

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การกำจัดสารประกอบกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงโดยการดูดซับ
บนตัวดูดซับประเภทซีโอไลต์

Removal of Sulfur Compounds in Transportation Fuels by
Adsorption on Zeolite Adsorbents

โดย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปมทอง มาลากุล ณ ออยุธยา
วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

โครงการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากทุนอุดหนุนการวิจัย เงินงบประมาณแผ่นดิน
ประจำปีงบประมาณ ๒๕๔๙ ผู้วิจัยจึงใคร่ขอขอบคุณมา ณ ที่นี้

บทคัดย่อ

ปัจจุบันกฎระเบียบด้านสิ่งแวดล้อมที่เข้มงวดทำให้น้ำมันเชื้อเพลิงที่มีกำมะถันในปริมาณต่ำเป็นพิเศษเป็นที่ต้องการมากขึ้น ในช่วงที่ผ่านมากระบวนการดูดซับจึงได้รับความสนใจในการกำจัดสารประกอบกำมะถันประเภทที่กำจัดได้ยากซึ่งไม่สามารถกำจัดได้โดยวิธีไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Hydrodesulfurization) งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการดูดซับสารประกอบกำมะถันประเภทไทโอฟีน 3 ชนิด คือ 3-เมทิลไทโอฟีน เบนโซไทโอฟีน และไดเบนโซไทโอฟีน ในระบบแบบต่อเนื่องโดยใช้ตัวดูดซับ คือ โซเดียมเอ็กซ์ซีโอไลท์ (NaX zeolite) และใช้ดีเคน และไอโซออกเทน เป็นแบบจำลองของน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลและแก๊สโซลีนตามลำดับ โดยศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นตั้งต้นของสารประกอบกำมะถันและชนิดของสารประกอบกำมะถันที่มีผลต่อกราฟการเบรคทลู ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมื่อความเข้มข้นตั้งต้นของสารประกอบกำมะถันในสารละลายสูงขึ้น ความชันของกราฟการเบรคทลูมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แต่ระยะเวลาในการเบรคทลูจะลดลง เมื่อเปรียบเทียบระยะเวลาในการเบรคทลูของสารประกอบกำมะถันทั้ง 3 ชนิดพบว่าลดลงตามลำดับดังนี้ เบนโซไทโอฟีน > 3-เมทิลไทโอฟีน > ไดเบนโซไทโอฟีน สำหรับการพัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่อทำนายกราฟการเบรคทลูของการดูดซับของสารประกอบกำมะถันบนโซเดียมเอ็กซ์ซีโอไลท์นั้นได้พิจารณาทั้งการแพร่ผ่านของสารประกอบกำมะถันทั้งภายในหลอดดูดซับและภายในซีโอไลท์ ผลที่ได้จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สอดคล้องกับผลการทดลองภายใต้สภาวะต่างๆ นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาการฟื้นฟูสภาพและการนำตัวดูดซับกลับมาใช้ใหม่ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ซึ่งพบว่าสามารถฟื้นฟูความสามารถในการดูดซับของโซเดียมเอ็กซ์ซีโอไลท์ได้ดีในกรณีของ 3-เมทิลไทโอฟีน และเบนโซไทโอฟีน แต่ยังไม่มีความมีประสิทธิภาพดีพอสำหรับไดเบนโซไทโอฟีน

Abstract

Recently, new laws and regulations concerning environmental impacts have driven an increase in the demand of ultra low sulfur fuels. Over the years, the adsorption process has proven to be an efficient process for removing a small amount of refractory sulfur compounds (ppm level), which is difficult to treat by the conventional hydrodesulfurization process (HDS). In this research, continuous liquid adsorption of three model sulfur compounds, i.e., 3-methylthiophene (3-MT), benzothiophene (BT) and dibenzothiophene (DBT), using NaX zeolites were studied in a packed column. Iso-octane and decane were used to represent gasoline and diesel, respectively. The effects of initial sulfur concentration and types of sulfur compounds on the adsorption breakthrough curve were examined. The result shows that at higher initial feed concentration, the slope of the breakthrough curve is steeper and the breakthrough time is shorter. Whereas, the breakthrough of the three types of sulfur compounds are found to arrange in the order of $BT > 3-MT > DBT$. The mathematical model of sulfur adsorption on NaX zeolite was developed to predict breakthrough profiles. It considers diffusion along the column and inside the adsorbent particles. The breakthrough curve obtained from the model agrees well with the experimental data. In addition, the desorption of sulfur compounds was also studied by heating the column at 400°C . The desorptions of adsorbed 3-MT and BT were successfully achieved. NaX zeolite can be recovered almost all of the original capacity but it is not effective for DBT desorption.

สารบัญ

กิตติกรรมประกาศ	ii
บทคัดย่อ (ภาษาไทย)	iii
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	iv
บทนำ (Introduction)	
ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
วัตถุประสงค์และขอบเขตการวิจัย	2
ทฤษฎีและกรอบแนวความคิด	3
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	6
วิธีการวิจัย (Materials and Method)	
ระเบียบวิธีการวิจัย	6
ระยะเวลาที่ทำการวิจัย	7
แผนการดำเนินงาน	8
สารเคมีที่ใช้และอุปกรณ์	9
วิธีการทดลอง	10
ผลการทดลองและวิจารณ์ผล (Results and Discussion)	15
สรุปและเสนอแนะ (Conclusions and Recommendation)	33
บรรณานุกรม (References)	34

บทนำ (Introduction)

ในปัจจุบัน การกำจัดหรือการลดปริมาณสารประกอบกำมะถันที่มีอยู่ในน้ำมันเชื้อเพลิง เช่น น้ำมันเบนซิน (แก๊สโซลีน) และน้ำมันดีเซลได้รับความสนใจเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากสารประกอบกำมะถันเหล่านี้สามารถเปลี่ยนรูปเป็นก๊าซซัลเฟอร์ออกไซด์ได้ ระหว่างการเผาไหม้ภายในเครื่องยนต์ ซึ่งนอกจากจะก่อให้เกิดปัญหาการกัดกร่อนแล้ว ยังทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาภายในระบบท่อไอเสีย (Catalytic converter) เสื่อมสภาพ เป็นเหตุให้การกำจัดก๊าซพิษ เช่น ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ ที่เกิดจากการเผาไหม้ภายในเครื่องยนต์ของรถยนต์มีประสิทธิภาพลดลง ขณะนี้หลายประเทศทั่วโลกได้มีการกำหนดปริมาณของสารประกอบกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์ใหม่ เพื่อให้มีความเข้มงวดมากขึ้นและจะมีผลใช้ในเวลาอันใกล้นี้ (พ.ศ. 2550-2552) ได้แก่ ปริมาณสารประกอบกำมะถันในน้ำมันแก๊สโซลีนจากระดับปัจจุบัน 300 ppm เหลือ 30 ppm (USA และ EU) และสำหรับน้ำมันดีเซลจากปัจจุบัน 500 ppm ลดลงเหลือ 15 ppm (USA)/ 10 ppm (EU) ดังแสดงในตารางที่ 1 (Takahashi และคณะ, 2002).

ตารางที่ 1. ข้อกำหนดของปริมาณสารประกอบกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงของประเทศต่างๆ
(International council on clean transportation, 2003)

Fuel Type	EU	Japan	USA
Diesel	50 ppm (by 2005)	50 ppm (by 2004)	15 ppm (by 2006)
	10 ppm (by 2009)	10 ppm (by 2007)	
Gasoline	30 ppm (by 2006)	10 ppm (by 2008)	30 ppm (by 2007)

กระบวนการกำจัดหรือลดปริมาณสารประกอบกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ที่ใช้กันแพร่หลายในอุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมันอยู่ในปัจจุบัน คือ กระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Hydrodesulfurization หรือ HDS) โดยกระบวนการ HDS นี้ประกอบด้วย การป้อนสารไฮโดรคาร์บอนที่มีกำมะถันสูงเข้าทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์คือ สารไฮโดรคาร์บอนที่ผ่านการกำจัด/ลดกำมะถันและก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยที่ความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาของสารประกอบกำมะถันขึ้นอยู่กับโครงสร้างของสารประกอบกำมะถัน สำหรับสารประกอบกำมะถันประเภทสายตรง เช่น เมอร์แคปแทน (Mercaptans), ซัลไฟด์ (Sulfides), ไดซัลไฟด์ (Disulfides) นั้น มีความสามารถสูงในการเข้าทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนและถูกกำจัดออกจากน้ำมันเชื้อเพลิงได้ง่ายโดยกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน ในทางตรงกันข้าม สารประกอบกำมะถันประเภทไทโอเฟน (Thiophenic compounds) จะถูกกำจัดได้ค่อนข้างยาก ต้องใช้สภาวะที่รุนแรง คือที่อุณหภูมิสูงความดันสูง และยังคงใช้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนจำนวนมาก จึงจะสามารถ

กำจัดสารประกอบกำมะถันประเภทไทโอฟีนได้ นั้นหมายถึงต้องใช้ค่าใช้จ่ายสูงในการกำจัดสารประกอบกำมะถันประเภทนี้ ดังนั้นวิธีการกำจัดสารประกอบกำมะถันโดยวิธีการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันถูกพิจารณาว่าไม่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีปริมาณกำมะถันต่ำ (Low/ultra low sulfur fuels) (Babich and Moulijin, 2003) เนื่องจากเหตุผลเชิงเทคนิคและเชิงเศรษฐศาสตร์ ด้วยเหตุนี้ผนวกกับข้อกำหนดปริมาณสารประกอบกำมะถันที่เข้มงวดมากขึ้น วิธีการกำจัดหรือลดปริมาณสารประกอบกำมะถันโดยวิธีการดูดซับบนตัวดูดซับจึงเป็นที่สนใจเพิ่มมากขึ้นจากนักวิจัยและบุคคลที่เกี่ยวข้องกับอุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมันทั่วโลก เนื่องจากสามารถเลือกตัวดูดซับที่เหมาะสมหรือทำการปรับปรุงเปลี่ยนแปลงให้มีความเฉพาะเจาะจง (Selectivity) กับสารประกอบกำมะถันที่ถูกลำเลียงได้ยาก เช่น พวก Thiophenics รวมทั้งกระบวนการยังใช้สภาวะที่ไม่รุนแรง ทำให้มีค่าใช้จ่ายต่ำ และมีความเป็นไปได้สูงในเชิงเศรษฐศาสตร์

จากที่ได้กล่าวมาข้างต้นโครงการวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาการกำจัดหรือลดปริมาณสารประกอบกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์โดยวิธีการดูดซับบนตัวดูดซับประเภทซีโอไลต์ โดยจะศึกษาการดูดซับสารประกอบกำมะถันประเภทที่ยากต่อการกำจัด (Refractory sulfur compounds) ซึ่งเป็นปัญหาสำคัญของอุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมันในปัจจุบันดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ได้แก่ สารประกอบกำมะถันประเภท 3-เมทิลไทโอฟีน (3-methylthiophene), เบนโซไทโอฟีน (benzothiophene), และไดเบนโซไทโอฟีน (dibenzothiophene) ในระบบแบบกะและระบบต่อเนื่อง และจะใช้ตัวดูดซับในการศึกษา 2 ชนิดคือ โซเดียมเอ็กซ์ซีโอไลต์ (NaX zeolite) และโซเดียมวายซีโอไลต์ (NaY zeolite) งานวิจัยนี้จะจำลองน้ำมันเชื้อเพลิงในการศึกษาขึ้นมา โดยใช้ดีเคน (Decane) และไอโซออกเทน (Isooctane) แทนน้ำมันดีเซลและน้ำมันแก๊ซโซลีนตามลำดับ นอกจากนี้งานวิจัยจะศึกษาผลกระทบของตัวแปรที่สำคัญ ได้แก่ ชนิดและความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถัน, ปริมาณสารอะโรมาติกในน้ำมันเชื้อเพลิง, ปริมาณน้ำภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ และอุณหภูมิต่อการดูดซับ (Adsorption) และการคายออก (Desorption) สารประกอบกำมะถันของตัวดูดซับ อันจะเป็นประโยชน์ต่อการพัฒนาตัวดูดซับให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น และการนำตัวดูดซับกลับมาใช้ใหม่ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

1. วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- 1.1 เพื่อศึกษาการกำจัด/ลดปริมาณสารประกอบกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงโดยการดูดซับบนตัวดูดซับประเภทซีโอไลต์ 2 ชนิดคือ โซเดียมเอ็กซ์ซีโอไลต์ (NaX zeolite) และโซเดียมวายซีโอไลต์ (NaY zeolite) ทั้งในระบบแบบกะ (Batch) และระบบต่อเนื่อง (Continuous or column study)

1.2 เพื่อศึกษาผลกระทบของตัวแปรที่สำคัญ เช่น ชนิดและความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถัน, ปริมาณสารอะโรมาติกในน้ำมันเชื้อเพลิง, ปริมาณน้ำภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ และอุณหภูมิต่อการดูดซับ (adsorption) และการคายออก (desorption) ของสารประกอบกำมะถัน

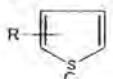
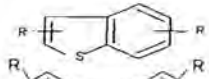
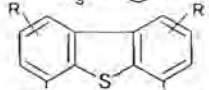
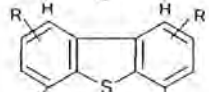
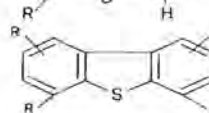
2. ขอบเขตของโครงการวิจัย

การวิจัยนี้ จะทำการศึกษาการดูดซับสารประกอบกำมะถัน 3 ประเภท คือ 3-เมทิลไทโอเฟน (3-methylthiophene, 3-MT), เบนโซไทโอเฟน (benzothiophene, BT), และไดเบนโซไทโอเฟน (dibenzothiophene, DBT) ซึ่งเป็นสารประกอบกำมะถันที่พบในน้ำมันเชื้อเพลิง โดยจะทำการทดลองทั้งในระบบแบบกะ (Batch) และระบบต่อเนื่อง (Column) และจะใช้ตัวดูดซับ 2 ชนิด คือ โซเดียมเอ็กซ์ซีโอไลต์ (NaX zeolite) และโซเดียมวายซีโอไลต์ (NaY zeolite) งานวิจัยนี้จะทำการจำลองน้ำมันเชื้อเพลิงในการศึกษาขึ้นมา โดยใช้ดีเคน (Decane) และไอโซออกเทน (Isooctane) แทนน้ำมันดีเซลและน้ำมันแก๊ซโซลีนตามลำดับ งานวิจัยจะเน้นการศึกษาการดูดซับ รวมทั้งศึกษาผลกระทบของตัวแปรที่สำคัญ ได้แก่ ชนิดและความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถัน, ปริมาณสารอะโรมาติกในน้ำมันเชื้อเพลิง, ปริมาณน้ำภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ และอุณหภูมิต่อการดูดซับ (Adsorption) และการคายออก (Desorption) ของสารประกอบกำมะถัน

3. ทฤษฎี สมมติฐานหรือกรอบแนวความคิด (Conceptual Framework) ของโครงการวิจัย และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Related Work)

จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าสารประกอบกำมะถันสำคัญที่อยู่ในน้ำมันแก๊ซโซลีน ได้แก่ ไทโอเฟน, 2-เมทิลไทโอเฟน, 3-เมทิลไทโอเฟน, 2,4-ไดเมทิลไทโอเฟน และเบนโซไทโอเฟน สำหรับสารประกอบกำมะถันที่อยู่ในน้ำมันที่ใช้สำหรับเครื่องบิน (JP-8) ได้แก่ 2,3-ไดเมทิลเบนโซไทโอเฟน, 2,3,7-ไตรเมทิลเบนโซไทโอเฟน, 2,3,5-ไตรเมทิลเบนโซไทโอเฟน และ 2,3,6-ไตรเมทิลเบนโซไทโอเฟน และสำหรับน้ำมันดีเซลจะมีสารประกอบกำมะถันส่วนใหญ่ ได้แก่ 4-เมทิลไดเบนโซไทโอเฟน, 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอเฟน, 3,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอเฟน และ 2,4,6-ไตรเมทิลไดเบนโซไทโอเฟน (Ma และคณะ, 2002). รูปที่ 1 แสดงรายละเอียดของสารประกอบกำมะถันที่อยู่ในน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ที่กล่าวข้างต้น

สารประกอบกำมะถันที่มีอยู่ในน้ำมันเชื้อเพลิงที่แสดงในรูปที่ 1 เหล่านี้เป็นสารประกอบกำมะถันประเภทที่ยากต่อการกำจัด (Refractory sulfur compounds) โดยเฉพาะด้วย Conventional process เช่น HDS และเป็นปัญหาสำคัญของอุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมันในปัจจุบัน

Fuel Type	Sulfur Compounds Classification	Chemical Structure	Boiling Point (°C)
Gasoline	Nonthiophenic	$R-S-S-R$	
	Thiophenes		84
Jet	Methyl-ethyl sulfides	$C-S-C-C$	98
	Methyl tertiary butyl sulfides	$C-S-C-C$ $ $ C	135
	Benzothiophen		219
Diesel	Non β substituted dibenzothiophenes		293
	β substituted dibenzothiophenes		
	Di β substituted dibenzothiophenes		

รูปที่ 1. แสดงสารประกอบกำมะถันที่อยู่ในน้ำมันเชื้อเพลิง (McFarland และคณะ, 1978)

ดังนั้นหากจะผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีปริมาณสารประกอบกำมะถันต่ำตามเกณฑ์ที่หลายประเทศได้กำหนดดังแสดงในตารางที่ 1 นั้น โรงกลั่นน้ำมันทั่วโลกรวมถึงในประเทศไทยจะต้องนำเทคโนโลยีอื่นเข้ามาใช้เสริม เพื่อให้สามารถนำน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีสารประกอบกำมะถันในระดับที่ต่ำเป็นพิเศษได้ (Ultra low sulfur fuels) โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับประเทศไทยนั้น รัฐบาลมีดำริที่จะกำหนดข้อมูลจำเพาะ (Specification) ของเครื่องยนต์สำหรับรถยนต์ที่จะจำหน่ายในประเทศในปี 2549 เป็นประเภท EURO III ซึ่งเป็นเครื่องยนต์ที่จะต้องใช้น้ำมันเชื้อเพลิงประเภท Ultra low sulfur จากเหตุผลต่างๆที่ได้กล่าวข้างต้น กระบวนการดูดซับ (Adsorption) จึงเป็นที่สนใจเพิ่มมากขึ้นจากนักวิจัยและบุคคลที่เกี่ยวข้องกับอุตสาหกรรมกลั่นน้ำมันจากทั่วโลก เพื่อยึดจับสารประกอบกำมะถันไว้บนตัวดูดซับเนื่องจากในกระบวนการดูดซับนั้น สามารถเลือกตัวดูดซับที่เหมาะสมหรือทำการปรับปรุงเปลี่ยนแปลงตัวดูดซับให้มีความเฉพาะเจาะจง (Selectivity) กับสารประกอบกำมะถันที่ถูกกำจัดได้ยาก รวมทั้งเป็นกระบวนการที่ไม่ใช้สถานะที่รุนแรง จึงทำให้มีค่าใช้จ่ายในการดำเนินงานต่ำ จากการค้นคว้าข้อมูลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่า มีนักวิจัยหลายกลุ่มทั่วโลกได้ศึกษาการกำจัดสารประกอบกำมะถันโดยวิธีการดูดซับ ซึ่งพอจะยกตัวอย่างได้ดังต่อไปนี้

Salem และ Hamid (1997) ศึกษาความสามารถในการดูดซับสารประกอบกำมะถันของตัวดูดซับ NaX และ ZSM-5 จากการศึกษาพบว่า NaX มีความสามารถในการดูดซับสารประกอบกำมะถันได้มากกว่า ZSM-5

Kulprathipanja และคณะ (1998) ศึกษากระบวนการกำจัดสารประกอบกำมะถันออกจากของเหลวไฮโดรคาร์บอน โดยใช้ NiX, MoX และ NiY เป็นตัวดูดซับ ในการทดลองนี้ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ และใช้น้ำมันแก๊ซโซลีนที่มีปริมาณกำมะถัน 345 พีพีเอ็ม เป็นสารป้อน จากการศึกษาพบว่าความสามารถในการดูดซับการประกอบกำมะถันของตัวดูดซับเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้ คือ NiX, MoX และ NiY ตามลำดับ

Yang และคณะ (2001; 2004) ศึกษาการกำจัดสารประกอบกำมะถันออกจากน้ำมันเชื้อเพลิง โดยใช้ ไทโอพีน/เบนซีน เป็นแบบจำลองของน้ำมันเชื้อเพลิง และทำการทดลองในสภาวะไอ (vapor phase) ตัวดูดซับที่ใช้ในการทดลองคือ ซีโอไลต์ประเภท CuY และ AgY จากการศึกษาพบว่า ทั้ง CuY และ AgY มีความสามารถในการดูดซับไทโอพีนและเบนซีนได้มากกว่า NaY นอกจากนี้ยังพบว่า CuY มีความสามารถในการดูดซับ ไทโอพีนมากกว่า AgY

Hernandez และคณะ (2003) ศึกษาการกำจัดสารประกอบกำมะถันโดยใช้ Cu(II)Y, AgY, HY และ NaY ในการทดลองนี้ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบหลอดดูดซับและใช้ไทโอพีน/เบนซีน และไทโอพีน/นอร์มอลออกเทน เป็นแบบจำลองของน้ำมันเชื้อเพลิง จากการศึกษาพบว่าสำหรับแบบจำลองไทโอพีน/เบนซีน Cu(II)Y มีความสามารถในการเลือกดูดซับไทโอพีนได้มากกว่าตัวดูดซับอื่นๆเล็กน้อย แต่สำหรับแบบจำลองไทโอพีน/นอร์มอลออกเทน Cu(II)Y มีความสามารถในการเลือกดูดซับและความสามารถในการดูดซับได้มากที่สุดเมื่อเทียบกับตัวดูดซับอื่นๆ

Song และคณะ (2003) ศึกษาสารประกอบกำมะถันออกจากน้ำมันสำหรับเครื่องบิน (Jet fuel) โดยใช้โลหะทรานซิชันวายซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ในการศึกษาที่ใช้แบบจำลองน้ำมันเครื่องบิน (MJF) และน้ำมันเครื่องบินจริง (JP-8) ในการใช้แบบจำลองน้ำมันเครื่องบิน พบว่า CeY มีความสามารถในการเลือกดูดซับสารประกอบกำมะถันมากกว่าสารอะโรมาติก และสามารถเลือกดูดซับสารประกอบกำมะถันชนิดต่างๆได้ดังนี้ 5-เมทิลเบนโซไทโอพีน > เบนโซไทโอพีน > 2-เบนโซไทโอพีน ตามลำดับ สำหรับน้ำมันเครื่องบินจริงที่มีปริมาณกำมะถัน 750 พีพีเอ็ม พบว่า CeY มีความสามารถในการดูดซับปริมาณสารประกอบกำมะถันได้มากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวดูดซับอื่นในการทดลอง

อย่างไรก็ตาม การศึกษาการกำจัดสารประกอบกำมะถันโดยวิธีการดูดซับนั้น ยังถือว่าเป็นการวิจัยที่ค่อนข้างใหม่และยังอยู่ในระดับที่เป็นการศึกษาเพื่อให้เข้าใจกระบวนการ (Mechanism) ในขณะเดียวกัน ก็มีการคิดค้นและพัฒนาตัวดูดซับใหม่หรือปรับเปลี่ยนตัวดูดซับเดิมให้มีประสิทธิภาพดีขึ้นอย่างต่อเนื่อง ดังนั้นจึงเป็นสิ่งที่สำคัญอย่างยิ่ง ที่จะต้องมีการสนับสนุนการวิจัยทางด้านนี้ใน

ประเทศไทยเพื่อให้สามารถพัฒนาศักยภาพการวิจัยและเทคโนโลยีให้ทันต่อการเปลี่ยนแปลงของ
เกณฑ์และข้อกำหนดต่างๆและการพัฒนาเทคโนโลยีของประเทศอื่นได้ เนื่องจากอุตสาหกรรมน้ำมัน
และการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงนั้น มีความสำคัญยิ่งต่อการพัฒนาประเทศ

4. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ และหน่วยงานที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์

งานวิจัยนี้เป็นการสร้างและพัฒนาความรู้ด้านการกำจัดหรือลดปริมาณสารประกอบ
กำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงโดยวิธีการดูดซับ ซึ่งคาดว่าจะเป็เทคโนโลยีที่จะถูกนำมาใช้ในเชิงปฏิบัติ
ในโรงกลั่นทั่วโลกเพื่อเป็นเทคโนโลยีหลักที่จะลดปริมาณสารประกอบกำมะถันให้ได้ในระดับที่ถูก
กำหนดไว้สำหรับ Ultra low sulfur fuels ซึ่งหากประเทศไทยสามารถพัฒนาเทคโนโลยีการดูดซับ
สารประกอบกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงได้เอง จะทำให้สามารถช่วยอุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมันใน
ประเทศได้อย่างมหาศาล ลดการพึ่งพาเทคโนโลยีจากต่างประเทศ และเพิ่มศักยภาพในการแข่งขัน
ของอุตสาหกรรมกลั่นน้ำมันของประเทศไทย งานวิจัยนี้จะมีส่วนสำคัญในการพัฒนากระบวนการดูด
ซับเพื่อผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีปริมาณกำมะถันต่ำที่มีความต้องการเพิ่มขึ้นทั้งในประเทศและใน
ต่างประเทศ นอกจากนี้ ยังช่วยแก้ปัญหาเรื่องมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากสารประกอบกำมะถัน
ได้ เช่น การเกิดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) ที่เป็นสาเหตุสำคัญของการเกิดฝนกรด (Acidification)
ในด้านวิชาการ ผลงานจากโครงการวิจัยนี้จะนำไปตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ และนำเสนอใน
การประชุมวิชาการระดับชาติ/นานาชาติต่อไป

วิธีการทดลอง (Materials and Method)

1. ระเบียบวิธีวิจัย

- 1.1 ศึกษาและค้นคว้าข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย
- 1.2 กำหนดแผนการทดลอง และจัดเตรียมอุปกรณ์, เครื่องมือ และสารเคมี
- 1.3 วิเคราะห์และตรวจสอบคุณสมบัติของโซเดียมเอ็กซ์ซีโอไลท์ และโซเดียมวายซี
โอไลท์โดยใช้วิธีการทางเคมีวิเคราะห์ เช่น XRD, BET และ TGA
- 1.4 กำหนดสภาวะที่ใช้ในการทดลองและสภาวะที่ใช้ในการเตรียมตัวดูดซับ และ
สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์สารประกอบกำมะถัน
- 1.5 ศึกษาจลนพลศาสตร์และสมดุลของการดูดซับสารประกอบกำมะถันของซีโอไลท์
ทั้งสองชนิดในระบบของเหลวแบบกะ

- 1.6 ศึกษาความสามารถในการดูดซับสารประกอบกำมะถันของซีโอไลต์ทั้งสองชนิด โดยใช้แบบจำลองการดูดซับกับผลการทดลอง เช่น Langmuir หรือ Freundlich isotherm เพื่อหาความสัมพันธ์และคำนวณหาคุณสมบัติในการดูดซับของซีโอไลต์ทั้งสองชนิด
- 1.7 ศึกษาผลกระทบของชนิดและความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถันทั้งในระบบสารละลายเดี่ยว (Single solute) และระบบสารละลายผสม (Mixed solutes)
- 1.8 สรุปผลและเขียนรายงานความก้าวหน้าครั้งที่ 1
- 1.9 ศึกษาผลกระทบของปริมาณสารอะโรมาติกที่มีต่อความสามารถในการดูดซับสารประกอบกำมะถันของซีโอไลต์
- 1.10 ศึกษาผลกระทบของปริมาณน้ำที่อยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ที่มีต่อความสามารถในการดูดซับสารประกอบกำมะถันของซีโอไลต์
- 1.11 ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิที่มีต่อความสามารถในการดูดซับ/การคายสารประกอบกำมะถันของซีโอไลต์
- 1.12 ออกแบบและสร้างชุดอุปกรณ์การดูดซับแบบต่อเนื่อง (Continuous or Column) และกำหนดสภาวะในการทดลองในระบบดูดซับแบบต่อเนื่อง
- 1.13 ทำการทดลองการดูดซับและคายออกของสารประกอบกำมะถันแบบต่อเนื่องโดยใช้ซีโอไลต์ที่อยู่บรรจุใน Column โดยใช้น้ำมันเชื้อเพลิงที่มีสารประกอบกำมะถันเจือปนและทดสอบภายใต้สภาวะต่างๆ
- 1.14 วิเคราะห์ความสามารถในการดูดซับสารประกอบกำมะถันของซีโอไลต์ทั้งสองชนิดในระบบดูดซับแบบต่อเนื่องโดยใช้แบบจำลองการดูดซับ (Modeling) กับข้อมูลการทดลองและเปรียบเทียบกับระบบดูดซับแบบกะ
- 1.15 สรุปผลงานวิจัยและเขียนรายงานฉบับสมบูรณ์
- 1.16 เขียนบทความวิจัยเพื่อตีพิมพ์เผยแพร่

2. ระยะเวลาที่ทำการวิจัย และสถานที่ทำการทดลอง และหรือเก็บข้อมูล

ระยะเวลาที่ทำการวิจัยทั้งหมด 24 เดือน (2 ปี) สถานที่ทำการทดลอง คือ อาคารวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3. แผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัย

ปีที่ 1

กิจกรรม/ขั้นตอนการดำเนินงาน	เดือน												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1. ศึกษาค้นคว้าข้อมูลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	■	■											
2. กำหนดแผนการทดลอง และจัดเตรียมอุปกรณ์, เครื่องมือ และสารเคมี		■	■										
3. วิเคราะห์และตรวจสอบคุณสมบัติของซีโอไลท์ ด้วยวิธีการต่างๆ			■	■									
4. ศึกษาสทพลศาสตร์และสมดุลของการดูดซับสารประกอบกำมะถัน				■	■	■							
5. กำหนดสภาวะที่ใช้ในการเตรียมตัวดูดซับและในการทดลองศึกษาการดูดซับ และสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์สารประกอบกำมะถัน						■	■						
6. ศึกษาความสามารถในการดูดซับสารประกอบกำมะถันของซีโอไลท์ทั้งสองชนิด โดยใช้แบบจำลองการดูดซับ (Adsorption isotherm)							■	■					
7. ศึกษาผลกระทบชนิดและความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถันทั้งในระบบสารละลายเดี่ยว (Single solute) และระบบสารละลายผสม (Mixed solutes)									■	■	■		
8. สรุปผลและเขียนรายงานความก้าวหน้าครั้งที่ 1													■

ปีที่ 2

กิจกรรม/ขั้นตอนการดำเนินงาน	เดือน												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1. ศึกษาผลกระทบของปริมาณสารอะโรมาติกที่มีต่อความสามารถในการดูดซับ	■												
2. ศึกษาผลกระทบของปริมาณน้ำภายในโครงสร้างของซีโอไลท์ที่มีต่อการดูดซับ													
3. ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับและการคายสารประกอบกำมะถันของซีโอไลท์				■	■								
4. ออกแบบและสร้างชุดอุปกรณ์การดูดซับแบบต่อเนื่อง (Continuous or Column Apparatus)					■	■							
5. กำหนดสภาวะที่เหมาะสมในการทดลองในระบบดูดซับแบบต่อเนื่อง						■							
6. ทำการทดลองการดูดซับและคายออกของสารประกอบกำมะถันแบบต่อเนื่อง โดยใช้ซีโอไลท์ที่อยู่บรรจุใน Column โดยใช้น้ำมันเชื้อเพลิงที่มีสารประกอบกำมะถันเจือปนและทดสอบภายใต้สภาวะต่างๆ							■	■	■				
7. วิเคราะห์ความสามารถในการดูดซับสารประกอบกำมะถันของซีโอไลท์ทั้งสองชนิดในระบบดูดซับแบบต่อเนื่องโดยใช้แบบจำลองการดูดซับ (Modeling) กับข้อมูลการทดลองและเปรียบเทียบกับระบบดูดซับแบบกะ									■	■			
8. สรุปผลและเขียนรายงานฉบับสมบูรณ์												■	■
9. เขียนบทความวิจัยเพื่อตีพิมพ์เผยแพร่													■

4. สารเคมีและอุปกรณ์

4.1 สารเคมี

NaY และ NaX ซีโอไลต์ได้รับจากสถาบัน IFP, France

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (99-102%) and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (99%) ซื้อมาจากบริษัท Riedel-deHaen และบริษัท CARLO ERBA

สารประกอบกำมะถัน 3-methylthiophene ($\text{C}_6\text{H}_6\text{S}$, 99%), benzothiophene ($\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$, 97%) และ dibenzothiophene ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}$, 99%) ซื้อมาจาก ACROS ORGANICS มีคุณสมบัติดังแสดงในตารางที่ 4.1.

Isooctane (C_8H_{18} , 99.5%) และ decane ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, 99%) ใช้สำหรับจำลองน้ำมันก๊าซโซลีนและน้ำมันดีเซล ซื้อมาจากบริษัท CARLO ERBA และบริษัท ACROS ORGANICS

ตารางที่ 4.1 คุณสมบัติสารประกอบกำมะถันที่ใช้ในการศึกษา

Material	Molecular weight	Boiling point (°C)	Density (g cm ⁻³)
Isooctane	114.23	99	0.692
Decane	142.15	171-174	0.735
3-Methylthiophene	98.612	114 at 738 mm Hg	-
Benzothiophene	134.195	221	-
Dibenzothiophene	184.255	332-333	-

4.2 อุปกรณ์

Glassware

Shaker

Gas Chromatograph (GC)

Lab supplies เช่น syringe filter, pipette, magnetic stirrer, etc.

GC column for sulfur detector

Atomic Absorption Spectrometer (AAS)

X-Ray Diffraction (XRD)

ชุดอุปกรณ์การดูดซับแบบต่อเนื่อง (Column apparatus)

5. วิธีการทดลอง

5.1 การเตรียมตัวดูดซับ

ตัวดูดซับซีโอไลต์ถูกเตรียมขึ้นโดยวิธี Liquid phase ion-exchange technique (LPIE) ที่อุณหภูมิห้อง โดยซีโอไลต์ถูก dehydrated ที่ 450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อกำจัดน้ำที่มีอยู่ในซีโอไลต์ หลังจากนั้นจึงถูกนำมาผสมกับสารละลาย Cu^{2+} และ Ni^{2+} nitrate ที่สัดส่วน 50, 100, 200 cm^3/g ซีโอไลต์ ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 48 hours (Xue *et al.*, 2005) ในขั้นต่อไป ซีโอไลต์ที่แลกเปลี่ยนประจุแล้วจึงถูกกรองโดยกระดาษกรองเบอร์ 5 แล้วจึงนำมาล้างด้วยน้ำ deionized 1000 cm^3 หลังจากนั้นตัวดูดซับที่ถูกเตรียมขึ้นจะถูกนำมาทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110°C ช้ามคืน แล้วจึงถูกนำมา calcine ที่อุณหภูมิ 450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

5.2 การวิเคราะห์ตัวดูดซับที่เตรียมขึ้น

ตัวดูดซับซีโอไลต์ที่ถูกเตรียมขึ้นโดยวิธี Liquid phase ion-exchange technique (LPIE) ได้ถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยวิธีต่างๆ ดังนี้

5.2.1 Atomic Absorption Spectrometer (AAS)

ปริมาณไอออนโลหะ Cu^{2+} และ Ni^{2+} ที่แลกเปลี่ยนอยู่ในซีโอไลต์ได้ถูกวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง AAS (Varian, SpectrAA 300 model) โดยใช้กรด Hydrogenfluoric (HF) ในการละลายซีโอไลต์และโลหะที่อยู่ในซีโอไลต์

5.2.2 Surface Area Analysis (SAA)

พื้นที่ผิวของตัวดูดซับและปริมาตรของรูพรุนได้ถูกวิเคราะห์โดยเครื่อง BET surface area analyzer (Themo Finnigan, Sorptomatic model) ซึ่งใช้ nitrogen gas ในการดูดซับและคายออก (adsorption and desorption) โดยซีโอไลต์จะถูกให้ความร้อนที่ 300°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงก่อนวิเคราะห์เพื่อกำจัดสารต่างๆที่อาจมีอยู่ในซีโอไลต์

5.2.3 X-ray Diffraction Spectroscopy (XRD)

ตัวดูดซับซีโอไลต์ถูกวิเคราะห์โดยเครื่อง X-ray diffraction (XRD) (Rigaku, Rint 2200 HV model) เพื่อทำการศึกษาคโครงสร้างของตัวดูดซับซีโอไลต์ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนประจุแล้ว โดยเครื่อง XRD ถูกตั้งที่ 2θ 10-70° และสแกนที่ความเร็ว $5^{\circ}/\text{min}$ ที่ step size $0.04^{\circ}/\text{s}$ และ slit number เท่ากับ 1, 1, 0.3.

5.3 การเตรียมน้ำมันจำลอง

Decane และ Isooctane ถูกใช้เพื่อเป็นน้ำมันจำลองสำหรับน้ำมัน Diesel และน้ำมัน Gasoline และสารประกอบกำมะถัน Dibenzothiophene (DBT) ได้ถูกใส่ลงใน Decane เพื่อ

จำลองน้ำมัน Diesel และสารประกอบกำมะถัน 3-methylthiophene (3-MT) และ benzothiophene (BT) ได้ถูกใส่ลงใน isooctane เพื่อจำลองน้ำมัน Gasoline

5.4 การทดลองการดูดซับและการวิเคราะห์สารประกอบกำมะถัน

การดูดซับได้ถูกศึกษาโดยใช้ระบบการดูดซับแบบกะ (Batch liquid adsorption) โดยใช้หลอดทดลองขนาด 15 cm³ และนำ ion-exchanged zeolite ผสมกับน้ำมัน diesel จำลองที่เตรียมขึ้น โดยใช้สัดส่วนการผสมระหว่างน้ำมันกับตัวดูดซับ (fuel:adsorbent ratio) ที่ 85 (Chansa, 2004) โดยมีการกวนอย่างต่อเนื่อง เวลาที่ใช้ในการเข้าสู่สมดุล (equilibrium) ได้ถูกศึกษา ซึ่งหลังจากที่การดูดซับเข้าสู่สมดุลแล้ว จึงมีการเก็บตัวอย่างโดยใช้ syringe และนำมาวิเคราะห์ปริมาณของสารประกอบกำมะถันโดยเครื่อง gas chromatography (HP 5890 Series2) ที่ใช้ FID detector และ HP-5 column ขนาด 30 m*0.32mm*0.25mm film thickness โดยสภาวะที่ใช้สำหรับเครื่อง GC มีรายละเอียดดังแสดงในตาราง

Setting.	Condition
Injection temperature	250°C
Oven temperature	50°C/5min, 10°C/min to 250°C, hold for 1 min
Detector temperature	280°C
Carrier gas	Helium 99.99% purity
Injection volume	1 µL

5.5 การสร้าง Adsorption isotherms

Adsorption isotherms สามารถสร้างได้โดยการทำการทดลองการดูดซับที่ความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถันต่างๆ และนำผลการทดลองการดูดซับสารประกอบกำมะถันมาทำการ plot ระหว่างปริมาณสารประกอบกำมะถันที่ถูกดูดซับบนตัวดูดซับซีโอไลต์กับความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถันที่สมดุลอยู่ในสารละลายของระบบ หลังจากทำการ plot isotherm แล้ว จึงสามารถใช้สมการต่างๆ นำมาจำลองผลการทดลอง ซึ่งในการศึกษานี้ได้ใช้สมการ Langmuir isotherm ดังแสดงในสมการนี้

$$q = \frac{q_{\infty} k C_e}{1 + k C_e}$$

โดยที่ q = ปริมาณสารประกอบกัมมันต์ที่ถูกดูดซับบนตัวดูดซับซีโอไลต์
(mole g^{-1} adsorbent)

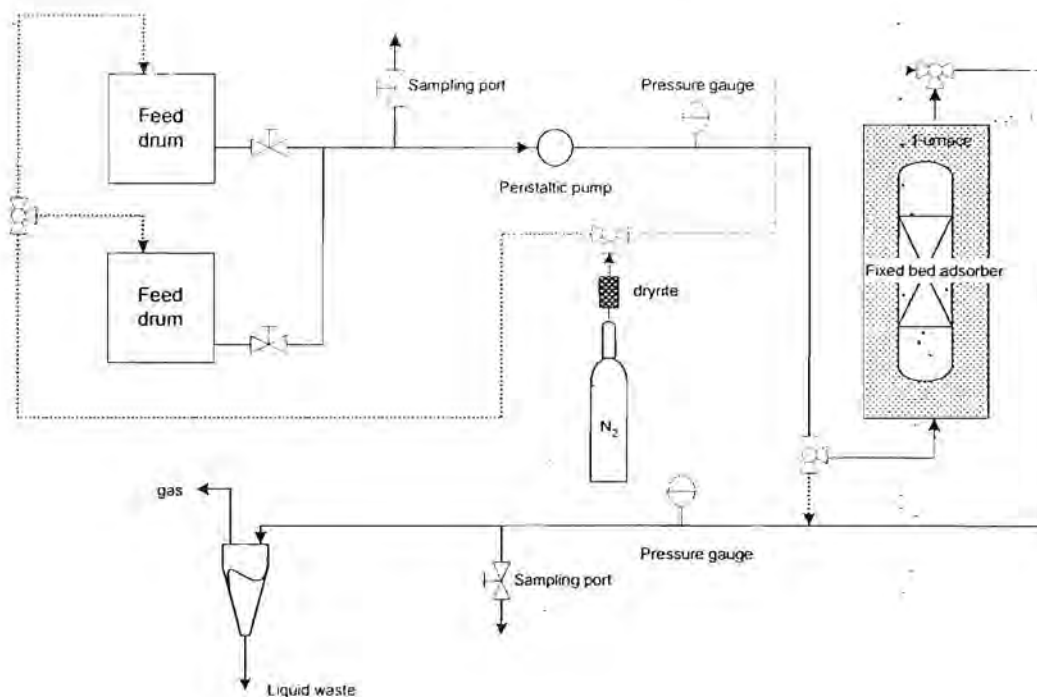
q_{∞} = ปริมาณสารประกอบกัมมันต์สูงสุดที่ถูกดูดซับบนตัวดูดซับซีโอไลต์
(mole g^{-1} adsorbent)

C_e = ความเข้มข้นของสารประกอบกัมมันต์ที่สมดุล (mole m^{-3})

k = adsorption equilibrium constant ($m^3 \text{ mole}^{-1}$)

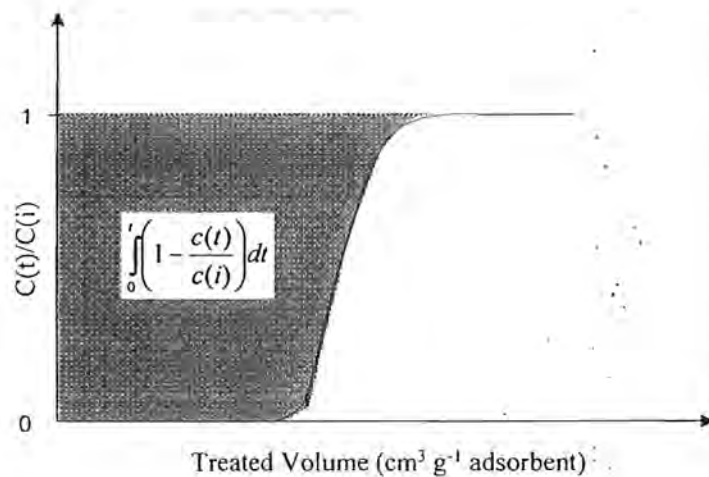
5.6 การดูดซับสารประกอบกัมมันต์แบบต่อเนื่อง (Column study)

ชุดอุปกรณ์การดูดซับแบบต่อเนื่องได้ถูกสร้างขึ้นเพื่อศึกษาการดูดซับสารประกอบกัมมันต์แบบต่อเนื่อง (Continuous) โดยใช้ซีโอไลต์ที่บรรจุอยู่ใน column ดังแสดงในรูปข้างล่าง



โดยเป็นระบบการดูดซับแบบ Fixed-bed ที่ใช้ท่อสแตนเลสขนาด 4.6 มม. ยาว 50 มม. วางอยู่ในเตาให้ความร้อน (Furnace) และใช้ปริมาณตัวดูดซับ 0.5 กรัม ซึ่งระบบที่สร้างขึ้นนี้สามารถใช้ได้ทั้งกับการป้อนเข้า 2 แบบ คือ ด้วยของเหลวหรือก๊าซ และสามารถควบคุมอุณหภูมิได้ด้วยการปรับอุณหภูมิของเตาให้ความร้อน นอกจาก column แล้ว ในระบบประกอบด้วยถังป้อนสารละลาย (feed drums), sampling ports, peristaltic pump และ nitrogen cylinder

สำหรับการเดินระบบการดูดซับแบบต่อเนื่อง เริ่มแรกนั้น ตัวดูดซับที่บรรจุอยู่ใน column จะถูกกำจัดน้ำด้วยการผ่านก๊าซไนโตรเจนร้อนที่ 400°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้น จึงถูกทำให้เย็นลงด้วยการผ่านก๊าซไนโตรเจนร้อนที่อุณหภูมิห้อง โดยที่ก๊าซไนโตรเจนที่ใช้นั้นจะต้องนำมาผ่าน drierite drying column ก่อนที่ผ่านเข้าไปใน column เมื่อระบบพร้อมแล้ว น้ำมันจำลอง จึงถูกปั๊มผ่านเข้าไปใน column ด้วย peristaltic pump ที่ flow rate of $0.5\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ หลังจากนั้น สารละลายขาออกจึงถูกเก็บตัวอย่างตามระยะเวลาที่กำหนดไว้ เพื่อนำไปวิเคราะห์โดย GC เพื่อติดตามความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถันจนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว ซึ่งพิจารณาได้เมื่อความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถันที่จุดออกจาก column นั้นมีค่าเท่ากับหรือใกล้เคียงกับความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถันเริ่มต้นที่ป้อนเข้าระบบ ณ จุดนั้น และเมื่อนำความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถัน ณ เวลาต่างๆ มา plot กับเวลา หรือ pore volume ของ column ก็จะได้เส้น breakthrough curve ดังนี้



หลังจากถึงจุดอิ่มตัวแล้ว จะทำการผ่านก๊าซไนโตรเจนเข้าไปใน column พร้อมกับเพิ่มอุณหภูมิของ column ไปที่ 400°C โดยการให้ความร้อนผ่านเตาที่หุ้ม column อยู่ โดยใช้เวลาปริมาณ 1-6 ชั่วโมง เพื่อศึกษาการคายออกของสารประกอบกำมะถันที่ถูกดูดซับอยู่บนซีโอไลต์ แล้วจึงทำให้ column เย็นตัวลงโดยการผ่านก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิห้อง จนกระทั่งอุณหภูมิของ column กลับมาที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้น จะทำการดูดซับรอบที่สอง (second cycle) โดยการปั๊มน้ำมันจำลองที่ผสมสารประกอบกำมะถันเหมือนดังในตอนเริ่มต้น

5.7 การคำนวณจากข้อมูล Breakthrough curve

Breakthrough curve ของการดูดซับสารประกอบกำมะถันถูกสร้างขึ้น โดยการ plot ความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถันที่จุดออกที่เป็นสัดส่วนของความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถันเริ่มต้นที่ป้อนเข้าไปกับปริมาตรของ column ต่อปริมาณตัวดูดซับที่บรรจุอยู่ ดังแสดงในสมการคำนวณดังนี้

$$\frac{\text{Treated volume}}{\text{Total bed weight}} = \frac{tQ}{m_{\text{adsorbent}}}$$

และปริมาณสารประกอบกำมะถันที่ถูกดูดซับ ($q_{\text{breakthrough}}$) สามารถคำนวณได้ดังนี้

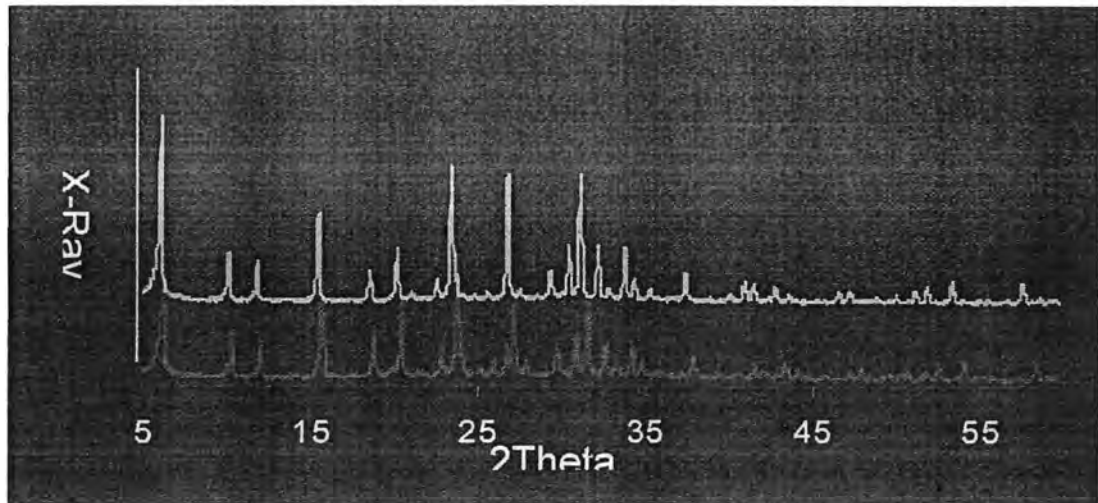
$$q_{\text{breakthrough}} = \left(\frac{v}{m_{\text{adsorbent}}} \right) \left(\frac{\rho_{\text{fuel}} X_i}{MW_{\text{sulfur}}} \right) \int_0^t \left[1 - \frac{C(t)}{C_i} \right] dt$$

โดยที่ Q คือ the volumetric flow rate of feed stream ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$), ρ_{fuel} คือ the fuel density (g cm^{-3}) ที่ room temperature, X_i คือ the total sulfur fraction (by weight) in the feed, C_i คือ the total sulfur concentration in the feed (ppmw), $m_{\text{adsorbent}}$ คือ the weight of adsorbent bed (g), MW_{sulfur} คือ the molecular weight of sulfur, $C(t)$ คือ the effluent total sulfur concentration (ppmw) ที่เวลาใดๆ t (min) โดยที่ integral เหนือทางขวามือสามารถหาได้จากพื้นที่ที่อยู่ด้านบนของ breakthrough curve ดังแสดงในรูปข้างต้น ทั้งนี้ จุดที่ breakthrough curves สามารถพิจารณาได้เมื่อความเข้มข้นของสารประกอบกำมะถันต่ำกว่า 5 ppmw (Hernandez *et al.*, 2005)

ผลการทดลองและวิจารณ์ผล (Results and Discussion)

1. วิเคราะห์และตรวจสอบคุณสมบัติของซีโอไลต์

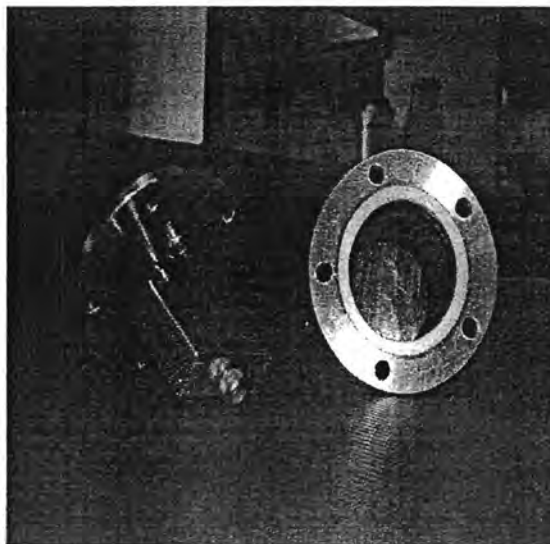
ทำการวิเคราะห์ที่คุณสมบัติของซีโอไลต์จะใช้ในการศึกษา โดยใช้เครื่องมือ XRD ดังแสดง
ในรูปที่ 1

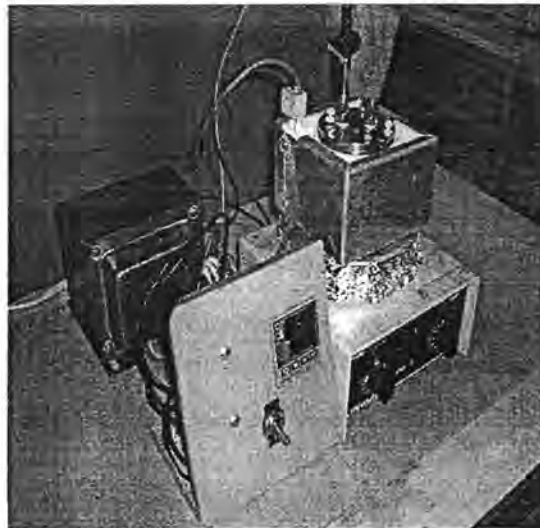


รูปที่ 1 XRD Pattern ของตัวดูดซับ NaX and NaY

2. ออกแบบและสร้างถังปฏิกิริยา (Reactor)

ถังปฏิกิริยา (Reactor) ขนาด 100 ml ด้วยวัสดุ คือ Stainless steel ได้ถูกออกแบบและ
สร้างขึ้นสำหรับการศึกษาดูดซับสารประกอบกำมะถัน โดยมีระบบการกวนและความคุมอุณหภูมิ
ดังแสดงในรูปที่ 2



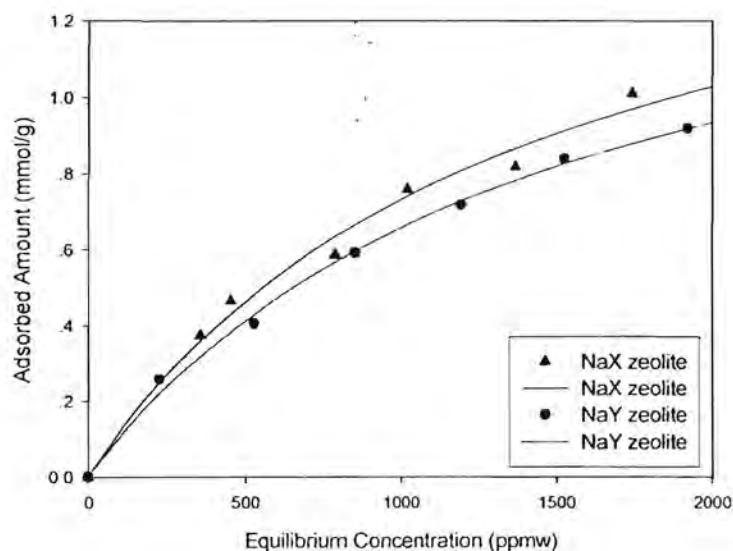


รูปที่ 2 ถึงปฏิกิริยาสำหรับการทดลองการดูดซับสารประกอบกำมะถัน

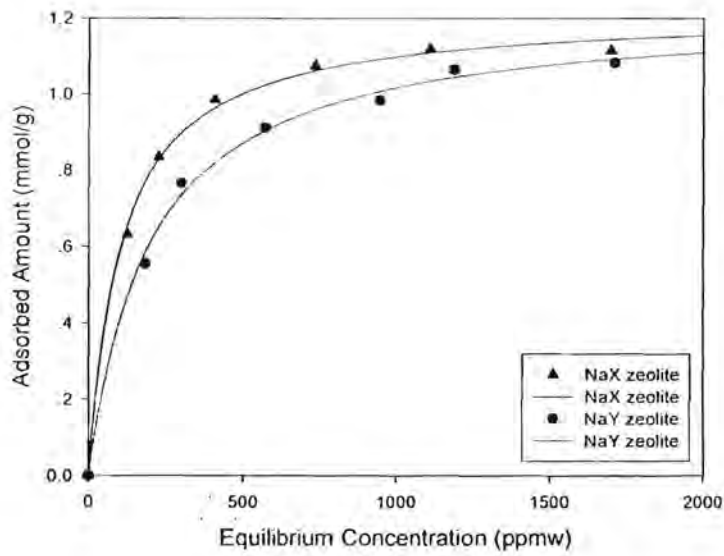
3. การศึกษาจลนพลศาสตร์และสมดุลของการดูดซับสารประกอบกำมะถัน

ซึ่งพบว่าภายใต้สภาวะที่กำหนดไว้ การดูดซับเข้าสู่สมดุลภายในเวลา 3-5 ชั่วโมง ดังนั้นในการศึกษาการดูดซับในสภาวะสมดุลในช่วงต่อไปจึงกำหนดระยะเวลาการดูดซับไว้ที่ 5 ชั่วโมง

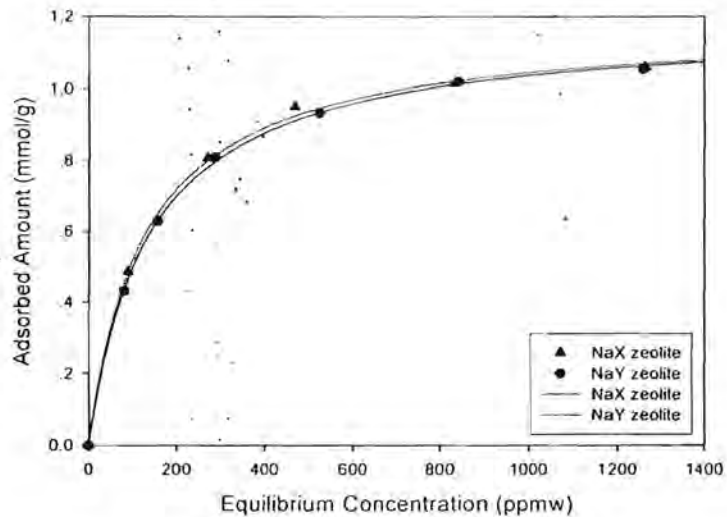
3.1 การดูดซับสารประกอบกำมะถันทั้ง 3 ชนิด (3-methylthiophene, Benzothiophene และ Dibenzothiophene) โดยตัวดูดซับทั้ง NaX และ NaY ในระบบสารละลายเดี่ยวและใช้แบบจำลองการดูดซับ Langmuir adsorption isotherm นำมา fit กับข้อมูลการทดลองเพื่อวิเคราะห์หลักไคและความสามารถในการดูดซับสารประกอบกำมะถันของตัวดูดซับประเภทซีโอไลต์ทั้งสองชนิด ดังแสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 3.1 Adsorption isotherms of 3-methylthiophene (3-MT) on NaX and NaY at 25°C
(เส้นคือการ fit experimental data ด้วยแบบจำลอง Langmuir isotherm)



รูปที่ 3.2 Adsorption isotherms of Benzothiophene (BT) on NaX and NaY at 25°C
(เส้นคือการ fit experimental data ด้วยแบบจำลอง Langmuir isotherm)

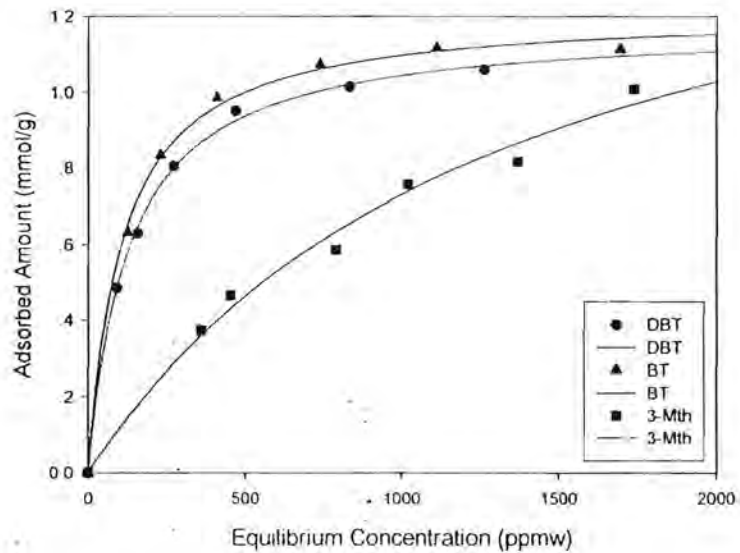


รูปที่ 3.3 Adsorption isotherms of Dibenzothiophene (DBT) on NaX and NaY at 25°C
(เส้นคือการ fit experimental data ด้วยแบบจำลอง Langmuir isotherm)

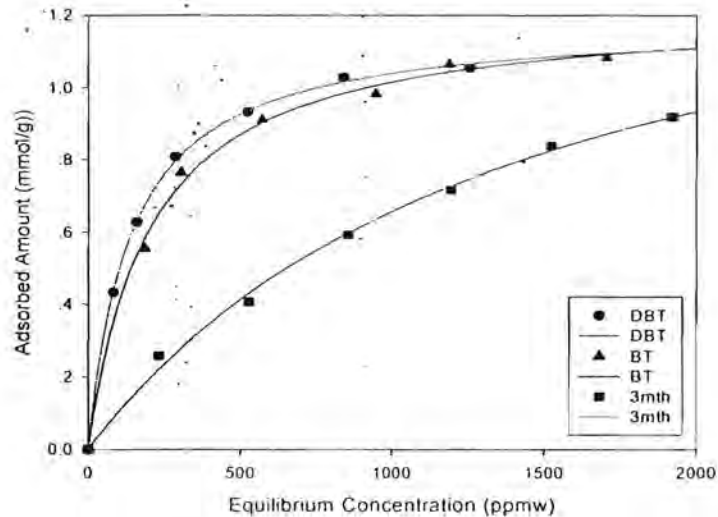
3.2 การดูดซับแบบสมดุลของสารประกอบกำมะถันโดยตัวดูดซับ NaX และ NaY ในระบบ สารละลายเดี่ยว (Single-solute Systems)

ทำการศึกษาการดูดซับแบบสมดุล (Equilibrium Adsorption) ของสารประกอบกำมะถันทั้ง 3 ชนิด คือ 3-methylthiophene (3-MT), Benzothiophene (BT) และ Dibenzothiophene (DBT) โดยตัว

ดูดซับทั้ง NaX และ NaY ในระบบสารละลายเดี่ยวและใช้แบบจำลองการดูดซับ Langmuir adsorption isotherm นำมา fit กับข้อมูลผลการทดลองเพื่อวิเคราะห์ความสามารถในการดูดซับสารประกอบกัมมันตรังสีของตัวดูดซับทั้งสองชนิด ดังแสดงในรูปที่ 4 และ 5 (เส้นในรูปคือ Langmuir isotherm)



รูปที่ 4 การดูดซับ 3-MT, BT และ DBT โดย NaX ในระบบสารละลายเดี่ยวที่ 25°C



รูปที่ 5 การดูดซับ 3-MT, BT และ DBT โดย NaY ในระบบสารละลายเดี่ยวที่ 25°C

3.3 การหาค่าสัมประสิทธิ์ของสมการแบบจำลองการดูดซับแบบ Langmuir Isotherm

นำสมการแบบจำลองการดูดซับแบบ Langmuir isotherm มาใช้ fit experimental data ของการดูดซับดังแสดงในสมการที่ 1 และหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับ คือ Maximum adsorption capacity (Q_{max}) และ adsorption affinity (K) ดังแสดงในตารางที่ 1

$$Q = \frac{Q_{\max} C_e}{K + C_e} \quad (1)$$

Q = adsorption capacity (mmol/g)

Q_{\max} = maximum adsorption capacity (mmol/g)

K = adsorption affinity (mmol/g)

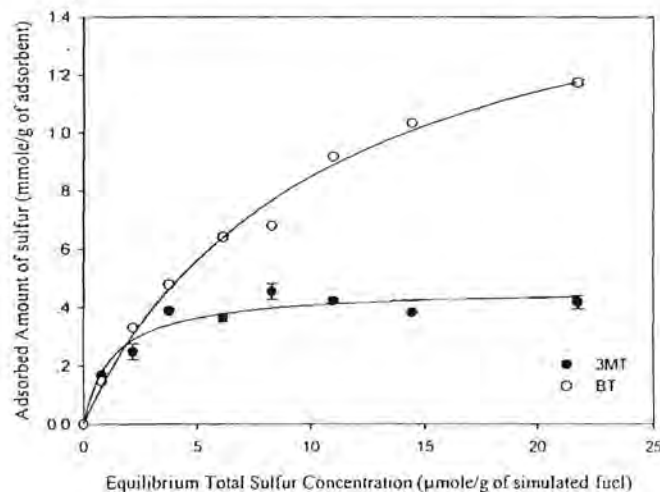
C_e = equilibrium concentration (mmol/g)

ตารางที่ 1 ค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับ Q_{\max} และ K ของ Langmuir isotherm

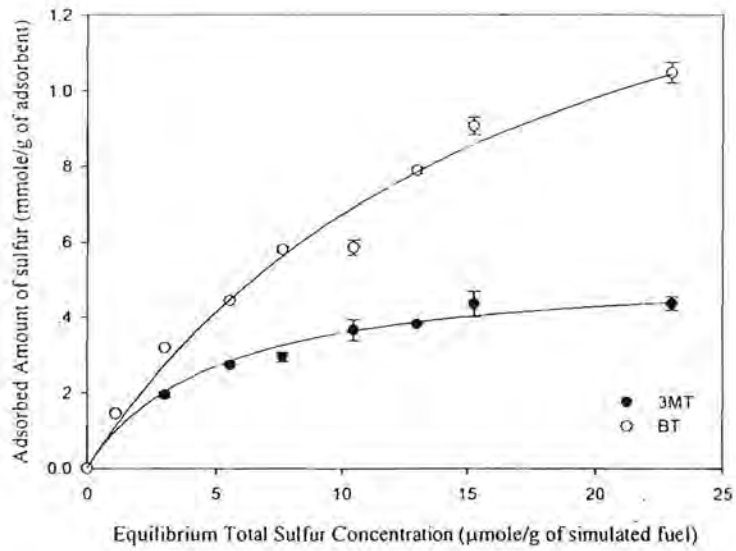
	NaX			NaY		
	3-MT	BT	DBT	3-MT	BT	DBT
Q_{\max}	1.73	1.22	1.18	1.62	1.22	1.18
K	13.99	0.80	0.70	14.88	1.50	0.75

3.4 การดูดซับแบบสมดุลของสารประกอบกำมะถันโดยตัวดูดซับ NaX และ NaY ในระบบสารละลายผสม (Mixed-Solute Systems)

ทำการศึกษาการดูดซับแบบสมดุล (Equilibrium Adsorption) ของสารประกอบกำมะถันทั้ง 3 ชนิด คือ 3-methylthiophene (3-MT) และ Benzothiophene (BT) โดยตัวดูดซับทั้ง NaX และ NaY ในระบบสารละลายผสมและใช้แบบจำลองการดูดซับ Langmuir adsorption isotherm นำมา fit กับข้อมูลผลการทดลองเพื่อวิเคราะห์ความสามารถในการดูดซับสารประกอบกำมะถันของตัวดูดซับทั้งสองชนิด ดังแสดงในรูปที่ 6 และ 7 (เส้นในรูปคือ Langmuir isotherm)

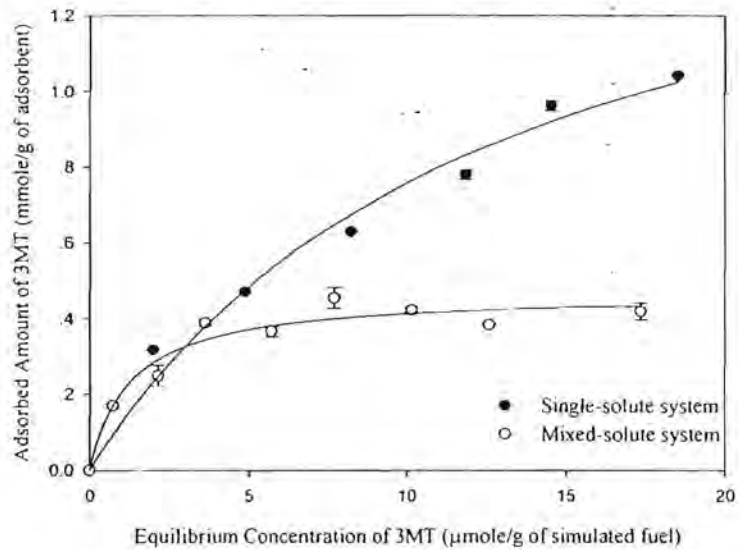


รูปที่ 6 การดูดซับ 3-MT และ BT โดย NaX ในระบบสารละลายผสมที่ 25°C

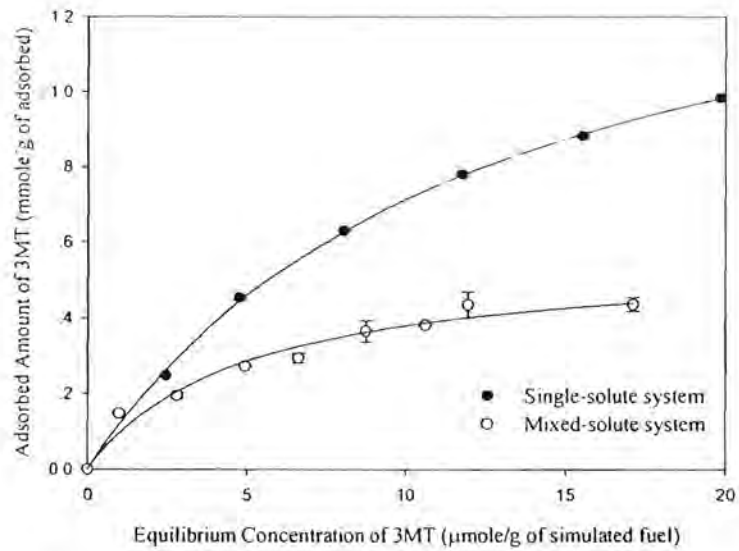


รูปที่ 7 การดูดซับ 3-MT และ BT โดย NaY ในระบบสารละลายผสมที่ 25°C

รูปที่ 8 และ 9 แสดงการเปรียบเทียบการดูดซับ 3-MT โดย NaX และ NaY ในระบบสารละลายเดี่ยวและระบบสารละลายผสมตามลำดับ

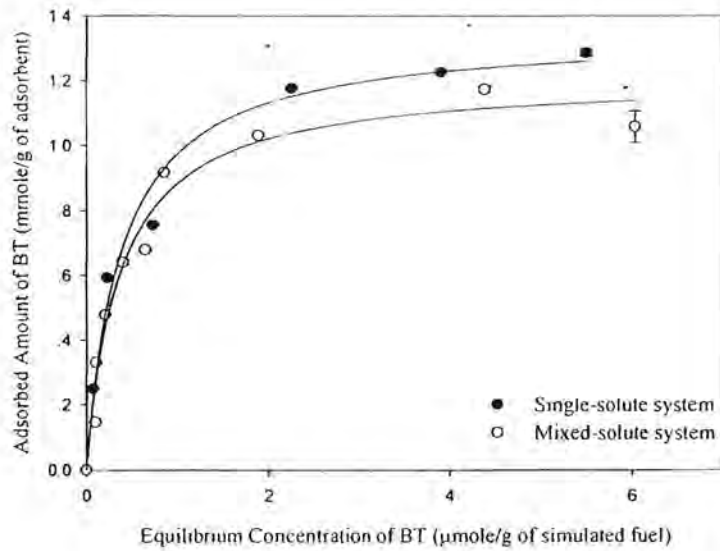


รูปที่ 8 การเปรียบเทียบการดูดซับ 3-MT โดย NaX ในระบบสารละลายเดี่ยวและผสมที่ 25°C

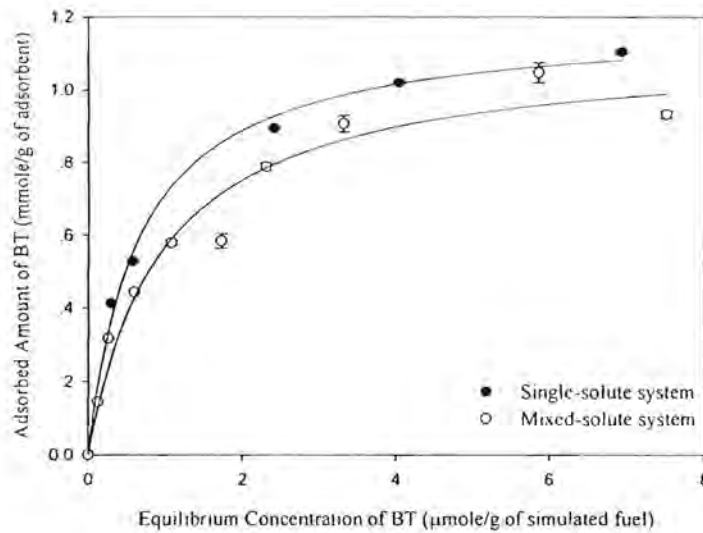


รูปที่ 9 การเปรียบเทียบการดูดซับ 3-MT โดย NaY ในระบบสารละลายเดี่ยวและผสมที่ 25°C

รูปที่ 10 และ 11 แสดงการเปรียบเทียบการดูดซับ BT โดย NaX และ NaY ในระบบสารละลายเดี่ยวและระบบสารละลายผสมตามลำดับ



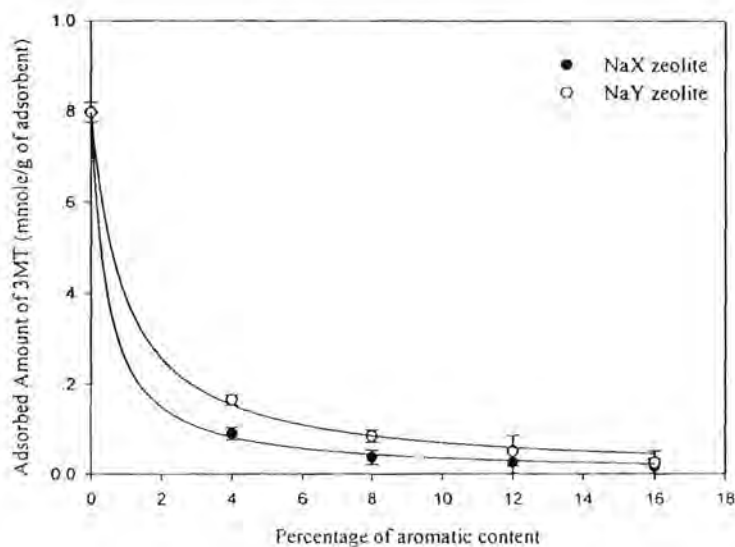
รูปที่ 10 การเปรียบเทียบการดูดซับ BT โดย NaX ในระบบสารละลายเดี่ยวและผสมที่ 25°C



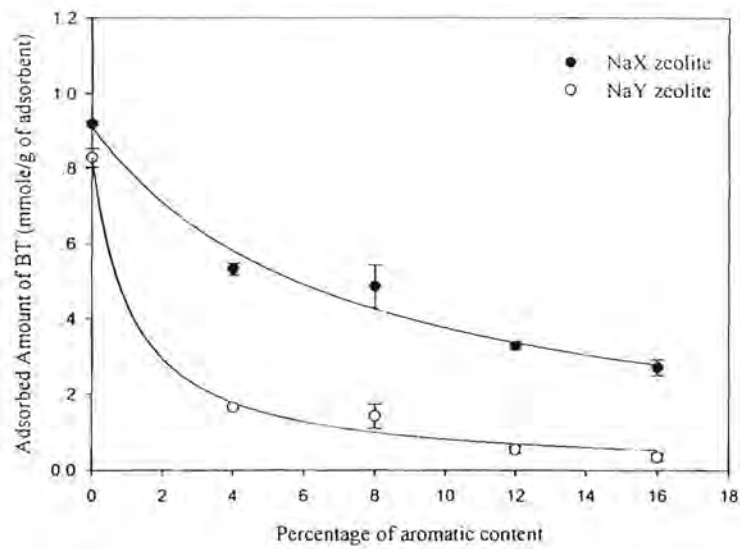
รูปที่ 11 การเปรียบเทียบการดูดซับ BT โดย NaY ในระบบสารละลายเดี่ยวและผสมที่ 25°C

3.5 ผลกระทบของสารอโรเมติกส์ (Aromatic) ต่อการดูดซับของสารประกอบกำมะถัน

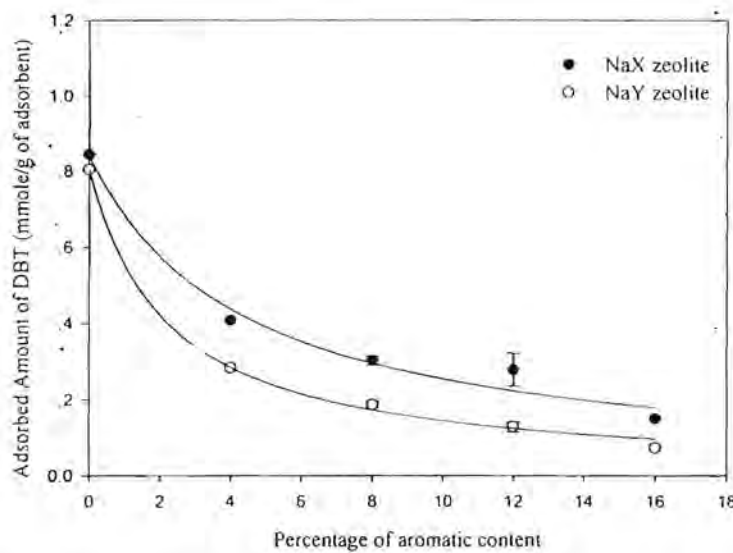
ศึกษาผลกระทบของสารอโรเมติกส์ต่อการดูดซับของสารประกอบกำมะถัน โดยเลือกใช้ o-xylene เป็นตัวแทนของสารอโรเมติกส์ และศึกษาผลกระทบที่ความเข้มข้นที่แตกต่างกัน คือ 0%, 4%, 8%, 12% และ 16% โดยน้ำหนัก ต่อการดูดซับของสารประกอบกำมะถันทั้ง 3 ชนิด คือ 3-MT, BT และ DBT กับตัวดูดซับทั้ง NaX และ NaY ซึ่งพบว่า สารอโรเมติกส์มีผลกระทบอย่างมากต่อการดูดซับสารประกอบกำมะถันทั้ง 3 ชนิด โดยทำให้การดูดซับลดลงอย่างเห็นได้ชัด ดังแสดงในรูปที่ 12, 13 และ 14 ซึ่งคาดว่าเกิดจากการแข่งขันในการดูดซับกับตัวดูดซับ



รูปที่ 12 ผลของปริมาณสารอโรเมติกส์ต่อการดูดซับของ 3-MT บน NaX และ NaY zeolites



รูปที่ 13 ผลของปริมาณสารอโรมาติกส์ต่อการดูดซับของ BT บน NaX และ NaY zeolites

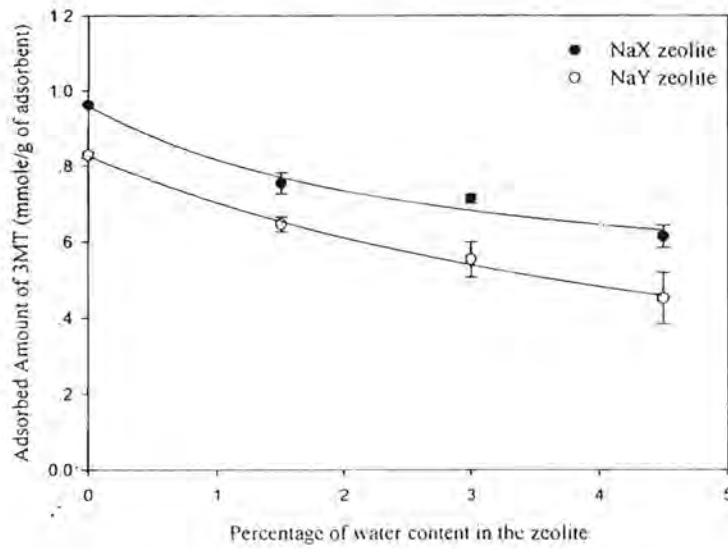


รูปที่ 14 ผลของปริมาณสารอโรมาติกส์ต่อการดูดซับของ DBT บน NaX และ NaY zeolites

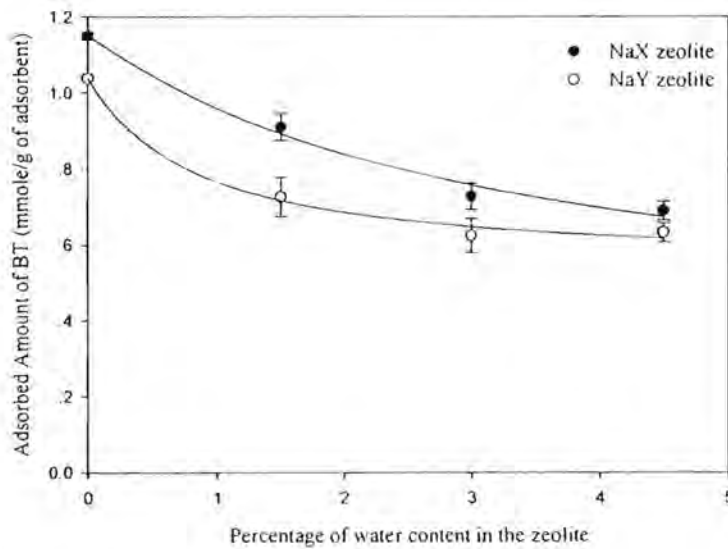
3.6 ผลกระทบของปริมาณน้ำในโครงสร้างของตัวดูดซับต่อการดูดซับของสารประกอบกำมะถัน

เพื่อศึกษาผลกระทบของปริมาณน้ำในโครงสร้างของตัวดูดซับต่อการดูดซับของสารประกอบกำมะถัน จึงได้ทำการเตรียมตัวดูดซับซีโอไลต์ที่มีปริมาณน้ำที่แตกต่างกัน คือ ที่ 0, 1.5, 3.0 และ 4.5 เปอร์เซ็นต์ (โดยน้ำหนัก) และทำการดูดซับสารประกอบกำมะถันอีกครั้งในลักษณะเดียวกันกับที่ได้ศึกษาในช่วงต้น จากผลการทดลองพบว่าปริมาณน้ำที่มีอยู่ในซีโอไลต์มีผลในด้านลบต่อการดูดซับสารประกอบกำมะถันทั้ง 3 ชนิด ดังแสดงในรูปที่ 15, 16 และ 17 ซึ่งคาดว่า มีสาเหตุมา

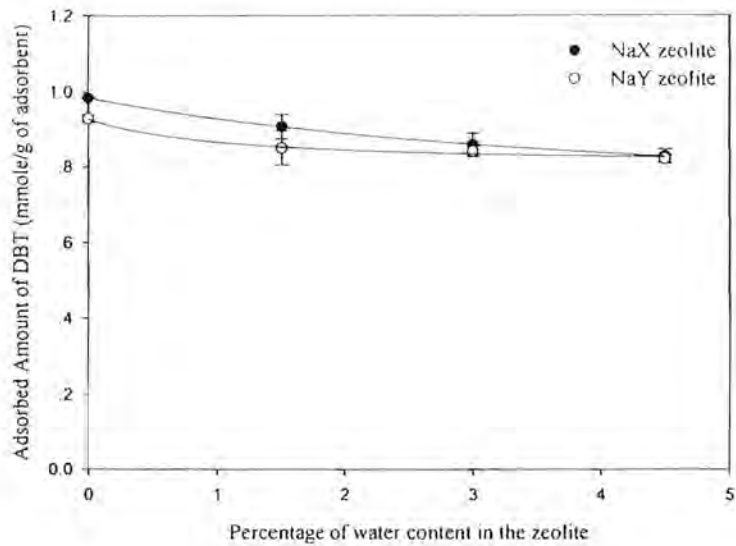
จากการที่โมเลกุลของน้ำนั้นถูกดูดซับอยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ด้วย hydrogen bonding กับออกซิเจนใน supercage ของซีโอไลต์ (Moise *et al.*, 2001) ทำให้ไม่มี adsorption sites ที่จะให้สารประกอบกำมะถันเข้าไปถูกดูดซับได้ จึงทำให้การดูดซับสารประกอบกำมะถันลดลงทั้ง 3 ชนิด และของซีโอไลต์ทั้ง NaX และ NaY



รูปที่ 15 ผลของปริมาณน้ำในตัวดูดซับต่อการดูดซับของ DBT บน NaX และ NaY zeolites



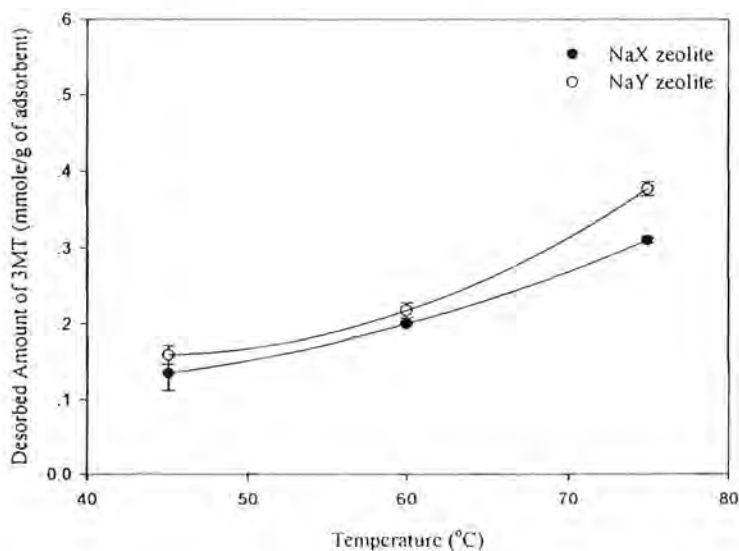
รูปที่ 16 ผลของปริมาณน้ำในตัวดูดซับต่อการดูดซับของ BT บน NaX และ NaY zeolites



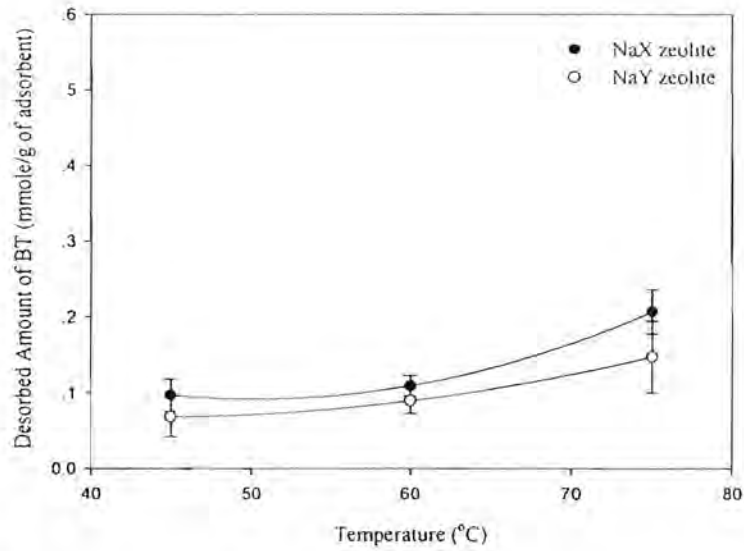
รูปที่ 17 ผลของปริมาณน้ำในตัวดูดซับต่อการดูดซับของ DBT บน NaX และ NaY zeolites

3.7 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อการดูดซับและคายออกของสารประกอบกำมะถัน

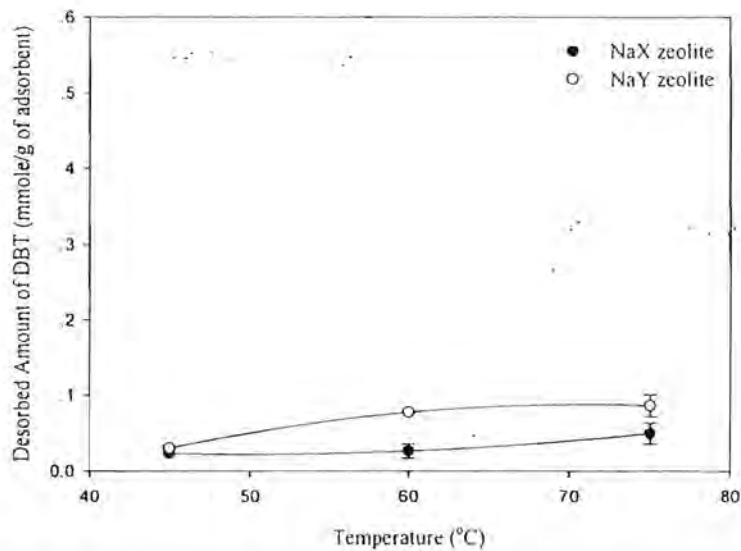
ผลกระทบของอุณหภูมิต่อการดูดซับและคายออกของสารประกอบกำมะถันได้ทำการศึกษาที่ 3 อุณหภูมิ คือ ที่ 45, 60 และ 70 °C และทำการดูดซับสารประกอบกำมะถันทั้ง 3 ชนิดในลักษณะเดียวกันกับที่ได้ศึกษาในช่วงต้น ดังแสดงในรูปที่ 18, 19 และ 20 ซึ่งพบว่า ที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น ปริมาณสารประกอบกำมะถันที่ถูกคายออกมีปริมาณสูงขึ้น



รูปที่ 18 ผลของอุณหภูมิต่อการดูดซับของ 3-MT บน NaX และ NaY zeolites



รูปที่ 19 ผลของอุณหภูมิต่อการดูดซับของ BT บน NaX และ NaY zeolites



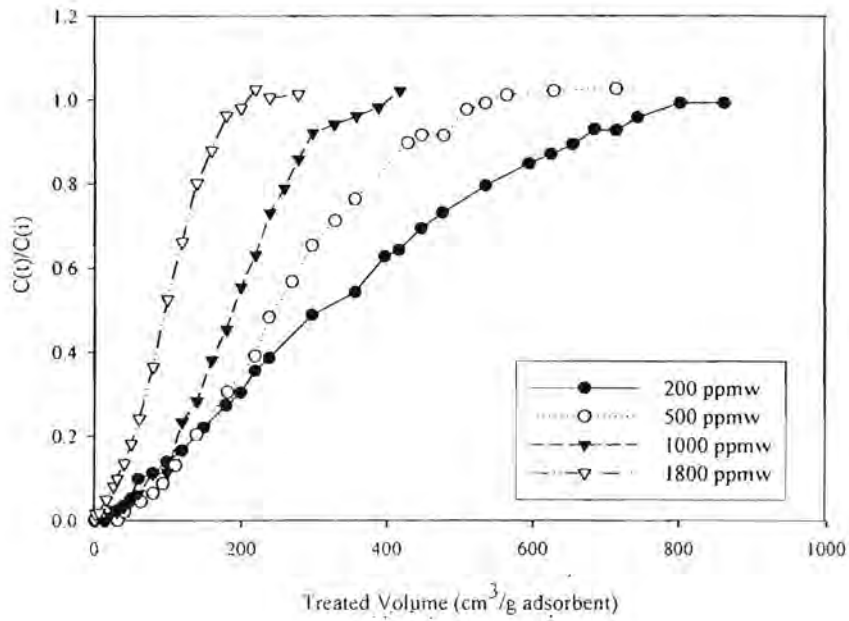
รูปที่ 20 ผลของอุณหภูมิต่อการดูดซับของ DBT บน NaX และ NaY zeolites

3.8 การดูดซับสารประกอบกำมะถันแบบต่อเนื่อง (Continuous or Column Study)

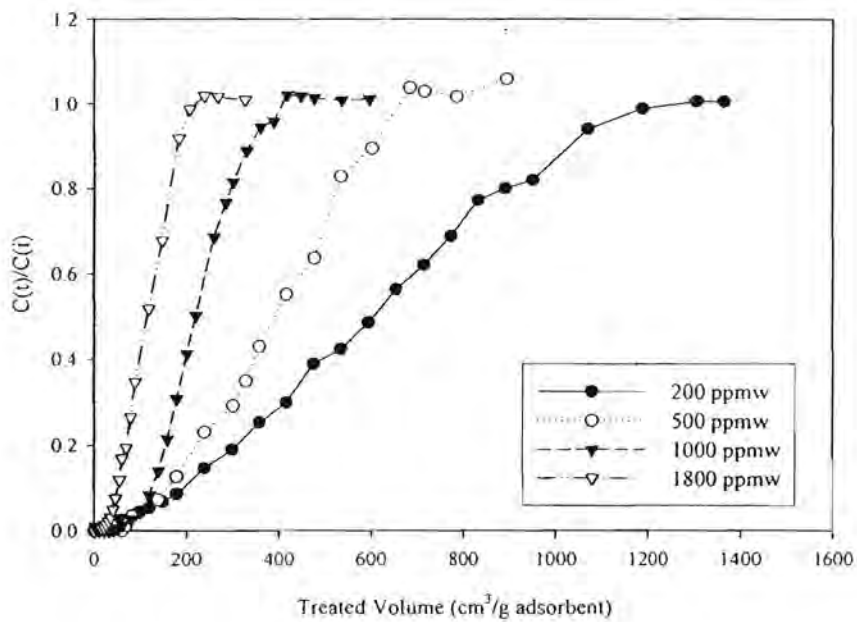
3.8.1 ผลกระทบของความเข้มข้นเริ่มต้นการดูดซับสารประกอบกำมะถัน

สำหรับการศึกษาการดูดซับในระบบแบบต่อเนื่อง (Continuous) นั้น ได้ทำการทดลองโดยใช้ column แบบ fixed-bed ที่บรรจุด้วย NaX zeolite และเริ่มศึกษาที่ความเข้มข้น

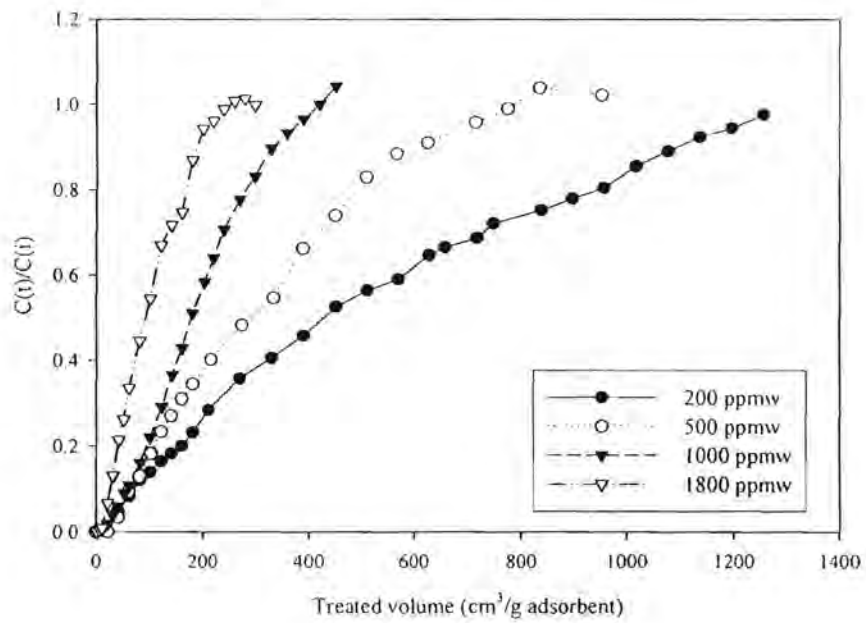
สารประกอบกำมะถันเริ่มต้นที่แตกต่างกัน คือ ที่ 200, 500, 1000 และ 1800 ppmw ดังแสดง
 ในรูปที่ 21, 22 และ 23



รูปที่ 21 การดูดซับ 3-MT บน NaX ในการทดลองดูดซับแบบต่อเนื่อง



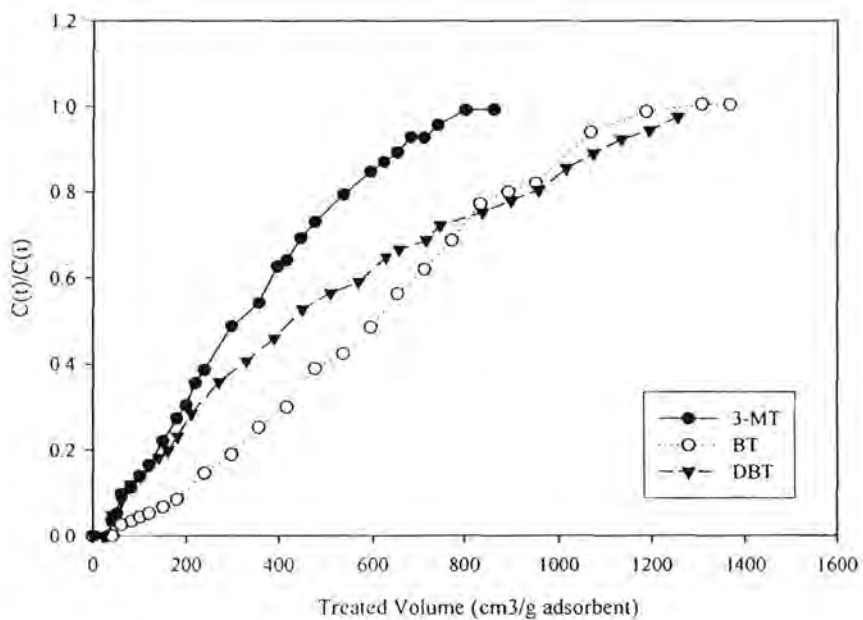
รูปที่ 22 การดูดซับ BT บน NaX ในการทดลองดูดซับแบบต่อเนื่อง



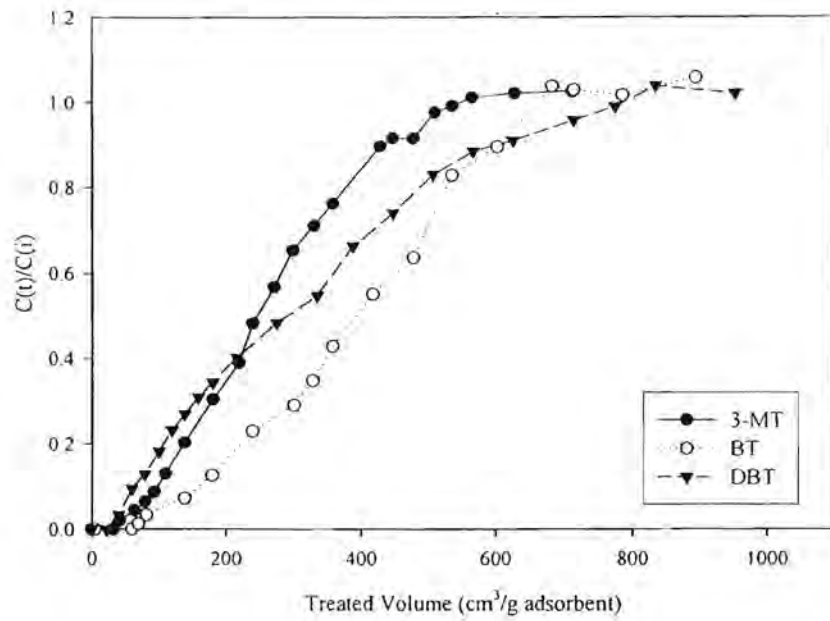
รูปที่ 23 การดูดซับ DBT บน NaX ในการทดลองดูดซับแบบต่อเนื่อง

3.8.2 ผลของชนิดของสารประกอบกำมะถันต่อการดูดซับในระบบแบบต่อเนื่อง

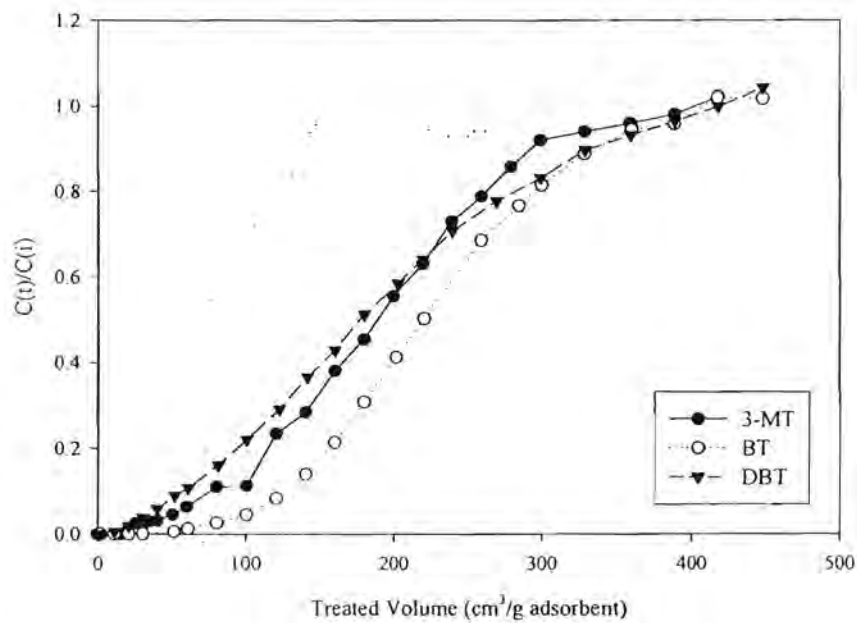
รูปที่ 24-27 แสดงการเปรียบเทียบการดูดซับสารประกอบกำมะถัน 3 ชนิด ในระบบดูดซับแบบต่อเนื่อง โดยทำการเปรียบเทียบที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่างๆ กัน.



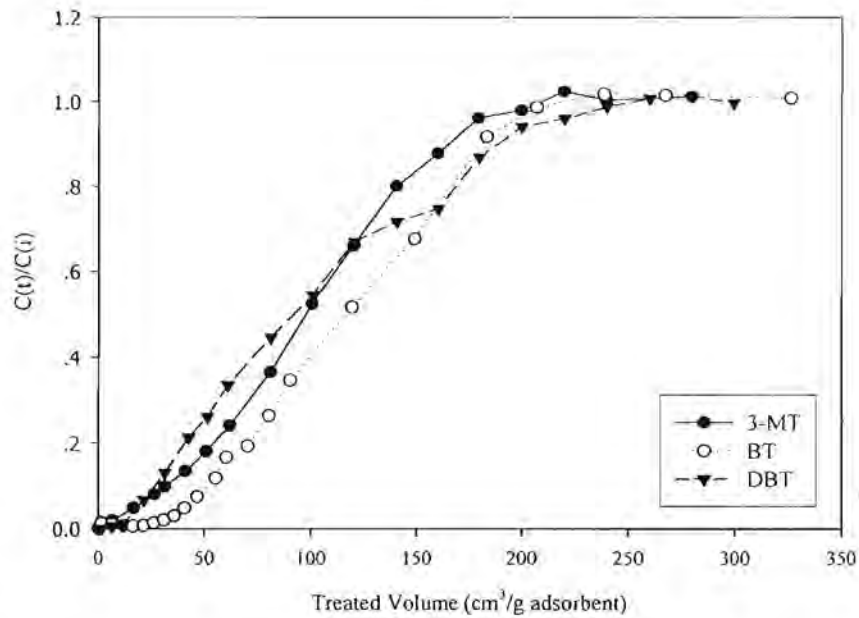
รูปที่ 24 การดูดซับ 3-MT, BT และ DBT บน NaX ในระบบแบบต่อเนื่อง (200 ppmw)



รูปที่ 25 การดูดซับ 3-MT, BT และ DBT บน NaX ในระบบแบบต่อเนื่อง (500 ppmw)



รูปที่ 26 การดูดซับ 3-MT, BT และ DBT บน NaX ในระบบแบบต่อเนื่อง (1000 ppmw)



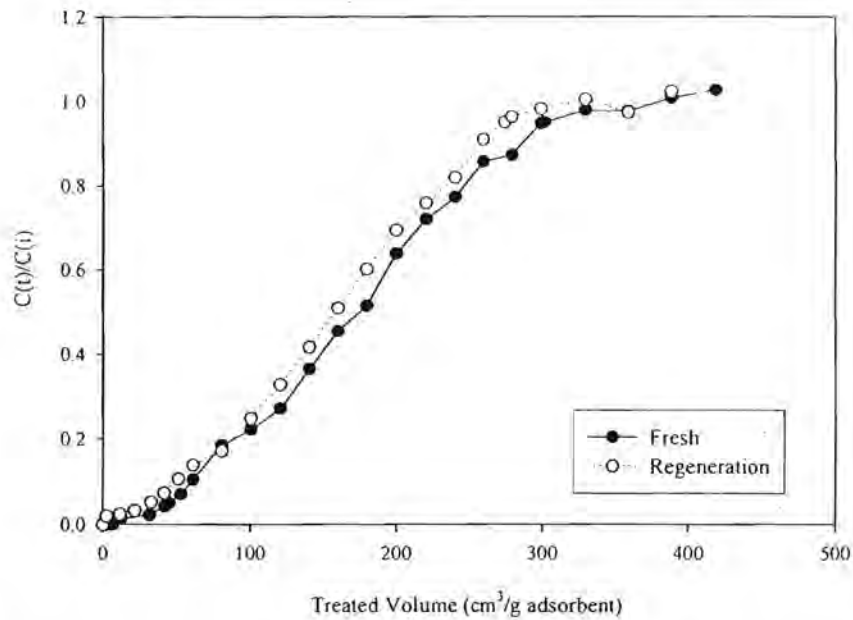
รูปที่ 27 การดูดซับ 3-MT, BT และ DBT บน NaX ในระบบแบบต่อเนื่อง (1800 ppmw)

จากผลการทดลองพบว่า การดูดซับของ BT แสดงให้เห็นถึง affinity ที่สูงโดดเด่นกว่า 3-MT และ DBT และเมื่อนำมาคำนวณความสามารถในการดูดซับจากสมการการดูดซับแบบต่อเนื่องแล้วสามารถแสดงได้ในตาราง ซึ่งพบว่า ความสามารถในการดูดซับ BT มีค่าสูงสุด รองลงไปคือ 3-MT และน้อยที่สุดคือ DBT ทั้งนี้เนื่องมาจากขนาดของ DBT ที่ใหญ่กว่า 3-MT และ BT

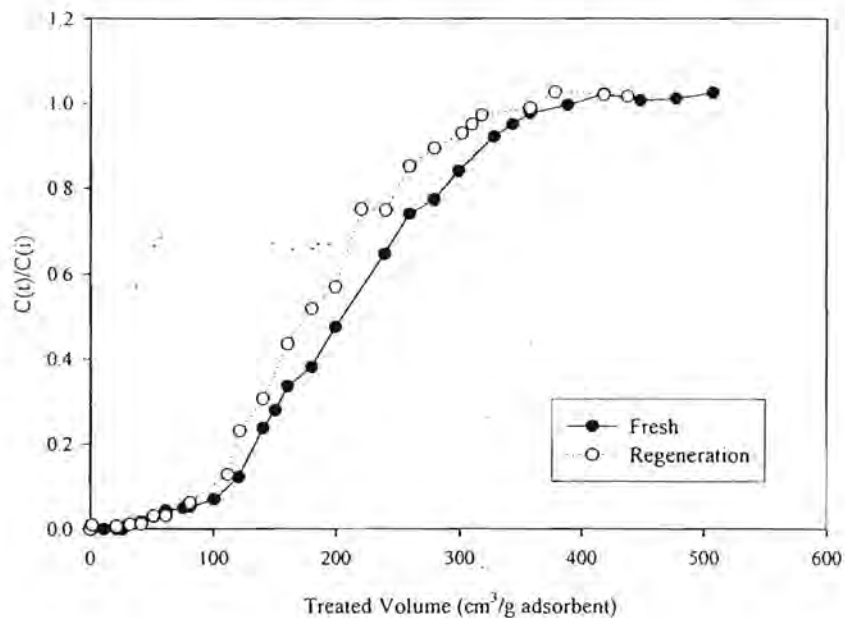
Type of sulfur compounds	Saturation capacities (continuous system) (mmole g ⁻¹ adsorbent)				Maximum capacities (batch system)
	200 ppmw	500 ppmw	1000 ppmw	1800 ppmw	
BT	0.71	0.96	1.26	1.25	1.34
3-MT	0.52	0.96	1.40	1.33	1.75
DBT	0.46	0.64	0.83	0.75	1.06

3.8.3 การคายออกของสารประกอบกำมะถันและการดูดซับใหม่

รูปที่ 28-30 แสดงการเปรียบเทียบการดูดซับสารประกอบกำมะถัน 3 ชนิด ของ NaX ใหม่ที่เป็น การดูดซับครั้งแรก (First adsorption cycle) กับ NaX ที่ผ่านการดูดซับและคายออกด้วยความร้อนแล้ว (1-3 ชั่วโมง ที่ 400°C) และนำมาดูดซับสารประกอบกำมะถันอีกครั้ง (Second adsorption cycle) ในระบบดูดซับแบบต่อเนื่อง

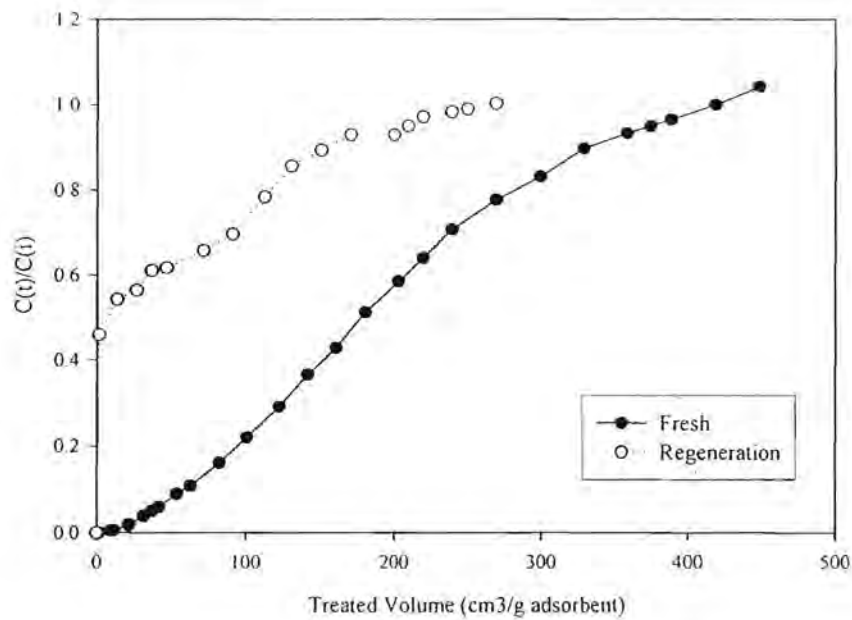


รูปที่ 28 การเปรียบเทียบการดูดซับ 3-MT ของ NaX ใหม่กับ NaX ที่ผ่านการคายออกแล้ว



รูปที่ 29 การเปรียบเทียบการดูดซับ BT ของ NaX ใหม่กับ NaX ที่ผ่านการคายออกแล้ว

สำหรับ 3-MT และ BT นั้น ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า สามารถใช้ความร้อนในกระบวนการนำตัวดูดซับกลับมาใช้ใหม่ได้ (Regeneration) โดยพิจารณาจาก breakthrough curve ที่ใกล้เคียงกันมากของ fresh กับ regenerated zeolite โดยที่ความสามารถในการดูดซับของซีโอไลต์ที่ผ่านการดูดซับและคายออกแล้วมีค่าใกล้เคียง คือ ประมาณ 90% ของซีโอไลต์ใหม่



รูปที่ 30 การเปรียบเทียบการดูดซับ DBT ของ NaX ใหม่กับ NaX ที่ผ่านการคายออกแล้ว

แต่สำหรับ DBT แล้ว ผลการทดลองแตกต่างจากของ 3-MT และ BT อย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากที่ หลังจากผ่านกระบวนการคายออกด้วยความร้อนแล้ว ความสามารถในการดูดซับของซีโอไลต์ลดลงอย่างมาก ดังจะเห็นได้จาก ความไม่สมบูรณ์ของ breakthrough curve ซึ่งคาดว่าเป็นสาเหตุมาจากการคายออกที่ยากของ DBT ที่ถูกดูดซับอยู่ในซีโอไลต์

สรุปและขอเสนอแนะ (Conclusions and Recommendation)

งานวิจัยนี้เน้นการถ่ายทอดเทคโนโลยีสู่อุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมันของประเทศไทย โดยเฉพาะโรงกลั่นน้ำมันที่มีความจำเป็นที่จะต้องพัฒนาเทคโนโลยีด้านการกำจัดหรือลดปริมาณสารประกอบกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงโดยวิธีการดูดซับ ซึ่งคาดว่าจะเป็เทคโนโลยีหลักที่จะถูกนำมาใช้ในเชิงปฏิบัติในโรงกลั่นน้ำมันทั่วโลกเพื่อผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีปริมาณสารประกอบกำมะถันต่ำเป็นพิเศษ (Ultra low sulfur fuels) หากประเทศไทยสามารถพัฒนาเทคโนโลยีการดูดซับสารประกอบกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงได้ จะช่วยอุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมันในประเทศได้อย่างมหาศาล ลดการพึ่งพาเทคโนโลยีจากต่างประเทศ เพื่อเพิ่มศักยภาพในการแข่งขันของอุตสาหกรรมกลั่นน้ำมันของประเทศไทย ซึ่งขณะนี้ ทางผู้วิจัยได้เริ่มการติดต่อกับโรงกลั่นน้ำมันในประเทศบ้างแล้ว ในเบื้องต้นกับโรงกลั่นน้ำมันไทยออยล์ ซึ่งจะนำไปสู่การร่วมมือกันพัฒนาเทคโนโลยีการดูดซับในระดับการผลิตต่อไป นอกจากนี้ ในด้านวิชาการ ผลงานจากโครงการวิจัยนี้ จะได้รับการเผยแพร่ในหลายระดับ ทั้งการตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ และการนำเสนอในการประชุมวิชาการระดับชาติ/นานาชาติ

บรรณานุกรม (References)

- Babich, I.V. and Moulijn, J.A. (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel*, 82, 607-631.
- Henandez-maldonado, A.J. and Yang, R.T. (2003). New sorbents for desulfurization by π -complexation with Cu(I)-Y and Ag-Y zeolites. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 123-129.
- Kulprathipanja, S., Nemeth, L.T. and Holmgren, J.S. (1998). Process for removing sulfur compounds from hydrocarbon streams. *U.S. Patent.*, 5,807,475.
- Ma, X., Sun, L. and Song, C. (2003). Selective adsorption for removing sulfur from jet fuel over zeolite-based adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 5293-5304.
- Ma, X., Sun, L. and Song, C. (2002). A new approach to desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and fuel cell applications. *Catalysis Today*, 77, 107-116.
- Mcfarland, B.L., Boran, D.J., Deever, W.R., Meyer, J.A., Johnson, A.R. and Atlas, R.M. (1978). Biocatalytic sulfur removal from fuels: applicability for producing low sulfur gasoline. *Critical Rev. Microbiol.*, 24, 99-147.
- Takahashi, A. Yang, F.H. and Yang, R.T. (2002). New sorbents for desulfurization by π -complexation: thiophene/benzene adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 2487-2496.
- Yang, R.T., Henandez-maldonado, A.J. and Stamalis, S.D. (2004). New sorbents for desulfurization of diesel fuels via π -complexation: layered beds and regeneration. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 769-776.
- Yang, R.T., Takahashi, A. and Yang, F.H. (2001). New sorbents for desulfurization of liquid fuels by π -complexation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 6236-6239.
- Wauquier, J.P. (2000). *Separation Process: Petroleum Refining Vol. 2*. Paris: Technip.