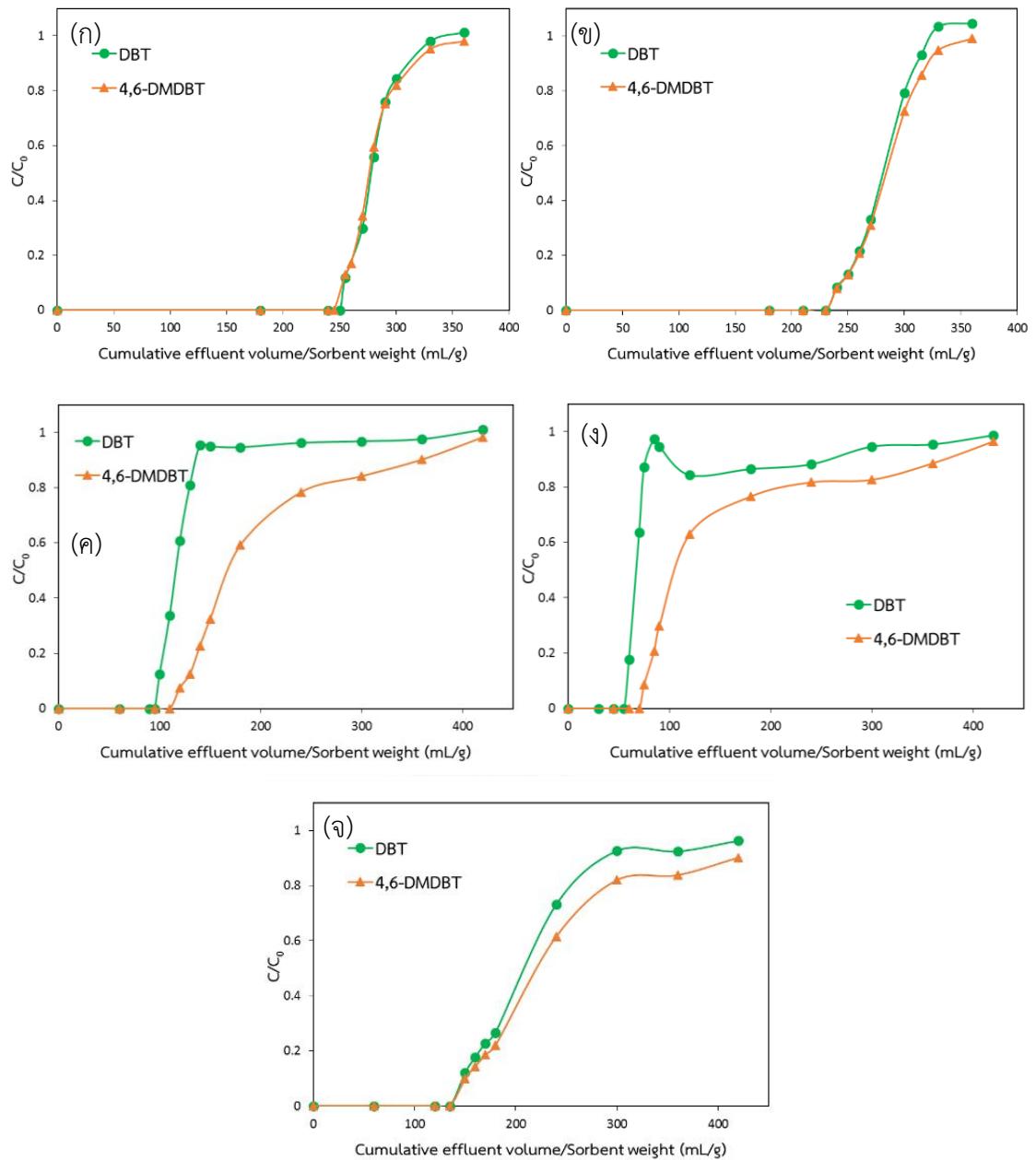
จากผลการดูดซับ DBT และ 4,6-DMDBT (หัวข้อที่ 4.3 และ 4.4) ด้วยตัวดูดซับดัดแปรพื้นผิวด้วยการเพิ่มโลหะไอออน Cu และ Ni และการออกซิเดชัน พบว่าตัวดูดซับ Cu-Y zeolite และ Ni-Y zeolite มีความจุการดูดซับสารประกอบกำมะถันที่สูง ตัวดูดซับ 10 wt% Cu/AC และ 10 wt% Ni/AC มีความจุการดูดซับที่สูงที่สุดในกลุ่มของตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ดัดแปรพื้นผิวด้วยการเพิ่มไอออนโลหะ ตัวดูดซับเหล่านี้รวมถึงตัวดูดซับ NAC จึงถูกเลือกไปทดสอบดูดซับสารประกอบกำมะถันผสมของ DBT และ 4,6-DMDBT ในส่วนต่อไป

#### 4.5 การดูดซับไดเบนโซโทโอฟินผสมกับ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซโทโอฟิน

การทดลองดูดซับสารประกอบกำมะถันผสมของ DBT และ 4,6-DMDBT ในนอร์มัลออกเทน ที่ปริมาณกำมะถันรวม 150 ppm เพื่อศึกษาการลักษณะการดูดซับเมื่อน้ำมันมีสารประกอบกำมะถันมากกว่า 1 ชนิด โดยตัวดูดซับที่ใช้ในการทดลองนี้ประกอบด้วย Cu-Y zeolite, Ni-Y zeolite, 10 wt% Cu/AC, 10 wt% Ni/AC และ NAC รูปที่ 4.12 แสดงเส้นโค้งเบรคทรูของสารประกอบกำมะถันผสมของ DBT และ 4,6-DMDBT ที่ถูกดูดซับด้วยตัวดูดซับแต่ละชนิด

จากรูปที่ 4.12 (ก) และค่าความจุการดูดซับในตารางที่ 4.6 พบว่าการดูดซับสารประกอบกำมะถันผสมของ DBT และ 4,6-DMDBT ด้วยตัวดูดซับ Cu-Y zeolite ปรากฏเส้นโค้งเบรคทรูและความจุการดูดซับของที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งเป็นผลจากที่โครงสร้างโมเลกุลของ DBT และ 4,6-DMDBT มีลักษณะใกล้เคียงกันโดยต่างกันที่ตำแหน่งที่ 4 และ 6 ซึ่งไม่มีผลต่อการดูดซับเกิดอันตรกิริยาแบบเชิงซ้อนพันธะ  $\pi$  ที่ใช้วงแหวนแอโรแมติกในการดูดซับ โดยตัวดูดซับ Cu-Y zeolite สามารถดูดซับ DBT ได้มากกว่า 4,6-DMDBT ได้เล็กน้อย เมื่อพิจารณาอัตราส่วนของความจุเบรคทรูของสารประกอบกำมะถันผสมกับความจุเบรคทรูของสารประกอบกำมะถันชนิดเดียว (หัวข้อ 4.3-4.4) พบว่าอัตราส่วนของ 4,6-DMDBT มีค่าสูงกว่า DBT จึงบอกได้ว่าตัวดูดซับ Cu-Y zeolite มีค่าการเลือกเกิด 4,6-DMDBT สูงกว่า DBT

สำหรับการดูดซับสารประกอบกำมะถันผสมของ DBT และ 4,6-DMDBT ด้วยตัวดูดซับ Ni-Y zeolite ในรูปที่ 4.12 (ข) พบว่ามีแนวโน้มที่คล้ายกับการดูดซับของตัวดูดซับ Cu-Y zeolite เนื่องจากตัวดูดซับ Ni-Y zeolite เกิดอันตรกิริยาแบบเชิงซ้อนพันธะ  $\pi$  กับสารประกอบกำมะถันเช่นเดียวกับตัวดูดซับ Cu-Y zeolite



รูปที่ 4.12 เส้นโค้งเบรคทรุษของสารประกอบกำมะถันผสมของ DBT และ 4,6-DMDBT ในระบบดูดซับแบบเบดนิ่งด้วยตัวดูดซับ Cu-Y zeolite (ก), Ni-Y zeolite (ข), 10 wt% Cu/AC (ค), 10 wt% Ni/AC (ง) และ NAC (จ) ภาวะ : อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C

รูปที่ 4.12 (ค) แสดงเส้นโค้งเบรคทรุษของการดูดซับสารประกอบกำมะถันผสมของ DBT และ 4,6-DMDBT ด้วยตัวดูดซับ 10 wt% Cu/AC พบว่าลักษณะของเส้นโค้งเบรคทรุษของ DBT และ 4,6-DMDBT แตกต่างกันอย่างชัดเจน โดยเส้นโค้งเบรคทรุษของ DBT ปรากฏจุดเบรคทรุษก่อนและเส้นโค้งมี

ความชันมาก ในส่วนของเส้นโค้งเบรคทรูของ 4,6-DMDBT มีความชันน้อยกว่า จากค่าความจุการดูดซับที่แสดงในตารางที่ 4.6 พบว่าความจุเบรคทรูและความจุอิ่มตัวของ 4,6-DMDBT ที่ 5.8 และ 10.63 mgS/g-sorbent ตามลำดับซึ่งมีค่าที่สูงกว่าความจุการดูดซับ DBT ที่มีความจุเบรคทรูและความจุอิ่มตัว 5.01 และ 6.63 mgS/g-sorbent ตามลำดับ รูปที่ 4.12 (ง) แสดงเส้นโค้งเบรคทรูของตัวดูดซับ 10 wt% Ni/AC ซึ่งมีลักษณะการดูดซับที่คล้ายกับตัวดูดซับ 10 wt% Cu/AC แต่ความจุเบรคทรูและความจุอิ่มตัวของตัวดูดซับ 10 wt% Ni/AC มีค่าที่ต่ำกว่าตัวดูดซับ 10 wt% Cu/AC สำหรับ DBT และ 4,6-DMDBT

รูปที่ 4.12 (จ) แสดงเส้นโค้งเบรคทรูของการดูดซับสารประกอบกำมะถันผสมของ DBT และ 4,6-DMDBT ด้วยตัวดูดซับ NAC พบว่าเส้นโค้งเบรคทรูของการดูดซับ DBT และ 4,6-DMDBT มีลักษณะคล้ายกัน โดยความจุการดูดซับมีค่าที่ใกล้เคียงกัน อย่างไรก็ตามความจุการดูดซับรวมของ DBT และ 4,6-DMDBT ด้วยตัวดูดซับทุกตัวมีแนวโน้มที่ต่ำกว่าความจุการดูดซับสารประกอบกำมะถันชนิดเดียว ซึ่งความจุการดูดซับที่ต่ำลงเกิดจากสารประกอบกำมะถันผสมมีความเข้มข้นของกำมะถันเริ่มต้นที่ต่ำกว่า จึงทำให้แพร่เข้าไปในรูพรุนของตัวดูดซับได้ต่ำลง

**ตารางที่ 4.6** ความจุเบรคทรูและความจุอิ่มตัว (mgS/g-sorbent) ของตัวดูดซับดัดแปร สำหรับดูดซับสารประกอบกำมะถันผสมของ DBT และ 4,6-DMDBT

Sorbent	Sorbate	Breakthrough capacity	Saturation capacity	Ratio <sup>1</sup>
CuY-zeolite	DBT	13.18	14.79	0.50
	4,6-DMDBT	12.92	14.82	0.72
NiY-zeolite	DBT	12.13	14.67	0.52
	4,6-DMDBT	12.13	14.99	0.72
10 %wt Cu/AC	DBT	5.01	6.63	0.45
	4,6-DMDBT	5.8	10.63	0.32
10 %wt Ni/AC	DBT	2.9	5.13	0.31
	4,6-DMDBT	3.69	8.32	0.22
NAC	DBT	7.12	11.67	0.33
	4,6-DMDBT	7.12	12.88	0.79

<sup>1</sup> อัตราส่วนความจุเบรคทรูของกำมะถันผสมในนอร์มัลออกเทนต่อความจุเบรคทรูกำมะถันเดี่ยวในนอร์มัลออกเทน

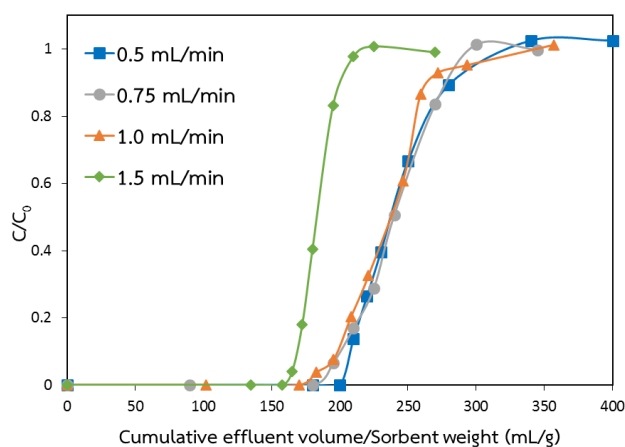
ภาวะ : อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C

## 4.6 ผลของภาวะต่อการดูดซับ

การศึกษาผลของภาวะคือ ผลของอัตราการไหลและผลของอุณหภูมิต่อการดูดซับกำมะถัน ศึกษาการใช้ตัวดูดซับ Cu-Y zeolite ในการดูดซับสารประกอบกำมะถัน 4,6-DMDBT ในนอร์มัล ออกเทนที่ปริมาณกำมะถัน 150 ppm โดยสาเหตุที่เลือกตัวดูดซับ Cu-Y zeolite ในการศึกษาผลของ ภาวะเพราะว่าจากผลการทดลองที่ผ่านมา ตัวดูดซับ Cu-Y zeolite มีความจุการดูดซับมากที่สุดใน กลุ่มของตัวดูดซับชนิดต่างๆ ส่วนการเลือก 4,6-DMDBT ในการทดลองเนื่องจาก 4,6-DMDBT มี โครงสร้างที่ซับซ้อนกว่า DBT และมีแนวโน้มที่จะขจัดได้ยากกว่า

### 4.6.1 ผลของอัตราการไหล

การศึกษาผลของอัตราการไหลต่อระบบการดูดซับด้วยตัวดูดซับ Cu-Y zeolite ที่อัตราการ ไหลของสารป้อนเข้า 0.5, 0.75, 1.0 และ 1.5 mL/min ที่อุณหภูมิห้อง โดยผลการทดลองได้แสดง ในรูปของเส้นโค้งเบรคทรูดังแสดงในรูปที่ 4.13 และค่าความจุการดูดซับดังแสดงในตารางที่ 4.7 พบว่าเมื่ออัตราการไหลของสารป้อนเข้ามีค่าที่เพิ่มขึ้น ทำให้ความจุเบรคทรูและความจุอิ่มตัวลดลง ซึ่งเป็นผลจากการที่น้ำมันจำลองและตัวดูดซับมีเวลาสัมผัสกัน (contact time) น้อยลง จึงทำให้อัตรา การไหล 1.5 mL/min มีความจุการดูดซับที่น้อยที่สุด ที่อัตราการไหล 0.5 mL/min พบว่ามี ความจุเบรคทรูและความจุอิ่มตัวที่ 21.09 และ 25.56 mgS/g-sorbent ตามลำดับ ซึ่งผลสอดคล้อง กับงานวิจัยของ Babu และ Gupta [33] ที่ศึกษาผลของอัตราการไหลในระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง ทั้งนี้ จะเห็นได้ว่าความจุอิ่มตัวของอัตราการไหลที่ 0.5, 0.75 และ 1.0 mL/min มีค่าไม่ต่างกันมากนัก ซึ่ง อาจเป็นเพราะค่าความจุอิ่มตัวสูงสุดของตัวดูดซับมีค่าลิมิตเท่านี้ ซึ่งการลดอัตราการไหลให้น้อยกว่านี้ ก็ไม่สามารถทำให้ความจุอิ่มตัวเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.13 เส้นโค้งเบรคทรูของ 4,6-DMDBT ในระบบดูดซับแบบเบดนิ่งด้วยตัวดูดซับ Cu-Y zeolite ที่อัตราการไหลต่างกัน อุณหภูมิ 30 °C

**ตารางที่ 4.7** ความจุเบรคทรูและความจุอิ่มตัว (mgS/g-sorbent) ของตัวดูดซับ Cu-Y zeolite สำหรับการดูดซับ 4,6-DMDBT ที่อัตราการไหลต่างกัน อุณหภูมิ 30 °C

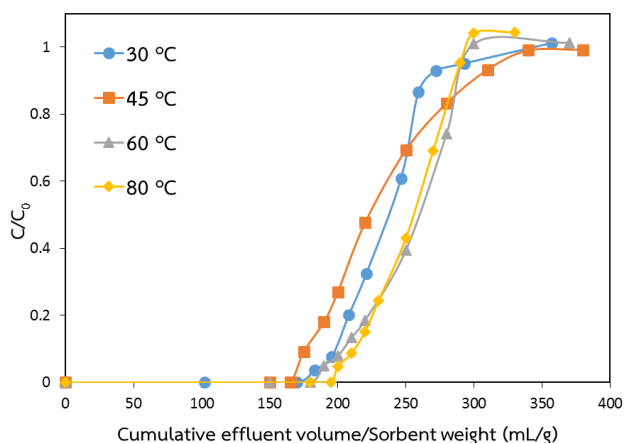
Flowrate (mL/min)	Breakthrough capacity	Saturation capacity
0.5	21.09	25.56
0.75	18.98	25.36
1.0	17.93	24.84
1.5	16.61	19.42

#### 4.6.2 ผลของอุณหภูมิการดูดซับ

การศึกษาผลของอุณหภูมิต่อระบบการดูดซับด้วยตัวดูดซับ Cu-Y zeolite ที่อุณหภูมิ 30, 45, 60 และ 80 องศาเซลเซียส ที่อัตราการไหลของสารป้อนเข้า 1 mL/min โดยในการทดลองนี้จะมี การเพิ่มอุณหภูมิเข้าไปในระบบการดูดซับ คือ หน่วยให้ความร้อนกับน้ำมันก่อนเข้าคอลัมน์ดูดซับ และ หน่วยหล่อเย็นที่ติดตั้งเพื่อลดอุณหภูมิของน้ำมันจำลองที่ออกจากคอลัมน์ดูดซับ ดังแสดงในรูปที่ 3.2

จากรูปที่ 4.14 และตารางที่ 4.8 พบว่าเมื่ออุณหภูมิของระบบการดูดซับเพิ่มขึ้น ค่าความ จุเบรคทรูและความจุอิ่มตัวของ 4,6-DMDBT มีแนวโน้มที่สูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิของระบบ เป็นการให้พลังงานให้กับโมเลกุลของสารประกอบกำมะถัน ทำให้เกิดการแพร่เข้าสู่รูพรุนของตัวดูดซับ ได้ดีขึ้น จึงให้ค่าความจุการดูดซับสูงขึ้น ทั้งนี้การเพิ่มอุณหภูมิเพียงเล็กน้อยในช่วง 30 -45 องศา เซลเซียส ไม่เพิ่มการปริมาณดูดซับขึ้นแต่อย่างใด อุณหภูมิช่วง 60-80 องศาเซลเซียส ความจุการ ดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส พบว่าตัวดูดซับ Cu-Y zeolite มีความ จุเบรคทรูและความจุอิ่มตัวสูงสุดที่ 20.56 และ 26.27 mgS/g-sorbent ตามลำดับ สอดคล้องกับ งานวิจัยของ Ishaq และคณะ [34] ที่ศึกษาการดูดซับสารประกอบกำมะถันด้วยตัวดูดซับ bentonite ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดและ  $Fe_3O_4$ /bentonite





รูปที่ 4.14 เส้นโค้งเบรคทรูของ 4,6-DMDBT ในระบบดูดซับแบบเบดนิ่งด้วยตัวดูดซับ Cu-Y zeolite ที่อุณหภูมิการดูดซับที่ต่างกัน อัตราการไหล 1 mL/min

ตารางที่ 4.8 ความจุเบรคทรูและความจุอิ่มตัว (mgS/g-sorbent) ของตัวดูดซับ Cu-Y zeolite สำหรับการดูดซับ 4,6-DMDBT ที่อุณหภูมิการดูดซับที่ต่างกัน อัตราการไหล 1 mL/min

Temperature (°C)	Breakthrough capacity	Saturation capacity
30	17.93	24.84
45	17.40	24.50
60	18.98	26.61
80	20.56	26.27

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการขจัดกำมะถันด้วยเทคนิคการดูดซับในระบบดูดซับแบบเบดนิ่ง โดยได้ศึกษาผลของปัจจัยที่มีต่อการดูดซับคือ ชนิดตัวดูดซับไม่ดัดแปรพื้นผิวประกอบด้วยตัวดูดซับ อะลูมินากัมมันต์ ถ่านกัมมันต์ และ Na-Y zeolite ตัวดูดซับดัดแปรพื้นผิวด้วยการเพิ่มโลหะไอออน Cu และ Ni รวมการดัดแปรพื้นผิวด้วยออกซิเดชัน ศึกษาเปรียบเทียบการดูดซับ DBT และ 4,6-DMDBT ผลของอัตราการไหลของสารป้อนเข้าและอุณหภูมิของระบบดูดซับต่อความจุเบรคทูลและความจุ่มตัว วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวดูดซับด้วยการวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน เทคนิควิเคราะห์ธาตุโดยการวาวรังสีเอกซ์ เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และการวิเคราะห์สัณฐานวิทยา ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

##### 1. ตัวดูดซับที่ยังไม่ผ่านการดัดแปรพื้นผิว

การดูดซับสารประกอบกำมะถัน DBT และ 4,6-DMDBT ด้วยตัวดูดซับไม่ดัดแปรพื้นผิว พบว่าความจุการดูดซับสารประกอบกำมะถันทั้งสองชนิดเรียงลำดับดังนี้ Na-Y zeolite > ถ่านกัมมันต์ > อะลูมินากัมมันต์ ซึ่งตัวดูดซับ Na-Y zeolite และถ่านกัมมันต์ถูกนำไปดัดแปรพื้นผิว เพื่อเพิ่มสมรรถนะการดูดซับ

##### 2. ตัวดูดซับที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิว

ตัวดูดซับ Na-Y zeolite และถ่านกัมมันต์ดัดแปรพื้นผิวด้วยการเพิ่มโลหะไอออน Cu และ Ni ทำให้ความจุการดูดซับสารประกอบกำมะถันทั้งสองชนิดมีค่าสูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มตำแหน่งดูดซับ สารประกอบกำมะถัน และการเกิดอันตรกิริยาแบบพันธะไพของตัวดูดซับ Cu-Y zeolite และ Ni-Y zeolite จึงทำให้การดูดซับสูงขึ้น ทั้งนี้ปริมาณของโลหะที่เพิ่มลงบนตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ก็ส่งผลต่อการดูดซับเช่นกัน การเพิ่มโลหะปริมาณที่มากเกินไปจะทำให้เกิดการรวมตัวของโลหะและทำให้ความสามารถในการดูดซับต่ำลง โดยปริมาณโลหะที่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักคือปริมาณที่เหมาะสมสำหรับตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ การดัดแปรพื้นผิวถ่านกัมมันต์ด้วยการออกซิเดชันทำให้ดูดซับ DBT ได้สูงขึ้น แต่ดูดซับ 4,6-DMDBT ได้ต่ำลง โดยความจุการดูดซับสารประกอบกำมะถันทั้งสองชนิดเรียงลำดับดังนี้ Cu-Y zeolite ~ Ni-Y zeolite > 10 wt% Cu/AC ~ 10 wt% Ni/AC

### 3. การดูดซับสารประกอบกำมะถันผสมระหว่างไดเบนโซโทโอพีนและ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซโทโอพีน

การดูดซับสารประกอบกำมะถันผสมด้วยตัวดูดซับ Cu-Y zeolite, Ni-Y zeolite, 10 wt% Cu/AC, 10 wt% Ni/AC และ NAC พบว่าตัวดูดซับ 10 wt% Cu/AC และ 10 wt% Ni/AC มีแนวโน้มที่สามารถดูดซับ 4,6-DMDBT ได้สูงกว่า ส่วนตัวดูดซับ Cu-Y zeolite, Ni-Y zeolite และ NAC ดูดซับสารประกอบกำมะถันทั้งสองชนิดในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน

### 4. ผลของภาวะของระบบที่มีต่อการดูดซับ

การศึกษาผลของภาวะได้ใช้ตัวดูดซับ Cu-Y zeolite และสารประกอบกำมะถัน 4,6-DMDBT ในการทดลอง พบว่าอัตราการไหลของสารป้อนเข้าที่ต่ำ ทำให้การดูดซับเกิดขึ้นได้สูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มระยะเวลาการสัมผัสระหว่างตัวดูดซับกับสารประกอบกำมะถัน นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิของระบบการดูดซับก็ทำให้ความจุการดูดซับมากขึ้นเช่นกัน เป็นผลจากการเพิ่มการถ่ายเทของมวลสาร

### 5. การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวดูดซับ

การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที พบว่าตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนมากที่สุด เมื่อถูกนำมาดัดแปรพื้นที่ผิวด้วยการเพิ่มโลหะ ทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนมีแนวโน้มที่ต่ำลง โดยปริมาณโลหะที่เพิ่มขึ้นจะทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวดูดซับต่ำลง ตัวดูดซับ Cu-Y zeolite และ Ni-Y zeolite มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนต่ำกว่าตัวดูดซับ Na-Y zeolite

ตัวดูดซับ Na-Y zeolite ที่ดัดแปรพื้นที่ผิวด้วยการแลกเปลี่ยนไอออนเป็นตัวดูดซับ Cu-Y zeolite และ Ni-Y zeolite ซึ่งจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF พบว่ามีโลหะ Cu และ Ni อยู่บนซีโอไลต์ด้วยปริมาณ Cu และ Ni ที่ 9.86 และ 7.88 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า ตัวดูดซับ Cu/AC ปรากฏพีคของ Cu และ CuO ส่วนตัวดูดซับ Ni/AC พบแค่พีคของ Ni โดยการเพิ่มปริมาณโลหะลงบนตัวดูดซับจะทำให้พีคมีความเข้มมากขึ้น ตัวดูดซับ Cu-Y zeolite และ Ni-Y zeolite มีพีคที่เหมือนกับตัวดูดซับ Na-Y zeolite และไม่พบพีคของ Cu และ Ni เนื่องจากผลึกของโลหะมีขนาดเล็ก

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวดูดซับ พบว่าตัวดูดซับอะลูมินาถ่านกัมมันต์และถ่านกัมมันต์มีลักษณะเป็นเกล็ด การเพิ่มปริมาณของโลหะ Cu และ Ni บนตัวดูดซับ Cu/AC และ ตัวดูดซับ Ni/AC ทำให้เกิดการรวมตัวของโลหะบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ ตัวดูดซับ Cu-Y zeolite และ Ni-Y zeolite ลักษณะทางสัณฐานเหมือนกับตัวดูดซับ Na-Y zeolite โดยมีรูปร่างที่จับตัวเป็นก้อนกลมและรูปร่างผลึกหลายเหลี่ยม

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาผลของสารประกอบชนิดอื่นที่ปะปนอยู่ในน้ำมัน เช่น สารประกอบแอโรแมติก เป็นต้น
2. ศึกษาการดูดซับกำมะถันจากน้ำมันในระบบที่ใหญ่ขึ้นและการขึ้นรูปตัวดูดซับเป็นเม็ด
3. เนื่องจากตัวดูดซับที่ใช้ค่อนข้างไวต่อความชื้น เมื่อเตรียมดูดซับเสร็จแล้วควรจะทดสอบการดูดซับทันที ไม่ควรเก็บตัวดูดซับทิ้งไว้นาน



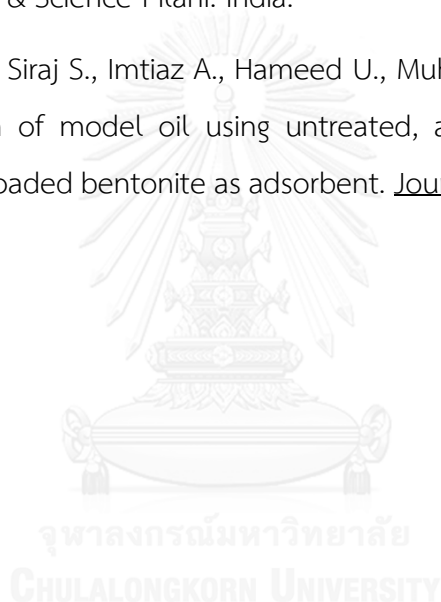
## รายการอ้างอิง

1. สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน. น้ำมันยูโร 4. กระทรวงพลังงาน, 2552.
2. ปราโมทย์ ไชยเวช และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. ปิโตรเลียมเทคโนโลยี. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2543.
3. ปิโตรเลียม. (2551). น้ำมันดิบ. [ออนไลน์]. สืบค้นจาก: <https://sites.google.com/site/putsadanoodeesci/bth-thi-5-naman-dib> [14 ตุลาคม 2559].
4. รงค์พะงา ศรีวรรณ. ไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันของสารกลุ่มเบนโซโทไพรีนเร่งปฏิกิริยาด้วยโมเลกุลดินนัม/โคบอลต์/รูทีเนียม. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2546.
5. ศักดินันท์ นันตัง. การขจัดกำมะถันอินทรีย์ในเชื้อเพลิงเหลวโดยการดูดซับบนซีโอไลต์ที่แลกเปลี่ยนไอออนโลหะ. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2549.
6. Chunshan S. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. Catalysis Today 86 (2003) 211-263.
7. Lifeng W., Baode S., Frances H.Y., Ralph T.Y. Effects of aromatics on desulfurization of liquid fuel by  $\pi$ -complexation and carbon adsorbents. Chemical Engineering Science 73 (2012) 208-217.
8. Elaheh K. Recent advances in the science and technology of desulfurization of diesel fuel using ionic liquids. Intech. (2013)
9. Raheel S., Graham J.H. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. Catalysis Today 59 (2000) 423-442.
10. Pradthana's Weblog. (2551). กระบวนการดูดซับ. [ออนไลน์]. สืบค้นจาก: <http://pradthana.wordpress.com/2008/04/13/adsorption-process/> [22 พฤษภาคม 2558].

11. นพิตา วิทยุชีระนนท์ และ ชวลิต งานจรัสศรีวิชัย. เทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยา. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2556.
12. เตชา ฉัตรศิริเวช. กระบวนการดูดซับ. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.
13. Seader J.D., Ernest, Henley J. Separation process principles. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1998.
14. Ralph T.Y. Adsorbents: fundamentals and applications. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2003.
15. กฤติยา เสือสีนาค. การดูดซับแก๊สโพรเพนด้วยตัวดูดซับชนิดถ่านที่เตรียมจากกะลามะพร้าว โดยการกระตุ้นด้วยซิงก์คลอไรด์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2542.
16. Breck D.W. Zeolite molecular sieve: structure; chemistry and use. New York: Wiley, 1974.
17. Baerlocher Ch., Meier W.M., Olson D.H. Atlas of zeolite framework types. Netherlands: Elsevier, 2001.
18. Demirbas A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. Journal Hazard Mater 167 (2009) 1-9.
19. Teresa J. Bandosza, Karin B. Effect of pyrolysis temperature and time on catalytic performance of sewage sludge/industrial sludge-based composite adsorbents. Applied Catalysis B: Environmental 67 (2006) 77-85.
20. Arturo J.H., Frances H.Y., Gongshin Q., Ralph T.Y. Desulfurization of transportation fuels by  $\pi$ -complexation sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites. Applied Catalysis B: Environmental 56 (2005) 111-126.
21. Jae H.K., Xiaoliang M., Anning Z., Chunshan S. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism. Catalysis Today 111 (2006) 74-83.

22. Hernandez S., Fino D., Russo N. High performance sorbents for diesel oil desulfurization. Chemical Engineering Science 65 (2010) 603-609.
23. Arturo J.H., Ralph T.Y. Desulfurization of liquid fuels by adsorption via  $\pi$  complexation with Cu(I)-Y and Ag-Y zeolites. Industrial & Engineering Chemistry Research 42 (2003) 123-129.
24. Arturo J.H., Ralph T.Y. New sorbents for desulfurization of diesel fuels via  $\pi$ -complexation. American Institute of Chemical Engineers. Vol 50 No 4 (2004) 791-801.
25. Yuhe W., Ralph T.Y. Desulfurization of liquid fuels by adsorption on carbon-based sorbents and ultrasound-assisted sorbent regeneration. Langmuir 23 (2007) 3825-3831.
26. Jung G.P., Chang H.K., Kwang B.Y., Jong H.P., Sang S.H., Soon H.C., Jong N.K. Reactive adsorption of sulfur compounds in diesel on nickel supported on mesoporous silica. Applied Catalysis B: Environmental 81 (2008) 244-250.
27. Vinay M.B., Chang H.K., Jung G.P., Sang S.H., Soon H.C., Jong N.K. Desulfurization of diesel using ion-exchanged zeolites. Chemical Engineering Science 61 (2006) 2599-2608.
28. Anning Z., Xiaoliang M., Chunshan S. Effects of oxidative modification of carbon surface on the adsorption of sulfur compounds in diesel fuel. Applied Catalysis B: Environmental 87 (2009) 190-199.
29. Seung K.R., Woon K.L., Soo J.P. Thermal Decomposition of Hydrated Copper Nitrate  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  on Activated Carbon Fibers. Carbon Science 5 (2004) 180-185.
30. Khamirul A.M, Loy C.W., Mansor H., Ismayadi I., Mohd H.M.Z. Phase transformations of  $\alpha$ -alumina made from waste aluminum via a precipitation technique. International Journal of Molecular Sciences 13 (2012) 16812-16821.

31. Elizabeth F., Cooper F.A., Abdul F.A., Asfour. Densities and kinematic viscosities of some C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> n-alkane binary liquid systems at 293.15 K. Chemical Engineering Journal 36 (1991) 285-288.
32. Akira T., Frances H.Y., Ralph T.Y. New Sorbents for Desulfurization by  $\pi$ -complexation: thiophene/benzene adsorption. Journal of Industrial & Engineering Chemistry 41 (2002) 2457-2496.
33. Babu B.V., Suresh G. Modeling and simulation of fixed bed adsorption column: effect of velocity variation. Department of Chemical Engineering Birla Institute of Technology & Science Pilani. India.
34. Muhammad I., Siraj S., Imtiaz A., Hameed U., Muhammad Y., Alia A. Adsorptive desulfurization of model oil using untreated, acid activated and magnetite nanoparticle loaded bentonite as adsorbent. Journal of Saudi Chemical Society (2015).







ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก  
ตัวอย่างการคำนวณ

ตัวอย่างการเตรียมตัวดูดซับ 5 wt% Cu/AC ด้วยวิธีอิมเพรกเนชัน

ตัวดูดซับ 5 wt% Cu/AC ปริมาณ 10 กรัม มี Cu 0.5 กรัม และ AC 9.5 กรัม

Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O มวลโมเลกุล 241.60 กรัม/โมล

Cu มวลโมเลกุล 63.54 กรัม/โมล

$$\text{จะต้องใช้ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O จำนวน } 0.5 \times \frac{241.60}{63.54} = 1.90 \text{ กรัม}$$

ดังนั้น ต้องใช้ Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 1.90 กรัม ละลายน้ำเพื่อผสมกับ AC 9.5 กรัม

ตัวอย่างการเตรียมตัวดูดซับ Cu-Y zeolite ด้วยการแลกเปลี่ยนไอออน

เตรียมสารละลาย Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 1,000 ลูกบาศก์เซนติเมตร คิดเป็น 0.10 โมล โดยใช้ Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O มวลโมเลกุล 241.60 กรัม/โมล

ซึ่ง Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> มวลโมเลกุล 187.56 กรัม/โมล

$$\text{Cu(NO}_3)_2 \frac{241.60}{187.56} \text{ โมล อยู่ใน Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \quad 1 \quad \text{โมล}$$

$$\begin{aligned} \text{Cu(NO}_3)_2 \quad 0.10 \quad \text{โมล อยู่ใน Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} &= 0.1 \times \frac{241.60}{187.56} \text{ โมล} \\ &= 0.13 \quad \text{โมล} \end{aligned}$$

คิดเป็น Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 31.12 กรัม

$$\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \text{ มี H}_2\text{O อยู่} = 31.12 \times \frac{54.04}{241.60} \text{ กรัม}$$

$$= 6.96 \text{ กรัม}$$

$$\text{มี H}_2\text{O อยู่} = 6.96 \text{ ลบ.ซม.}$$

$$\text{ต้องเติมน้ำปริมาตร } 1,000 - 6.96 = 993.04 \text{ ลบ.ซม.}$$

ดังนั้น ต้องนำ Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 31.12 กรัม ไปละลายน้ำปริมาตร 993.04 ลบ.ซม.

### ตัวอย่างการเตรียมน้ำมันจำลอง

ตัวอย่างคำนวณการเตรียมไคเบนโซไทโอพีน 150 ppm ของซัลเฟอร์ไนนอร์มัลออกเทน

ปริมาณสารละลาย  $10^6$  กรัม มีกำมะถัน 150 กรัม

ปริมาณสารละลาย 200 กรัม มีกำมะถัน  $200 \times \frac{150}{10^6}$  กรัม

= 0.03 กรัม

เทียบหาปริมาณไทโอพีน

โดยมวลโมเลกุลของไทโอพีนคือ 184.26 กรัม/โมล

ปริมาณกำมะถัน 32 กรัม ในไทโอพีน 184.26 กรัม

ปริมาณกำมะถัน 0.03 กรัม ในไทโอพีน  $0.03 \times \frac{184.26}{32}$  กรัม

= 0.17 กรัม

ดังนั้น ต้องละลายไทโอพีน 0.17 กรัม ในนอร์มัลออกเทน 200 กรัม

### ตัวอย่างการคำนวณปริมาณธาตุที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF

ข้อมูลการวิเคราะห์อยู่ในภาคผนวก ง

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณของ Na ในตัวดูดซับ Na-Y zeolite

$\text{Na}_2\text{O}$  มีปริมาณอยู่ 9.91 wt%

ถ้าตัวดูดซับ 100 กรัม มี  $\text{Na}_2\text{O}$  9.91 กรัม

$\text{Na}_2\text{O}$  มวลโมเลกุล 61.98 กรัม/โมล

Na มวลโมเลกุล 22.99 กรัม/โมล

มี Na จำนวน  $2 \times 22.99 \times \frac{9.91}{61.98}$  กรัม

= 7.35 กรัม

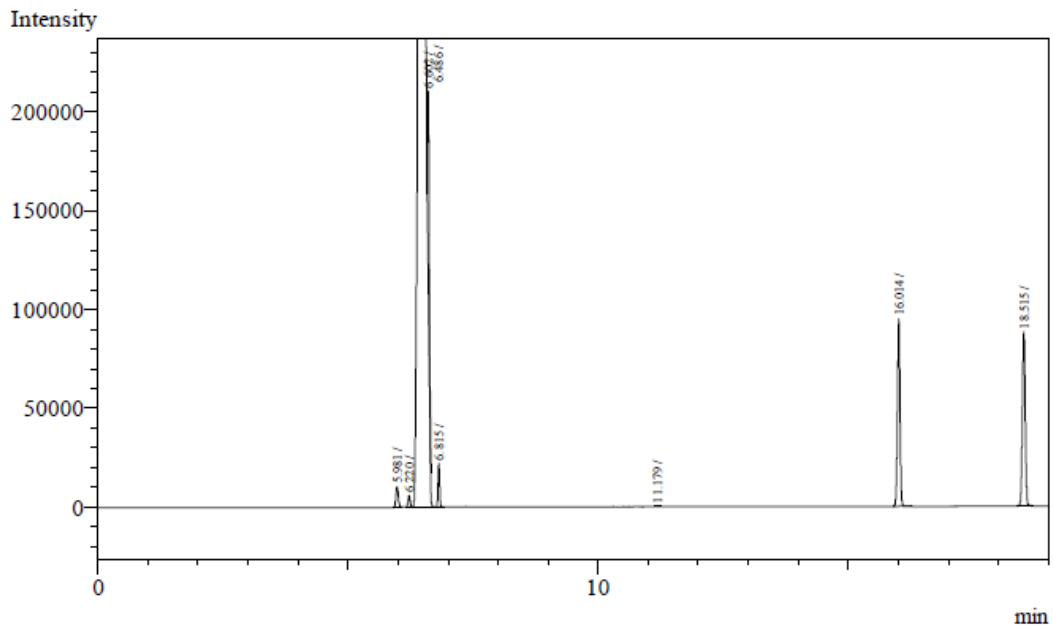
ดังนั้นมี Na จำนวน  $\frac{7.35}{22.99} = 0.320$  โมล

**ภาคผนวก ข**  
**การวิเคราะห์กัมมะถันในน้ำมันจำลอง**

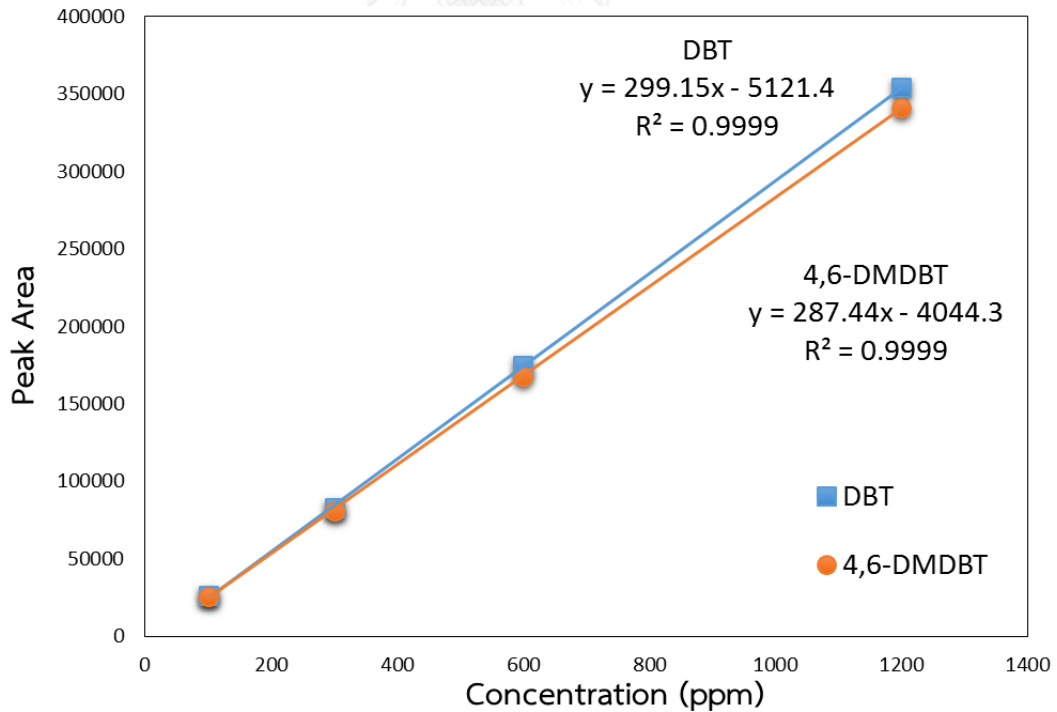
เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้วิเคราะห์ คือ Shimadzu GC2010 ประกอบด้วยดีเทคเตอร์แบบเฟรมไอออนเซชัน (Flame ionization detector; FID) และคอลัมน์แบบ DB-1 โดยข้อมูลและภาวะของเครื่องแสดงดังตารางที่ ข1 ผลการวิเคราะห์และเส้นเทียบมาตรฐานแสดงดังรูปที่ ข1-ข2

**ตาราง ข1** ข้อมูลและภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีรุ่น Shimadzu GC2010

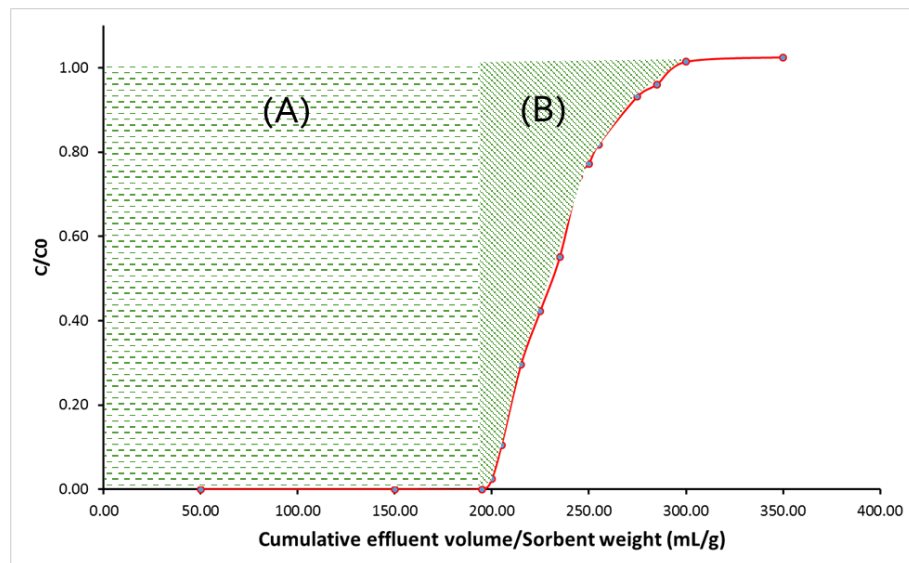
GC unit	Shimadzu GC2010
Column	
Type	DB-1
Length (m)	60
i.d. (mm)	0.25
Film thickness ( $\mu\text{m}$ )	0.1
Temperature ramp ( $^{\circ}\text{C}$ )	100-290 at 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Injection details	
Type	STP
Split ratio	1:50
Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	290
Amount ( $\mu\text{L}$ )	1
Detector	
Type	FID
Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	290



รูปที่ ข1 ผลการวิเคราะห์สารประกอบกำมะถันไดเบนโซไทโอพีน (16.014 min) และ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอพีน (18.515 min) ในนอร์มัลออกเทน



รูปที่ ข2 เส้นเทียบมาตรฐานของไดเบนโซไทโอพีนและ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอพีน



รูปที่ ข3 พื้นที่ใต้กราฟของเส้นโค้งเบรคทรูสำหรับใช้หาความจุการดูดซับ

สมการสำหรับความจุการดูดซับจากเส้นโค้งเบรคทรู

$$\text{Breakthrough capacity} = \text{Area}_A \times \rho_{\text{fuel}} \times X_0$$

$$\text{Saturation capacity} = (\text{Area}_A + \text{Area}_B) \times \rho_{\text{fuel}} \times X_0$$

$X_0$  = Total sulfur fraction (by weight) in feed

## ภาคผนวก ค

## ข้อมูลดิบจากการทดลองดูดซับ

ตารางที่ ค1 ข้อมูลการดูดซับไดเบนโซโทไฮโอฟินปริมาณก่ามะถัน 150 ppm ปริมาณตัวดูดซับ 0.4 g อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C เก็บสารตัวอย่างที่ทุก 2 mL

Sorbent	Tube No.	Cumulative effluent volume (mL)	Peak area	Sulfur inlet (ppm)	Sulfur outlet (ppm)	C/C <sub>0</sub>
AC	14	70.00	0	147.62	0.00	0.00
	15	75.00	2409.0	147.62	4.37	0.03
	18	90.00	78717.0	147.62	48.67	0.33
	21	105.00	119548.8	147.62	72.38	0.49
	24	120.00	174700.9	147.62	104.39	0.71
	27	135.00	198093.1	147.62	117.97	0.80
	30	150.00	211862.3	147.62	125.97	0.85
	33	165.00	215102.5	147.62	127.85	0.87
	39	195.00	218484.0	147.62	129.81	0.88
	45	225.00	227889.2	147.62	135.27	0.92
	51	255.00	231694.9	147.62	137.48	0.93
	57	285.00	233709.6	147.62	138.65	0.94
	65	325.00	244122.6	147.62	144.70	0.98
	Al	1	5.00	0	147.62	0.00
2		10.00	100962.5	147.62	61.59	0.42
3		15.00	157217.3	147.62	94.24	0.64
4		20.00	194275.9	147.62	115.76	0.78
5		25.00	219928.2	147.62	130.65	0.89
7		35.00	248748.3	147.62	147.38	1.00
10		50.00	254417.9	147.62	150.67	1.02
24		120.00	269549.0	147.62	159.46	1.08
36		180.00	263833.1	147.62	156.14	1.06
50		250.00	259016.0	147.62	153.34	1.04

**ตารางที่ ค1 (ต่อ)** ข้อมูลการดูดซับไดเบนโซโทโอฟินปริมาณกำมะถัน 150 ppm ปริมาณตัวดูดซับ 0.4 g อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C เก็บสารตัวอย่างที่ทุก 2 mL

Sorbent	Tube No.	Cumulative effluent volume (mL)	Peak area	Sulfur inlet (ppm)	Sulfur outlet (ppm)	C/C <sub>0</sub>
Na-Y zeolite	24	120.00	0	152.25	0.00	0.00
	34	170.00	0	152.25	0.00	0.00
	36	180.00	41545.5	152.25	29.66	0.19
	40	200.00	200244.8	152.25	122.86	0.81
	44	220.00	256111.9	152.25	155.67	1.02
	48	240.00	262962.0	152.25	159.70	1.05
5 wt% Cu/AC	20	85.00	0	141.23	0.00	0.00
	21	89.25	0	141.23	0.00	0.00
	22	93.50	6902.6	141.23	9.31	0.07
	23	97.75	35769.2	141.23	26.26	0.19
	24	102.00	84526.8	141.23	54.90	0.39
	26	110.50	179474.9	141.23	110.66	0.78
	28	119.00	213781.7	141.23	130.81	0.93
	36	153.00	228009.4	141.23	139.17	0.99
10 wt% Cu/AC	12	60.00	0	147.77	0.00	0.00
	21	105.00	0	147.77	0.00	0.00
	22	110.00	7023.1	147.77	9.38	0.06
	24	120.00	81558.8	147.77	53.16	0.36
	28	140.00	197958.0	147.77	121.52	0.82
	32	160.00	233662.7	147.77	142.49	0.96
	36	180.00	241520.0	147.77	147.10	1.00
	48	240.00	242563.9	147.77	147.72	1.00



**ตารางที่ ค1 (ต่อ)** ข้อมูลการดูดซับไดเบนโซโทโอฟินปริมาณกำมะถัน 150 ppm ปริมาณตัวดูดซับ 0.4 g อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C เก็บสารตัวอย่างที่ทุก 2 mL

Sorbent	Tube No.	Cumulative effluent volume (mL)	Peak area	Sulfur inlet (ppm)	Sulfur outlet (ppm)	C/C <sub>0</sub>
15 wt% Cu/AC	12	60.00	0	141.95	0.00	0.00
	20	100.00	0	141.95	0.00	0.00
	21	105.00	8392.8	141.95	10.19	0.07
	22	110.00	29306.3	141.95	22.47	0.16
	25	125.00	128184.2	141.95	80.54	0.57
	31	155.00	191856.0	141.95	117.94	0.83
	36	180.00	216639.9	141.95	132.49	0.93
	48	240.00	229183.4	141.95	139.86	0.99
20 wt% Cu/AC	12	60.00	0	155.81	0.00	0.00
	21	105.00	0	155.81	0.00	0.00
	22	110.00	11155.8	155.81	11.81	0.08
	24	120.00	68605.7	155.81	45.55	0.29
	28	140.00	208804.5	155.81	127.89	0.82
	32	160.00	233918.1	155.81	142.64	0.92
	36	180.00	241714.9	155.81	147.22	0.94
	48	240.00	252561.2	155.81	153.59	0.99
30 wt% Cu/AC	12	60.00	0	147.04	0.00	0.00
	16	80.00	0	147.04	0.00	0.00
	17	85.00	11237.1	147.04	11.86	0.08
	18	90.00	71994.6	147.04	47.54	0.32
	20	100.00	199525.2	147.04	122.44	0.83
	22	110.00	230943.8	147.04	140.89	0.96
	24	120.00	233645.9	147.04	142.48	0.97
	36	180.00	239912.8	147.04	146.16	0.99

**ตารางที่ ค1 (ต่อ)** ข้อมูลการดูดซับไดเบนโซโทโอฟินปริมาณกำมะถัน 150 ppm ปริมาณตัวดูดซับ 0.4 g อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C เก็บสารตัวอย่างที่ทุก 2 mL

Sorbent	Tube No.	Cumulative effluent volume (mL)	Peak area	Sulfur inlet (ppm)	Sulfur outlet (ppm)	C/C <sub>0</sub>
5 wt% Ni/AC	12	60.00	0	141.23	0.00	0.00
	16	80.00	0	141.23	0.00	0.00
	17	85.00	1089.4	141.23	5.90	0.04
	18	90.00	28532.8	141.23	22.01	0.16
	20	100.00	87984.7	141.23	56.93	0.40
	22	110.00	147868.1	141.23	92.10	0.65
	24	120.00	177913.4	141.23	109.75	0.78
	26	130.00	192040.6	141.23	118.04	0.84
	36	180.00	210806.9	141.23	129.07	0.91
	48	240.00	232465.1	141.23	141.79	1.00
10 wt% Ni/AC	60	300.00	231246.5	141.23	141.07	1.00
	12	60.00	0	146.16	0.00	0.00
	18	90.00	0	146.16	0.00	0.00
	19	95.00	9938.0	146.16	11.09	0.08
	21	105.00	67089.3	146.16	44.66	0.31
	24	120.00	176245.5	146.16	108.77	0.74
	32	160.00	223813.6	146.16	136.70	0.94
	36	180.00	229032.9	146.16	139.77	0.96
48	240.00	224403.2	146.16	137.05	0.94	
15 wt% Ni/AC	12	60.00	0	141.95	0.00	0.00
	18	90.00	0	141.95	0.00	0.00
	19	95.00	6533.1	141.95	9.09	0.06
	21	105.00	53870.5	141.95	36.90	0.26
	24	120.00	167100.6	141.95	103.40	0.73
	27	135.00	213178.6	141.95	130.46	0.92
	30	150.00	224701.1	141.95	137.23	0.97
	36	180.00	233230.3	141.95	142.24	1.00
	48	240.00	233663.7	141.95	142.49	1.00

**ตารางที่ ค1 (ต่อ)** ข้อมูลการดูดซับไดเบนโซโทโอพีนปริมาณกำมะถัน 150 ppm ปริมาณตัวดูดซับ 0.4 g อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C เก็บสารตัวอย่างที่ทุก 2 mL

Sorbent	Tube No.	Cumulative effluent volume (mL)	Peak area	Sulfur inlet (ppm)	Sulfur outlet (ppm)	C/C <sub>0</sub>
20 wt% Ni/AC	12	60.00	0	155.76	0.00	0.00
	22	110.00	0	155.76	0.00	0.00
	23	115.00	34200.8	155.76	25.34	0.16
	24	120.00	111860.0	155.76	70.95	0.46
	28	140.00	237539.1	155.76	144.77	0.93
	36	180.00	247395.6	155.76	150.55	0.97
	48	240.00	254730.50	155.76	154.86	0.99
30 wt% Ni/AC	12	60.00	0	147.04	0.00	0.00
	13	65.00	0	147.04	0.00	0.00
	14	70.00	13905.2	147.04	13.42	0.09
	15	75.00	33446.3	147.04	24.90	0.17
	18	90.00	114342.8	147.04	72.41	0.49
	24	120.00	198217.9	147.04	121.67	0.83
	36	180.00	233586.9	147.04	142.44	0.97
	48	240.00	244627.8	147.04	148.93	1.01
NAC	36	180.00	0	149.39	0.00	0.00
	41	205.00	0	149.39	0.00	0.00
	42	210.00	12887.4	149.39	12.83	0.09
	45	225.00	87366.5	149.39	56.57	0.38
	48	240.00	162246.9	149.39	100.55	0.67
	60	300.00	211146.9	149.39	129.27	0.87
	72	360.00	218900.3	149.39	133.82	0.90
	84	420.00	238301.0	149.39	145.21	0.97

**ตารางที่ ค1 (ต่อ)** ข้อมูลการดูดซับไดเบนโซโทโอฟินปริมาณกำมะถัน 150 ppm ปริมาณตัวดูดซับ 0.4 g อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C เก็บสารตัวอย่างที่ทุก 2 mL

Sorbent	Tube No.	Cumulative effluent volume (mL)	Peak area	Sulfur inlet (ppm)	Sulfur outlet (ppm)	C/C <sub>0</sub>
Cu-Y zeolite	48	216.00	0	155.76	0.00	0.00
	55	247.50	0	155.76	0.00	0.00
	58	261.00	24037.8	155.76	19.37	0.12
	60	270.00	52732.3	155.76	36.23	0.23
	64	288.00	120359.9	155.76	75.95	0.49
	68	306.00	202441.8	155.76	124.15	0.80
	72	324.00	239247.0	155.76	145.77	0.94
	84	378.00	245284.9	155.76	149.31	0.96
Ni-Y zeolite	36	180.00	0	149.39	0.00	0.00
	44	220.00	0	149.39	0.00	0.00
	45	225.00	5470.6	149.39	8.47	0.06
	48	240.00	43768.6	149.39	30.96	0.21
	54	270.00	134937.0	149.39	84.51	0.57
	60	300.00	169188.6	149.39	104.62	0.70
	66	330.00	191414.4	149.39	117.68	0.79
	72	360.00	208283.9	149.39	127.58	0.85
	84	420.00	242548.1	149.39	147.71	0.99
	92	460.00	243847.6	149.39	148.47	0.99

ตารางที่ ค2 ข้อมูลการดูดซับ 4,6-ไดเมทิลซัลไฟเบนโซโทโอฟีนปริมาณกำมะถัน 150 ppm ปริมาณตัวดูดซับ 0.4 g อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C เก็บสารตัวอย่างที่ทุก 2 mL

Sorbent	Tube No.	Cumulative effluent volume (mL)	Peak area	Sulfur inlet (ppm)	Sulfur outlet (ppm)	C/C <sub>0</sub>
AC	23	115.00	0	152.20	0.00	0.00
	25	125.00	3515.9	152.20	3.96	0.03
	26	130.00	28716.0	152.20	17.18	0.11
	27	135.00	59845.3	152.20	33.50	0.22
	30	150.00	176474.1	152.20	94.66	0.62
	33	165.00	222814.2	152.20	118.96	0.78
	38	190.00	245996.6	152.20	131.11	0.86
	45	225.00	259708.0	152.20	138.30	0.91
	51	255.00	261224.4	152.20	139.10	0.91
	65	325.00	284018.2	152.20	151.05	0.99
	75	375.00	282993.0	152.20	150.51	0.99
Al	1	5.00	0	143.90	0.00	0.00
	2	10.00	100580.3	143.90	53.40	0.37
	3	15.00	160061.3	143.90	81.63	0.57
	5	25.00	250475.7	143.90	124.54	0.87
	7	35.00	302636.1	143.90	149.29	1.04
	15	75.00	292574.0	143.90	144.52	1.00
	20	100.00	290134.0	143.90	143.36	1.00
Na-Y zeolite	12	60.00	0	146.06	0.00	0.00
	22	110.00	0	146.06	0.00	0.00
	23	115.00	9025.4	146.06	9.06	0.06
	25	125.00	61662.4	146.06	35.83	0.25
	27	135.00	113703.4	146.06	62.29	0.43
	30	150.00	173347.8	146.06	92.62	0.63
	33	165.00	214076.5	146.06	113.33	0.78
	36	180.00	248985.7	146.06	131.08	0.90
	48	240.00	275005.9	146.06	144.31	0.99
	60	300.00	275005.9	146.06	144.31	0.99

**ตารางที่ ค2 (ต่อ)** ข้อมูลการดูดซับ 4,6-ไดเมทิลซบไดเบนโซโทโอฟินปริมาณกำมะถัน 150 ppm ปริมาณตัวดูดซับ 0.4 g อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C เก็บสารตัวอย่างที่ทุก 2 mL

Sorbent	Tube No.	Cumulative effluent volume (mL)	Peak area	Sulfur inlet (ppm)	Sulfur outlet (ppm)	C/C <sub>0</sub>
5 wt% Cu/AC	24	108.00	0	136.48	0.00	0.00
	30	135.00	0	136.48	0.00	0.00
	31	139.50	11202.8	136.48	10.17	0.07
	32	144.00	49501.4	136.48	29.64	0.22
	36	162.00	161344.0	136.48	86.52	0.63
	38	171.00	225416.9	136.48	119.10	0.87
	42	189.00	249241.1	136.48	131.21	0.96
	48	216.00	257850.0	136.48	135.59	0.99
	60	270.00	262842.3	136.48	138.13	1.01
10 wt% Cu/AC	24	117.00	0	141.81	0.00	0.00
	35	170.63	0	141.81	0.00	0.00
	36	175.50	6839.4	141.81	7.95	0.06
	38	185.25	29495.6	141.81	19.47	0.14
	40	195.00	116389.4	141.81	63.66	0.45
	42	204.75	215658.7	141.81	114.13	0.80
	44	214.50	252249.8	141.81	132.74	0.94
	46	224.25	262056.5	141.81	137.73	0.97
	48	234.00	265472.7	141.81	139.47	0.98
	60	292.50	275341.7	141.81	144.48	1.02

**ตารางที่ ค2 (ต่อ)** ข้อมูลการดูดซับ 4,6-ไดเมทิลซบโดเบนโซโทโอฟินปริมาณกำมะถัน 150 ppm ปริมาณตัวดูดซับ 0.4 g อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C เก็บสารตัวอย่างที่ทุก 2 mL

Sorbent	Tube No.	Cumulative effluent volume (mL)	Peak area	Sulfur inlet (ppm)	Sulfur outlet (ppm)	C/C <sub>0</sub>
15 wt% Cu/AC	28	140.00	0	136.48	0.00	0.00
	32	160.00	0	136.48	0.00	0.00
	33	165.00	17403.3	136.48	13.32	0.10
	34	170.00	43764.3	136.48	26.73	0.20
	37	185.00	133524.1	136.48	72.37	0.53
	40	200.00	183821.5	136.48	97.95	0.72
	43	215.00	219354.4	136.48	116.01	0.85
	46	230.00	239330.9	136.48	126.17	0.92
	52	260.00	262952.4	136.48	138.18	1.01
	60	300.00	260254.4	136.48	136.81	1.00
20 wt% Cu/AC	24	120.00	0	141.73	0.00	0.00
	31	155.00	0	141.73	0.00	0.00
	32	160.00	6646.1	141.73	7.85	0.06
	33	165.00	40085.3	141.73	24.86	0.18
	34	170.00	92685.7	141.73	51.60	0.36
	36	180.00	180025.0	141.73	96.02	0.68
	39	195.00	240977.0	141.73	127.01	0.90
	42	210.00	262572.5	141.73	137.99	0.97
	48	240.00	272939.1	141.73	143.26	1.01
	60	300.00	269921.1	141.73	141.73	1.00

**ตารางที่ ค2 (ต่อ)** ข้อมูลการดูดซับ 4,6-ไดเมทิลซบโดเบนโซไทโอฟีนปริมาณกำมะถัน 150 ppm ปริมาณตัวดูดซับ 0.4 g อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C เก็บสารตัวอย่างที่ทุก 2 mL

Sorbent	Tube No.	Cumulative effluent volume (mL)	Peak area	Sulfur inlet (ppm)	Sulfur outlet (ppm)	C/C <sub>0</sub>
30 wt% Cu/AC	12	60.00	0	142.79	0.00	0.00
	17	85.00	0	142.79	0.00	0.00
	18	90.00	3436.8	142.79	6.22	0.04
	20	100.00	54128.4	142.79	32.00	0.22
	22	110.00	150690.8	142.79	81.10	0.57
	24	120.00	215354.6	142.79	113.98	0.80
	27	135.00	247146.3	142.79	130.15	0.91
	30	150.00	264893.0	142.79	139.17	0.97
	36	180.00	260672.1	142.79	137.02	0.96
	48	240.00	259120.6	142.79	136.24	0.95
	60	300.00	269564.5	142.79	141.55	0.99
5 wt% Ni/AC	24	108.00	0	136.74	0.00	0.00
	31	139.50	0	136.74	0.00	0.00
	32	144.00	2209.9	136.74	5.60	0.04
	33	148.50	21382.6	136.74	15.35	0.11
	34	153.00	62377.7	136.74	36.19	0.26
	36	162.00	144354.1	136.74	77.88	0.57
	38	171.00	198077.5	136.74	105.19	0.77
	40	180.00	249279.6	136.74	131.23	0.96
	42	189.00	255469.0	136.74	134.38	0.98
	48	216.00	256596.4	136.74	134.95	0.99
	60	270.00	269532.1	136.74	141.53	1.04



ตารางที่ ค2 (ต่อ) ข้อมูลการดูดซับ 4,6-ไดเมทิลซบไดเบนโซไทโอฟีนปริมาณก่ามะถัน 150 ppm ปริมาณตัวดูดซับ 0.4 g อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C เก็บสารตัวอย่างที่ทุก 2 mL

Sorbent	Tube No.	Cumulative effluent volume (mL)	Peak area	Sulfur inlet (ppm)	Sulfur outlet (ppm)	C/C <sub>0</sub>
10 wt% Ni/AC	24	114.00	0	141.81	0.00	0.00
	33	156.75	0	141.81	0.00	0.00
	34	161.50	2470.4	141.81	5.73	0.04
	35	166.25	18950.1	141.81	14.11	0.10
	36	171.00	51515.4	141.81	30.67	0.22
	38	180.50	130137.6	141.81	70.65	0.50
	42	199.50	221623.4	141.81	117.17	0.83
	48	228.00	259878.0	141.81	136.62	0.96
	60	285.00	261725.4	141.81	137.56	0.97
	72	342.00	268256.0	141.81	140.88	0.99
15 wt% Ni/AC	24	120.00	0	136.48	0.00	0.00
	30	150.00	0	136.48	0.00	0.00
	32	160.00	34642.7	136.48	22.09	0.16
	33	165.00	69867.4	136.48	40.00	0.29
	36	180.00	168377.9	136.48	90.09	0.66
	38	190.00	228350.9	136.48	120.59	0.88
	40	200.00	254035.7	136.48	133.65	0.98
	42	210.00	260959.8	136.48	137.17	1.01
	48	240.00	260897.1	136.48	137.14	1.00
	60	300.00	260254.4	136.48	136.81	1.00
20 wt% Ni/AC	30	150.00	0	141.73	0.00	0.00
	31	155.00	8544.6	141.73	8.82	0.06
	32	160.00	40234.5	141.73	24.93	0.18
	34	170.00	185249.2	141.73	98.67	0.70
	36	180.00	236548.3	141.73	124.76	0.88
	39	195.00	255641.4	141.73	134.47	0.95
	48	240.00	269701.9	141.73	141.62	1.00
	60	300.00	269811.5	141.73	141.67	1.00

ตารางที่ ค2 (ต่อ) ข้อมูลการดูดซับ 4,6-ไดเมทิลซบไดเบนโซโทโอฟินปริมาณกำมะถัน 150 ppm ปริมาณตัวดูดซับ 0.4 g อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C เก็บสารตัวอย่างที่ทุก 2 mL

Sorbent	Tube No.	Cumulative effluent volume (mL)	Peak area	Sulfur inlet (ppm)	Sulfur outlet (ppm)	C/C <sub>0</sub>
30 wt% Ni/AC	12	60.00	0	142.79	0.00	0.00
	15	75.00	0	142.79	0.00	0.00
	16	80.00	12951.1	142.79	11.06	0.08
	18	90.00	44280.9	142.79	26.99	0.19
	24	120.00	177138.6	142.79	94.55	0.66
	30	150.00	244922.2	142.79	129.02	0.90
	36	180.00	259840.9	142.79	136.60	0.96
	48	240.00	275012.9	142.79	144.32	1.01
	60	300.00	272146.4	142.79	142.86	1.00
NAC	12	60.00	0	140.21	0.00	0.00
	17	85.00	0	140.21	0.00	0.00
	18	90.00	4653.9	140.21	6.84	0.05
	20	100.00	26333.4	140.21	17.86	0.13
	22	110.00	61924.6	140.21	35.96	0.26
	24	120.00	113406.0	140.21	62.14	0.44
	30	150.00	202239.6	140.21	107.31	0.77
	36	180.00	230616.3	140.21	121.74	0.87
	48	240.00	247537.0	140.21	130.34	0.93
60	300.00	266484.0	140.21	139.98	1.00	

**ตารางที่ ค2 (ต่อ)** ข้อมูลการดูดซับ 4,6-ไดเมทิลซบโดเบนโซโทโอฟินปริมาณกำมะถัน 150 ppm ปริมาณตัวดูดซับ 0.4 g อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C เก็บสารตัวอย่างที่ทุก 2 mL

Sorbent	Tube No.	Cumulative effluent volume (mL)	Peak area	Sulfur inlet (ppm)	Sulfur outlet (ppm)	C/C <sub>0</sub>
Cu-Y zeolite	24	102.00	0	134.75	0.00	0.00
	40	170.00	0	134.75	0.00	0.00
	43	182.75	1137.2	134.75	5.05	0.04
	46	195.50	11420.6	134.75	10.28	0.08
	49	208.25	44900.8	134.75	27.31	0.20
	52	221.00	77331.5	134.75	43.80	0.33
	58	246.50	152435.7	134.75	81.99	0.61
	61	259.25	220729.5	134.75	116.71	0.87
	64	272.00	237577.1	134.75	125.28	0.93
	69	293.25	243501.2	134.75	128.29	0.95
	84	357.00	259567.5	134.75	136.46	1.01
Ni-Y zeolite	24	120.00	0	146.06	0.00	0.00
	32	160.00	0	146.06	0.00	0.00
	34	170.00	6550.0	146.06	7.80	0.05
	36	180.00	18069.6	146.06	13.66	0.09
	42	210.00	82496.7	146.06	46.42	0.32
	48	240.00	121830.1	146.06	66.42	0.45
	54	270.00	222963.0	146.06	117.85	0.81
	60	300.00	249494.2	146.06	131.34	0.90
	72	360.00	255225.8	146.06	134.25	0.92
	84	420.00	270441.2	146.06	141.99	0.97

**ตารางที่ ค3** ข้อมูลการดูดซับสารประกอบกำมะถันผสมระหว่างไดเบนโซไทโอพีนและ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอพีนปริมาณกำมะถัน 150 ppm ปริมาณตัวดูดซับ 0.4 g อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C เก็บสารตัวอย่างที่ทุก 2 mL

Sorbent	Tube No.	Cumulative effluent volume (mL)	Peak area	Sulfur inlet (ppm)	Sulfur outlet (ppm)	C/C <sub>0</sub>
10 wt% Cu/AC						
DBT	12	60.00	0	68.86	0.00	0.00
	18	90.00	0	68.86	0.00	0.00
	19	95.00	0	68.86	0.00	0.00
	20	100.00	5605.1	68.86	8.55	0.12
	22	110.00	30627.4	68.86	23.24	0.34
	24	120.00	62187.5	68.86	41.78	0.61
	26	130.00	85786.8	68.86	55.64	0.81
	28	140.00	103036.5	68.86	65.77	0.96
	30	150.00	102354.3	68.86	65.37	0.95
	36	180.00	102024.6	68.86	65.18	0.95
	48	240.00	103863.3	68.86	66.26	0.96
	60	300.00	104523.0	68.86	66.64	0.97
	72	360.00	105453.9	68.86	67.19	0.98
	84	420.00	109423.5	68.86	69.52	1.01
4,6-DMDBT						
	12	60.00	0	67.22	0.00	0.00
	19	95.00	0	67.22	0.00	0.00
	22	110.00	0	67.22	0.00	0.00
	24	120.00	1128.0	67.22	5.05	0.08
	26	130.00	7698.0	67.22	8.39	0.12
	28	140.00	21258.4	67.22	15.28	0.23
	30	150.00	33912.6	67.22	21.72	0.32
	36	180.00	69414.3	67.22	39.77	0.59
	48	240.00	94753.6	67.22	52.66	0.78
	60	300.00	102413.5	67.22	56.55	0.84
	72	360.00	110410.0	67.22	60.62	0.90
	84	420.00	121054.8	67.22	66.03	0.98

**ตารางที่ ค3 (ต่อ)** ข้อมูลการดูดซับสารประกอบกำมะถันผสมระหว่างไดเบนโซไทโอฟินและ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอฟินปริมาณกำมะถัน 150 ppm ปริมาณตัวดูดซับ 0.4 g อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C เก็บสารตัวอย่างที่ทุก 2 mL

Sorbent	Tube No.	Cumulative effluent volume (mL)	Peak area	Sulfur inlet (ppm)	Sulfur outlet (ppm)	C/C <sub>0</sub>
10 wt% Ni/AC						
DBT	6	30.00	0	70.46	0.00	0.00
	9	45.00	0	70.46	0.00	0.00
	11	55.00	0	70.46	0.00	0.00
	12	60.00	12141.9	70.46	12.39	0.18
	14	70.00	67182.6	70.46	44.71	0.63
	15	75.00	95713.8	70.46	61.47	0.87
	17	85.00	107791.7	70.46	68.56	0.97
	18	90.00	104549.5	70.46	66.66	0.95
	24	120.00	92152.9	70.46	59.38	0.84
	36	180.00	94766.1	70.46	60.91	0.86
	48	240.00	96831.5	70.46	62.13	0.88
	60	300.00	104523.0	70.46	66.64	0.95
	72	360.00	105453.9	70.46	67.19	0.95
	4,6-DMDBT					
4,6-DMDBT	9	45.00	0	68.48	0.00	0.00
	12	60.00	0	68.48	0.00	0.00
	14	70.00	0	68.48	0.00	0.00
	15	75.00	2758.2	68.48	5.88	0.09
	17	85.00	19141.2	68.48	14.21	0.21
	18	90.00	31276.0	68.48	20.38	0.30
	24	120.00	76078.7	68.48	43.16	0.63
	36	180.00	94251.7	68.48	52.40	0.77
	48	240.00	101196.8	68.48	55.93	0.82
	60	300.00	102413.5	68.48	56.55	0.83
	72	360.00	110410.0	68.48	60.62	0.89
	84	420.00	121054.8	68.48	66.03	0.96

**ตารางที่ ค3 (ต่อ)** ข้อมูลการดูดซับสารประกอบกำมะถันผสมระหว่างไดเบนโซไทโอพีนและ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอพีนปริมาณกำมะถัน 150 ppm ปริมาณตัวดูดซับ 0.4 g อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C เก็บสารตัวอย่างที่ทุก 2 mL

Sorbent	Tube No.	Cumulative effluent volume (mL)	Peak area	Sulfur inlet (ppm)	Sulfur outlet (ppm)	C/C <sub>0</sub>
NAC						
DBT	0	0.00	0	68.86	0.00	0.00
	12	60.00	0	68.86	0.00	0.00
	24	120.00	0	68.86	0.00	0.00
	27	135.00	0	68.86	0.00	0.00
	30	150.00	5172.4	68.86	8.29	0.12
	32	160.00	11804.8	68.86	12.19	0.18
	34	170.00	17831.5	68.86	15.73	0.23
	36	180.00	22298.0	68.86	18.35	0.27
	48	240.00	76771.8	68.86	50.35	0.73
	60	300.00	99623.3	68.86	63.77	0.93
	72	360.00	99407.1	68.86	63.64	0.92
	4,6-DMDBT					
	0	0.00	0	67.22	0.00	0.00
	12	60.00	0	67.22	0.00	0.00
	24	120.00	0	67.22	0.00	0.00
	32	160.00	10166.0	67.22	9.64	0.14
	34	170.00	15862.0	67.22	12.54	0.19
	36	180.00	20347.5	67.22	14.82	0.22
	48	240.00	72481.9	67.22	41.33	0.61
	60	300.00	99588.5	67.22	55.11	0.82
	72	360.00	102024.9	67.22	56.35	0.84
	84	420.00	110410.0	67.22	60.62	0.90

**ตารางที่ ค3 (ต่อ)** ข้อมูลการดูดซับสารประกอบกำมะถันผสมระหว่างไดเบนโซไทโอพีนและ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอพีนปริมาณกำมะถัน 150 ppm ปริมาณตัวดูดซับ 0.4 g อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C เก็บสารตัวอย่างที่ทุก 2 mL

Sorbent	Tube No.	Cumulative effluent volume (mL)	Peak area	Sulfur inlet (ppm)	Sulfur outlet (ppm)	C/C <sub>0</sub>
Cu-Y zeolite						
DBT	36	180.00	0	71.02	0.00	0.00
	48	240.00	0	71.02	0.00	0.00
	50	250.00	0	71.02	0.00	0.00
	51	255.00	5373.9	71.02	8.41	0.12
	54	270.00	27134.5	71.02	21.19	0.30
	56	280.00	58488.9	71.02	39.61	0.56
	58	290.00	82814.5	71.02	53.89	0.76
	60	300.00	93089.1	71.02	59.93	0.84
	66	330.00	109620.5	71.02	69.64	0.98
	72	360.00	113588.5	71.02	71.97	1.01
4,6-DMDBT						
	36	180.00	0	68.44	0.00	0.00
	48	240.00	0	68.44	0.00	0.00
	49	245.00	0	68.44	0.00	0.00
	51	255.00	8696.0	68.44	8.90	0.13
	52	260.00	14033.8	68.44	11.61	0.17
	54	270.00	37396.2	68.44	23.49	0.34
	56	280.00	71316.8	68.44	40.74	0.60
	58	290.00	92577.2	68.44	51.55	0.75
	60	300.00	101708.7	68.44	56.19	0.82
	66	330.00	119277.3	68.44	65.13	0.95
72	360.00	123226.1	68.44	67.13	0.98	

**ตารางที่ ค3 (ต่อ)** ข้อมูลการดูดซับสารประกอบกำมะถันผสมระหว่างไดเบนโซไทโอฟินและ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอฟินปริมาณกำมะถัน 150 ppm ปริมาณตัวดูดซับ 0.4 g อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30 °C เก็บสารตัวอย่างที่ทุก 2 mL

Sorbent	Tube No.	Cumulative effluent volume (mL)	Peak area	Sulfur inlet (ppm)	Sulfur outlet (ppm)	C/C <sub>0</sub>
Ni-Y zeolite						
DBT	0	0.00	0	71.02	0.00	0.00
	36	180.00	0	71.02	0.00	0.00
	42	210.00	0	71.02	0.00	0.00
	46	230.00	0	71.02	0.00	0.00
	48	240.00	1300.3	71.02	6.02	0.08
	50	250.00	7090.7	71.02	9.42	0.13
	52	260.00	17231.0	71.02	15.38	0.22
	54	270.00	31021.0	71.02	23.48	0.33
	60	300.00	86971.2	71.02	56.34	0.79
	63	315.00	103722.4	71.02	66.17	0.93
	66	330.00	116129.6	71.02	73.46	1.03
	72	360.00	117556.4	71.02	74.30	1.05
	4,6-DMDBT					
4,6-DMDBT	36	180.00	0	68.44	0.00	0.00
	42	210.00	0	68.44	0.00	0.00
	46	230.00	0	68.44	0.00	0.00
	48	240.00	2083.6	68.44	5.53	0.08
	50	250.00	8690.0	68.44	8.89	0.13
	52	260.00	19082.9	68.44	14.18	0.21
	54	270.00	32783.5	68.44	21.14	0.31
	60	300.00	88764.5	68.44	49.61	0.72
	63	315.00	106507.2	68.44	58.63	0.86
	66	330.00	118846.4	68.44	64.91	0.95
	72	360.00	124545.0	68.44	67.80	0.99



**ตารางที่ ค4** ข้อมูลการดูดซับ 4,6-ไดเมทิลซบไดเบนโซโทโอฟินปริมาณกำมะถัน 150 ppm ด้วยตัวดูดซับ Cu-Y zeolite ปริมาณ 0.4 g อุณหภูมิ 30 °C อัตราการไหล 0.5, 0.75 ,1 และ 1.5 mL/min

Flow rate (mL/min)	Tube No.	Cumulative effluent volume (mL)	Peak area	Sulfur inlet (ppm)	Sulfur outlet (ppm)	C/C <sub>0</sub>
0.5	18	180.00	0	137.06	0.00	0.00
	20	200.00	0	137.06	0.00	0.00
	21	210.00	28007.4	137.06	18.72	0.14
	22	220.00	62600.1	137.06	36.31	0.26
	23	230.00	97646.9	137.06	54.13	0.39
	25	250.00	170636.1	137.06	91.24	0.67
	28	280.00	232154.7	137.06	122.52	0.89
	34	340.00	267568.4	137.06	140.53	1.03
	40	400.00	267568.4	137.06	140.53	1.03
0.75	24	180.00	0	136.11	0.00	0.00
	26	195.00	8575.9	136.11	8.83	0.06
	28	210.00	36432.4	136.11	23.00	0.17
	30	225.00	68379.5	136.11	39.24	0.29
	32	240.00	126739.6	136.11	68.92	0.51
	36	270.00	215020.4	136.11	113.81	0.84
	40	300.00	262439.5	136.11	137.92	1.01
	46	345.00	258132.0	136.11	135.73	1.00
1.0	40	170.00	0	134.75	0.00	0.00
	42	178.50	0	134.75	0.00	0.00
	45	191.25	1137.2	134.75	5.05	0.04
	48	204.00	11420.6	134.75	10.28	0.08
	51	216.75	44900.8	134.75	27.31	0.20
	55	233.75	77331.5	134.75	43.80	0.33
	60	255.00	152435.7	134.75	81.99	0.61
	63	267.75	220729.5	134.75	116.71	0.87
	66	280.50	237577.1	134.75	125.28	0.93
	72	306.00	243501.2	134.75	128.29	0.95
	84	357.00	259567.5	134.75	136.46	1.01

**ตารางที่ ค4 (ต่อ)** ข้อมูลการดูดซับ 4,6-ไดเมทิลซบไดเบนโซโทโอฟินปริมาณกำมะถัน 150 ppm ด้วยตัวดูดซับ Cu-Y zeolite ปริมาณ 0.4 g อุณหภูมิ 30 °C อัตราการไหล 0.5, 0.75 ,1 และ 1.5 mL/min

Flow rate (mL/min)	Tube No.	Cumulative effluent volume (mL)	Peak area	Sulfur inlet (ppm)	Sulfur outlet (ppm)	C/C <sub>0</sub>
1.50	18	135.00	0	136.11	0.00	0.00
	21	157.50	0	136.11	0.00	0.00
	22	165.00	1821.2	136.11	5.40	0.04
	23	172.50	39365.4	136.11	24.49	0.18
	24	180.00	99529.1	136.11	55.08	0.40
	26	195.00	213942.7	136.11	113.26	0.83
	28	210.00	252851.7	136.11	133.05	0.98
	30	225.00	260949.6	136.11	137.17	1.01
	36	270.00	256308.5	136.11	134.81	0.99

**ตารางที่ ค5** ข้อมูลการดูดซับ 4,6-ไดเมทิลซบไดเบนโซโทโอฟินปริมาณกำมะถัน 150 ppm ด้วยตัวดูดซับ Cu-Y zeolite ปริมาณ 0.4 g อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30, 45 ,60 และ 80 °C

Temperature (°C)	Tube No.	Cumulative effluent volume (mL)	Peak area	Sulfur inlet (ppm)	Sulfur outlet (ppm)	C/C <sub>0</sub>
30	24	102.00	0	134.75	0.00	0.00
	42	178.50	0	134.75	0.00	0.00
	45	191.25	1137.2	134.75	5.05	0.04
	48	204.00	11420.6	134.75	10.28	0.08
	51	216.75	44900.8	134.75	27.31	0.20
	55	233.75	77331.5	134.75	43.80	0.33
	60	255.00	152435.7	134.75	81.99	0.61
	63	267.75	220729.5	134.75	116.71	0.87
	66	280.50	237577.1	134.75	125.28	0.93
	72	306.00	243501.2	134.75	128.29	0.95
	84	357.00	259567.5	134.75	136.46	1.01
45	30	150.00	0	137.06	0.00	0.00
	33	165.00	0	137.06	0.00	0.00
	35	175.00	16040.7	137.06	12.63	0.09
	38	190.00	40014.0	137.06	24.82	0.18
	40	200.00	63812.1	137.06	36.92	0.27
	44	220.00	119582.7	137.06	65.28	0.48
	50	250.00	177952.3	137.06	94.96	0.69
	56	280.00	215729.6	137.06	114.17	0.83
	62	310.00	242618.2	137.06	127.84	0.93
	68	340.00	258192.8	137.06	135.76	0.99
	76	380.00	258606.5	137.06	135.97	0.99

ตารางที่ ค5 (ต่อ) ข้อมูลการดูดซับ 4,6-ไดเมทิลซบไดเบนโซโทโอฟินปริมาณกำมะถัน 150 ppm ด้วยตัวดูดซับ Cu-Y zeolite ปริมาณ 0.4 g อัตราการไหล 1 mL/min อุณหภูมิ 30, 45 ,60 และ 80 °C

Temperature (°C)	Tube No.	Cumulative effluent volume (mL)	Peak area	Sulfur inlet (ppm)	Sulfur outlet (ppm)	C/C <sub>0</sub>
60	30	150.00	0	136.82	0.00	0.00
	36	180.00	0	136.82	0.00	0.00
	38	190.00	4783.7	136.82	6.91	0.05
	40	200.00	12451.7	136.82	10.81	0.08
	42	210.00	27080.9	136.82	18.24	0.13
	44	220.00	40981.9	136.82	25.31	0.19
	50	250.00	97186.3	136.82	53.89	0.39
	56	280.00	190937.8	136.82	101.56	0.74
	60	300.00	263017.8	136.82	138.22	1.01
	74	370.00	263790.9	136.82	138.61	1.01
80	36	180.00	0	136.82	0.00	0.00
	39	195.00	0	136.82	0.00	0.00
	40	200.00	4149.9	136.82	6.58	0.05
	42	210.00	14519.6	136.82	11.86	0.09
	44	220.00	31962.3	136.82	20.73	0.15
	46	230.00	57018.4	136.82	33.47	0.24
	50	250.00	106978.2	136.82	58.87	0.43
	54	270.00	177146.5	136.82	94.55	0.69
	58	290.00	247770.3	136.82	130.46	0.95
	60	300.00	279857.7	136.82	146.78	1.07
	66	330.00	282934.2	136.82	148.34	1.08
	56	280.00	190937.8	136.82	101.56	0.74
	60	300.00	263017.8	136.82	138.22	1.01
	74	370.00	263790.9	136.82	138.61	1.01

## ภาคผนวก ง

## ข้อมูลการวิเคราะห์ธาตุโดยการวาวรังสีเอกซ์ (X-ray fluorescence spectroscopy, XRF)

## ตารางที่ ง1 ข้อมูลการวิเคราะห์ธาตุของตัวดูดซับ Na-Y zeolite

EDAX Inc. - ORBIS Applications Lab Mahwah N.J						
c:\edax32\Vision\VisionPlus.spc						
10:41 AM 01-Jun-2016						
Oxide:	Net	Wt%	At%	I-Error%	BG	
Na2O	50.96667	9.908287	10.37	2.08	8.11667	
Al2O3	1291.191	17.17917	10.93	0.36	11.35000	
SiO2	8359.350	72.91255	78.70	0.14	11.21667	
RhO	596.9833	X.XX	X.XX	0.55	25.78333	
Total		100.0000	100.00			
kV: 30	uA: 350	LSec: 60	Method: FP NoStds			

## ตารางที่ ง2 ข้อมูลการวิเคราะห์ธาตุของตัวดูดซับ Cu-Y zeolite

EDAX Inc. - ORBIS Applications Lab Mahwah N.J						
c:\edax32\Vision\VisionPlus.spc						
11:28 AM 01-Jun-2016						
Oxide:	Net	Wt%	At%	I-Error%	BG	
Na2O	5.61667	4.089324	4.39	7.33	2.28333	
Al2O3	344.7642	15.84379	10.33	0.70	3.51667	
SiO2	2358.333	67.72330	74.96	0.27	3.58333	
RhO	232.5667	X.XX	X.XX	0.88	8.46667	
CuO	11580.77	12.34358	10.32	0.12	129.1333	
Total		100.0000	100.00			
kV: 30	uA: 120	LSec: 60	Method: FP NoStds			

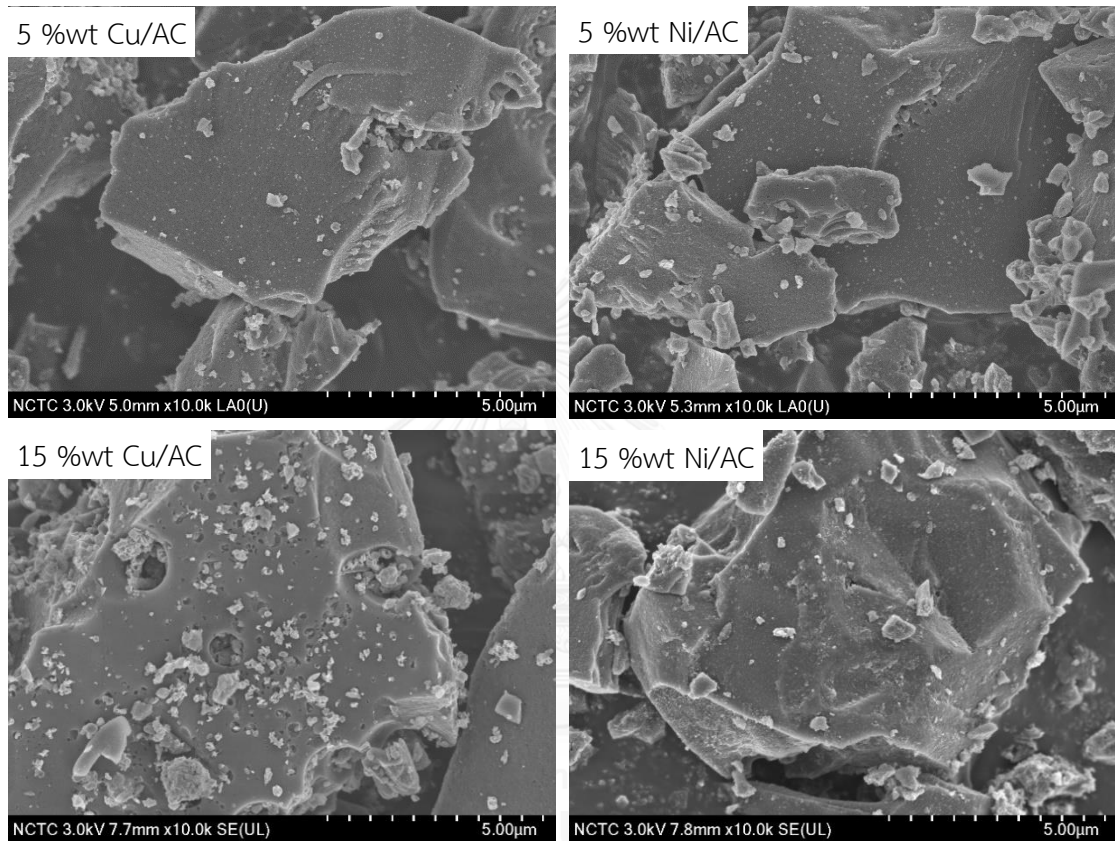
## ตารางที่ ง3 ข้อมูลการวิเคราะห์ธาตุของตัวดูดซับ Ni-Y zeolite

EDAX Inc. - ORBIS Applications Lab Mahwah N.J						
c:\edax32\Vision\VisionPlus.spc						
11:34 AM 01-Jun-2016						
Oxide:	Net	Wt%	At%	I-Error%	BG	
Na2O	6.36667	4.298985	4.84	6.97	2.71667	
Al2O3	388.4806	16.21713	11.09	0.66	4.00000	
SiO2	2589.333	68.38812	79.39	0.25	4.05000	
RhO	220.4833	X.XX	X.XX	0.90	9.10000	
Ni2O3	11005.65	11.09576	4.68	0.12	130.6333	
Total		100.0000	100.00			
kV: 30	uA: 120	LSec: 60	Method: FP NoStds			

## ภาคผนวก จ

รูปภาพสัณฐานวิทยาของตัวดูดซับด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

(Scanning electron microscope, SEM)



รูปที่ จ1 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ดัดแปร

### ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายภุชญา แซ่เฮง เกิดวันที่ 3 มีนาคม 2535 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์ ปีการศึกษา 2556 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตร วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2557 เสนองานวิจัยในหัวข้อ การขจัดกำมะถันจากน้ำมันดีเซลด้วยตัวดูดซับแบบเชิงซ้อนพันธะไพ งานประชุมวิชาการ The 26th National Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Science Conference and The 6th International Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Science Conference กรุงเทพฯ วันที่ 28 ตุลาคม 2559



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY