การจับยึดคาร์บอนไดออกไซด์บนมอนต์มอริลโลไนต์ดัดแปรด้วยเอมีน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้มเต่ปีค่ารูศึกษา 2556 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิญสัญลังสุมภิญมาลิพุษร์ญนี่ส่งห่วนทาสบัณฑิตวิทยาลัย

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.

CARBON DIOXIDE CAPTURE ON AMINE MODIFIED MONTMORILLONITE



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 2013 Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การจับยึดคาร์บอนไดออกไซด์บนมอนต์มอริลโลไนต์ดัด
	แปรด้วยเอมีน
โดย	นายภูวเดช พรอรุณธรรม
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร. ณัฐธยาน์ พงศ์สถาบดี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

_____คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. เก็จวลี พฤกษาทร)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร. ณัฐธยาน์ พงศ์สถาบดี)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(รองศาสตราจารย์ ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย)

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร. ศิริพงษ์ โรจน์ลือชัย)

ภูวเดช พรอรุณธรรม : การจับยึดคาร์บอนไดออกไซด์บนมอนต์มอริลโลไนต์ดัดแปรด้วย เอมีน. (CARBON DIOXIDE CAPTURE ON AMINE MODIFIED MONTMORILLONITE) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. ณัฐธยาน์ พงศ์สถาบดี, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: รศ. ดร. อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย, 78 หน้า.

้งานวิจัยนี้ศึกษาตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นดัดแปรด้วยเอมีน(MSM)เพื่อจับ ยึดคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยวิธีการดูดซับ ณ ภาวะความดันบรรยากาศ ในช่วงอุณหภูมิการดูดซับ 30 ถึง 70 องศาเซลเซียส การปรับปรุงพื้นผิวมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยสารละลายเบสช่วยเพิ่ม ้ความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้น โดยการเพิ่มหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวตัวดูด การโหลดเอมีนบนตัวดูดซับทำโดยใช้โมโนเอทาโนลามีนเพื่อเพิ่มหมู่เข้าทำปฏิกิริยากับ ซับ ้คาร์บอนไดออกไซด์ โดยมีปริมาณเอมีนที่โหลดบนตัวดูดซับMSM ที่ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก การ เพิ่มปริมาณเอมีนที่มากกว่าร้อยละ โดยน้ำหนักทำให้ความสามารถในการดูดซับ 30 คาร์บอนไดออกไซด์ลดลงจากการกีดขวางของเอมีนที่มากเกินพอต่อการเข้าทำปฏิกิริยาระหว่างเอ มีนกับคาร์บอนไดออกไซด์ ตัวดูดซับMSMที่มีปริมาณโหลดของเอมีนที่ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก สามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ในช่วงความเข้มข้นเริ่มต้นของ (MSM 30) คาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมที่ระดับร้อยละ 10-100 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม มีความสามารถ ในการดูดซับสูงสุดที่ 240 มิลลิกรัมต่อกรัมตัวดูดซับ ที่อุณหภูมิดำเนินการ 30 องศาเซลเซียส ใช้ คาร์บอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ ที่อัตราส่วนน้ำหนักตัวดูดซับต่ออัตราการไหลของแก๊สขาเข้าที่ 1.8 กรัม •วินาที่ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร การเพิ่มไอน้ำในแก้สผสมขาเข้าช่วยเพิ่มความสามารถในการ ดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยปฏิกิริยาการสร้างไบคาร์บอเนต พฤติกรรมการดูดซับสามารถ อธิบายจากแบบจำลองจลนศาสตร์อาฟรามี(Avrami's equation) อธิบายถึงการดดซับ คาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM_30 เป็นแบบการดูดซับที่มีความซับซ้อน คือเกิดการดูดซับ ทางกายภาพร่วมกับการดูดซับทางเคมี ข้อมูลจากการทดลองเข้ากันได้กับแบบจำลองไอโซเทิร์ มทอท(Toth isotherm) โดยการดูดซับเกิดขึ้นบนความไม่เป็นเนื้อเดียวกันบนพื้นผิวตัวดูดซับ อัน เนื่องมาจากการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสองหมู่ฟังก์ชัน จากการศึกษาอุณหพลศาสตร์พบว่า การดูดซับ ้คาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM 30 สามารถเกิดขึ้นเองได้ เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และเกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ

ภาควิชา เคมีเทคนิค สาขาวิชา เคมีเทคนิค ปีการศึกษา 2556

ลายมือชื่อนิสิต	
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	

5472071123 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: CARBON DIOXIDE / CAPTURE / ADSORPTION / AMINE / ADSORBENT / MONTMORILLONITE

PHUWADEJ PORNAROONTHAM: CARBON DIOXIDE CAPTURE ON AMINE MODIFIED MONTMORILLONITE. ADVISOR: ASSOC. PROF. NUTTAYA PONGSTABODEE, Ph.D., CO-ADVISOR: ASSOC. PROF. APANEE LUENGNARUEMITCHAI, Ph.D., 78 pp.

The investigation on amine modified montemorillonite with surface modification (MSM) is reported in this study. Carbon dioxide(CO₂) capture was simulated via adsorption under atmospheric pressure at the range operating temperature of 30 to 70 degree Celcius. Surface modification with basic solution enhanced the CO₂ adsorption capacity by creation of hydroxyl groups on surface. Impregnation with monoethanolamine(MEA) on adsorbent's surface increased alkalinity which promoted adsorption capacity. The best loading amine percentage was obtained at 30 %by weight (denoted as MSM 30). Further increasing amine loading percentage reduced the capacity due to the blockage of excess amine. The MSM 30 performed the adsorption capacity in a wide range of initial CO₂ concentration of 10 to 100 volume%. The maximum capacity was obtained about 242 mg/g at the operating temperature of 30 degree Celcius, initial CO₂ concentration of 100 volume% with W/F ratio at 1.8 gscm⁻³. Addition of water in feedstream also enhanced the capacity via bicarbonate formation. Kinetic studies were also presented. Avrami's equation exhibited to be the best-fit model of this capture system, indicating that this process depends on physisorption and chemisorption. The experimental data fitted by Toth isotherm were used to explain the heterogeneous surface of sorbent because of bifunctional group modifications. Thermodynamic studies suggested that the CO₂ adsorption on MSM 30 was spontaneous, favored at low temperature.

Department:	Chemical Technology	Student's Signature
Field of Study:	Chemical Technology	Advisor's Signature
Academic Year:	2013	Co-Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มิอาจสำเร็จลุล่วงได้ดีหากมิได้รับคำปรึกษาจาก รองศาสตราจารย์ ดร. ณัฐธยาน์ พงศ์สถาบดี ผู้เป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก และรองศาสตราจารย์ ดร.อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย ผู้เป็นอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เบญจพล เฉลิมสินสุวรรณที่คอย ให้คำปรึกษาด้านการใช้โปรแกรม อีกทั้งคณาจารย์ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย นิสิตรุ่นพี่รุ่นน้อง และบุคคลากรจากภาควิชาที่คอยให้คำแนะนำ ข้อคิดเห็น รวมถึง อำนวยความสะดวกต่างๆในการทำวิจัย

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พฤกษาทร ประธานกรรมการสอบ วิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย และ ดร.ศิริพงษ์ โนจร์ลือชัย กรรมการ สอบวิทยานิพนธ์ ที่คอยให้คำแนะนำและทำให้วิทยานิพนธ์เสร็จสมบูรณ์

ขอกราบขอบพระคุณ "ทุน 90 ปี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย" กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช ที่ เป็นผู้สนับสนุนทุนการวิจัยในวิทยานิพนธ์นี้



สารบัญ

บทคัดย่อภาษาไทยง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษจ
กิตติกรรมประกาศฉ
สารบัญช
สารบัญตาราง1
สารบัญรูปข
บทที่ 1 บทนำ 1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย
1.3 ขอบเขตของการวิจัย
1.3.1 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษา
1.3.2 เทคนิคที่ใช้ในการศึกษาคุณลักษณะของตัวดูดซับ
1.4 ข้อจำกัดของการวิจัย
1.5 คำจำกัดความที่ใช้ในการวิจัย
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย
1.7 วิธีดำเนินการวิจัย
1.8 ลำดับขั้นตอนในการเสนอผลการวิจัย
บทที่ 2 เอกสาร และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2.1 เทคโนโลยีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์7
2.1.1 การจับยึดคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยการดูดซึม9
2.1.1.1 การดูดซึมทางกายภาพ9
2.1.1.2 การดูดซึมทางเคมี – เทคโนโลยีการดูดซึมด้วยเอมีน
2.1.2 การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยการดูดซับบนตัวดูดซับของแข็ง
2.1.2.1 ตัวดูดซับทางกายภาพ12
2.1.2.2 ตัวดูดซับทางเคมี
2.2 รูปแบบการเตรียมตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ชนิดของแข็งเอมีนดัดแปร
2.2.1 การตรึงเอมีนลงบนพื้นผิวตัวดูดซับ15

หน้า

	หน้า
2.2.2 การสังเคราะห์	15
2.2.3 พอลิเมอไรเซชัน	16
2.3 ปฏิกิริยาการจับยึดคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวดูดซับที่มีหมู่เอมีน	
2.3.1 ภาวะที่ไม่มีน้ำเข้าทำปฏิกิริยา	
2.3.2 ภาวะที่มีน้ำเข้าทำปฏิกิริยา	
2.4 กระบวนการนำตัวดูดซับกลับมาใช้ใหม่	
2.4.1 กระบวนการสลับเปลี่ยนความดัน	
2.4.2 กระบวนการสลับเปลี่ยนอุณหภูมิ	
2.4.3 กระบวนการสลับเปลี่ยนสุญญากาศ	20
2.4.4 กระบวนการสลับเปลี่ยนกระแสไฟฟ้า	21
2.4.5 กระบวนการแบบลูกผสม	21
2.5 มอนต์มอริลโลไนต์	22
2.6 แบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ	23
2.6.1 แบบจำลองอันดับหนึ่งเทียม	23
2.6.2 แบบจำลองอันดับสองเทียม	23
2.6.3 แบบจำลองอาฟรามี	24
2.7 ไอโซเทิร์มการดูดซับ	25
2.7.1 แบบจำลองไอโซเทิร์มแลงเมียร์	25
2.7.2 แบบจำลองไอโซเทิร์มฟรุนดลิช	25
2.7.3 แบบจำลองไอโซเทิร์มทอท	
2.8 วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง	27
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	29
3.1 สารเคมี และอุปกรณ์ที่ใช้	29
3.1.1 สารเคมี	
3.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้	29
3.2 วิธีการดำเนินงานวิจัย	
3.2.1 การเตรียมตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ดัดแปรด้วยเอมีน	

	หน้า
3.2.1.1 ตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ดัดแปรด้วยเอมีน	30
3.2.1.2 ตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีน	30
3.2.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวดูดซับ	30
3.2.2.1 การศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวของตัวดูดซับ	30
3.2.2.2 การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวดูดซับ	30
3.2.2.3 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันบนผิวของตัวดูดซับ	31
3.2.2.4 การศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวดูดซับ	31
3.2.2.5 การศึกษาร้อยละธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจนบนตัวดูดซับ	31
3.2.3 การทดสอบความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์	31
3.3 ตัวแปรที่ทำการศึกษา	32
3.3.1 ชนิดของตัวดูดซับที่ใช้ในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์	32
3.3.2 ปริมาณเอมีนที่ตรึงบนตัวดูดซับ	32
3.3.3 อุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์	33
3.3.4 อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊สขาเข้า	33
3.3.5 ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาเข้า	34
3.3.6 ความเข้มข้นของไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้า	34
3.4 การศึกษาพฤติกรรมการดูดซับ	35
3.4.1 จลนพลศาสตร์การดูดซับ	35
3.4.2 ไอโซเทิร์มการดูดซับ	37
3.4.3 อุณหพลศาสตร์การดูดซับ	38
บทที่ 4 ผลงานวิจัยและการวิเคราะห์ผล	39
4.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวดูดซับสังเคราะห์	39
4.1.1 การศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวของตัวดูดซับ	39
4.1.2 การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวดูดซับ	40
4.1.3 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันบนผิวของตัวดูดซับ	42
4.1.4 การศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวดูดซับ	44
4.1.5 การศึกษาร้อยละธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจนบนตัวดูดซับ	45

4.2 การศึกษาผลกระทบของตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อระบบการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์	47
4.2.1 ชนิดของตัวดูดซับที่ใช้ในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์	47
4.2.2 ปริมาณเอมีนที่ตรึงบนตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิว	49
4.2.3 อุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์	50
4.2.4 อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊สขาเข้า	51
4.2.5 ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาเข้า	53
4.2.6 ความเข้มข้นของไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้า	54
4.3 การศึกษาพฤติกรรมการดูดซับ	58
4.3.1 จลนพลศาสตร์การดูดซับ	58
4.3.2 ไอโซเทิร์มการดูดซับ	62
4.3.3 อุณหพลศาสตร์การดูดซับ	64
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	66
5.1 สรุปผลการวิจัย	66
5.2 ข้อเสนอแนะ	67
รายการอ้างอิง	68
ภาคผนวก	74
ก. การคำนวณความจุการดูดซับ	75
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	78

Chulalongkorn University

หน้า

สารบัญตาราง

ษ	
หนา	

ตารางที่ 3.1 แบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับที่ใช้ในการศึกษา	35
ตารางที่ 3.2 แบบจำลองไอโซเทิร์มการดูดซับที่ใช้ในการศึกษา	37
ตารางที่ 4.1 คุณสมบัติของรูพรุนบนตัวดูดซับสังเคราะห์	42
ตารางที่ 4.2 ร้อยละองค์ประกอบธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจนและไนโตรเจนของตัวดูดซับสังเคราะห์	46
ตารางที่ 4.3 แบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM_30 ในช่ว	31
อุณหภูมิการดูดซับ 30 องศาเซลเซียส ถึง 70 องศาเซลเซียส	59
ตารางที่ 4.4 แบบจำลองไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM_30 ในช่วง	
อุณหภูมิการดูดซับ 30 องศาเซลเซียส ถึง 70 องศาเซลเซียส	63
ตารางที่ 4.5 พารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์ที่อุณหภูมิการดูดซับต่างกัน	64



สารบัญรูป

ห	น้ำ
รูปที่ 1.1 อุณภูมิเฉลี่ยของโลกตั้งแต่ปี ค.ศ. 1880-2012	. 1
รูปที่ 1.2 การเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก	. 2
รูปที่ 1.3 การปล่อยแก๊สเรือนกระจกชนิดต่างๆจากการกระทำของมนุษย์	. 2
รูปที่ 1.4 ระดับคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศ	. 3
รูปที่ 2.1 เทคโนโลยีการจับยึดคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยการดูดซึมทางเคมี และการดูดซับบนตัวดูดซั	, ປ
ของแข็ง	. 8
รูปที่ 2.2 ระบบการดูดซึมคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยสารละลาย	10
รูปที่ 2.3 ตัวอย่างโครงสร้างของถ่านกัมมันต์	12
รูปที่ 2.4 ตัวอย่างโครงสร้างของซีโอไลต์	13
รูปที่ 2.5 โครงสร้างเมโซพอรัสซิลิกา	13
รูปที่ 2.6 ตัวอย่างโครงสร้างของตัวดูดซับโครงสร้างเชิงโลหะอินทรีย์	14
รูปที่ 2.7 วิธีเตรียมตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ชนิดของแข็งเอมีนดัดแปรในรูปแบบต่างๆ	15
รูปที่ 2.8 โครงสร้างของเอมีนที่นิยมใช้เพื่อการจับยึดคาร์บอนไดออกไซด์	17
รูปที่ 2.9 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์และเอมีนในภาวะที่ไม่มีน้ำ	18
รูปที่ 2.10 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์และเอมีนตติยภูมิ ในภาวะที่มีน้ำ	19
รูปที่ 2.11 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์และเอมีนปฐมภูมิหรือเอมีนทุติยภูมิ	ì
ในภาวะที่มีน้ำ	19
รูปที่ 2.12 ไอโซเทิร์มการดูดซับช่วงสุญญากาศและความดันสูง	21
รูปที่ 2.13 โครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์	22
รูปที่ 4.1 เสถียรภาพทางความร้อนบนตัวดูดซับสังเคราะห์	40
รูปที่ 4.2 ไอโซเทิร์มการดูดซับและคายไนโตรเจนของตัวดูดซับ	41
รูปที่ 4.3 FT-IR สเปกตราของตัวดูดซับ	43
รูปที่ 4.4 รูปแบบ XRD ของตัวดูดซับ	44
รูปที่ 4.5 ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วย	
สารละลายเบส	47
รูปที่ 4.6 การเกิดปฏิกิริยาการสร้างไบคาร์บอเนตบนพื้นผิวไฮดรอกซิล	48
รูปที่ 4.7 ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนมอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิว(MSM)ที่มีการ	
ตรึงเอมีนปริมาณ 0 25 30 35 และ 40 โดยน้ำหนักตามลำดับ	49

รูปที่ 4.8 ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ บนตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวที่ตรึง
เอมีนที่ปริมาณร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก(MSM_30) ในช่วงอุณหภูมิการดูดซับตั้งแต่ 30 องศาเซลเซียส
ถึง 70 องศาเซลเซียส
รูปที่ 4.9 เส้นโค้งทะลุผ่าน (Breakthrough curve) ของตัวดูดซับ MSM_30 ในช่วงอัตราส่วน
ระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊สขาเข้า(W/F) ตั้งแต่ 1.8 กรัม·วินาที เซนติเมตร ⁻³ ถึง 5.4
กรัม.วินาที.เซนติเมตร ⁻³
รูปที่ 4.10 ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM_30 ในช่วงอัตราส่วนระหว่าง
ปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊สขาเข้าเท่ากับ 1.8 ถึง 5.4 กรัม วินาที เซนติเมตร ⁻³
รูปที่ 4.11 ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM_30 เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของ
คาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาเข้า มีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 10 โดยปริมาตรถึงร้อยละ 100 โดย
ปริมาตรดุลในฮีเลียม
รูปที่ 4.12 ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM_30 ในภาวะไม่มีไอน้ำในแก๊ส
ผสมขาเข้า และภาวะมีไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้าความเข้มข้น ร้อยละ 5 โดยปริมาตร ในช่วงอุณหภูมิ
การดูดซับตั้งแต่ 30 องศาเซลเซียสถึง 70 องศาเซลเซียส
รูปที่ 4.13 ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM_30 ในภาวะมีไอน้ำในแก๊สผสม
ขาเข้าความเข้มข้นร้อยละ 0 โดยปริมาตร ถึงร้อยละ 20 โดยปริมาตร ในช่วงอุณหภูมิการดูดซับตั้งแต่
50 องศาเซลเซียสถึง 70 องศาเซลเซียส
รูปที่ 4.14 ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM_30 ที่ได้จากการทดลอง ณ เวลา
ใดๆ (q _t) เทียบค่าจากแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ในช่วงอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ถึง 70 องศา
เซลเซียส
รูปที่ 4.15 การพล๊อตกราฟด้วยสมการของแวนท์ฮอฟ (Van't Hoff equation)

าพยอดแบบ เพศายยาก เมืองตาย แออด (van f Hon Ednaro

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ข้อมูลจากสถาบันศึกษาอวกาศกอดดาร์ด องค์การบริหารการบินและอวกาศแห่งชาติ (GISS, NASA)[1] แสดงให้เห็นถึงอุณหภูมิเฉลี่ยของโลกมีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องในระยะเวลา 132 ปีที่ ผ่านมาดังแสดงในรูป 1.1 การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิโลกที่เรียกว่า ภาวะโลกร้อน ก่อให้เกิด ปรากฏการณ์มากมาย อาทิ การละลายตัวของภูเขาน้ำแข็งขั้วโลก ระดับน้ำทะเลเฉลี่ยของโลกสูงขึ้น การเกิดภัยพิบัติทางธรรมชาติที่มีความถี่มากขึ้น และฤดูกาลไม่ตรงตามกาลเวลาเป็นต้น



รูปที่ 1.1 อุณภูมิเฉลี่ยของโลกตั้งแต่ปี ค.ศ. 1880-2012[1]

Chulalongkorn University

ภาวะโลกร้อนมีสาเหตุหลักมาจากปรากฏการณ์เรือนกระจกดังรูปที่ 1.2 โดยแก๊สเรือน กระจกที่ปล่อยออกมาจากกิจกรรมของมนุษย์จะสะสมในชั้นบรรยากาศโลก มีคุณสมบัติกักเก็บความ ร้อน โดยปกติความร้อนที่ส่งผ่านมายังพื้นโลกบางส่วนถูกสะท้อนกลับไป แต่แก๊สเรือนกระจกขัดขวาง การส่งผ่านความร้อนออกสู่ชั้นบรรยากาศ ทำให้ความร้อนสะสมอยู่ภายในอันเป็นสาเหตุทำให้ อุณหภูมิของโลกสูงขึ้น



รูปที่ 1.2 การเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก[2]

แก๊สเรือนกระจกประกอบไปด้วยแก๊สหลายชนิดมีทั้งเกิดจากธรรมชาติ และจากกิจกรรมของ มนุษย์ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน ไนตรัสออกไซด์ และคลอโรฟลูโอโรคาร์บอน แก๊สเรือน กระจกที่เป็นสาเหตุหลักของภาวะโลกร้อนในปัจจุบันคือ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากมีปริมาณ การปล่อยออกสู่ชั้นบรรยากาศสูงสุดมากถึงร้อยละ 77 เมื่อเทียบกับแก๊สเรือนกระจกชนิดอื่นดังแสดง ในรูปที่ 1.3 (IPCC, 2007)[3] แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยมากมาจากกิจกรรมของมนุษย์ที่ต้องใช้ พลังงานจากการเผาไหม้เชื้อเพลิง ข้อมูลจากสำนักงานบริหารภาคพื้นทะเลและบรรยากาศแห่ง สหรัฐอเมริกา (National Oceanic and Atmospheric Administration – NOAA)[4] แสดงให้เห็น ถึงระดับคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศเพิ่มขึ้นจากระดับ 318 ส่วนในล้านส่วนในปี 1960 ถึง ระดับ 394 ส่วนในล้านส่วนเมื่อปี 2012 คิดเป็นร้อยละ 24 ดังรูปที่ 1.4 ดังนั้นการควบคุมปริมาณการ ปลดปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้วิธีการจับยึดคาร์บอนไดออกไซด์ก่อนปล่อยสู่บรรยากาศจึงมี ความสำคัญ เพื่อลดปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่ออกสู่บรรยากาศ



รูปที่ 1.3 การปล่อยแก๊สเรือนกระจกชนิดต่างๆจากการกระทำของมนุษย์[3]



การจับยึดคาร์บอนไดออกไซด์ทำได้หลายวิธี เช่น การใช้เยื่อเลือกผ่าน[5] การดูดซึมโดยใช้ สารละลาย[6] และการดูดซับโดยใช้ตัวดูดซับชนิดของแข็ง[7] ในเชิงพาณิชย์ใช้วิธีการดูดซึมด้วย สารละลายเอมีน เช่น เอทาโนลามีน ซึ่งมีข้อดีคือ ง่ายต่อการดำเนินการ ใช้ทุนการสร้างต่ำ แต่ข้อเสีย ก็มีมากเช่นกันคือ เครื่องมือสามารถถูกสารละลายกัดกร่อนได้ สารละลายเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตหากเกิด การรั่วไหล สารละลายมีการเสื่อมสภาพได้ต้องมีการเปลี่ยนใหม่ ซึ่งในการทำสารละลายต้องใช้ ้ปริมาณน้ำมหาศาล และการนำตัวดูดซึมกลับมาใช้ใหม่ต้องใช้พลังงานสูงเมื่อเทียบกับตัวดูดซับชนิด ของแข็ง[8] ตัวดูดซับชนิดของแข็งมีคุณสมบัติที่ดีคือ ตัวดูดซับชนิดของแข็งมีความคงทน ไม่มีการ ้รั่วไหลของเอมีน สามารถจัดเก็บตัวดูดซับได้ง่าย และที่สำคัญการนำตัวดูดซับกลับมาใช้ใหม่สามารถ ทำได้โดยใช้การสลับอุณหภูมิหรือความดัน[9, 10] ตัวดูดซับของแข็งมีหลายประเภท ซึ่งสามารถแบ่ง ได้เป็น 2 ประเภทหลัก คือ ตัวดูดซับทางกายภาพ และตัวดูดซับทางเคมี ในงานวิจัยนี้เลือกใช้ตัว ดูดซับเอมีน ซึ่งจัดอยู่ในประเภทตัวดูดซับทางเคมีโดยประกอบด้วยตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูงและสารที่ ้มีหมู่เอมีน โดยการตรึงหรือดัดแปรลงบนพื้นผิวของตัวรองรับ ตัวดูดซับประเภทนี้มีข้อดีคือ สามารถ ทำการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ที่อุณหภูมิต่ำและมีความจุการดูดซับสูง ที่ผ่านมามีงานวิจัยจำนวน มากศึกษาชนิดของเอมีน ปริมาณเอมีนที่อยู่บนตัวดูดซับ[11-16] และตัวรองรับประเภทคาร์บอน ฐพรุน[17] ซีโอไลต์[18] พอลิเมอร์ เช่น พอลิเมทิลเมทาคีเลท, พอลิสไตรีน[19] และตัวรองรับ ้ ประเภทที่มีซิลิกาเป็นส่วนประกอบ[20-22]

เทคโนโลยีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์สามารถแบ่งเป็น 2 ประเภทหลักคือ การดูดซับแบบ สลับเปลี่ยนความดัน (Pressure swing adsorption : PSA) และการดูดซับแบบสลับเปลี่ยนอุณหภูมิ (Temperature swing adsorption : TSA) โดย PSA เป็นการดูดซับและคายที่ความดันต่างกัน ภายใต้ภาวะอุณหภูมิคงที่ ส่วน TSA เป็นการดูดซับและคายที่อุณหภูมิต่างกันภายใต้ภาวะความดัน คงที่ ในงานวิจัยนี้เลือกใช้ TSA เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิสามารถทำได้โดยง่าย และ ประหยัดการใช้พลังงานมากกว่าPSA

ทางคณะผู้วิจัยมีแนวคิดในการสังเคราะห์ตัวดูดซับที่สามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์โดย การตรึงเอมีนลงบนพื้นผิวตัวรองรับที่มีความพรุน สามารถดูดซับได้ที่ความดันบรรยากาศ ทำการศึกษาผลของตัวแปรต่างๆต่อความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ดังนี้คือ อุณหภูมิที่ใช้ ดำเนินการ อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊สผสม ความเข้มข้นเริ่มต้นของ คาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาเข้า ความเข้มข้นของไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้า และปริมาณของเอมีน ที่ตรึงลงบนผิวของตัวดูดซับ

ตัวรองรับที่นำมาศึกษาในงานวิจัยนี้คือ มอนต์มอริลโลไนต์ จัดอยู่ในประเภทดิน (clay) มี ราคาถูก หาได้ง่ายในประเทศไทย มีพื้นที่ผิวมาก สามารถในการกักเก็บความชื้นได้ดี และมี ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange) จากคุณสมบัติเหล่านี้จึงก่อให้เกิดสมมติฐาน ที่ว่า มอนต์มอริลโลไนต์ที่ถูกดัดแปรฟังก์ชันพื้นผิวด้วยการตรึงเอมีน จะสามารถใช้เป็นตัวดูดซับแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ ณ ความดันบรรยากาศ

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

ศึกษาความสามารถการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนมอนต์มอริลโลไนต์ดัดแปรฟังก์ชัน พื้นผิวด้วยเอมีน

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษา

- อุณหภูมิการดูดซับ 30 70 องศาเซลเซียส
- อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับ
 1.8 5
 กับอัตราเร็วของแก๊สขาเข้า
 กรัม.วิน
- ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ ในแก๊สผสมขาเข้า
- ความเข้มข้นของไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้า
- ปริมาณของเอมีนที่ตรึงบนตัวดูดซับ

1.3.2 เทคนิคที่ใช้ในการศึกษาคุณลักษณะของตัวดูดซับ

Thermogravimetric analysis (TGA)
 ศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวของตัวดูดซับสังเคราะห์

30 – 70 องศาเซลเซียส 1.8 – 5.4 กรัม.วินาที.เซนติเมตร⁻³ ร้อยละ 10 – 100 โดยปริมาตร ร้อยละ 0 – 20 โดยปริมาตร ร้อยละ0 – 40 โดยน้ำหนัก

- Brunauer Emmett. Teller surface area (BET)
 ศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวดูดซับสังเคราะห์
- Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)
 ศึกษาหมู่ฟังก์ชันบนผิวของตัวดูดซับสังเคราะห์
- X-ray diffraction (XRD)
 ศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวดูดซับสังเคราะห์
- CHN elemental analysis (CHN)
 ศึกษาร้อยละธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจนบนตัวดูดซับสังเคราะห์

1.4 ข้อจำกัดของการวิจัย

ระบบจำลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ดำเนินการที่ภาวะความดันบรรยากาศ

1.5 คำจำกัดความที่ใช้ในการวิจัย

การดูดซับ คาร์บอนไดออกไซด์ เอมีน มอนต์มอริลโลไนต์ ตัวดูดซับชนิดของแข็ง

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

ได้ตัวดูดซับเอมีนดัดแปรที่มีความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงอุณหภูมิต่ำ

1.7 วิธีดำเนินการวิจัย

- 1. ศึกษาหาข้อมูลจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์
- ศึกษาเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ออกแบบและวางแผนการ ทดลอง
- สังเคราะห์ตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ดัดแปรด้วยเอมีน และทำการทดลองเบื้องต้นเพื่อ หาช่วงของอัตราการไหลของแก๊สผสมและช่วงอุณหภูมิที่ใช้ดำเนินการ
- 4. ทำการทดลองเพื่อศึกษาผลจากตัวแปร
- 5. ศึกษาลักษณะสมบัติของตัวดูดซับโดยใช้เทคนิคต่างๆ
- 6. ประมวล วิเคราะห์ สรุปผลการทดลอง
- 7. เขียนวิทยานิพนธ์

1.8 ลำดับขั้นตอนในการเสนอผลการวิจัย

ลำดับขั้นตอนในการเสนอผลการวิจัยนี้ประกอบด้วยเนื้อหาต่างๆ ดังนี้

- บทที่ 1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา วัตถุประสงค์ของการวิจัย ขอบเขตของ การวิจัย ข้อจำกัดของการวิจัย คำจำกัดความที่ใช้ในการวิจัย ประโยชน์ที่คาดว่าจะ ได้รับจากงานวิจัย วิธีดำเนินการวิจัย และขั้นตอนในการเสนอผลการวิจัย
- บทที่ 2 ทฤษฎีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ชนิดของแข็ง แร่ มอนต์มอริลโลไนต์ วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง
- บทที่ 3 ระบบจำลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ วิธีเตรียมตัวดูดซับสังเคราะห์ ภาวะที่ใช้ ในการทดลอง
- บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลของตัวแปรต่างๆต่อความจุการดูดซับ คาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับสังเคราะห์ พร้อมทั้งคุณลักษณะของตัวดูดซับที่ สังเคราะห์
- บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ



บทที่ 2 เอกสาร และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เทคโนโลยีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

ปัญหาภาวะโลกร้อนซึ่งเกิดจากการปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจกกำลังได้รับความสนใจเป็นวง กว้าง โดยการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์คิดเป็นร้อยละ 60 ของแก๊สเรือนกระจกทั้งหมด ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศปัจจุบันมีค่าเกือบ 400 ส่วนในล้านส่วนซึ่ง สูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับข่วงก่อนยุคปฏิวัติอุตสาหกรรมที่มีความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เพียง 300 ส่วนในล้านส่วน เพื่อเป็นการบรรเทาผลที่เกิดจากภาวะโลกร้อน ในพิธีสารเกียวโตจึงมีการ กระตุ้นให้ชาติอุตสาหกรรม 37 ประเทศและสหภาพยุโรปลดการปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจกให้ลดลง เฉลี่ยร้อยละ 5.2 เมื่อเทียบกับการปลดล่อยแก๊สเรือนกระจกในปีค.ศ. 1990 ภายในช่วงปี ค.ศ. 2008 – 2012 ในข้อตกลงโคเปนเฮเกนก็ได้มีการเรียกร้องให้มีการควบคุมการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิให้มีค่าไม่ เกิน 2 องศาเซลเซียสในปีค.ศ. 2100 เมื่อเทียบกับช่วงก่อนยุคปฏิวัติอุตสาหกรรม องค์การพลังงาน ระหว่างประเทศ (IEA) ก็ยังบ่งชี้ว่าการจะบรรลุเป้าหมายดังกล่าว เทคโนโลยีการดูดซับและกักเก็บ คาร์บอนไดออกไซด์เป็นสิ่งจำเป็น และการสนับสนุนในด้านดังกล่าวจะสูงขึ้นถึงร้อยละ 19 ในปี ค.ศ. 2050 ดังนั้นการพัฒนาเทคโนโลยีการจับยึดและกักเก็บคาร์บอนไดออกไซด์จึงเป็นสิ่งจำเป็นในการลด ระดับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

เทคโนโลยีการจับยึดคาร์บอนไดออกไซด์มีอยู่หลายวิธี ทั้งการดูดซึมทางกายภาพ การดูดซึม ทางเคมี การดูดซับบนตัวดูดซับของแข็ง และการใช้เยื่อเลือกผ่าน โดยยกตัวอย่างแหล่งที่มาของ คาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการหลังการเผาไหม้(Post-combustion) ของโรงงานผลิต กระแสไฟฟ้า เนื่องจากมีอัตราการปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์สูง

ในบรรดาเทคโนโลยีเหล่านี้ การดูดซึมทางเคมีโดยใช้สารละลายแอลคาโนลามีนเป็น เทคโนโลยีที่ได้รับการยอมรับว่ามีความเหมาะสมและสามารถประยุกต์ใช้ได้มากที่สุด อย่างไรก็ตาม การใช้สารละลายแอลคาโนลามีนก็ยังมีข้อเสียบางประการ เช่น มีอัตราการกัดกร่อนอุปกรณ์สูง จำเป็นต้องใช้พลังงานมากในการฟื้นสภาพตัวดูดซึม และจำเป็นต้องใช้หอดูดซึมขนาดใหญ่ ด้วยเหตุนี้ จึงได้มีการเสนอกระบวนการดูดซับโดยใช้ตัวดูดซับของแข็ง เพื่อหาวิธีในการก้าวข้ามข้อจำกัดของการ ดูดซึมทางเคมี การทำให้ตัวดูดซับอิ่มตัวและเพิ่มหมู่ฟังก์ชันด้วยเอมีนเป็นวิธีการหนึ่งที่ช่วยเพิ่ม ประสิทธิภาพการดูดซับ และช่วยเพิ่มอัตราการถ่ายโอนมวลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในรูพรุน รูป ที่ 2.1 แสดงกระบวนการในการจับยึดคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยการดูดซึมและดูดซับ รวมถึงวิธีการนำ กลับมาใช้ใหม่(Regeneration Process) บนตัวดูดซับชนิดของแข็ง[23, 24]



ร**ูปที่ 2.1** เทคโนโลยีการจับยึดคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยการดูดซึมทางเคมี และการดูดซับบนตัวดูดซับของแข็ง[24]

2.1.1 การจับยึดคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยการดูดซึม

2.1.1.1 การดูดซึมทางกายภาพ

การดำเนินการสำหรับการดูดซึมทางกายภาพจะเป็นไปตามกฎของเฮนรี (Henry's Law) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกดูดซึมภายใต้ภาวะความดันสูงและอุณหภูมิต่ำ ในขณะ ที่การคายแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะเกิดขึ้นเมื่อลดความดันและเพิ่มอุณหภูมิ เทคโนโลยีนี้มีการใช้ใน อุตสาหกรรมอย่างแพร่หลายทั้งในกระบวนการผลิตแก๊สธรรมชาติ แก๊สสังเคราะห์ และแก๊สไฮโดรเจน ปัจจุบันมีกระบวนการเชิงการค้าหลายกระบวนการเช่น กระบวนการเซเลซอล (Selexol Process) กระบวนการเรกติซอล (Rectisol Process) และกระบวนการพิวริชอล (Purisol Process) เป็นต้น ตัวดูดซึมที่ใช้ ได้แก่ ไดเมทิลอีเทอร์ (dimethyl ether) หรือ พรอพิลีนไกลคอล (propylene glycol) สำหรับกระบวนการเซเลซอล สารละลายเมทานอลสำหรับกระบวนการเรกติซอล และเมทิลไพโร ลิโดน (N-methylpyrrolidone) สำหรับกระบวนการพิวริชอล เป็นต้น กระบวนการเซเลซอลสามารถ นำไปประยุกต์ใช้ในการกำจัดทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่อุณหภูมิต่ำได้ และ สามารถฟื้นสภาพตัวดูดซึมได้โดยการลดความดัน ข้อดีของกระบวนการเริกติซอลเหมาะสำหรับการจัดการ ไอเสียที่มีกำมะถันอยู่ มีข้อดีคือตัวดูดซึมที่ใช้มีฤทธิ์กัดกร่อนต่ำและมีความเสถียรสูง ส่วนข้อดีของ กระบวนการพิวริชอลคือใช้พลังงานน้อย

2.1.1.2 การดูดซึมทางเคมี - เทคโนโลยีการดูดซึมด้วยเอมีน

กระบวนการดูดซึมทางเคมีโดยทั่วไปประกอบด้วยหน่วยดูดซึม(absorber) และหน่วยปลดเปลื้อง(stripper) หรือเรียกรวมกับว่า สครับเบอร์(Scrubber) ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ซึ่ง เป็นส่วนที่ตัวดูดซึมเกิดการฟื้นสภาพด้วยความร้อน ในกระบวนการดูดซึมทางเคมี แก๊สทิ้งที่มีแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบจะถูกป้อนเข้าสู่หน่วยดูดซึมแบบเบดนิ่งทางด้านล่าง และสัมผัส ้กับตัวดูดซึมแบบสวนทางกัน หลังเกิดการดูดซึม ตัวดูดซึมที่มีปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงจะ ใหลเข้าสู่หน่วยปลดเปลื้องเพื่อฟื้นสภาพด้วยความร้อน หลังจากการฟื้นสภาพ ตัวดูดซึมที่มีปริมาณ ้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่ำจะถูกนำกลับเข้าสู่หน่วยดูดซึมเพื่อนำไปใช้งานอีกครั้งหนึ่ง แก๊ส ้คาร์บอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ที่ถูกปลดปล่อยจากหน่วยปลดเปลื้องจะถูกบีบอัดอีกครั้งเพื่อใช้ในการ ้ขนส่งและกักเก็บ ความดันที่ใช้ดำเนินการจะอยู่ที่ประมาณ 1 บาร์ โดยอุณหภูมิที่ใช้ในหน่วยดูดซึม และหน่วยปลดเปลื้องจะอยู่ในช่วง 40 -60 และ 120 – 140 องศาเซลเซียสตามลำดับ พลังงานต่ำสุด ้ที่จำเป็นต้องใช้ในการนำกลับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากแก๊สทิ้ง รวมถึงการบีบอัดแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ให้มีความดัน 150 บาร์ตามทฤษฎี คือ 0.396 กิกะจูลต่อตันของ คาร์บอนไดออกไซด์ แต่ในทางปฏิบัติแล้วจำเป็นต้องใช้พลังงานสูงถึง 0.72 กิกะจูลต่อตันของ คาร์บอนไดออกไซด์ เมื่ออ้างอิงตามกระทรวงพลังงานของสหรัฐอเมริกาแล้ว เป้าหมายของการพัฒนา เทคโนโลยีการจับยึดคาร์บอนไดออกไซด์ คือ ต้องการเพิ่มประสิทธิภาพให้สูงขึ้นถึงร้อยละ 90 โดย ้ค่าใช้จ่ายเพิ่มขึ้นกว่าร้อยละ 35 จึงจะสามารถนำไปใช้สำหรับกระบวนหลังการเผาไหม้ได้ ดังนั้นจึงมี ความจำเป็นที่จะต้องพัฒนาประสิทธิภาพของตัวดูดซึม วิธีการดำเนินงาน และการฟื้นสภาพด้วยความ ร้อน



รูปที่ 2.2 ระบบการดูดซึมคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยสารละลาย[25]

ข้อดีของเทคโนโลยีการดูดซึมทางเคมี คือ เป็นเทคโนโลยีที่การพัฒนามาก ที่สุดในปัจจุบัน และมีการใช้ในเชิงการค้ามาเป็นเวลานานถึงแม้จะไม่ได้ใช้สำหรับโรงผลิตไฟฟ้าก็ตาม ข้อดีอีกอย่างหนึ่งคือ มีความเหมาะสมในการนำไปปรับใช้ในโรงผลิตไฟฟ้าเดิมได้ อย่างไรก็ตาม เทคโนโลยีนี้ก็มีข้อเสียหลายประการ ได้แก่

- 1. ตัวดูดซึมมีความสามารถในการดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่ำ
- 2. มีอัตราการกัดกร่อนอุปกรณ์สูง
- การเสื่อมสภาพของเอมีนเนื่องจากซัลเฟอร์ออกไซด์ ในโตรเจนออกไซด์ และ ออกซิเจนในแก๊สทิ้ง
- 4. ใช้พลังงานในการฟื้นสภาพตัวดูดซึมสูง
- 5. อุปกรณ์ที่ใช้มีขนาดใหญ่ ต้องการพื้นที่มาก

แอลคาโนลามีนเป็นตัวดูดซึมที่มีการใช้อย่างกว้างขวางสำหรับการจับยึด คาร์บอนไดออกไซด์ โครงสร้างของแอลคาโนลามีนทั้งแบบปฐมภูมิ ทุติยภูมิ และตติยภูมิต้อง ประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกไซด์อย่างน้อย 1 หมู่และหมู่เอมีน เช่น โมโนเอทาโนลามีน (monoethanolamine, MEA) ไดเอทาโนลามีน (diethanolamine, DEA) และเมทิลไดเอทาโน-ลามีน (N-methyldiethanolamine, MDEA) ความว่องไวของเอมีนต่อคาร์บอนไดอกไซด์เรียงตาม ชนิดของหมู่เอมีน คือ ปฐมภูมิ ทุติยภูมิ และตติยภูมิ สอดคล้องกับค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาของ MEA DEA และ MDEA ที่ 25 องศาเซลเซียส คือ 7,000 1,200 และ 3.5 ลูกบาศก์เมตรต่อวินาทีต่อ กิโลโมลตามลำดับ ในทางกลับกันหมู่เอมีนแบบตติยภูมิมีความจุการดูดซึมคาร์บอนไดออกไซด์ 1 โมลคาร์บอนไดออกไซด์ต่อโมลของเอมีนสูงกว่าหมู่เอมีนแบบปฐมภูมิ และทุติยภูมิซึ่งมีความจุการ ดูดซึมคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ในช่วง 0.5-1 โมลคาร์บอนไดออกไซด์ต่อโมลของเอมีน

เนื่องจากคุณสมบัติและข้อดีที่หลากหลายของหมู่เอมีน สารประกอบเอมีน ้จึงได้รับการเสนอให้เป็นทางเลือกสำหรับการเพิ่มประสิทธิภาพการจับยึดคาร์บอนไดออกไซด์ อีกทั้ง ยังช่วยลดค่าใช้จ่ายในการฟื้นสภาพตัวดูดซึมอีกด้วย นอกจากการใช้หมู่เอมีนแบบปฐมภูมิ ทุติยภูมิ และตติยภูมิแล้ว ก็ยังมีการเสนอให้ใช้หมู่เอมีนขนาดใหญ่ เช่น 2-อะมิโน-2-เมทิล-1-พรอพานอล (2-amino-2-methyl-1-propanol, AMP) ู เนื่องจากการกีดขวางจากขนาดของหมู่เอมีน (Steric hindrance) จะช่วยลดเสถียรภาพของคาร์บาเมตที่เกิดขึ้น ทำให้คาร์บาเมตสามารถย่อย ้สลายด้วยน้ำเกิดเป็นไบคาร์บอเนตได้ ในขณะเดียวกันยังปลดปล่อยโมเลกุลเอมีนอิสระช่วยให้ เกิดปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ได้อย่างต่อเนื่อง และเพิ่มความจุการดูดซึมคาร์บอนไดออกไซด์ที่ สมดุลเป็น 1.0 โมลคาร์บอนไดออกไซด์ต่อโมลของเอมีนเทียบเท่ากับหมู่เอมีนแบบตติยภูมิ ไพเพอรา PZ) เป็นไดเอมีนแบบวงซึ่งใช้ในการเพิ่มประสิทธิภาพการจับยึด ซีน (Piperazine, ้คาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากความสามารถในการเกิดเป็นคาร์บาเมตได้อย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ยัง พบว่าไพเพอราซีนมีความสามารถในการต้านทานการเสื่อมสภาพเนื่องจากออกซิเจนและการ ้เสื่อมสภาพเชิงความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า 150 องศาเซลเซียสได้ อย่างไรก็ตามไพเพอราซีนมีความ ้สามารถในการละลายในน้ำจำกัด คือ สามารถละลายในน้ำได้เพียงร้อยละ 14 ที่อุณหภูมิ 20 องศา เซลเซียส ทำให้การจับยึดคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้สารละลายไพเพอราซีนที่มีความเข้มข้นสูงต้อง ดำเนินการที่อุณหภูมิสูง

การเสื่อมสภาพของแอลคาโนลามีนเป็นประเด็นสำคัญสำหรับกระบวนการ ดูดซึมทางเคมีเนื่องจากส่งผลต่อความคุ้มค่า การดำเนินการ และปัญหาสิ่งแวดล้อมโดยตรง สำหรับตัว ดูดซึมที่มีการใช้ทั่วไป เช่น MEA เมื่อเกิดการเสื่อมสภาพจำเป็นต้องมีการเปลี่ยน MEA ถึง 2.2 กิโลกรัมสำหรับการจับยึดคาร์บอนไดออกไซด์ 1 ตัน หรือกล่าวคือประมาณร้อยละ 70-80 ของ ค่าใช้จ่ายทั้งหมดเพื่อการดำเนินการ เป็นส่วนของการนำตัวดูดซึมกลับมาใช้ใหม่ แต่มีงานวิจัยออกมา เพื่อแก้ไขจุดเสียนี้คือการใช้ระบบสลับเปลี่ยนความเป็นกรดเบส (pH swing) โดยหลักการคือการเพิ่ม ความเป็นกรดในสารละลายก่อนเข้าสู่กระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่ โดยทำให้สามารถเกิดการนำ กลับมาใช้ไหม่ได้ที่อุณหภูมิที่ต่ำลง ดังนั้นค่าใช้จ่ายโดยรวมจึงลดลง อีกทั้งการเติมกรดอ่อน (กรดซูเบอร์ริค กรดพาทาลิค และกรดออคซาลิค) ทำให้ใช้เวลาในการคายคาร์บอนไดออกไซด์เร็วขึ้น และคายออกมาในปริมาณที่มากขึ้นด้วย[26]

2.1.2 การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยการดูดซับบนตัวดูดซับของแข็ง

จากปัญหาที่กล่าวไว้ข้างต้น เทคโนโลยีการดูดซึมยังคงมีข้อเสียอยู่อาทิเช่น ความจุ การดูดซึมคาร์บอนไดออกไซด์ต่ำ เนื่องจากพื้นผิวสัมผัสระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นแก๊สและ เอมีนซึ่งเป็นของเหลว มีพื้นที่สัมผัสต่ำ อีกทั้งปัญหาการกัดกร่อน และการนำกลับมาใช้ใหม่ การดูดซับ บนตัวดูดซับของแข็งจึงถูกพัฒนาขึ้นเพื่อลดข้อเสียจากในกระบวนการดูดซึม โดยคุณสมบัติของตัวดูด ซับที่ควรมีคือ (1)ราคาถูก (2)มีค่ากักเก็บความร้อนต่ำ(low heat capacity) (3)การดูดซับเกิดขึ้นได้ เร็ว (4)ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์สูง (5)เลือกจับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดี และ (6)มี เสถียรภาพทางความร้อนเหมาะกับการนำไปใช้ในวัฏจักรหมุนเวียน โดยชนิดของตัว ดูดซับนี้แบ่งออกเป็น 2 ประเภทหลักด้วยกันคือ (1)ตัวดูดซับทางกายภาพ และ (2)ตัวดูดซับทางเคมี

2.1.2.1 ตัวดูดซับทางกายภาพ

จากการศึกษาที่ผ่านมา มีการศึกษาตัวดูดซับทางกายภาพ(Physicaladsorbent)หลายชนิดด้วยกัน อาทิ ตัวดูดซับทางกายภาพที่มีคาร์บอนเป็นพื้นฐาน หรือถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) ซึ่งถูกใช้อย่างแพร่หลาย เนื่องจากราคาถูก มีเสถียรภาพทางความร้อน และทน ต่อสภาพความชื้นได้ดี แต่สามารถใช้ได้กับระบบที่มีความดันสูงเท่านั้น และมีความไวกับช่วงอุณหภูมิ โดยมีช่วงที่เหมาะสมในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 50-120 องศาเซลเซียส เท่านั้น เนื่องจากข้อเสียเหล่านี้จึงมีการปรับปรุงคุณสมบัติด้วยวิธีต่างๆ เช่น (1)การเพิ่มพื้นผิวให้กับตัว ดูดซับถ่านกัมมันต์โดยการใช้พรีเคอร์เซอร์ที่ต่างๆ(Precursors) รวมถึงการปรับปรุงโครงสร้างให้เป็น รูพรุนชนิดมีโส และ(2)การเพิ่มความเป็นเบสให้กับตัวดูดซับโดยการปรับปรุงทางเคมี



รูปที่ 2.3 ตัวอย่างโครงสร้างของถ่านกัมมันต์[27]

ตัวดูดซับทางกายภาพซีโอไลต์(Zeolite)เป็นตัวดูดซับที่มีพื้นที่ผิวสูง โครงสร้างหลักของซีโอไลต์คือ อะลูมิโนซิลิเกต โดยโครงสร้างมีความหลากหลายตามอัตราส่วนซิลิกา และอะลูมิเนียม ปัจจัยมีที่ผลต่อการดูดซับบนตัวดูดซับนี้คือ ขนาดของรูพรุน ความหนาแน่นของ ประจุ และชนิดของประจุบวกในโครงสร้างของรูพรุน ทั้งนี้มีการศึกษาเพื่อปรับปรุงความจุการดูดซับ คาร์บอนไดออกไซด์ด้วยการแลกเปลี่ยนไอออนประจุบวกของโลหะแอลคาไลน์ และโลหะแอลคาไลน์ เอิร์ธ ซึ่งสามารถเลือกจับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีขึ้น แต่ทั้งนี้ข้อเสียของตัวดูดซับซีโอไลต์คือ ความจุ การดูดซับลดลงเมื่ออยู่ในภาวะที่มีความชื้น และอุณหภูมิที่ใช้ในการนำกลับมาใช้ใหม่สูงถึง 300 องศา เซลเซียส



ตัวดูดซับเมโซพอรัสซิลิกาเป็นตัวดูดซับที่มีความพรุนสูง พื้นที่ผิวสูง และมี

คุณสมบัติเชิงกล ต้านทานความร้อนได้ดี โดยตัวดูดซับชนิดนี้มีหลายชนิดด้วยกันเช่น Santa Barbara Amorphous type material (SBA-n), anionicsurfactant-templated mesoporous silica (AMS) แต่ตัวดูดซับชนิดนี้มีความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ไม่สูงนัก โดยเฉพาะในภาวะ ความดันบรรยากาศ



รูปที่ 2.5 โครงสร้างเมโซพอรัสซิลิกา[29]

ตัวดูดซับโครงสร้างเชิงโลหะอินทรีย์ (Metal-organic frameworks, MOFs) เป็นตัวดูดซับที่น่าสนใจอีกตัวหนึ่ง เนื่องจากสามารถควบคุม ปรับเปลี่ยนขนาดของรูพรุนใน โครงสร้างให้เหมาะสมกับการนำไปใช้ที่ต่างกันได้ โดยการปรับเปลี่ยนโครงสร้างของกลุ่มโลหะ(metal clusters) และลิแกนด์ของสารอินทรีย์(organic ligands)บนตัวดูดซับ ตัวดูดซับ MOFs สามารถ ดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ได้ดี แต่ความสามารถลดลงหากนำไปใช้กับแก๊สผสม การวิจัยตัว ดูดซับชนิดนี้ยังอยู่ในขั้นการทดลอง อยู่ในระหว่างการศึกษาเพื่อนำไปใช้กับระบบจริง



รูปที่ 2.6 ตัวอย่างโครงสร้างของตัวดูดซับโครงสร้างเชิงโลหะอินทรีย์[30]

จากตัวดูดซับทางกายภาพที่ได้กล่าวมาแม้ว่าจะสามารถดูดซับ คาร์บอนไดออกไซด์ได้มาก แต่ภาวะที่ใช้มักเป็นความดันสูง อุณหภูมิต่ำ และเลือกดูดซับ คาร์บอนไดออกไซด์ได้ไม่ดีนักในแก๊สผสม จึงนำตัวดูดซับเหล่านี้มาผ่านการปรับปรุงด้วยวิธีทางเคมี เป็นตัวดูดซับทางเคมี เพื่อลดข้อเสียที่กล่าวมา

2.1.2.2 ตัวดูดซับทางเคมี

ตัวดูดซับทางเคมี(Chemical-adsorbent)ที่กล่าวถึงนี้ เป็นตัวดูดซับที่มี ฐานเป็นเอมีน (Amine-Based adsorbent) โดยการนำตัวรองรับที่เป็นสารอนินทรีย์จำพวกออกไซด์ ของโลหะ มาผ่านการปรับปรุงพื้นผิวทางเคมี คือการเพิ่มหมู่เอมีนลงบนพื้นผิวตัวดูดซับ ซึ่งมีฤทธิ์เป็น เบส จึงสามารถทำปฏิกิริยาดูดซับกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นกรดได้ดี ทำให้ความจุการดูดซับ คาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้น สามารถเลือกจับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดี อีกทั้งใช้อุณหภูมิในการนำ กลับมาใช้ใหม่ต่ำกว่าระบบดูดซึมโดยใช้สารละลายเอมีน เนื่องจากค่าใช้จ่ายของตัวดูดซับที่สูงกว่า ระบบดูดซึม และความจุการดูดซับไม่สูงนัก เพื่อที่จะทำให้เป็นเชิงการค้า จึงต้องศึกษาปัจจัยต่างๆของ ตัวดูดซับนี้คือ (1)การเตรียมตัวรองรับที่สามารถตรึงเอมีนได้มาก (2)การใช้โมเลกุลเอมีนที่มีหมู่เอมีน มาก และ(3)วิธีการตรึงเอมีนลงบนตัวดูดซับ โดยจะกล่าวถึงรูปแบบการตรึงเอมีนลงบนพื้นผิวตัว ดูดซับในหัวข้อถัดไป

2.2 รูปแบบการเตรียมตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ชนิดของแข็งเอมีนดัดแปร

ในหัวข้อนี้กล่าวถึงกรรมวิธีการเตรียมตัวดูดซับโดยตรึงเอมีนลงบนพื้นผิวตัวรองรับต่างๆ โดย มีด้วยกัน 3 วิธีหลักดังแสดงในรูปที่ 2.7



2.2.1 การตรึงเอมีนลงบนพื้นผิวตัวดูดซับ

การตรึงเอมีนลงบนพื้นผิวตัวดูดซับ(Immobilization) คือ การนำเอมีนไปเคลือบที่ ผิวของตัวรองรับและยึดกันด้วยแรงอ่อนๆ วิธีนี้อาจเรียกได้ว่า วิธีฝังตัว (Impregnation) โดยทั่วไปมัก ใช้ตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูง อาทิ ถ่านกัมมันต์ ซีโอไลต์ เมโซพอรัสซิลิกา(SBA, MCM) เป็นต้น การเพิ่ม เอมีนบนพื้นผิวทำให้ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้นตามปริมาณเอมีนที่ตรึง แต่ทั้งนี้หาก ตรึงเอมีนที่มากเกินพอก่อให้เกิดการบดบังและกีดขวาง(aggregation) ระหว่างเอมีนด้วยกัน อาจทำ ให้ความจุการดูดซับลดลง เอมีนที่ใช้ในวิธีนี้มักใช้เอมีนทั่วไปอาทิ MEA, DEA หรือ TETA เป็นต้น (รูปที่ 2.8) ข้อดีของวิธีนี้คือ ง่ายต่อการตรึงเอมีนลงบนพื้นผิว แต่ก็มีข้อเสียอย่างเช่น มีเสถียรภาพทาง ความร้อนต่ำ เอมีนอาจเกิดการหลุดออกจากพื้นผิวได้ ซึ่งทำให้ตัวดูดซับมีความจุการดูดซับลดลง

2.2.2 การสังเคราะห์

การสังเคราะห์(Synthesis, Grafting) คือ การทำให้เอมีนเกิดปฏิกิริยาเคมีหรือเกิด การเชื่อมพันธะระหว่างเอมีนกับพื้นผิวของตัวรองรับ วิธีนี้คล้ายกับวิธีฝังตัว แต่เนื่องจากเอมีนและตัว รองรับยึดเกาะกันด้วยพันธะเคมี จึงมีความแข็งแรงกว่า มีเสถียรภาพสูงกว่า แต่ทั้งนี้การสร้างตัวดูด ซับชนิดนี้ซับซ้อนกว่าวิธีฝังตัว โดยเอมีนที่มักใช้ในกระบวนการนี้ มักเป็นพวก อะมิโนไซเลน Aminosilane เช่น 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) แสดงในรูปที่ 2.8 ที่ปลายโมเลกุลจะ มีหมู่ไซเลน (Si-R) ทำหน้าที่เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ยึดกับตัวรองรับผ่านพันธะไซลอกเซน

2.2.3 พอลิเมอไรเซชัน

พอลิเมอไรเซชัน(Polymerization) คือ การนำเอมีนและตัวรองรับเกิดปฏิกิริยา สังเคราะห์พอลิเมอร์(Polymerization) เข้าด้วยกัน โดยเอมีนและตัวรองรับที่ใช้ต้องสามารถเกิดเป็น พอลิเมอร์ได้ งานวิจัยของ Gray, M.L. และคณะ[31] ใช้การเตรียมรูปแบบนี้ โดยใช้ตัวรองรับ พอลิเมทิล เมทิล อะครีเลท (Poly methyl methyl acrylate: PMMA) ตรึงด้วยเอมีนชนิด พอลิเอทิลีนอิมมีน (Polyethylenimine: PEI) ได้ตัวดูดซับที่มีความจุการดูดซับสูงถึง 3 มิลลิโมลต่อ กรัม มีเสถียรภาพมากกว่า 10 วัฏจักร และทนต่อความชื้นได้





ร**ูปที่ 2.8** โครงสร้างของเอมีนที่นิยมใช้เพื่อการจับยึดคาร์บอนไดออกไซด์[24]

2.3 ปฏิกิริยาการจับยึดคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวดูดซับที่มีหมู่เอมีน

คาร์บอนไดออกไซด์เป็นแก๊สที่มีความเป็นกรดลิวอิส (Lewis acid) สามารถรับอิเล็กตรอน จากเบสลิวอิสได้ เอมีนจัดว่าเป็นเบสลิวอิส (Lewis base) เพราะที่หมู่เอมีน (-NH₂) ประกอบด้วย ในโตรเจนที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวทั้งสองจึงสามารถแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนได้ การดูดซับ คาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเอมีนแบ่งออกเป็น 2 ภาวะได้แก่ ภาวะที่ไม่มีน้ำเข้าทำปฏิกิริยา และภาวะที่ มีน้ำเข้าทำปฏิกิริยา

2.3.1 ภาวะที่ไม่มีน้ำเข้าทำปฏิกิริยา

เอมีน 1 โมเลกุลเข้าทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์โดยให้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว ของไนโตรเจนกับคาร์บอนไดออกไซด์ และกลายเป็น สวิทเทอร์ไอออน (Zwitterion) จากนั้นเอมีนอีก 1 โมเลกุลทำการดึงโปรตอนจากสวิทเทอร์ไอออนเกิดเป็นเกลือของแอมโมเนียมและคาร์บาเมต (Carbamate) สัดส่วนเอมีนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ในปฏิกิริยานี้คือ 2:1 เกิดขึ้นกับเอมีนชนิดปฐมภูมิ หรือทุติยภูมิ (Primary/Secondary amines) ดังแสดงในรูปที่ 2.9



ร**ูปที่ 2.9** ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์และเอมีนในภาวะที่ไม่มีน้ำ (โดยที่ B หมายถึง เอมีนชนิดปฐมภูมิหรือทุติยภูมิ,**[8]**)

Chulalongkorn University

2.3.2 ภาวะที่มีน้ำเข้าทำปฏิกิริยา

สำหรับเอมีนตติยภูมิ(Tertiary amines) มักจะเกิดปฏิกิริยาในภาวะที่มีน้ำเท่านั้น กล่าวคือไนโตรเจนบนเอมีนให้อิเล็กตรอนกับน้ำ ได้ควอเทอร์นารีแคทไอออนและไฮดรอกไซด์ไอออน จากนั้นไฮดรอกไซด์ไอออนจะเข้าทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์กลายเป็นไบคาร์บอเนตแอน ไอออน จากนั้นทั้งสองตัวจับกันด้วยแรงระหว่างไอออน ดังแสดงในรูปที่ 2.10



ในภาวะที่มีน้ำ[8]

นอกจากนี้ เอมีนปฐมภูมิและเอมีนทุติยภูมิสามารถเกิดปฏิกิริยานี้ได้เช่นกัน สำหรับ เอมีนปฐมภูมิหรือเอมีนทุติยภูมิจะเกิดเป็นคาร์บาเมตก่อนแล้วจึงเกิดต่อเป็นไบคาร์บอเนต ดังแสดงใน รูปที่ 2.11 โดยที่สัดส่วนเอมีนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ในปฏิกิริยานี้คือ 1:1



2.4 กระบวนการนำตัวดูดซับกลับมาใช้ใหม่

คุณสมบัติสำคัญของตัวดูดซับที่ดีนอกจากมีความจุการดูดซับสูงแล้ว ต้องสามารถนำกลับมา ใช้ใหม่ได้เพื่อลดความสิ้นเปลือง ในหัวข้อนี้กล่าวถึงกระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่(Regeneration Processes) ที่ใช้ควบคู่กับเทคโนโลยีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์[23]ดังนี้

2.4.1 กระบวนการสลับเปลี่ยนความดัน

กระบวนการสลับเปลี่ยนความดัน(Pressure swing adsorption: PSA) เป็น กระบวนการที่เกิดการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในภาวะความดันสูง และที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากการ ดูดซับบนตัวดูดซับของแข็งมีประสิทธิภาพสูงขึ้นเมื่อดำเนินการที่ความดันสูง เมื่อการดูดซับเสร็จสิ้น ภายในหอการดูดซับจะลดความดันลงกลับมาที่ความดันบรรยากาศ หยุดปล่อยแก๊สที่ต้องการดูดซับ และปล่อยแก๊สตัวพา(Carrier gas)หรือแก๊สที่ตัวดูดซับสามารถดูดซับได้ไม่ดีเข้าไปในเบดของตัวดูดซับ แทน ซึ่งแก๊สตัวพาจะนำคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับออกมาที่ความดันบรรยากาศ และทำให้ตัว ดูดซับพร้อมใช้ในการดูดซับครั้งถัดไป หลังจากการคายเสร็จสิ้น หอดูดซับจะเพิ่มความดันสู่ความดัน การดูดซับเกิดการดูดซับอีกครั้งเกิดวนเป็นวัฏจักร

2.4.2 กระบวนการสลับเปลี่ยนอุณหภูมิ

กระบวนการสลับเปลี่ยนอุณหภูมิ(Temperature swing adsorption: TSA) เป็น กระบวนการที่เกิดการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ช่วงอุณหภูมิต่ำ โดยการผ่านแก๊สเข้าไปที่หอการ ดูดซับ ผ่านเบดตัวดูดซับ เมื่อการดูดซับเสร็จสิ้น จะเพิ่มอุณหภูมิในหอการดูดซับและปล่อยแก๊สตัวพา ให้เกิดการคายคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง และเมื่อทำการคายเสร็จสิ้น หอดูดซับจะลดอุณหภูมิ ลงไปยังอุณหภูมิการดูดซับเกิดวนเป็นวัฎจักร กล่าวคือ ในวิธีนี้การดูดซับเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ และการ คายเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง เป็นกระบวนการที่ง่ายแต่อาจใช้พลังงานสิ้นเปลืองกว่าวิธี PSA

2.4.3 กระบวนการสลับเปลี่ยนสุญญากาศ

กระบวนการสลับเปลี่ยนสุญญากาศ(Vacuum swing adsorption: VSA) เป็น กระบวนการที่เกิดการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในภาวะความดันสูง และที่อุณหภูมิต่ำดังเช่น PSA แต่จุดที่ต่างกันคือ กระบวนการคายเกิดขึ้นที่ความดันสุญญากาศ หรือต่ำกว่าความดันบรรยากาศ ทำ ให้การคายมีประสิทธิภาพสูงขึ้น เนื่องจากที่การลดความดันจนถึงสุญญากาศส่งผลต่อไอโซเทิร์มการ ดูดซับบนช่วงที่มีความชันสูง ประสิทธิภาพในการคายจึงดีกว่า PSA ดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 ไอโซเทิร์มการดูดซับช่วงสุญญากาศและความดันสูง[23]

2.4.4 กระบวนการสลับเปลี่ยนกระแสไฟฟ้า

กระบวนการสลับเปลี่ยนกระแสไฟฟ้า(Electric swing adsorption: ESA) เป็น กระบวนการที่คล้ายคลึงกับ TSA คือการดูดซับเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ และการคายเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง แต่ต่างกันที่แหล่งที่มาของความร้อน โดยกระบวนการ TSA ใช้แก๊สเป็นแหล่งให้ความร้อน แต่ ESA จะใช้กระแสไฟฟ้าผ่านเข้าสู่คอลัมน์การดูดซับโดยตรงทำให้เกิดความร้อนขึ้นภายใต้ด้วย Joule Effect มีข้อดีคือสามารถเพิ่มลดอุณหภูมิได้เร็วกว่าการใช้แก๊สให้ความร้อนในกระบวนการ TSA[33]

2.4.5 กระบวนการแบบลูกผสม

กระบวนการลูกผสม(Hybrid Processes) เป็นการรวมกระบวนการข้างต้นเข้า ด้วยกัน เพื่อให้เหมาะกับการนำไปใช้มากขึ้น โดยยกตัวอย่างเช่นกระบวนการสลับเปลี่ยนอุณหภูมิและ ความดัน (Thermal-Pressure swing adsorption: TPSA) เนื่องจากหากเป็น TSA เพียงอย่างเดียว การเพิ่มและลดอุณหภูมิในช่วงที่มากอาจทำให้มีค่าดำเนินการสูง หรือแม้หากเป็น PSA อย่างเดียว การคายที่ความดันบรรยากาศอาจใช้เวลามากเกินไป การรวมสองกระบวนการเข้าด้วยกันเป็นการแก้ ข้อเสียให้กันและกันคือ การดูดซับเกิดขึ้นในช่วงความดันสูงและอุณหภูมิต่ำ ส่วนการคายเกิดขึ้นที่ ความดันต่ำและอุณหภูมิสูง จะเห็นได้ว่าในช่วงการคายการเพิ่มอุณหภูมิช่วยทำให้เกิดการคายดีขึ้น และใช้เวลาน้อยลง อีกทั้งการคายหากใช้ TSA เพียงอย่างเดียวอาจต้องใช้อุณหภูมิที่สูงมาก PSA จึง ช่วยให้การคายเกิดขึ้นได้ดีขึ้น

2.5 มอนต์มอริลโลไนต์

ตัวดูดซับที่นำมาใช้ในการศึกษานี้คือ มอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite) จัดอยู่ใน ประเภทของดิน(Clay) กลุ่มสเม็คไทท์(Smectite) มีองค์ประกอบหลักเป็นแผ่นของอะลูมิเนียม ออกไซด์ หรืออะลูมินา(Alumina) และซิลิกอนไดออกไซด์ หรือซิลิกา(Silica) เรียกรวมกันว่า อะลูมิโน ซิลิเกต(Alumino silicate) มีรูปแบบการจัดเรียงตัวกันเป็นชั้น(Layers) ประกอบด้วยชั้นของทรงสี่ หน้า(Tetrahedral) ของซิลิกา และทรงแปดหน้า(Octahedral)ของอะลูมินา ด้วยอัตราส่วน 2:1 ดัง แสดงในรูปที่ 2.14



การนำไปใช้ของมอนต์มอริลโลไนต์นั้นมักอยู่ในรูปแบบดินฟอกสี(Bleaching earth)เป็นส่วน ใหญ่ มีความจุการดูดซับน้ำ สามารถบวมตัวได้ดี(Swelling) ชั้นภายใน(Interlayer) รองรับการ แลกเปลี่ยนไอออน(Ion Exchange)ได้เป็นอย่างดี สามารถแลกเปลี่ยนไอออนประจุบวกได้(Cationexchange) อีกทั้งมอนต์มอริลโลไนต์มีพื้นที่ผิวสูง ประมาณ 100 ตารางเมตรต่อกรัม[35] และมีขนาด รูพรุนจัดอยู่ในประเภทรูพรุนมีโส (Mesopore) จากคุณสมบัติที่ได้กล่าวมา ทางผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่ใช้ มอนต์มอริลโลไนต์เป็นตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ แต่หากว่าการดูดซับด้วยรูพรุนขนาดมีโสมักเป็น การดูดซับทางกายภาพ ซึ่งต้องดำเนินการที่ภาวะความดันสูง จึงมีแนวความคิดนำมอนต์มอริลโลไนต์ มาปรับปรุงด้วยกระบวนการทางเคมีด้วยการเติมหมู่ฟังก์ชันเอมีน เพื่อเพิ่มหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเข้าทำ ปฏิกิริยาได้ คาดว่าทำให้ได้ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้น

2.6 แบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ

การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับโดยใช้แบบจำลองจลนพลศาสตร์ทำให้ทราบถึงกลไกการ ดูดซับ อัตราการดูดซับ และเวลาที่ใช้ในการดูดซับจนถึงภาวะสมดุล โดยเกิดอันตรกิริยาระหว่างพื้นผิว ของตัวดูดซับ(adsorbent) และตัวถูกดูดซับ(adsorbate) งานวิจัยนี้เลือกแบบจำลองจลนพลศาสตร์ 3 แบบจำลองคือ 1. แบบจำลองอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo 1st Order) 2. แบบจำลองอันดับสอง เทียม (Pseudo 2nd Order) และ 3. แบบจำลองอาฟรามี (Avrami's equation)

2.6.1 แบบจำลองอันดับหนึ่งเทียม

แบบจำลองอันดับหนึ่งเทียมอธิบายระบบการดูดซับที่มีอัตราการดูดซับเป็นสัดส่วน กับพื้นที่ว่างบนตัวดูดซับเพียงตัวแปรเดียว เนื่องจากความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับคงที่ตลอดการดูดซับ และ ค่าคงที่อัตรา (rate constant, k₁) แปรผันตามความเข้มข้นเริ่มต้นของตัวถูกดูดซับ[36] ดังแสดง ในสมการที่ (2.1)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{2.1}$$

หาปริพันธ์สมการ (2.1) ที่เวลา t = 0 ถึง t = t และ $q_t = 0$ ถึง $q_t = q_t$ จะได้

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$
(2.2)

q _e	คือ	ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ณ ภาวะสมดุล หน่วยเป็น มิลลิกรัมต่อกรัม
qt	คือ	ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่เวลาใดๆ หน่วยเป็น มิลลิกรัมต่อกรัม
t	คือ	เวลาใดๆ หน่วยเป็น นาที
k_1	คือ	ค่าคงที่จลนพลศาสตร์ของแบบจำลองอันดับหนึ่งเทียม หน่วยเป็น นาที ⁻¹

2.6.2 แบบจำลองอันดับสองเทียม

โดยที่

แบบจำลองอันดับสองเทียมใช้อธิบายระบบการดูดซับที่มีขั้นกำหนดอัตรา(rate limiting step) ในระบบการดูดซับถูกกำหนดการดูดซับทางเคมี(chemisorption)[37] ดังแสดงใน สมการที่ (2.3)

23
$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$
(2.3)

24

หาปริพันธ์สมการ (2.3) ที่เวลา t = 0 ถึง t = t และ q_t = 0 ถึง q_t = q_t จะได้

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$$
(2.4)

โดยที่	q _e	คือ	ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ณ ภาวะสมดุล หน่วยเป็น มิลลิกรัมต่อกรัม
	q _t	คือ	ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่เวลาใดๆ หน่วยเป็น มิลลิกรัมต่อกรัม
	t	คือ	เวลาใดๆ หน่วยเป็น นาที
	k ₂	คือ	ค่าคงที่จลนพลศาสตร์ของแบบจำลองอันดับสองเทียม

2.6.3 แบบจำลองอาฟรามี

โดยที่

แบบจำลองอาฟรามีดัดแปลงมาจากแบบจำลองอันดับหนึ่งเทียม โดยเพิ่มค่าคงที่ อาฟรามี(n_a) ในแบบจำลองหนึ่งเทียม ค่าคงที่อาฟรามีโดยทั่วไปจะมีค่าในช่วง 1-4 แบบจำลอง อาฟรามีใช้อธิบายระบบการดูดซับที่มีความซับซ้อน โดยความซับซ้อนนี้อาจเกิดจากปฏิกิริยาเคมีใน ระบบเกิดขึ้นหลายกลไก[38] ดังแสดงในสมการที่ (2.5)

$$q_t = q_e (1 - e^{-(k_a t)^{n_a}})$$
(2.5)

q _e	คือ	ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ณ ภาวะสมดุล หน่วยเป็น มิลลิกรัมต่อกรัม
qt	คือ	ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่เวลาใดๆ หน่วยเป็น มิลลิกรัมต่อกรัม
t	คือ	เวลาใดๆ หน่วยเป็น นาที
k _a	คือ	ค่าคงที่ของอาฟรามี หน่วยเป็น นาที ⁻¹
n _a	คือ	ค่าคงที่ของอาฟรามี

2.7 ไอโซเทิร์มการดูดซับ

ไอโซเทิร์มเป็นความสัมพันธ์ในภาวะสมดุลระหว่างความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในของไหล กับความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับบนของแข็งที่อุณหภูมิคงที่ สามารถใช้อธิบายกลไกการดูดซับได้โดยใช้ แบบจำลองไอโซเทิร์มต่างๆ ในงานวิจัยนี้เลือกแบบจำลองไอโซเทิร์มการดูดซับ 3 แบบจำลองได้แก่ 1. แบบจำลองไอโซเทิร์มแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) 2. แบบจำลองไอโซเทิร์มฟรุนดลิช (Freundlich isotherm) และ 3. แบบจำลองไอโซเทิร์มทอท (Toth isotherm)

2.7.1 แบบจำลองไอโซเทิร์มแลงเมียร์

ไอโซเทิร์มแลงเมียร์ใช้อธิบายระบบการดูดซับที่มีสมมติฐานดังนี้คือ การดูดซับ เกิดขึ้นบนพื้นผิวที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันและสม่ำเสมอ(homogeneous surface) กลไกการดูดซับ ถูกกำหนดด้วยการดูดซับแบบชั้นเดียว(monolayer) ค่าความร้อนการดูดซับ(heat of adsorption) เท่ากันทุกตำแหน่งที่เกิดการดูดซับ และโมเลกุลของตัวถูกดูดซับไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน[39] แสดง สมการไอโซเทิร์มแลงเมียร์ในสมการที่ (2.6)

$$q_e = q_m \frac{K_L P}{1 + K_L P} \tag{2.6}$$

โดยที่	q _e	คือ	ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ณ ภาวะสมดุล หน่วยเป็น มิลลิกรัมต่อกรัม
	q _m	คือ	ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุด ณ ภาวะสมดุล หน่วยเป็น มิลลิกรัมต่อกรัม
	K _L	คือ	ค่าคงที่ของแลงเมียร์ หน่วยเป็น บาร์ ⁻¹
	Pan	คือ	ความดันย่อยของคาร์บอนไดออกไซด์ หน่วยเป็น บาร์

2.7.2 แบบจำลองไอโซเทิร์มฟรุนดลิช

แบบจำลองไอโซเทิร์มฟรุนดลิชอธิบายถึงการดูดซับเกิดขึ้นอย่างไม่จำกัด บนพื้นผิวที่ ไม่สม่ำเสมอไม่เป็นเนื้อเดียวกัน(heterogeneous surface) โมเลกุลของตัวถูกดูดซับสามารถเกิด อันตรกิริยากับโมเลกุลอื่นของตัวถูกดูดซับได้ เกิดการดูดซับแบบหลายชั้น(multilayer)[40] แสดง สมการไอโซเทิร์มฟรุนดลิชในสมการที่ (2.7)

$$q_e = k_f P^{\frac{1}{n_f}} \tag{2.7}$$

โดยที่	q _e	คือ	ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ณ ภาวะสมดุล หน่วยเป็น มิลลิกรัมต่อกรัม
	Р	คือ	ความดันย่อยของคาร์บอนไดออกไซด์ หน่วยเป็น บาร์
	k _f , n _f	คือ	ค่าคงที่ของฟรุนดลิช

2.7.3 แบบจำลองไอโซเทิร์มทอท

แบบจำลองไอโซเทิร์มทอทดัดแปลงมาจากไอโซเทิร์มแลงเมียร์โดยเพิ่มค่าคงที่ของ ทอท(n_T)ในสมการของแลงเมียร์ ค่าคงที่ของทอทอธิบายถึงการดูดซับเกิดขึ้นบนพื้นผิวที่ไม่เป็นเนื้อ เดียวกันเมื่อค่า n_T อยู่ในช่วง 0<n_T≤1 การดูดซับถูกจำกัดภายใต้ความจุการดูดซับสูงสุด ณ ภาวะ สมดุล (q_m) หากค่า n_T = 1 ระบบสมการจะลดรูปเป็นสมการของแลงเมียร์[41] สมการ ไอโซเทิร์มทอทแสดงดังในสมการที่ (2.8)

$$q_e = \frac{q_m K_T P}{[1 + (K_T P)^{n_t}]^{\frac{1}{n_t}}}$$
(2.8)

โดยที่

q _e	คือ	ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ณ ภาวะสมดุล หน่วยเป็น มิลลิกรัมต่อกรัม
q _m	คือ	ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุด ณ ภาวะสมดุล หน่วยเป็น มิลลิกรัมต่อกรัม
Р	คือ	ความดันย่อยของคาร์บอนไดออกไซด์ หน่วยเป็น บาร์
K _T	คือ	ค่าคงที่ของทอท หน่วยเป็น บาร์ ⁻¹
n _T	คือ	ค่าคงที่ของทอท

2.8 วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

Singh และคณะ[42, 43] ศึกษาผลความยาวสายโซ่ของเอมีนต่อความจุการดูดซับ และอัตรา การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าการเพิ่มความยาวสายโซ่ระหว่างหมู่เอมีนกับหมู่ฟังก์ชันต่างๆใน โครงสร้างของตัวดูดซับมีผลให้อัตราการดูดซับลดลง แต่กลับทำให้มีความจุการดูดซับเพิ่มขึ้น ศึกษา ผลจากโซ่กิ่ง จำนวนหมู่ฟังก์ชันบนเอมีนโซ่ตรง และการแทนที่หมู่แอลคิลบนไดเอมีนแอโรแมติกต่อ ความจุการดูดซับและอัตราการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่า การแทนที่โช่กิ่งด้วยหมู่แอลคิลบน เอมีนที่ตำแหน่งแอลฟาคาร์บอนทำให้เกิดแรงกีดขวางเนื่องจากขนาด(Steric hindrance)ของโซ่กิ่ง ส่งผลให้ความจุการดูดซึมสูงขึ้นเมื่อเทียบกับการแทนที่บนบีต้าคาร์บอน การเพิ่มจำนวนหมู่ฟังก์ชันบน เอมีนทำให้ความจุการดูดซึบสูงขึ้นซึ่งมากถึง 3.03 โมลคาร์บอนไดออกไซด์ต่อโมลเอมีนที่ใช้ และการ แทนที่หมู่แอลคิลที่ตำแหน่ง 2 และ/หรือ 5 บนไดเอมีนแอโรแมติกทำให้ความเป็นเบสของ สารประกอบเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้อัตราการดูดซับและความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้น

Liu และคณะ[44] ศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์แบบผันกลับได้ของตัวดูดซับเมโซ พอรัสซิลิกา SBA-15 ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยไตรเอทาโนลามีน(TEA) ในแก๊สผสมระหว่าง คาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน พบว่า การปรับปรุง SBA-15 ด้วยไตรเอทาโนลามีนช่วยเพิ่มการเลือก จับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน พบว่า การปรับปรุง SBA-15 ด้วยไตรเอทาโนลามีนช่วยเพิ่มการเลือก จับคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่าการเลือกจับแก๊สมีเทนมากถึง 7 เท่าเมื่อเปรียบเทียบกับ SBA-15 ที่ไม่ ผ่านการปรับปรุง โดยไตรเอทาโนลามีนไม่ได้เข้าไปเปลี่ยนโครงสร้างของตัวดูดซับ SBA-15 แต่อย่างใด อีกทั้งการปรับปรุง โดยไตรเอทาโนลามีนไม่ได้เข้าไปเปลี่ยนโครงสร้างของตัวดูดซับ SBA-15 แต่อย่างใด อีกทั้งการปรับปรุงด้วยกระบวนการทางเคมี ช่วยทำให้กระบวนการดูดซับสามารถผันกลับได้ โดย เกิดขึ้นที่อุณหภูมิห้องโดยใช้แก๊สมีเทนบริสุทธิ์เป็นตัวนำพาหรือใช้ความดันสุญญากาศ(VSA) การทำซ้ำ ระหว่างการดูดซับและการผันกลับเป็นข้อยืนยันถึงเสถียรภาพและศักยภาพในการแยก คาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทนของตัวดูดซับนี้

Gray และคณะ[45] ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวดูดซับ พอลิเมทิล เมทิล อะครีเลท (Poly methyl methyl acrylate: PMMA) ที่ตรึงด้วยเอมีนตติยภูมิ ซึ่ง แตกต่างจากเอมีนปฐมภูมิและทุติยภูมิ กล่าวคือ อัตราส่วนในการเข้าทำปฏิกิริยาของเอมีนต่อ คาร์บอนไดออกไซด์ของเอมีนปฐมภูมิและทุติยภูมิ เท่ากับ 2:1 ในขณะที่อัตราส่วนในการเข้าทำ ปฏิกิริยาของเอมีนตติยภูมิอัตราส่วนเป็นเพียง 1:1 เท่านั้น โดยการทดสอบตัวดูดซับดังกล่าวพบว่า มี ความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาสูงถึง 3.0 โมลคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกรัมตัวดูดซับ ณ อุณหภูมิ 298 เคลวิน ซึ่งมีประสิทธิภาพเทียบได้กับการดูดซึมคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้สารละลาย และจาก การทดสอบคุณลักษณะตัวดูดซับด้วยเทคนิค XPS และ TGA พบว่าตัวดูดซับมีเสถียรภาพในการ ดูดซับและการผันกลับ ณ อุณหภูมิช่วง 298-360 เคลวิน

Khalil และคณะ[46] ศึกษาการตรึงเอมีนสองชนิดได้แก่ โมโนเอทาโนลามีน(MEA) และ 2-อะมิโน-2เมทิล-1-โพรพานอล(AMP) บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ที่ทำจากกะลาปาล์มด้วยวิธีการฝัง ตัว พบว่า การตรึงเอมีนลงบนพื้นผิวทำให้พื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ลดลง แต่กลับช่วยเพิ่ม ประสิทธิภาพในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากการตรึงเอมีนบนพื้นผิวเป็นการเพิ่มหมู่ ฟังก์ชันเอมีน สามารถเกิดปฏิกิริยาระหว่างเอมีนและคาร์บอนไดออกไซด์ได้ โดยถ่านกัมมันต์ที่ตรึง ด้วย MEA มีความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่าถ่านกัมมันต์ที่ตรึงด้วย AMP จากการ ทดสอบด้วยเทคนิค FESEM พบว่า การตรึงเอมีนบนพื้นผิวทำให้รูพรุนภายในถ่านกัมมันต์ถูกปิดกั้น และการทดสอบการผันกลับของปฏิกิริยา พบว่า ถ่านกัมมันต์ที่ไม่ผ่านการปรับปรุงสามารถเกิดการผัน กลับได้ ด้วยการผ่านแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง ที่อัตราการไหล 60 มิลลิลิตรต่อ นาที แต่กลับไม่เพียงพอที่ทำให้ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการตรึงด้วยเอมีนเกิดการผันกลับได้ เนื่องจากมี พลังงานไม่เพียงพอต่อการสลายพันธะที่เกิดจากกระบวนการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

Kamarudin และคณะ[47] ศึกษาการตรึงเอมีนบนพื้นผิวของ MCM-41 โดยเปรียบเทียบ ระหว่างเอมีนสองชนิดได้แก่ โมโนเอทาโนลามีน (MEA) และไดเอทาโนลามีน (DEA) พบว่า การตรึง เอมีนบนพื้นผิวช่วยเพิ่มความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้น โดยการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ไม่ได้ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของตัวดูดซับเพียงอย่างเดียว แต่ขึ้นอยู่กับปริมาณหมู่เอมีนบนตัวดูดซับด้วย การตรึง MEA สามารถทำได้สูงสุดที่ร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก มีประสิทธิภาพในการดูดซับ คาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่าการตรึงเอมีนด้วย DEA บนพื้นผิว MCM-41 การทดสอบการดูดซับและ การผันกลับโดยใช้วิธีสลับเปลี่ยนความดันแสดงให้เห็นถึงเสถียรภาพของตัวดูดซับแม้ผ่านการใช้งาน มากกว่า 10 วัฏจักร

Serna-Guerrero และคณะ[38] ศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัว ดูดซับสังเคราะห์เมโซพอรัสซิลิกาดัดแปรด้วยเอมีนในช่วงความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ต่ำ ณ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสถึง 70 องศาเซลเซียส ใช้แบบจำลองจลนพลศาสตร์ 3 แบบจำลองคือ แบบจำลองอันดับหนึ่งเทียม(Pseudo 1st order) แบบจำลองอันดับสองเทียม(Pseudo 2nd order) และแบบจำลองอาฟรามี(Avrami's equation) ณ อุณหภูมิช่วง 25 องศาเซลเซียสถึง 70 องศา เซลเซียสพบว่า แบบจำลองอาฟรามีเข้ากับข้อมูลจากการทดลองมากที่สุด โดยมีร้อยละความผิดพลาด น้อยกว่า 3 แบบจำลองอาฟรามีอธิบายถึงกลไกการดูดซับในระบบมีความซับซ้อน ซึ่งความซับซ้อน เกิดจากปฏิกิริยาเคมีที่มากกว่าหนึ่งปฏิกิริยา การดูดซับเกิดขึ้นภายใต้การดูดซับทางกายภาพและการ ดูดซับทางเคมี

Garnier และคณะ[41] ศึกษาไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนบนตัวดูดซับ ถ่านหินชนิดต่างๆ ทำการเปรียบเทียบระหว่างแบบจำลองไอโซเทิร์มของแลงเมียร์(Langmuir isotherm) แบบจำลองเท็มคิน(Temkin isotherm) และแบบจำลองทอท(Toth's equation)ที่ อุณหภูมิการดูดซับ 25 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดัน 0.1 บาร์ถึง 50 บาร์ ใช้แก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์บริสุทธิ์และแก๊สมีเทนบริสุทธิ์พบว่า แบบจำลองทอทเข้ากับค่าความจุการดูดซับ จากการทดลองมากที่สุดทั้งการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนถ่านหิน และการดูดซับมีเทนบนถ่านหิน แบบจำลองทอทอธิบายถึงการดูดซับเกิดขึ้นบนพื้นผิวที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน(Heterogeneous surface) สามารถใช้กับช่วงความดันการดูดซับกว้างได้ ในขณะที่แบบจำลองแลงเมียร์อธิบายถึงการ ดูดซับบนพื้นผิวที่เป็นเนื้อเดียวกัน(Homogeneous surface) และใช้กับช่วงความดันการดูดซับไม่ กว้างนัก

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

เนื้อหาในบทนี้กล่าวถึงเครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมีทั้งหมดที่ใช้ในงานวิจัย รวมถึงวิธี ดำเนินงานวิจัย โดยแบ่งเป็นหัวข้อต่างๆ ดังนี้

3.1 สารเคมี และอุปกรณ์ที่ใช้

3.1.1 สารเคมี

- มอนต์มอริลโลไนต์ร้อยละ 90 (บริษัท เทพเกษตร อุตสาหกรรม จำกัด)
- โมโนเอทาโนลามีน (AR, QReC Chemical)
- เอทานอล (absolute, Chemicals VWR BDH Prolabo)
- โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (ACS, BDH Laboratory supplies)
- แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 10 โดยปริมาตร ดุลในฮีเลียม (Praxair (Thailand) Co.,Ltd.)
- แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 30 โดยปริมาตร ดุลในฮีเลียม (Praxair (Thailand) Co.,Ltd.)
- แก๊สฮีเลียมร้อยละ 99.999 โดยปริมาตร (TIG Co., Ltd.)

3.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้

- เครื่องควบคุมอัตราการไหล (AALBROG model: GFC 1715)
- อุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิ
- ท่อสแตนเลส 316 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 1/4 นิ้ว 1/8 นิ้ว ข้อต่อ และ วาล์ว (Swagelok)
- ท่อควอตซ์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 1/4 นิ้ว ความยาว 60 เซนติเมตร
- แถบเพิ่มความร้อน (Heating tape)
- เกย์วัดแรงดัน
- ตัวคุมค่าความดัน
- แก๊สโครมาโทกราฟ (Shimadzu GC-2014)

3.2 วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.2.1 การเตรียมตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ดัดแปรด้วยเอมีน

3.2.1.1 ตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ดัดแปรด้วยเอมีน

นำมอนต์มอริลโลไนต์ 3 กรัมใส่ในกับเอทานอล 15 มิลลิลิตร แล้วทำการ กวนผสมต่อเนื่องนาน 30 นาทีที่ความเร็วรอบ 120 รอบต่อนาที เพื่อชะล้างผิวของมอนต์มอริลโลไนต์ จากนั้นเติมโมโนเอทาโนลามีน(MEA)ตามอัตราส่วนโดยน้ำหนักที่ต้องการแล้วทำการกวนผสมต่ออีก เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำไปอบแห้งที่ภายใต้ความดันบรรยากาศอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็น เวลาหนึ่งคืน ได้ตัวดูดซับที่สังเคราะห์นี้มีชื่อว่า ตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ดัดแปรด้วยเอมีน เรียกย่อ ว่า MS_X โดย X หมายถึงปริมาณเอมีนที่ตรึงบนตัวดูดซับ

3.2.1.2 ตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีน

เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในเอทานอลที่อัตราส่วนของแข็ง ต่อของแหลว 1:2 จากนั้นเติมมอนต์มอริลโลไนต์ 3 กรัมแล้วกวนผสมเป็นเวลา 30 นาทีที่ความเร็ว รอบ 120 รอบต่อนาที ล้างเบสส่วนเกินออกด้วยเอทานอล 3-4 รอบแล้วทำให้แห้งโดยการอบที่ 60 องศาเซลเซียสภายใต้ความดันบรรยากาศเป็นเวลาหนึ่งคืน จากนั้นนำตัวดูดซับที่ผ่านการดัดแปร พื้นผิวด้วยเบสตรึงด้วยเอมีนโดยใช้วิธีข้างต้น ตัวดูดซับที่สังเคราะห์นี้มีชื่อว่า ตัวดูดซับ มอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีน เรียกย่อว่า MSM_X โดย X หมายถึงปริมาณ เอมีนที่ตรึงบนตัวดูดซับ

3.2.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวดูดซับ

3.2.2.1 การศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวของตัวดูดซับ

(Thermogravimetric analysis, TGA)

Perkin Elmer รุ่น Pyris diamond ภายใต้ความดันในโตรเจน อัตราเพิ่มความร้อนที่ 10 องศา เซลเซียส/นาที

3.2.2.2 การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวดูดซับ

(Brunauer-Emmett-Teller surface area, BET)

ศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัว ดูดซับสังเคราะห์โดยใช้เทคนิค BET ด้วยเครื่องยี่ห้อ Quantachrome รุ่น Autosorb-1

3.2.2.3 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันบนผิวของตัวดูดซับ

(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)

ศึกษาหมู่ฟังก์ชันบนผิวของตัวดูดซับสังเคราะห์โดยใช้เทคนิค FT-IR ด้วย เครื่องยี่ห้อ Perkin-Elmer (Spectrum one) spectrometer ต่อเข้ากับตัวตรวจจับ mercurycadmium-telluride (MCT detector)

3.2.2.4 การศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวดูดซับ

(X-ray diffraction, XRD)

ศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวดูดซับสังเคราะห์โดยใช้เทคนิค XRD ด้วยเครื่อง ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Advance ที่มุม 20 ตั้งแต่ 2 จนถึง 50

3.2.2.5 การศึกษาร้อยละธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจนบนตัวดูดซับ (CHN elemental analysis, CHN)

ศึกษาร้อยละธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจนเจนบนตัวดูดซับ สังเคราะห์ ด้วยเครื่องยี่ห้อ LECO รุ่น CHN2000

3.2.3 การทดสอบความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ดำเนินการโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งหรือ คอลัมน์การดูดซับ ภายใต้ภาวะความดันบรรยากาศ ควบคุมอัตราการไหลของแก๊สขาเข้าโดยใช้เครื่อง ควบคุมอัตราการไหล(AALBROG model: GFC 1715) และอุณหภูมิที่ใช้ดำเนินการควบคุมโดยใช้ แถบเพิ่มความร้อนในการให้ความร้อนแก่ระบบ ตรวจจับอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์โดยใช้อุปกรณ์ ควบคุมอุณหภูมิ และตรวจวัดความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ขาออกด้วยเครื่องแก๊สโครมาโท-กราฟ(Shimadzu GC-2014)ด้วยวิธีออนไลน์ ส่วนของคอลัมน์การดูดซับใช้ท่อควอตซ์ขนาดเส้นผ่าน ศูนย์กลางภายนอก 1/4 นิ้ว ความยาว 60 เซนติเมตร

การดำเนินการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในภาวะแห้ง บรรจุตัวดูดซับสังเคราะห์ 0.3 กรัมในคอลัมน์การดูดซับ ก่อนเริ่มทำการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จะผ่านแก๊สฮีเลียมเข้าสู่คอลัมน์ การดูดซับที่อัตราการไหล 20 มิลลิลิตร/นาที เป็นเวลา 30 นาทีที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จากนั้น ปรับอุณหภูมิของระบบการดูดซับจนถึงระดับที่ต้องการ แต่เปลี่ยนแก๊สขาเข้าจากแก๊สฮีเลียมเป็นแก๊ส ผสมซึ่งประกอบด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆดุลในฮีเลียมเข้าสู่ระบบ ทำการตรวจวัด คาร์บอนไดออกไซด์ขาออกทุกๆ 2 นาทีด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ สิ้นสุดการดูดซับที่ภาวะสมดุล คือความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ขาออกเท่ากับความเข้มข้นคาร์บอนไดออกไซด์ขาเข้า การ คำนวณหาค่าความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในหน่วยของมิลลิกรัมคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกรัม ของตัวดูดซับ (mg CO₂ /g sorbent)ได้โดยใช้การอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟของเส้นโค้งทะลุผ่าน (Breakthrough curves) กับเส้นของความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (ดังภาคผนวก ก.)

การดำเนินการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในภาวะที่มีน้ำดำเนินการเหมือนกับภาวะแห้ง แต่ ให้แก๊สขาเข้าซึ่งประกอบด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆดุลในฮีเลียมผ่านเครื่องระเหยน้ำ ที่มีความเข้มข้นของน้ำต่างกัน จากนั้นจึงปล่อยเข้าสู่ระบบการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ตรวจวัด ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ขาออกด้วยแก๊สโครมาโทกราฟ

3.3 ตัวแปรที่ทำการศึกษา

3.3.1 ชนิดของตัวดูดซับที่ใช้ในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

การศึกษาตัวดูดซับที่ใช้ดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์มี 3 ชนิดด้วยกันคือ 1. มอนต์มอริลโลไนต์ที่ไม่ผ่านการดัดแปรใดๆ(M) 2. ตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ดัดแปรด้วยเอมีน (MS) และ 3. ตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีน(MSM) โดยกำหนด ภาวะการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ดังนี้

: ร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก
: 40 องศาเซลเซียส
: ร้อยละ 10 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม
: 1.8 กรัม•วินาที∙เซนติเมตร ⁻³

ภาวะแห้ง

เมื่อทำการเปรียบเทียบค่าความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวดูดซับทั้งสาม ชนิดแล้ว นำชนิดของตัวดูดซับที่มีค่าความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดมาทำการทดลองใน ขั้นถัดไป เพื่อหาผลกระทบจากตัวแปรอื่นๆ

3.3.2 ปริมาณเอมีนที่ตรึงบนตัวดูดซับ

การศึกษาผลกระทบของปริมาณเอมีนที่ตรึงบนตัวดูดซับต่อค่าความจุการดูดซับ คาร์บอนไดออกไซด์ศึกษาในช่วงร้อยละ 0-40 โดยน้ำหนัก ภาวะการดูดซับถูกกำหนดดังนี้

ชนิดของตัวดูดซับ	: จากการศึกษาขั้นตอน 3.3.1
อุณหภูมิการดูดซับ	: 40 องศาเซลเซียส
ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ ในแก๊สผสมขาเข้า	: ร้อยละ 10 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม
อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็ว ของแก๊สขาเข้า	: 1.8 กรัม∙วินาที∙เซนติเมตร ⁻³

ภาวะแห้ง

การทดลองขั้นถัดไปจะใช้ปริมาณเอมีนที่ตรึงบนตัวดูดซับที่ให้ค่าความจุการดูดซับ สูงสุดทำการทดลองต่อไป

3.3.3 อุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

การศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ต่อค่าความจุ การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ศึกษาในช่วง 30-70 องศาเซลเซียส โดยมีภาวะการดูดซับดังนี้

ชนิดของตัวดูดซับ	: จากการศึกษาขั้นตอน 3.3.1
ปริมาณเอมีนที่ตรึงบนตัวดูดซับ	: จากการศึกษาขั้นตอน 3.3.2
ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ ในแก๊สผสมขาเข้า	: ร้อยละ 10 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม
อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็ว ของแก๊สขาเข้า 	: 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร ⁻³
ภาวะแห้ง	

ทำการเปรียบเทียบค่าความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อได้ อุณหภูมิที่ดีที่สุดในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์แล้ว กำหนดค่าที่อุณหภูมินั้นเพื่อใช้ทำการทดลอง หาผลกระทบจากตัวแปรถัดไป

3.3.4 อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊สขาเข้า

การศึกษาผลกระทบจากอัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊ส ขาเข้า(W/F Ratio) ที่ใช้ในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ศึกษาในช่วง 1.8-5.4 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ มีภาวะการดูดซับดังนี้

ชนิดของตัวดูดซับ	: จากการศึกษาขั้นตอน 3.3.1
ปริมาณเอมีนที่ตรึงบนตัวดูดซับ	: จากการศึกษาขั้นตอน 3.3.2
อุณหภูมิการดูดซับ	: จากการศึกษาขั้นตอน 3.3.3
ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ ในแก๊สผสมขาเข้า	: ร้อยละ 10 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม

3.3.5 ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาเข้า

ภาวะแห้ง

การศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาเข้า ในช่วงอุณหภูมิต่างกันต่อค่าความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ศึกษาในช่วงอุณหภูมิการดูดซับ 30-70 องศาเซลเซียส และความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สขาเข้าศึกษาในช่วง ร้อยละ 10-100 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม โดยกำหนดภาวะการดูดซับดังนี้

ชนิดของตัวดูดซับ	: จากการศึกษาขั้นตอน 3.3.1
ปริมาณเอมีนที่ตรึงบนตัวดูดซับ	: จากการศึกษาขั้นตอน 3.3.2
อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็ว ของแก๊สขาเข้า	: 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร ⁻³
91192PPN/	

3.3.6 ความเข้มข้นของไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้า

การศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นของน้ำในแก๊สขาเข้าที่อุณหภูมิต่างกันต่อค่า ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ศึกษาในช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับ 30-70 องศาเซลเซียส และความเข้มข้นของน้ำในแก๊สขาเข้าศึกษาในช่วงร้อยละ 0-20 โดยปริมาตร โดยกำหนดภาวะการ ดูดซับดังนี้

ชนิดของตัวดูดซับ	: จากการศึกษาขั้นตอน 3.3.1
ปริมาณเอมีนที่ตรึงบนตัวดูดซับ	: จากการศึกษาขั้นตอน 3.3.2
ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ ในแก๊สผสมขาเข้า	: ร้อยละ 10 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม
อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็ว ของแก๊สขาเข้า	: 1.8 กรัม วินาที เซนติเมตร ⁻³

3.4 การศึกษาพฤติกรรมการดูดซับ

3.4.1 จลนพลศาสตร์การดูดซับ

การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ ณ ภาวะอุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับ คาร์บอนไดออกไซด์ตั้งแต่ 30-70 องศาเซลเซียส โดยใช้แบบจำลองจลนพลศาสตร์ 3 แบบจำลอง ด้วยกันคือ 1. แบบจำลองอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo 1st Order) 2. แบบจำลองอันดับสองเทียม (Pseudo 2nd Order) และ 3. แบบจำลอง Avrami (Avrami's equation) ดังแสดงใน ตารางที่ 3.1

แบบจำลอง จลนพลศาสตร์การดูดซับ	สมการ
Pseudo 1 st Order	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$
Pseudo 2 nd Order	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$
Avrami	$q_t = q_e (1 - e^{-(k_a t)^{n_a}})$

ตารางที่ 3.1 แบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับที่ใช้ในการศึกษา

โดยที่	q _e	คือ	ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ณ ภาวะสมดุล หน่วยเป็น มิลลิกรัมต่อกรัม
	qt	คือ	ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่เวลาใดๆ หน่วยเป็น มิลลิกรัมต่อกรัม
	t	คือ	เวลาใดๆ หน่วยเป็น นาที
	k ₁	คือ	ค่าคงที่จลนพลศาสตร์ของแบบจำลองอันดับหนึ่งเทียม หน่วยเป็น นาที ⁻¹
	k ₂	คือ	ค่าคงที่จลนพลศาสตร์ของแบบจำลองอันดับสองเทียม หน่วยเป็น กรัม·มิลลิกรัม ⁻¹ ·นาที ⁻¹
	k _a	คือ	ค่าคงที่ของอาฟรามี หน่วยเป็น นาที¹
	n _a	คือ	ค่าคงที่ของอาฟรามี

ค่าคงที่ของแต่ละแบบจำลองสามารถคำนวณได้จากข้อมูลจากการทดลอง และ ฟังก์ชันความผิดพลาด(Error function) จากค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานปกติ (Normalized standard deviation) และค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ(coefficient of determination : R²)เป็น ตัวชี้วัดถึงการเข้ากันได้ระหว่างแบบจำลองและข้อมูลการทดลอง ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.1 และสมการที่ 3.2 ตามลำดับ

$$Err(\%) = \sqrt{\sum \left[\frac{(q_{t,exp} - q_{t,cal})/q_{t,exp}}{N-1}\right]^2} \times 100$$
(3.1)

โดยที่

Errคือฟังก์ชันความผิดพลาดq_{t,exp}คือค่าความจุการดูดซับจากการทดลองที่เวลา tq_{t,cal}คือค่าความจุการดูดซับจากการคำนวณที่เวลา tNคือจำนวนของข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณ

$$R^{2} = \frac{\sum (\hat{y} - \bar{y})^{2}}{\sum (y_{i} - \bar{y})^{2}}$$
(3.2)

โดยที่	R^2	คือ	ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ
	y	คือ	ค่าผลได้เฉลี่ยที่ได้จากการทดลอง
	ŷ –	คือ	ค่าผลได้จากการคำนวณด้วยแบบจำลอง
	<i>y</i> _i	คือ	ค่าผลได้จากการทดลอง

กำหนดภาวะการดูดซับดังนี้

ชนิดของตัวดูดซับ	: จากการศึกษาขั้นตอน 3.3.1
ปริมาณเอมีนที่ตรึงบนตัวดูดซับ	: จากการศึกษาขั้นตอน 3.3.2
ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ ในแก๊สผสมขาเข้า	: ร้อยละ 10 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม
อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็ว ของแก๊สขาเข้า	: 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร ⁻³
ภาวะแห้ง	

3.4.2 ไอโซเทิร์มการดูดซับ

การศึกษาไอโซเทิร์มของการดูดซับ ศึกษาที่ภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นของ คาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาเข้าต่างกัน ตั้งแต่ร้อยละ 10-100 โดยปริมาตร ดุลในฮีเลียม ที่ อุณหภูมิต่างกันตั้งแต่ 30-70 องศาเซลเซียส นำผลการทดลองมาคำนวณหาค่าคงที่ไอโซเทิร์มการ ดูดซับในแต่ละแบบจำลอง โดยมีไอโซเทิร์มการดูดซับ 3 แบบจำลองด้วยกันคือ 1. แบบจำลอง แลงเมียร์ (Langmuir isotherm) 2. แบบจำลองฟรุนดลิช (Freundlich isotherm) และ 3. แบบจำลองทอท (Toth isotherm) ดังแสดงในตารางที่ 3.2 ใช้ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานปกติจาก สมการที่ 3.1 และค่าสัมประสิทธิ์ของการตัดสินใจ(R²)จากสมการที่ 3.2 เป็นตัวชี้วัดการเข้ากันได้ของ

ข้อมูลจากการทดลองกับแบบจำลองไอโซเทิร์มที่เลือกใช้ โดยกำหนดภาวะการดูดซับดังนี้

ชนิดของตัวดูดซับ : จากการศึกษาขั้นตอน 3.3.1

ปริมาณเอมีนที่ตรึงบนตัวดูดซับ

: จากการศึกษาขั้นตอน 3.3.2

อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็ว : 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ของแก๊สขาเข้า

ภาวะแห้ง

ตารางที่ 3.2 แบบจำลองไอโซเทิร์มการดูดซับที่ใช้ในการศึกษา

แบบจำลองไอโซเทิร์ม การดูดซับ	สมการ
Langmuir	$q_e = q_m \frac{K_L P}{1 + K_L P}$
Freundlich	$q_e = k_f P^{\frac{1}{n_f}}$
Toth	$q_e = \frac{q_m K_T P}{\left[1 + (K_T P)^{n_t}\right]^{\frac{1}{n_t}}}$

โดยที่	q _e	คือ	ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ณ ภาวะสมดุล หน่วยเป็น มิลลิกรัมต่อกรัม
	q _m	คือ	ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุด ณ ภาวะสมดุล หน่วยเป็น มิลลิกรัมต่อกรัม
	KL	คือ	ค่าคงที่ของแลงเมียร์ หน่วยเป็น บาร์ ⁻¹
	Ρ	คือ	ความดันย่อยของคาร์บอนไดออกไซด์ หน่วยเป็น บาร์
	k _f , n _f	คือ	ค่าคงที่ของฟรุนดลิช

ค่าคงที่ของทอท หน่วยเป็น บาร์-1 คือ K_{T} ค่าคงที่ของทอท คือ n_T

3.4.3 อุณหพลศาสตร์การดูดซับ

การศึกษาอุณหพลศาสตร์การดูดซับ ศึกษาที่ภาวะอุณหภูมิในการดำเนินการต่างกัน ที่อุณหภูมิ 30-70 องศาเซลเซียส นำผลการทดลองมาคำนวณหาค่าคงที่อุณหพลศาสตร์ ได้แก่ ค่า มาตรฐานเอนทัลปี (Standard Enthalpy : ΔH^0), ค่ามาตรฐานเอนโทรปี (Standard Entropy : ΔS^0) และพลังงานเสรีของกิบส์ (Gibb's free energy : ΔG^0) คำนวณจากสมการของแวนท์ฮอฟ (Van't Hoff equation) ดังในสมการที่ 3.2

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \tag{3.3}$$

โดยที่	Т	คือ	อุณหภูมิการดูดซับ ห	น่วยเป็น เคลวิน(K)
กำหนดภ	าวะการดูดซับ	เด้งนี้		
	ชนิดของตัวดู	ดซับ		: จากการศึกษาขั้นตอน 3.3.1
	ปริมาณเอมีน	เที่ตรึงบนต์	าัวดูดซับ	: จากการศึกษาขั้นตอน 3.3.2
	อัตราส่วนระ	หว่างปริมา	าณตัวดูดซับกับอัตราเร็ว	: 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร ⁻³

ภาวะแห้ง

ของแก๊สขาเข้า

บทที่ 4 ผลงานวิจัยและการวิเคราะห์ผล

ในบทนี้แสดงผลการศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวดูดซับสังเคราะห์ ฉะนั้น เนื้อหาจะถูกแบ่งออกเป็นสามส่วนคือ ส่วนแรกกล่าวถึงการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวดูดซับ มอนต์มอริลโลไนต์สังเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆได้แก่ TGA BET FT-IR XRD และ CHN ในส่วนที่สอง อธิบายผลจากตัวแปรต่างๆต่อความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวดูดซับสังเคราะห์ได้แก่ ชนิดของตัวดูดซับ ปริมาณเอมีนที่ตรึงบนตัวดูดซับ อุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับ อัตราส่วนระหว่าง ปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊สขาเข้า ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสม ขาเข้า และความเข้มข้นของไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้า และส่วนสุดท้ายอธิบายพฤติกรรมการดูดซับ คาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับสังเคราะห์จากการศึกษาทางจลนพลศาสตร์การดูดซับ ไอโซเทิร์ม และอุณหพลศาสตร์

4.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวดูดซับสังเคราะห์

4.1.1 การศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวของตัวดูดซับ

(Thermogravimetric analysis, TGA)

เสถียรภาพทางความร้อนศึกษาที่อุณหภูมิ(Temperature)ตั้งแต่ 40 องศาเซลเซียส ถึง 800 องศาเซลเซียส และร้อยละการสูญเสียน้ำหนัก(%wt. loss) ตัวดูดซับทั้งก่อนและหลังดัดแปร พื้นผิวแสดงดังในรูปที่ 4.1 จากผลการวิเคราะห์ พบว่า การสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากความร้อนของตัว ดูดซับก่อนดัดแปรเกิดขึ้นสองช่วง ช่วงแรกตั้งแต่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสถึง 150 องศาเซลเซียส เกิดการกำจัดน้ำออกจากพื้นผิวของตัวดูดซับ ในช่วงที่สองตั้งแต่ 150 องศาเซลเซียสขึ้นไป เป็นการ กำจัดน้ำที่แทรกอยู่ในชั้นภายใน(interlayer)ของตัวดูดซับ และการกำจัดน้ำออกจากโครงสร้างมอนต์-โมริลโลไนต์ผ่านปฏิกิริยาดีไฮดรอกซีเลซัน(Dehydroxylation,[48]) ร้อยละของน้ำหนักที่หายไปของ ตัวดูดซับก่อนการดัดแปรอยู่ที่ร้อยละ 10 สำหรับตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปร ด้วยเอมีน(MSM)พบว่า การสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากความร้อนแบ่งออกเป็นสามช่วงได้แก่ ช่วงแรก ตัวดูดซับ ช่วงที่สองตั้งแต่ 120 องศาเซลเซียสเป็นการคายน้ำและเอทานอลที่เหลืออยู่บนพื้นผิวของ ตัวดูดซับ ช่วงที่สองตั้งแต่ 120 องศาเซลเซียสเป็นการคายน้ำและเอทานอลที่เหลืออยู่บนพื้นผิวของ ตัวดูดซับ ช่วงที่สองตั้งแต่ 120 องศาเซลเซียสถึง 200 องศาเซลเซียสเป็นการระเหยออกของMEA อันเนื่องมาจากจุดเดือดของ MEA ที่ 170 องศาเซลเซียส และช่วงที่สามตั้งแต่ 200 องศาเซลเซียส เกิดปฏิกิริยาดีไฮดรอกซีเลชันในโครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์ และเกิดการระเหยออกของเอมีนที่ แทรกอยู่ในชั้นภายใน(interlayer) ร้อยละน้ำหนักที่สูญเสียโดยรวมบนตัวดูดซับดัดแปรอยู่ที่ประมาณ ร้อยละ 32 ซึ่งมีค่ามากกว่าตัวดูดซับก่อนดัดแปร



รูปที่ 4.1 เสถียรภาพทางความร้อนบนตัวดูดซับสังเคราะห์

4.1.2 การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวดูดซับ (Brunauer-Emmett-Teller(BET) surface area)

ลักษณะของรูพรุนบนตัวดูดซับก่อนและหลังการดัดแปร ศึกษาด้วยไอโซเทิร์มการ ดูดซับและคายในโตรเจนแสดงในรูปที่ 4.2 จากผลการวิเคราะห์พบว่าตัวดูดซับก่อนดัดแปร(M) ตัว ดูดซับหลังดัดแปรด้วยเอมีน(MS) และตัวดูดซับปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีน(MSM) มีรูปแบบ รูพรุนเป็น type IV คือ ลักษณะรูพรุนของตัวดูดซับเป็นแบบ Mesoporous[48] และจาก Hysterisis profile เป็นแบบ Type B บ่งบอกว่าโครงสร้างรูพรุนจัดเรียงตัวกันเป็นชั้น[49] คุณสมบัติความพรุน ของตัวดูดซับสังเคราะห์แสดงดังในตารางที่ 4.1 เมื่อเปรียบเทียบตัวดูดซับก่อนดัดแปร(M) และตัว ดูดซับที่ตรึงด้วยเอมีน(MS) จากผลการวิเคราะห์จะเห็นว่า พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่าน ศูนย์กลางรูพรุนลดลงอย่างมีนัยสำคัญ เป็นการยืนยันว่า MEA ถูกตรึงบนพื้นผิว และในรูพรุนของตัว ดูดซับแล้ว เมื่อเปรียบเทียบตัวดูดซับ M และตัวดูดซับ MSM ที่ไม่ตรึงเอมีนบนพื้นผิวพบว่า พื้นที่ผิว และปริมาตรรูนพรุนลดลงอย่างมีนัยสำคัญ เป็นจณะที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนมีค่าเพิ่มขึ้น ทั้งนี้ เกิดจากการปรับปรุงพื้นผิวตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยสารละลายเบส ช่วยพาไอออนประจุบวก ขนาดใหญ่ที่อยู่ในโครงสร้างละลายผ่านสารละลายออกมา จึงทำให้รูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อนำตัว ดูดซับMSMตรึงด้วยเอมีนพบว่า มีพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนมี แนวโน้มลดลงตามปริมาณเอมีนที่เพิ่มขึ้น แสดงถึงปริมาณเอมีนบนตัวดูดซับมีมากขึ้นตามการปริมาณ เอมีนที่ใช้ในการตรึง



รูปที่ 4.2 ไอโซเทิร์มการดูดซับและคายไนโตรเจนของตัวดูดซับ

โดยที่	Μ	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ที่ไม่ผ่านการดัดแปร
	MS_25	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ดัดแปรด้วยเอมีนที่ปริมาณตรึงร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก
	MSM_00	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวที่ไม่ผ่านการดัดแปรด้วยเอมีน
	MSM_25	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีนที่ปริมาณตรึงร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก
	MSM_30	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีนที่ปริมาณตรึงร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก
	MSM_35	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีนที่ปริมาณตรึงร้อยละ 35 โดยน้ำหนัก
	MSM_40	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีนที่ปริมาณตรึงร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก

ตัวดูดซับ	พื้นที่ผิว	ปริมาตรรูพรุน	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ย
สังเคราะห์	(m²/g)	(cm ³ /g)	(nm)
Μ	114.00	0.212	7.43
MS_25	72.50	0.144	5.92
MSM_00	18.34	0.033	16.37
MSM_25	11.76	0.025	16.21
MSM_30	8.29	0.021	9.11
MSM_35	7.62	0.012	6.64
MSM_40	6.81	0.007	3.79

ตารางที่ 4.1 คุณสมบัติของรูพรุนบนตัวดูดซับสังเคราะห์

โดยที่ M		คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ที่ไม่ผ่านการดัดแปร
	MS_25	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ดัดแปรด้วยเอมีนที่ปริมาณตรึงร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก
	MSM_00	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวที่ไม่ผ่านการดัดแปรด้วยเอมีน
	MSM_25	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีนที่ปริมาณตรึงร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก
	MSM_30	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีนที่ปริมาณตรึงร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก
	MSM_35	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีนที่ปริมาณตรึงร้อยละ 35 โดยน้ำหนัก
	MSM_40	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีนที่ปริมาณตรึงร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก

4.1.3 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันบนผิวของตัวดูดซับ

(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)

FT-IR สเปกตราของตัวดูดซับก่อน และหลังดัดแปรด้วยเอมีนปริมาณต่างๆกันแสดง ในรูปที่ 4.3 จากผลการวิเคราะห์พบว่าตัวดูดซับแต่ละตัวแสดงพีคแถบกว้างที่มีตำแหน่งกลางความถี่ (wavenumber) 3470 เซนติเมตร⁻¹ และพีคยอดแหลมที่ความถี่ 1660 เซนติเมตร⁻¹ แสดงถึงหมู่ ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวตัวดูดซับ[50, 51] เมื่อตรึงเอมีนบนตัวดูดซับพบว่า มียอดพีคปรากฏที่ตำแหน่ง ความถี่ 3300 เซนติเมตร⁻¹ โดยยอดนี้แสดงถึงการยืด-หดของพันธะ N-H บนหมู่อะมิโน นอกจากนี้ที่ ความถี่ 1610 และ 1500 เซนติเมตร⁻¹ พบยอดพีคของการงอแบบสมมาตรและอสมมาตรของเอมีน ปฐมภูมิ[52] และยอดพีคขนาดเล็กที่ความถี่ 2986 และ 2913 เซนติเมตร⁻¹ เป็นการยืด-หดแบบ สมมาตรและอสมมาตรของหมู่ CH₂ บนสายโซ่แอลคิลบน MEA อีกทั้งพบพีคแถบกว้างที่บริเวณ ความถี่ 1430 และ 1360 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งเป็นกลุ่มพันธะ -H₂C-OH บน MEA[53] จาก FT-IR สเปกตรานี้แสดงให้เห็นว่า การตรึงเอมีนบนตัวดูดซับประสบความสำเร็จ เป็นการเพิ่มหมู่เอมีนให้กับ ตัวดูดซับ และมีมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณเอมีนลงบนตัวดูดซับ



รูปที่ 4.3 FT-IR สเปกตราของตัวดูดซับ

โดยที่	Μ	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ที่ไม่ผ่านการดัดแปร
	MSM_00	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวที่ไม่ผ่านการดัดแปรด้วยเอมีน
	MSM_30	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีนที่ปริมาณตรึงร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก
	MSM_40	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีนที่ปริมาณตรึงร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก

4.1.4 การศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวดูดซับ (X-ray diffraction, XRD)

รูปแบบ XRD ของตัวดูดซับก่อนและหลังตรึงด้วยเอมีนที่ปริมาณต่างกันแสดงดังใน รูปที่ 4.4 จากผลวิเคราะห์พบว่า ตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ที่ไม่ผ่านการดัดแปร(M) มีส่วนประกอบ ของแร่สี่ชนิดด้วยกันคือ มอนต์มอริลโลไนต์(Montmorillonite) ควอตซ์(Quartz) แคลไซต์(Calcite) และคาไนต์(Kyanite) โครงสร้างของแร่แสดงโดยจุดยอดที่องศาต่างๆของดินดังในรูปที่ 4.4 จุดยอดที่ 20 เท่ากับ 9.1 แสดงถึงโครงร่างผลึกของมอนต์มอริลโลไนต์ โดยมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยที่ผ่านมา ซึ่ง จะปรากฏพีคของมอนต์มอริลโลไนต์ตำแหน่งที่ 20 เท่ากับ 8.9 ดีกรี[48] หลังการปรับปรุงพื้นผิวและ ตรึงด้วยด้วยเอมีน พบว่าองศาเลื่อนไปตำแหน่ง 20 ค่าน้อยลง โดยเลื่อนจาก 9.1 องศาไป ณ บริเวณ ที่ 6.6 องศา แสดงให้ทราบว่าการดัดแปรพื้นผิวทำให้โครงร่างผลึกเกิดการเปลี่ยนแปลง อีกทั้งค่า ความเข้ม(Intersity)ของตัวดูดซับที่ผ่านการดัดแปรมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับตัวดูดซับที่ไม่ผ่านการ ดัดแปรเนื่อง แสดงให้เห็นว่าการดัดแปรพื้นผิวทำให้ความเป็นอสัณฐานเพิ่มขึ้น กล่าวได้ว่าการดัดแปร พื้นผิวประสบผลสำเร็จ ส่วนพีคของมอนต์มอริลโลไนต์เลื่อนไปยังค่า 20 ที่มีองศาน้อยลง บ่งบอกถึง รูพรุนถูกขยายออกจากการแทรกตัวหมูไฮดรอกซิลและเอมีน โดยจากคำอธิบายนี้สอดคล้องกับผล วิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิค BET ที่ว่าเอมีนถูกตรึงบนพื้นผิวและในรูพรุนของตัวดูดซับสังเคราะห์



รูปที่ 4.4 รูปแบบ XRD ของตัวดูดซับ

โดยที่	Μ	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ที่ไม่ผ่านการดัดแปร
	MSM_25	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีนที่ปริมาณตรึงร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก
	MSM_30	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีนที่ปริมาณตรึงร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก
	MSM_35	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีนที่ปริมาณตรึงร้อยละ 35 โดยน้ำหนัก
	MSM_40	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีนที่ปริมาณตรึงร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก

คือ บอบต์บอริลโลไบต์ที่ไปผ่าบการดัดแปร

4.1.5 การศึกษาร้อยละธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจนบนตัวดูดซับ (CHN elemental analysis, CHN)

การวิเคราะห์ร้อยละธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจนและไนโตรเจนบนตัวดูดซับก่อนและ หลังดัดแปรด้วยเอมีน และปริมาณหมู่เอมีนบนตัวดูดซับโดยใช้เทคนิค CHN elemental analysis แสดงในตารางที่ 4.2 ตัวดูดซับก่อนการดัดแปรด้วยเอมีน(M) มีร้อยละธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และ ในโตรเจน น้อยมากเนื่องจากโครงสร้างหลักของตัวดูดซับ(M) เป็นอะลูมิโนซิลิเกต จึงมีธาตุเหล่านี้ ค่อนข้างน้อย แต่หลังการตรึงด้วยเอมีนจะได้ตัวตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ดัดแปรด้วยเอมีน(MS) และตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีน(MSM) มีร้อยละธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และในโตรเจนสูงขึ้นตามปริมาณเอมีนที่ใช้ดัดแปร เป็นการยืนยันว่าเอมีนได้ถูกดัดแปรอยู่ บนตัวดูดซับแล้ว เมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างตัวดูดซับสองชนิดคือ ตัวดูดซับMS และ ตัวดูดซับ MSM ที่มีการตรึงปริมาณเอมีนที่ต่างกัน พบว่าร้อยละปริมาณเอมีนที่ตรึงบนตัวดูดซับสังเคราะห์มีค่า ใกล้เคียงกับร้อยละเอมีนที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค CHN แสดงให้ทราบว่าไม่มีการสูญเสียของเอมีน ระหว่างขั้นตอนการเตรียมตัวดูดซับสังเคราะห์

ตัวดูดซับ	%C	%Н	%N	ปริมาณหมู่เอมีน	ปริมาณเอมีน
				mmol/g	ร้อยละโดยน้ำหนัก
М	0.133	0.516	0	0	0
MS_25	6.655	2.499	5.818	4.16	25.38
MS_30	7.101	2.811	6.8	4.86	29.67
MSM_00	1.005	0.627	0	0	0
MSM_25	5.42	4.154	5.855	4.18	25.54
MSM_30	7.62 🛁	5.165	6.988	4.99	30.49
MSM_35	7.183	4.624	8.02	5.73	34.99
MSM_40	8.126	4.711	8.985	6.42	39.20
L	9			6	I

ตารางที่ 4.2 ร้อยละองค์ประกอบธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจนและไนโตรเจนของตัวดูดซับสังเคราะห์

โดยที่	Μ	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ที่ไม่ผ่านการดัดแปร			
	MS_25	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ดัดแปรด้วยเอมีนที่ปริมาณตรึงร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก			
	MS_30	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ดัดแปรด้วยเอมีนที่ปริมาณตรึงร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก			
	MSM_00	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวที่ไม่ผ่านการดัดแปรด้วยเอมีน			
	MSM_25	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีนที่ปริมาณตรึงร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก			
	MSM_30	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีนที่ปริมาณตรึงร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก			
	MSM_35	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีนที่ปริมาณตรึงร้อยละ 35 โดยน้ำหนัก			
	MSM_40	คือ	มอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีนที่ปริมาณตรึงร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก			

4.2 การศึกษาผลกระทบของตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อระบบการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

4.2.1 ชนิดของตัวดูดซับที่ใช้ในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

การทดลองระบบการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับชนิดของแข็ง ทำโดยใช้ ตัวดูดซับสี่ชนิดได้แก่ 1.มอนต์มอริลโลไนต์(M) 2.ตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว ด้วยสารละลายเบสในเอทานอล(MSM_00) 3.มอนต์มอริลโลไนต์ตรึงด้วยเอมีนร้อยละ 25 โดย น้ำหนัก(MS_25) และ 4.ตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีนร้อยละ 25 โดย น้ำหนัก(MSM_25) ภาวะที่ใช้ในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์คือ อุณหภูมิการดูดซับ 40 องศา เซลเซียส อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊สขาเข้าที่ 1.8 กรัม-วินาที.เซนติเมตร⁻³ ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาเข้าที่ร้อยละ 10 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม ในภาวะแห้ง ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.5





[ทำการดูดซับที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊ส ขาเข้าเท่ากับ 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ใน แก๊สผสมขาเข้าที่ร้อยละ 10 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม]

จากรูปที่ 4.5 พบว่าความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ภาวะสมดุลบนตัวดูดซับ ชนิดM โดยเมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างตัวดูดซับ M และ MSM พบว่าการปรับปรุงพื้นผิวตัวดูดซับ ด้วยสารละลายเบสในเอทานอลทำให้ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 5.34 มิลลิกรัม ต่อกรัมตัวดูดซับ(M) เป็น 57.33 มิลลิกรัมต่อกรัมตัวดูดซับ(MSM_00) หรือเพิ่มขึ้นประมาณ 11 เท่า และเมื่อทำการตรึงเอมีนบนตัวดูดซับที่ปริมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนักจะได้ตัวดูดซับ MS_25 และตัว ดูดซับ MSM_25 พบว่าความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น 49.27 มิลลิกรัมต่อกรัม และ 93.06 มิลลิกรัมต่อกรัมตามลำดับ ทั้งนี้มอนต์มอริลโลไนต์ที่ไม่ผ่านการดัดแปรมีความจุการ ดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ค่อนข้างต่ำ เมื่อทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารละลายเบสในเอทานอลทำให้ มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลบนตัวดูดซับเพิ่มขึ้นแสดงดังในผลจากเทคนิค FT-IR (หัวข้อ 4.1.3) โดย เปลี่ยนพื้นผิวออกไซด์บนตัวดูดซับเป็นหมู่ไฮดรอกซิลที่สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ ได้โดยผ่านปฏิกิริยาการสร้างไบคาร์บอเนต (Bicarbonate formation,[54]) ดังแสดงกลไกการ เกิดปฏิกิริยาในรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 การเกิดปฏิกิริยาการสร้างไบคาร์บอเนตบนพื้นผิวไฮดรอกซิล

(ดัดแปลงจาก[54])

เมื่อทำการตรึงเอมีนบนตัวดูดซับ พบว่าความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น ประมาณ 9 เท่าเมื่อทำการตรึงเอมีนบนตัวดูดซับMปริมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก(MS_25) ความจุ การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นประมาณ 1.6 เท่าเมื่อทำการตรึงเอมีนบนตัวดูดซับMSM ปริมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก(MSM_25) เนื่องจากเอมีนบนพื้นผิว เป็นหมู่ฟังก์ชันที่สามารถทำ ปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ เกิดสารประกอบคาร์บาเมต (Carbamate,[32]) ดังแสดงใน สมการที่ (4.1)

$$2\text{RNH}_2 + \text{CO}_2 \iff \text{RNHCO}_2 \text{RNH}_3^+$$
 (4.1)

เมื่อทำการเปรียบเทียบความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ มอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีนปริมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก(MSM_25)กับตัว ดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์(M)พบว่า ความจุการดูดซับเพิ่มขึ้นประมาณ 17.5 เท่าเทียบกับความจุการ ดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ(M) แสดงให้ทราบว่าวิธีการที่ใช้ดัดแปรตัวดูดซับให้มีความจุ การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์มีความเหมาะสมแล้ว ดังนั้นตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิว ด้วยสารละลายเบสในเอทานอล(MSM)ที่มีการตรึงเอมีน จะถูกศึกษาผลของตัวแปรอื่นๆต่อความจุการ ดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในการทดลองลำดับถัดไป

4.2.2 ปริมาณเอมีนที่ตรึงบนตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิว

การศึกษาปริมาณเอมีนที่ตรึงบนตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิว(MSM)มี ค่าเท่ากับร้อยละ 0 25 30 35 และ 40 โดยน้ำหนักตามลำดับ ทำการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊สขาเข้าเท่ากับ 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาเข้าที่ร้อยละ 10 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.7





[ทำการดูดซับที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊ส ขาเข้าเท่ากับ 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ใน แก๊สผสมขาเข้าที่ร้อยละ 10 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม]

เมื่อทำการตรึงเอมีนบนตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิว(MSM)จนถึง ปริมาณเอมีนร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก พบว่าความจุการดูดซับเพิ่มขึ้นจาก 57 มิลลิกรัมต่อกรัมตัวดูด ซับ เป็น 115 มิลลิกรัมต่อกรัมตัวดูดซับ ที่เป็นเช่นนี้เพราะหมู่ฟังก์ชันเอมีนสามารถทำปฏิกิริยากับ คาร์บอนไดออกไซด์ดังแสดงในสมการที่ (4.1) โดยที่อัตราส่วนการเข้าทำปฏิกิริยาระหว่างเอมีนและ คาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเท่ากับ 2:1 จะเกิดสารประกอบคาร์บาเมต[32] เมื่อทำการตรึงเอมีนเพิ่มขึ้น จากปริมาณเอมีนร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก เป็นที่ร้อยละ 35 โดยน้ำหนักและที่ร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก ตามลำดับจะพบว่าความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าลดลงจาก 120 มิลลิกรัมต่อกรัม เป็น 99 มิลลิกรัมต่อกรัม และ 90 มิลลิกรัมต่อกรัมตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนของตัวดูดซับที่ตรึงเอมีนที่มีมากเกินมีขนาดเล็กดังแสดงใน ตารางที่ 4.1 นั่นหมายถึงปริมาณเอมีนที่มากเกินพอกีดขวางการแพร่กระจายของคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อเข้าทำปฏิกิริยากับเอมีนที่อยู่ในรูพรุน ทำให้ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์โดยรวมลดลง จากผลการทดลองนี้จึงทำให้ทราบว่าปริมาณเอมีนที่เหมาะสมบนตัวดูดซับมีค่าเท่ากับร้อยละ 30 โดย น้ำหนัก ดังนั้นการทดลองในลำดับถัดไป จะเลือกใช้ตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวที่มีการ ตรึงเอมีนที่ปริมาณร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก(MSM_30)

4.2.3 อุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

การศึกษาผลกระทบต่อความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM_30 ที่อุณหภูมิต่างกันตั้งแต่ 30-70 องศาเซลเซียส ใช้อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของ แก๊สขาเข้าที่ 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขา เข้าที่ร้อยละ 10 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม ในภาวะแห้ง ผลการทดลองแสดงรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

บนตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวที่ตรึงเอมีนที่ปริมาณร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก(MSM_30) ในช่วงอุณหภูมิการดูดซับตั้งแต่ 30 องศาเซลเซียสถึง 70 องศาเซลเซียส

[ทำการดูดซับที่อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊สขาเข้าเท่ากับ 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ใน แก๊สผสมขาเข้าที่ร้อยละ 10 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม]

จากผลการทดลองพบว่า ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM_30 มีค่าลดลงจาก 120 มิลลิกรัมต่อกรัม ณ อุณหภูมิการดูดซับเท่ากับ 30 องศาเซลเซียสเป็น 115 มิลลิกรัมต่อกรัม ณ อุณหภูมิการดูดซับเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส 109 มิลลิกรัมต่อกรัม ณ อุณหภูมิการดูดซับเท่ากับ 50 องศาเซลเซียส 89 มิลลิกรัมต่อกรัม ณ อุณหภูมิการดูดซับเท่ากับ 60 องศาเซลเซียส และ 62 มิลลิกรัมต่อกรัม ณ อุณหภูมิการดูดซับเท่ากับ 70 องศาเซลเซียสตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากปฏิกิริยาระหว่างเอมีนกับคาร์บอนไดออกไซด์เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน[55, 56] เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นจึงทำให้การเกิดปฏิกิริยาระหว่างเอมีนกับคาร์บอนไดออกไซด์ ได้ผลิตภัณฑ์ คาร์บาเมตลดลง จึงส่งผลให้ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง

4.2.4 อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊สขาเข้า

การศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊สขาเข้า (W/F Ratio) ในช่วง 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ถึง 5.4 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ต่อความจุการดูด ซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM_30 ภายใต้ภาวะการดูดซับที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาเข้าที่ร้อยละ 10 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม ผลการทดลองจะแสดงในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการดูดซับ(Time)ซึ่งใช้หน่วยนาที (min) กับสัดส่วนความเข้มข้นคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สขาออก ณ เวลาใดๆกับความเข้มข้น คาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาเข้า(C/C₀) และเรียกความสัมพันธ์นี้ว่า เส้นโค้งทะลุผ่าน (Breakthrough curve) ดังแสดงในรูปที่ 4.9



ร**ูปที่ 4.9** เส้นโค้งทะลุผ่าน (Breakthrough curve) ของตัวดูดซับ MSM_30 ในช่วงอัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊สขาเข้า(W/F) ตั้งแต่ 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ถึง 5.4 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³

[ทำการดูดซับที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ใน แก๊สผสมขาเข้าที่ร้อยละ 10 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม]

จากผลการทดลองพบว่า ระยะเวลาที่ใช้ในการปรากฏตัวของคาร์บอนไดออกไซด์ใน

แก๊สขาออก(Breakthrough time)จะนานขึ้นเมื่อเพิ่ม W/F โดยที่ใช้เวลา 15 นาทีเมื่อใช้ W/F เท่ากับ 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ 24 นาทีเมื่อใช้ W/F เท่ากับ 3 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ 36 นาทีเมื่อใช้ กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ และ W/F เท่ากับ 4.2 45 นาทีเมื่อใช้ W/F เท่ากับ 5.4 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ตามลำดับ ความเข้มข้นคาร์บอนไดออกไซด์ขาออกเท่ากับความเข้มข้น คาร์บอนไดออกไซด์ขาเข้า(C/Co=1) จะต้องเวลาเท่ากับ 39 นาทีสำหรับ W/F เท่ากับ 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ 60 นาทีสำหรับ W/F เท่ากับ 3 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ 79 นาทีสำหรับ เท่ากับ 4.2 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ และ 90 นาทีสำหรับ เท่ากับ 5.4 W/F W/F กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ตามลำดับ เมื่อพิจารณา ณ ตำแหน่งที่มีค่า(C/C₀)คงที่ใดๆ เวลาที่ใช้ในการ ดูดซับจะนานขึ้นเมื่อทำการเพิ่ม W/F เช่น C/C₀ เท่ากับ 0.6 ระยะเวลาที่ใช้ในการดูดซับเท่ากับ 21 นาทีสำหรับ W/F เท่ากับ 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ 33 นาทีสำหรับ W/F เท่ากับ 3 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ 45 นาทีสำหรับ W/F เท่ากับ 4.2 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ และ 57 นาที ้สำหรับ W/F เท่ากับ 5.4 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อพิจารณา ณ ที่ เวลาในการดูดซับคงที่ ณ ที่เวลาใดๆ ค่า C/C₀ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อลดค่า W/F ตัวอย่างเช่น ณ ที่เวลาการ ดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 40 นาที ค่า C/C₀ มีค่าเท่ากับ 1 เมื่อ W/F เท่ากับ 1.8 กรัม·วินาที•เซนติเมตร⁻³ ค่า C/C₀ มีค่าเท่ากับ 0.85 เมื่อ W/F เท่ากับ 3 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ค่า C/C₀ มีค่าเท่ากับ 0.45 เมื่อ W/F เท่ากับ 4.2 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ และค่า C/C₀ มีค่าเท่ากับ 0 เมื่อ W/F เท่ากับ 5.4 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้เพราะการเพิ่ม W/F เป็นการ เพิ่มเวลาการสัมผัสกันระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์กับตัวดูดซับมากขึ้น จึงใช้เวลาในการดูดซับนานขึ้น อีกทั้งการเพิ่ม W/F ไม่ส่งผลกับความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์อย่างมีนัยสำคัญแสดงดังรูปที่ 4.10 โดยมีความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เฉลี่ยประมาณ 117 มิลลิกรัมต่อกรัมในช่วง W/F 1.8 ถึง 5.4 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³

> จุหาลงกรณ์มหาวิทยาลัย Chulalongkorn University



ร**ูปที่ 4.10** ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM_30 ในช่วงอัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊สขาเข้าเท่ากับ 1.8 ถึง 5.4 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³

[ทำการดูดซับที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ใน แก๊สผสมขาเข้าที่ร้อยละ 10 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม]

4.2.5 ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาเข้า

การศึกษาผลของร้อยละความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขา เข้า (Initial concentration of CO₂, %vol.) ต่อความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ ชนิด MSM_30 ที่อุณหภูมิการดูดซับเท่ากับ 30 องศาเซลเซียส และความเข้มข้นเริ่มต้นของ คาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาเข้ามีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 10 โดยปริมาตรถึงร้อยละ 100 โดย ปริมาตร อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊สขาเข้าคงที่ที่ 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ผลการทดลองแสดงดังในรูปที่ 4.11





[ทำการดูดซับที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊ส ขาเข้าเท่ากับ 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³]

จากผลการทดลองพบว่า ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นตามการเพิ่ม ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาเข้า โดยมีความจุการดูดซับสูงสุดที่ 240 มิลลิกรัมต่อกรัมเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาเข้าเท่ากับร้อยละ 100 โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิการดูดซับ 30 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็ว ของแก๊สขาเข้าเท่ากับ 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ การเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของ คาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาเข้าทำให้ความจุการดูดซับสูงขึ้นเนื่องจาก โมเลกุลของ คาร์บอนไดออกไซด์มีมากขึ้น จึงมีโอกาสที่โมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ยึดติดกันเองได้ด้วยแรง อ่อนๆ ก่อให้เกิดการดูดซับแบบหลายชั้น (Multilayer adsorption)[57] ความจุการดูดซับซับจึง เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์

4.2.6 ความเข้มข้นของไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้า

การศึกษาเปรียบเทียบความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวดูดซับ MSM_30 ในภาวะที่ไม่มีไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้ากับภาวะมีไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้าที่ระดับความเข้มข้นเท่ากับ ร้อยละ 5 โดยปริมาตร โดยกำหนดช่วงอุณหภูมิการดูดซับ 30 ถึง 70 องศาเซลเซียสที่อัตราส่วน ระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊สขาเข้าเท่ากับ 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ความ เข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาเข้าที่ร้อยละ 10 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม ผล การทดลองแสดงดังรูปที่ 4.12 นอกจากนี้ยังศึกษาผลของความเข้มข้นของไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้าต่อ ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM_30 โดยทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 50 ถึง 70 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิต่างกันต่อค่าความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ศึกษาในช่วงอุณหภูมิที่ ใช้ในการดูดซับ 30-70 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊สขาเข้า เท่ากับ 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาเข้าที่ ร้อยละ 10 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม และความเข้มข้นของไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้าศึกษาในช่วงร้อยละ 0 โดยปริมาตร ถึงร้อยละ20 โดยปริมาตร ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.13



ร**ูปที่ 4.12** ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM_30 ในภาวะไม่มีไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้า และภาวะมีไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้าความเข้มข้น ร้อยละ 5 โดยปริมาตร ในช่วงอุณหภูมิการดูดซับตั้งแต่ 30 องศาเซลเซียสถึง 70 องศาเซลเซียส

[ทำการดูดซับที่อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊สขาเข้าเท่ากับ 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ใน แก๊สผสมขาเข้าที่ร้อยละ 10 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม]





[ทำการดูดซับที่อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊สขาเข้าเท่ากับ 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ใน แก๊สผสมขาเข้าที่ร้อยละ 10 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม]

จากผลการทดลองที่แสดงในรูปที่ 4.12 เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไอน้ำในแก๊สผสม ขาเข้าจากร้อยละ 0 โดยปริมาตรเป็นร้อยละ 5 โดยปริมาตรพบว่า ในช่วงอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ถึง 40 องศาเซลเซียส ในภาวะที่มีไอน้ำความจุการดูดซับลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับภาวะไม่มีไอน้ำ แต่ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการดูดซับจาก 40 องศาเซลเซียสไปจนถึง 70 องศาเซลเซียสพบว่า ค่าความจุการดูด ซับคาร์บอนไดออกไซด์ในภาวะมีไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้า โดยค่าความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ในภาวะไม่มีไอน้ำในถูกรมีไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้า โดยค่าความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ในภาวะไม่มีไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้ามีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิการดูดซับสูงขึ้น แต่สำหรับในภาวะมีไอน้ำ ในแก๊สผสมขาเข้าระดับความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยปริมาตรนั้น มีค่าสูงขึ้นจาก 107 มิลลิกรัมต่อกรัม ถึง 127 มิลลิกรัมต่อกรัมเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการดูดซับจาก 30 องศาเซลเซียสไป 50 องศา เซลเซียส และเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการดูดซับต่อไปจาก 50 องศาเซลเซียส ไปถึง 70 องศา เซลเซียสพบว่า ค่าความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงจาก 127 มิลลิกรัมต่อกรัมถึง 95 มิลลิกรัมต่อกรัม ในภาวะที่ไม่มีน้ำอุณหภูมิการดูดซับที่ให้ความจุการดูดซับสูงสุดอยู่ที่ 30 องศา เซลเซียส ในขณะที่อุณหภูมิที่ให้ความจุการดูดซับสูงสุดในภาวะที่มีน้ำอยู่ที่ 50 องศาเซลเซียส ทั้งนี้ เนื่องมาจากปฏิกิริยาระหว่างเอมีนและคาร์บอนไดออกไซด์ในภาวะที่มีน้ำและไม่มีน้ำต่างกัน ค่า พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy : E_a) ของปฏิกิริยาไม่เท่ากัน โดยที่ปฏิกิริยาสร้างไบ คาร์บอเนตในภาวะที่มีน้ำมีพลังงานก่อกัมมันต์สูงกว่าปฏิกิริยาสร้างคาร์บาเมตในภาวะที่ไม่มีน้ำ[58] ในภาวะที่มีน้ำจึงต้องการอุณหภูมิการดูดซับสูงขึ้นเพื่อเกิดปฏิกิริยา แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงสุดความจุ การดูดซับลดลงเนื่องจากเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ทั้งนี้สามารถอธิบายเพิ่มเติมได้อีกว่า ในช่วงแรก ที่ความจุการดูดซับเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมินั้น เกิดจากการเพิ่มอุณหภูมิทำให้โมเลกุลของแก๊สเกิดการ แพร่เข้าสู่รูพรุนในตัวดูดซับได้เร็วขึ้น กล่าวคือ ในอุณหภูมิการดูดซับ 30 องศาเซลเซียสถึง 50 องศา เซลเซียสเป็นผลของจลนพลศาสตร์มากกว่าผลของอุณหพลศาสตร์ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการดูดซับ ต่อไปจาก 50 องศาเซลเซียสถึง 70 องศาเซลเซียส ความจุการดูดซับลดลงตามอุณหภูมิเป็นผลมาจาก ผลของอุณหพลศาสตร์ส่งผลมากกว่าผลของจลนพลศาสตร์[59]

จากการทดลองแสดงดังในรูปที่ 4.13 ทำให้ทราบผลของความเข้มข้นของไอน้ำใน แก๊สผสมขาเข้าต่อความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM_30 ในช่วงอุณหภูมิการ ดูดซับ 50 องศาเซลเซียสถึง 70 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของ แก๊สขาเข้าเท่ากับ 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊ส ผสมขาเข้าที่ร้อยละ 10 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้า จากร้อยละ 0 โดยปริมาตรสู่ร้อยละ 5 10 15 และ 20 โดยปริมาตรตามลำดับนั้นจะต้องเพิ่มอุณหภูมิ การดูดซับจาก 30 องศาเซลเซียสเป็นในช่วง 50 องศาเซลเซียสถึง 70 องศาเซลเซียสเนื่องจากที่ความ เข้มข้นของไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้าร้อยละ 10, 15 และ 20 โดยปริมาตรไม่สามารถดำเนินการที่ อุณหภูมิต่ำได้ เนื่องจากไอน้ำในแก๊สผสมเกิดการควบแน่นทำให้เกิดเป็นหยดน้ำทำให้ตัวดูดซับเปียก และจับตัวกันเป็นก้อน ไม่เหมาะกับการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ จึงต้องทำที่อุณหภูมิการดูดซับ มากกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในเครื่องระเหยน้ำที่ความเข้มข้นต่างๆเพื่อป้องกันไมให้ไอน้ำเกิดการควบแน่น

จากรูปที่ 4.13 พบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้าถึงระดับ ความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยปริมาตรจะทำให้ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 109 มิลลิกรัมต่อกรัมในภาวะที่ไม่มีไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้า และ 127 มิลลิกรัมต่อกรัมในภาวะที่มีไอน้ำใน แก๊สผสมขาเข้าปริมาณร้อยละ 5 โดยปริมาตร เป็น 140 มิลลิกรัมต่อกรัมในภาวะที่มีไอน้ำใน แก๊สผสมขาเข้าปริมาณร้อยละ 5 โดยปริมาตร เป็น 140 มิลลิกรัมต่อกรัมในภาวะที่มีไอน้ำในแก๊สผสม ขาเข้าปริมาณร้อยละ 10 โดยปริมาตรที่อุณหภูมิการดูดซับ 50 องศาเซลเซียสตามลำดับ และที่ อุณหภูมิการดูดซับ 60 องศาเซลเซียสความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 89 มิลลิกรัม ต่อกรัมในภาวะที่ไม่มีไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้า และ 111 มิลลิกรัมต่อกรัมในภาวะที่มีไอน้ำในแก๊สผสม ขาเข้าปริมาณร้อยละ 5 โดยปริมาตร เป็น 121 มิลลิกรัมต่อกรัมในภาวะที่มีไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้า ปริมาณร้อยละ 10 โดยปริมาตรตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากน้ำมีส่วนช่วยทำให้ความจุการ ดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากในภาวะไม่มีไอน้ำเข้าทำปฏิกิริยาเอมีนและ คาร์บอนไดออกไซด์เกิดปฏิกริยากันด้วยอัตราส่วน 2:1 ตามลำดับดังในสมการที่ (4.1) แต่ในภาวะที่มี น้ำ เอมีน คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำเข้าทำปฏิกิริยากันด้วยการสร้างสารประกอบไบคาร์บอเนต (bicarbonate formation,[22]) ซึ่งทำให้อัตราส่วนเอมีนและคาร์บอนไดออกไซด์ที่เข้าทำปฏิกิริยา เหลือเพียง 1:1 ดังแสดงในสมการที่ (4.2) อีกทั้งสารประกอบคาร์บาเมตสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่อง กับคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ เพื่อสร้างไบคาร์บอเนตดังแสดงในสมการที่ (4.3)

$$\text{RNH}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \iff \text{RNH}_3^+\text{HCO}_3$$
 (4.2)

$$RNHCO_{2} RNH_{3}^{+} + CO_{2} + 2H_{2}O \iff 2RNH_{3}^{+}HCO_{3}$$
(4.3)

เมื่อทำการเพิ่มปริมาณไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้าจากระดับความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยปริมาตรเป็นร้อยละ 15 โดยปริมาตร และร้อยละ 20 โดยปริมาตรพบว่าความจุการดูดซับ คาร์บอนไดออกไซด์ลดลงจาก 121 มิลลิกรัมต่อกรัม เป็น 116 มิลลิกรัมต่อกรัม และ 113 มิลลิกรัม ต่อกรัมตามลำดับที่อุณหภูมิการดูดซับ 60 องศาเซลเซียส และลดลงจาก 104 มิลลิกรัมต่อกรัมที่ ปริมาณไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้าเท่ากับร้อยละ 10 โดยปริมาตร เป็น 97 มิลลิกรัมต่อกรัมที่ปริมาณ ไอน้ำในแก๊สผสมขาเข้าเท่ากับร้อยละ 15 โดยปริมาตร และ 92 มิลลิกรัมต่อกรัมที่ปริมาณไอน้ำใน แก๊สผสมขาเข้าเท่ากับร้อยละ 20 โดยปริมาตรตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากปริมาณไอน้ำที่มาก เกินพอบนพื้นผิวตัวดูดซับ เกิดการกีดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาระหว่างเอมีนและคาร์บอนไดออกไซด์ ได้ส่งผลให้ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง[22]

4.3 การศึกษาพฤติกรรมการดูดซับ

4.3.1 จลนพลศาสตร์การดูดซับ

การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM_30 ทำ โดยเลือกแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ 3 แบบจำลองด้วยกันคือ 1. แบบจำลองอันดับหนึ่ง เทียม (Pseudo 1st Order) 2. แบบจำลองอันดับสองเทียม (Pseudo 2nd Order) และ 3. แบบจำลองอาฟรามี (Avrami's equation) โดยศึกษาในช่วงอุณหภูมิต่างกันตั้งแต่ 30 องศา เซลเซียส ถึง 70 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊สขาเข้าที่ 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาเข้าอยู่ที่ระดับ ร้อยละ 10 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม ในภาวะแห้ง ค่าสัมประสิทธิ์จลนพลศาสตร์ต่างๆของแต่ละ แบบจำลองพร้อมทั้งค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ(R²) และค่าร้อยละความผิดพลาด(%Error)ที่ใช้เป็น ตัวซี้วัดการเข้ากันได้ของแบบจำลองกับข้อมูลการทดลองแสดงไว้ในตารางที่ 4.3 ตารางที่ 4.3 แบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM_30 ในช่วง อุณหภูมิการดูดซับ 30 องศาเซลเซียส ถึง 70 องศาเซลเซียส

[ทำการดูดซับที่อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊สขาเข้าเท่ากับ 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาเข้าที่ร้อยละ 10 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม ในภาวะแห้ง]

Temperature (°C)	30	40	50	60	70				
q _{e,exp} (mg·g ⁻¹)	119.03	115.81	108.05	89.38	61.94				
Psuedo 1 st order									
$k_1 (min^{-1})$	0.0701	0.0722	0.0818	0.1055	0.1558				
q _{e,calc} (mg·g ⁻¹)	130.7	126.7	116.4	93.7	63.2				
R ²	0.9791	0.9805	0.9757	0.9728	0.9828				
%Error	14.09	13.65	14.82	14.07	9.64				
Psuedo 2 nd order									
$k_2(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}) \times 10^4$	3.38	3.67	4.89	9.31	26.56				
q _{e,calc} (mg·g⁻¹)	176.7	170.0	152.3	116.2	73.2				
R ²	0.9646	0.9655	0.9572	0.9488	0.9483				
%Error	17.62	17.36	19.02	19.20	15.36				
Avrami									
$k_a(min^{-1})$	0.0803	0.0817	0.0893	0.1085	0.1532				
n _a จุฬาส	1.495	1.472	1.547	1.564	1.472				
q _{e,calc} (mg·g ⁻¹)	120.2	117.1	109.1	89.9	62.1				
R ²	0.9980	0.9983	0.9975	0.9974	0.9996				
%Error	6.65	5.97	6.89	5.45	1.43				
จากตารางที่ 4.4 พบว่าค่าคงที่จลนพลศาสตร์ของทั้งสามแบบจำลองเพิ่มขึ้นตาม อุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับ โดย k1 เป็นของแบบจำลองอันดับหนึ่งเทียม, k2 ของแบบจำลองอันดับสอง ้เทียม และ k_a ค่าคงที่อาฟรามี) ซึ่งค่าคงที่เหล่านี้คือค่าคงที่อัตรา (rate constant) จึงมีค่าขึ้นกับ ้อุณหภูมิ เมื่อพิจารณาที่ความเหมาะสมของแต่ละแบบจำลองด้วยค่า R² และค่า %Error พบว่า แบบจำลองอาฟรามีมีค่า R² สูงที่สุดและมีค่า %Error ต่ำที่สุด ในขณะที่รองลงมาคือ แบบจำลอง ้อันดับหนึ่งเทียม และแบบจำลองอันดับสองเทียม ตามลำดับ แต่ละแบบจำลองให้คำอธิบายที่ต่างกัน แบบจำลองอันดับหนึ่งเทียมใช้อธิบายว่า ขั้นตอนกำหนดอัตรา (rate limiting step) เป็นการแพร่ ของแก๊สเข้าไปในตัวดูดซับ หรือการดูดซับเป็นแบบการดูดซับทางกายภาพ ในขณะที่แบบจำลอง ้อันดับสองเทียมมีขั้นตอนกำหนดอัตราอยู่ที่การเกิดปฏิกิริยาเคมี หรือการดูดซับเป็นแบบการดูดซับ ทางเคมี ในงานวิจัยที่ผ่านมาแบบจำลองอาฟรามีถูกใช้เพื่ออธิบายถึงการเติบโตของผลึก และการ เปลี่ยนแปลงของเฟส[60] ถัดมานำไปใช้อธิบายในระบบการกำจัดสีย้อมประจุลบบนตัวดูดซับ[61] และปัจจุบันถูกใช้เพื่ออธิบายการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับของแข็ง อย่างเช่น ตัวดูดซับ ซิลิกาดัดแปรด้วยเอมีน[38] แบบจำลองอาฟรามีได้อธิบายถึงความซับซ้อนของระบบที่เกิดจากกลไก การเกิดปฏิกิริยาที่มีมากกว่าหนึ่งกลไก หรือในระบบที่มีการเกิดปฏิกิริยาหลายขั้นตอน อธิบายได้จาก ้ค่าคงที่อาฟรามี (n_a) โดยทั่วไปจะมีค่าในช่วง 1-4 ถ้าค่า n_a เท่ากับหนึ่งแบบจำลองจะกลายเป็น แบบจำลองอันดับหนึ่งเทียม ซึ่งในระบบการดูดซับนี้ได้ค่า n_a ที่มีค่ามากกว่าหนึ่งทุกอุณหภูมิการ ดูดซับ แสดงให้เห็นถึงระบบเกิดความซับซ้อนอันเนื่องมากจากเหตุผลข้างต้นคือ มีปฏิกิริยามากกว่า หนึ่งปฏิกิริยา โดยการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM_30 มีการเกิดปฏิกิริยาทั้งการเกิด คาร์บาเมตระหว่างเอมีนและคาร์บอนไดออกไซด์ และการเกิดไบคาร์บอเนตจากหมู่ไฮดรอกซิลบน พื้นผิวตัวดูดซับ อีกทั้ง การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับของแข็งชนิด MSM 30 นี้ เป็นการ ดูดซับทางกายภาพ และการดูดซับทางเคมีเกิดขึ้นพร้อมๆกัน[61]

เมื่อนำค่าคงที่ที่ได้จากแต่ละแบบจำลองมาคำนวณหาความจุการดูดซับของแต่ละ แบบจำลอง แบบพล็อตกราฟเทียบความแม่นยำของแต่ละแบบจำลองที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงในรูปที่ 4.12 พบว่า ความจุการดูดซับที่คำนวณจากแบบจำลองอาฟรามีมีความใกล้เคียงจากค่าจริงมากที่สุด ถัดมาคือแบบจำลองอันดับหนึ่งเทียมและแบบจำลองอันดับสองเทียมตามลำดับ

CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 4.14 ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM_30 ที่ได้จากการทดลอง ณ เวลาใดๆ (q_t) เทียบค่าจากแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ในช่วงอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ถึง 70 องศาเซลเซียส

[ทำการดูดซับที่อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊สขาเข้าเท่ากับ 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาเข้าที่ร้อยละ 10 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม ในภาวะแห้ง]

4.3.2 ไอโซเทิร์มการดูดซับ

การศึกษาไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM_30 ทำโดย เลือกแบบจำลองไอโซเทิร์มการดูดซับ 3 แบบจำลองได้แก่ 1. แบบจำลองไอโซเทิร์มแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) 2. แบบจำลองไอโซเทิร์มฟรุนดลิช (Freundlich isotherm) และ 3. แบบจำลองไอโซเทิร์มทอท (Toth isotherm) โดยศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 30 50 60 และ 70 องศา เซลเซียส อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊สขาเข้าที่ 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาเข้าตั้งแต่ร้อยละ 10-100 โดยปริมาตรดุลในฮีเลียม ในภาวะแห้ง ค่าสัมประสิทธิ์จลนพลศาสตร์ต่างๆของแต่ละ แบบจำลองแสดงไว้ในตารางที่ 4.4

เมื่อพิจารณาการเข้ากันได้ของแบบจำลองไอโซเทิร์มกับข้อมูลการทดลองโดยใช้ ตัวชี้วัดด้วยค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ(R²) และค่าร้อยละความผิดพลาด(%Error) พบว่า ข้อมูลการ ทดลองเข้ากันกับแบบจำลองไอโซเทิร์มทอทมากที่สุด รองลงมาคือแบบจำลองไอโซเทิร์มแลงเมียร์ และลำดับสุดท้ายแบบจำลองไอโซเทิร์มฟรุนดลิช ในแต่ละไอโซเทิร์มใช้อธิบายพฤติกรรมการดูดซับ แตกต่างกัน โดยที่แบบจำลองไอโซเทิร์มแลงเมียร์ ใช้อธิบายการดูดซับบนพื้นผิวตัวดูดซับที่มีความ สม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกัน(homogeneous surface) ถูกจำกัดด้วยการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer adsorption) และให้ความร้อนของการดูดซับมีค่าเท่ากันทุกบริเวณที่อุณหภูมิคงที่[39] แบบจำลองไอโซเทิร์มฟรุนดลิชอธิบายถึงโมเลกุลของตัวถูกดูดซับสามารถยึดติดกันด้วยแรงอ่อนๆ เกิด เป็นการดูดซับแบบหลายชั้น(multilayer adsorption,[40]) และแบบจำลองไอโซเทิร์มทอทเป็นการ ู่ปรับปรุงมากจากแบบจำลองไอโซเทิร์มแลงเมียร์โดยการเพิ่มค่าคงที่ความไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (heterogeneity factor, n_T)ในแบบจำลองไอโซเทิร์มแลงเมียร์ สามารถอธิบายพฤติกรรมการดูดซับ ์ ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวที่มีความไม่เป็นเนื้อเดียวกันได้ โดยที่ค่า n⊤ อยู่ในช่วง (0<n⊤ ≤1)[41] เมื่อค่า n⊤ มี ้ค่าเท่ากับหนึ่งระบบสมการสามารถกลับไปเป็นแบบจำลองไอโซเทิร์มแลงเมียร์ กล่าวคือที่ค่า n_T เท่ากับหนึ่งหมายถึงพื้นผิวตัวดูดซับมีความเป็นเนื้อเดียวกัน จากข้อมูลการทดลองพบว่า ค่า n_⊤ ใน แบบจำลองไอโซเทิร์มทอทมีค่าเท่ากับใกล้เคียงในช่วง 0.86-0.91 ที่อุณหภูมิการดูดซับ 30 องศา เซลเซียส ถึง 70 องศาเซลเซียสตามลำดับ ชี้ให้เห็นว่าการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM 30 เกิดขึ้นบนพื้นผิวที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของพื้นผิวบนตัวดูดซับเกิด จากการตรึงเอมีนบนตัวดูดซับทำให้มีหมู่ฟังก์ชันเอมีน และการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารละล[้]ายเบสใน เอทานอลทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิลบนตัวดูดซับ อีกทั้งการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM_30 มีทั้งการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมีดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 4.3.1 ซึ่งเกิดการ ดูดซับที่เกิดบนพื้นผิวต่างกัน คือ เกิดบนพื้นผิวที่มีหมู่พร้อมเข้าทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ และเกิดบนพื้นผิวที่ไม่มีหมู่เข้าทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นการดูดซับบนพื้นผิวที่ไม่ ้สม่ำเสมอไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งไม่ตรงกับสมมติฐานของแบบจำลองไอโซเทิร์มแลงเมียร์ที่ว่า การ ดูดซับเกิดขึ้นสม่ำเสมอบนพื้นผิวที่เป็นเนื้อเดียวกัน ดังนั้นระบบการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัว ดูดซับ MSM 30 สามารถอธิบายพฤติกรรมการดูดซับจากไอโซเทิร์มของทอทได้อย่างแม่นยำ

Langmuir							
Temperature	q _m	KL		P ²	0/ 5		
(°C)	(mg/g)	(bar ⁻¹)		R	%EIIOI		
30	267.6	7.998		0.9993	1.19		
50	237.3	8.101	2	0.9996	0.93		
60	207.6	6.937		0.9972	3.13		
70	162.6	5.877		0.9992	1.76		
		Freundlic	h				
Temperature	k _f	n _f		D ²	0/ Било и		
(°C)		AGA		K	%ErrOr		
30	247.4	3.691		0.9895	6.15		
50	219.6	3.731		0.9897	5.63		
60	188.3	3.414	3	0.9852	6.21		
70	144.3	3.088		0.9873	6.43		
Toth							
Temperature	q _m	K _T	n _T	D ²			
(°C)	(mg/g)	(bar ⁻¹)	โทยาลัย	K	%Error		
30	280.1	9.184	0.8665	0.9995	1.15		
50	248.4	9.343	0.8649	0.9998	0.65		
60	213.7	7.459	0.9171	0.9990	2.27		
70	168.4	6.275	0.9115	0.9993	1.54		

ตารางที่ 4.4 แบบจำลองไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM_30 ในช่วง อุณหภูมิการดูดซับ 30 องศาเซลเซียส ถึง 70 องศาเซลเซียส

4.3.3 อุณหพลศาสตร์การดูดซับ

การศึกษาอุณหพลศาสตร์การดูดซับทำโดยใช้ค่าคงที่ทอท (K_T) ซึ่งค่าคงที่นี้คือ ค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant, K_{eq}) สามารถนำมาคำนวณหาค่ามาตรฐานเอนทัลปี (Standard Enthalpy : ΔH^0), ค่ามาตรฐานเอนโทรปี (Standard Entropy : ΔS^0) และพลังงาน เสรีของกิบส์ (Gibb's free energy : ΔG^0) โดยคำนวณจากสมการของแวนท์ฮอฟ (Van't Hoff equation) ดังในสมการที่ดังแสดงในสมการที่ 4.4, 4.5 และ 4.6

$$\Delta G^0 = -RT ln K_{eq}^0 \tag{4.4}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \tag{4.5}$$

$$\ln K_{eq}^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$
(4.6)

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส มีค่าเท่ากับ 8.314 จูล •โมล⁻¹ •เคลวิน⁻¹ การคำนวณทำได้โดย พล็อตกราฟระหว่าง ln K_{eq} และ 1/T ได้กราฟเส้นตรง จากจุดตัดของกราฟได้ค่ามาตรฐานเอนโทรปี และความชันของกราฟได้ค่ามาตรฐานเอนทัลปี และนำค่าที่ได้คำนวณหาพลังงานเสรีของกิบส์ กราฟ และพารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์แสดงในรูปที่ 4.13 และ ตารางที่ 4.5 ตามลำดับ



รูปที่ 4.15 การพล๊อตกราฟด้วยสมการของแวนท์ฮอฟ (Van't Hoff equation)

Temperature	K _T	ΔG ⁰	ΔS ⁰	ΔH ⁰	D ²
(°C)	(bar ⁻¹)	(kJ·mol ⁻¹)	(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	(kJ·mol ⁻¹)	n
50	9.343	-6.00	-38.29	-18.35	0.9966
60	7.459	-5.56			
70	6.275	-5.24			

a	9 6	64	9	ຢ່	J
ตารางท 4.5	พารามเตอรทางอุณ	งพลศาสตรทอุณ	เหกุมการดุ	ุ่ดซบต'	างกน

การทดลองทำที่อุณหภูมิการดูดซับที่ 50, 60 และ 70 องศาเซลเซียส หรือ 323, 333 และ 343 เคลวิน เนื่องจากที่อุณหภูมิ 30, 40 และ 50 องศาเซลเซียสความจุการดูดซับลดลง ตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นไม่มากนักแม้ปฏิกิริยาระหว่างเอมีนและคาร์บอนไดออกไซด์เป็นปฏิกิริยาคาย ความร้อนก็ตามโดยมีความจุการดูดซับที่ประมาณ 115 มิลลิกรัมต่อกรัม ทั้งนี้เพราะในช่วงดังกล่าว การดูดซับขับเคลื่อนได้ดีจากการแพร่ทางจลนพลศาสตร์มากกว่าผลจากอุณหพลศาสตร์ จึงไม่สามารถ ศึกษาอุณหพลศาสตร์ในช่วงดังกล่าวได้

พารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์ได้แก่ พลังงานเสรีของกิบส์มีค่ามากขึ้นตามอุณหภูมิ การดูดซับที่เพิ่มขึ้น โดยมีค่าเท่ากับ -6 กิโลจูลต่อโมลที่อุณหภูมิการดูดซับ 50 องศาเซลเซียส -5.56 กิโลจูลต่อโมลที่อุณหภูมิการดูดซับ 60 องศาเซลเซียส และ -5.24 กิโลจูลต่อโมลที่อุณหภูมิการดูดซับ ที่ 70 องศาเซลเซียส ทำให้ทราบว่าระบบการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM_30 สามารถเกิดขึ้นเองได้ (spontaneous) และความสามารถในการเกิดขึ้นเองได้ (spontaneity) ของ ระบบการดูดซับลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น ค่ามาตรฐานเอนทัลปีที่มีค่าเท่ากับ -18.35 กิโลจูลต่อ โมล แสดงถให้เห็นว่าระบบการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM_30 เป็นปฏิกิริยาคาย ความร้อน สามารถเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ และค่ามาตรฐานเอนโทรปีเท่ากับ -38.29 จูลต่อโมลเคลวิน ซึ่งเป็นค่าลบ ทำให้ทราบว่าระบบการดูดซับมีความไม่เป็นระเบียบลดลง เนื่องจากการดูดซับทำให้ โมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ลดความไม่เป็นระเบียบลงเพื่อยึดเกาะบนพื้นผิวของตัวดูดซับ จึงทำ ให้ค่ามาตรฐานเอนโทรปีของระบบมีค่าเป็นลบ



สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการวิจัย

้ตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ปรับปรุงพื้นผิวดัดแปรด้วยเอมีน(MSM)แสดงศักยภาพในการ ดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ภายใต้ความดันบรรยากาศได้เป็นอย่างดี การปรับปรุงพื้นผิวด้วย สารละลายเบสบนตัวดูดซับมอนต์มอริลโลไนต์ช่วยเพิ่มความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เนื่องจาก การปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารละลายเบสเป็นการเพิ่มหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวตัวดูดซับ โดยหมู่ไฮดรอก ซิลเกิดปฏิกิริยาการสร้างไบคาร์บอเนต(Bicarbonate formation)กับคาร์บอนไดออกไซด์ จึงทำให้ ้ความจุการดูดซับสูงขึ้น การตรึงเอมีนบนตัวดูดซับช่วยเพิ่มความจุการดูดซับ เนื่องจากเป็นการเพิ่มหมู่ เอมีนบนพื้นผิวตัวดูดซับ หมู่เอมีนสามารถทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ผ่านปฏิกิริยาการสร้าง คาร์บาเมต(Carbamate formation)ในภาวะที่ไม่มีน้ำ โดยร้อยละของเอมีนที่ตรึงบนตัวดูดซับMSM ที่ให้ค่าความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดอยู่ที่ระดับร้อยละ 30 (MSM 30) ได้ค่าความจุการ ดูดซับเท่ากับ 120 มิลลิกรัมต่อกรัมตัวดูดซับ ณ อุณหภูมิการดูดซับ 30 องศาเซลเซียส อัตราส่วน ระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊สขาเข้า(W/F ratio) 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ความ เข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาเข้าที่ร้อยละ 10 โดยปริมาตร การเพิ่มอณหภมิ การดูดซับทำให้ความจุการดูดซับลดลงเนื่องจากปฏิกิริยาระหว่างเอมีนและคาร์บอนไดออกไซด์เป็น ชนิดคายความร้อน และผันกลับได้ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นจึงเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ดีกว่าปฏิกิริยาไป ข้างหน้า ทำให้ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM 30 ลดลง การเพิ่มอัตราส่วน ระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของแก๊สขาเข้าในช่วง 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ถึง 5.4 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ ช่วยเพิ่มเวลาก่อนการปรากฏตัวของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สขาออก (Breakthrough time)จาก 15 นาทีเป็น 45 นาทีตามลำดับ ตัวดูดซับMSM 30 สามารถดูดซับ คาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมที่ร้อยละ 10-100 โดยปริมาตร ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นเริ่มต้นของ คาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสม โดยมีความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 240 มิลลิกรัมต่อ ้กรัมเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมขาเข้าเท่ากับร้อยละ 100 โดย ปริมาตร ที่อุณหภูมิการดูดซับ 30 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวดูดซับกับอัตราเร็วของ แก๊สขาเข้าเท่ากับ 1.8 กรัม•วินาที•เซนติเมตร⁻³ การเพิ่มไอน้ำในกระแสขาเข้าของแก๊สผสมช่วยเพิ่ม ความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ MSM 30 โดยการเปลี่ยนกลไกการเกิดปฏิกิริยา ้จากการเกิดคาร์บาเมนตเป็นการเกิดไบคาร์คาร์บอเนต ซึ่งอัตราส่วนการเข้าทำปฏิกิริยาระหว่างเอมีน และคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้ในภาวะไม่มีน้ำจากเดิม 2:1 ลดลงเหลือ 1:1 ในภาวะที่มีน้ำ ตัวดูดซับ ้มอนต์มอริลโลไนต์ดัดแปรฟังก์ชันพื้นผิวด้วยเอมีนจึงสามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ทั้งในภาวะ แห้ง และภาวะที่มีไอน้ำในแก๊สผสมได้

การศึกษาพฤติกรรมการดูดซับบนตัวดูดซับ MSM ศึกษาโดยการศึกษาจลนพลศาสตร์ ไอโซเทิร์ม และอุณหพลศาสตร์ของการดูดซับ จากการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับโดยใช้ แบบจำลองทั้งสามแบบจำลองคือ แบบจำลองอันดับหนึ่งเทียม(Pseudo 1st order) แบบจำลอง อันดับสองเทียม(Pseudo 2nd order) และแบบจำลองอาฟรามี(Avrami's equation) พบว่า แบบจำลองอาฟรามีเป็นแบบจำลองที่เข้ากับผลการทดลองมากที่สุด โดยแบบจำลองอาฟรามีอธิบาย พฤติกรรมทางจลนพลศาสตร์ของการดูดซับถึงความซับซ้อนของระบบอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาเคมีที่มี มากกว่าหนึ่งขั้นตอน รวมถึงระบบการดูดซับที่มีทั้งการดูดซับทางกายภาพ(Physisorption) และการ ดูดซับทางเคมี(Chemisorption) การศึกษาไอโซเทิร์มการดูดซับใช้แบบจำลองแลงเมียร์(Langmuir isotherm) แบบจำลองฟรุนดลิช(Freundlich isotherm) และแบบจำลองทอท (Toth isotherm) พบว่าแบบจำลองทอทสามารถเข้ากับผลการทดลองได้มากกว่าแบบจำลองทั้งสอง ซึ่งแบบจำลองทอท ้อธิบายถึงพื้นผิวตัวดูดซับที่มีความแตกต่าง ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน การดูดซับในแบบจำลองนี้จึงเกิดได้ทั้ง การดูดซับทางกายภาพ และการดูดซับทางเคมีซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ ภายใต้แบบจำลองอาฟรามี อีกทั้งความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของพื้นผิวเกิดจาก การดัดแปรหมู่ ฟังก์ชันไฮดรอกซิล และหมู่เอมีนบนตัวดูดซับ การศึกษาอุณหพลศาสตร์การดูดซับทำให้ทราบว่า การ ดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับMSM สามารถเกิดขึ้นเองได้ มีความสามารถในการเกิดขึ้นเอง ได้ลดลงตามอุณหภูมิการดูดซับทิเพิ่มขึ้น เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และเกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ

5.2 ข้อเสนอแนะ

ตัวดูดซับMSM สามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ ภายใต้ความดันบรรยากาศ และสามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในภาวะแห้ง และภาวะที่มีน้ำได้ แต่ต้องควบคุมไม่ให้ความ เข้มข้นของไอน้ำในแก๊สผสมมีมากจนเกินไป ซึ่งทำให้ความจุการดูดซับลดลงได้

การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของตัวดูดซับเป็นประโยชน์ต่อการศึกษาในเรื่องการนำตัว ดูดซับกลับมาใช้ใหม่(Regeneration process) โดยใช้การคายที่อุณหภูมิสูง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลจากตัวแปรที่มีผลต่อความจุการดูดซับ แต่ไม่อาจทราบถึงอันตรกิริยาของ ตัวแปรเหล่านี้ได้ จึงควรศึกษาต่อโดยใช้เทคนิคการออกแบบการทดลองด้วยวิธีทางสถิติศาสตร์ (Design of experimental, DOE)

ศึกษาการประยุกต์ใช้กับระบบวัฏจักรการดูดซับและคายด้วยวิธีต่างๆเช่น การดูดซับแบบ สลับเปลี่ยนอุณหภูมิ(Temperature swing adsorption, TSA) การดูดซับแบบสลับเปลี่ยนความดัน (Pressure swing adsorption) และการดูดซับแบบสลับเปลี่ยนสุญญากาศ(Vacuum swing adsorption, VSA)

รายการอ้างอิง

- GISS Surface Temperature Analysis (GISTEMP). [cited 2013 Mar 3]; Available from: <u>http://data.giss.nasa.gov/gistemp/</u>.
- Global Warming and Climate Change (United States Environmental Protection Agency). [cited 2013 Mar 3];
 Available from: <u>http://www.epa.gov/airtrends/aqtrnd95/globwarm.html</u>.
- 3. Metz, B., Davidson, O.R., Bosch, P.R., Dave, R., and Meyer, L.A., *Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* Cambridge University Press, 2007.
- 4. *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide*. [cited 2013 Mar 11]; Available from: <u>http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/</u>.
- 5. Brunetti, A., Scura, F., Barbieri, G., and Drioli, E., *Membrane technologies for CO₂ separation.* Journal of Membrane Science, 2010. **359**(1-2): p. 115-125.
- 6. Hasib-ur-Rahman, M., Siaj, M., and Larachi, F., *Ionic liquids for CO₂ capture— Development and progress.* Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2010. **49**(4): p. 313-322.
- Araki, S., Doi, H., Sano, Y., Tanaka, S., and Miyake, Y., Preparation and CO₂ adsorption properties of aminopropyl-functionalized mesoporous silica microspheres. J Colloid Interface Sci, 2009. 339(2): p. 382-389.
- Choi, S., Drese, J.H., and Jones, C.W., Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. ChemSusChem, 2009. 2(9): p. 796-854.
- Kondo, A., et al., Novel expansion/shrinkage modulation of 2D layered MOF triggered by clathrate formation with CO₂ molecules. Nano Lett, 2006. 6(11):
 p. 2581-2584.
- 10. Langeroudi, E.G., Kleitz, F., Iliuta, M.C., and Larachi, F.c.a., *Grafted Amine/CO*₂ Interactions in (Gas-)Liquid-Solid Adsorption/Absorption Equilibria. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(52): p. 21866-21876.
- 11. Belmabkhout, Y. and Sayari, A., *Effect of pore expansion and amine functionalization of mesoporous silica on CO*₂ adsorption over a wide range of conditions. Adsorption, 2009. **15**(3): p. 318-328.

- 12. Chen, C., Yang, S.T., Ahn, W.S., and Ryoo, R., *Amine-impregnated silica* monolith with a hierarchical pore structure: enhancement of CO₂ capture capacity. Chem Commun (Camb), 2009(24): p. 3627-3629.
- Ebner, A.D., et al., Suitability of a Solid Amine Sorbent for CO₂ Capture by Pressure Swing Adsorption. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011.
 50(9): p. 5634-5641.
- Heydari-Gorji, A., Yang, Y., and Sayari, A., Effect of the Pore Length on CO₂ Adsorption over Amine-Modified Mesoporous Silicas. Energy & Fuels, 2011.
 25(9): p. 4206-4210.
- Kim, S., Ida, J., Guliants, V.V., and Lin, J.Y., *Tailoring pore properties of MCM-48 silica for selective adsorption of CO₂.* J Phys Chem B, 2005. **109**(13): p. 6287-6293.
- Ko, Y.G., Shin, S.S., and Choi, U.S., Primary, secondary, and tertiary amines for CO₂ capture: designing for mesoporous CO₂ adsorbents. J Colloid Interface Sci, 2011. 361(2): p. 594-602.
- Houshmand, A., Daud, W.M.A.W., Lee, M.-G., and Shafeeyan, M.S., Carbon Dioxide Capture with Amine-Grafted Activated Carbon. Water, Air, & Soil Pollution, 2011. 223(2): p. 827-835.
- 18. Su, F., Lu, C., Kuo, S.-C., and Zeng, W., Adsorption of CO_2 on Amine-Functionalized Y-Type Zeolites. Energy & Fuels, 2010. **24**(2): p. 1441-1448.
- 19. Gray, M.L., et al., *Parametric Study of Solid Amine Sorbents for the Capture of Carbon Dioxidet*. Energy & Fuels, 2009. **23**(10): p. 4840-4844.
- 20. Bhagiyalakshmi, M., Yun, L.J., Anuradha, R., and Jang, H.T., *Synthesis of chloropropylamine grafted mesoporous MCM-41, MCM-48 and SBA-15 from rice husk ash: their application to CO₂ chemisorption. Journal of Porous Materials, 2009. 17(4): p. 475-484.*
- Xu, X., Andresen, J.M., Song, C., Miller, B.G., and Scaroni, A.W., Preparation of Novel CO₂ "Molecular Basket" of Polymer Modified MCM-41. Fuel Chemistry Division Preprints 2002. 47: p. 47-48.
- 22. Xu, X., Song, C., Miller, B.G., and Scaroni, A.W., *Influence of Moisture on CO*₂ Separation from Gas Mixture by a Nanoporous Adsorbent Based on Polyethylenimine-Modified Molecular Sieve MCM-41. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(21): p. 8113-8119.
- 23. Mondal, M.K., Balsora, H.K., and Varshney, P., *Progress and trends in CO*₂ *capture/separation technologies: A review.* Energy, 2012. **46**(1): p. 431-441.

- 24. Yu, C.-H., A Review of CO_2 Capture by Absorption and Adsorption. Aerosol and Air Quality Research, 2012.
- 25. *CO₂ capture for post-combustion*. [cited 2013 Dec 26]; Available from: <u>http://bellona.org/ccs/technology/capture/post-combustion.html</u>.
- 26. Feng, B., Du, M., Dennis, T.J., Anthony, K., and Perumal, M.J., Reduction of Energy Requirement of CO₂ Desorption by Adding Acid into CO₂-Loaded Solvent⁺. Energy & Fuels, 2010. **24**(1): p. 213-219.
- 27. Daud, W.M.A.W. and Houshamnd, A.H., *Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon.* Journal of Natural Gas Chemistry, 2010. **19**(3): p. 267-279.
- 28. Duan, T., Nakano, T., and Nozue, Y., *Magnetic and Optical Properties of Rb* and Cs Clusters Incorporated into Zeolite A. e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 2007. **5**: p. 6-11.
- 29. Yang, P., Gai, S., and Lin, J., *Functionalized mesoporous silica materials for controlled drug delivery.* Chem Soc Rev, 2012. **41**(9): p. 3679-3698.
- 30. Carbon capture and storage: An inside look at a metal-organic framework (MOF) in action. [cited 2013 Dec 14]; Available from: <u>http://www.sciencedaily.com/releases/2013/11/131122132453.htm</u>.
- McMahan L. Gray, K.C., James Hoffman, S.H., Daniel Fauth, J.B., and Pennline, a.H. Systematic Design of Immobilized Solid Amine Sorbents for the Capture of Carbon Dioxide. [cited 2013 Mar 3]; Available from: <u>http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/07/carbonseq/data/papers/tue_074.pdf</u>.
- 32. Gray, M.L., et al., *Improved immobilized carbon dioxide capture sorbents*. Fuel Processing Technology, 2005. **86**(14-15): p. 1449-1455.
- 33. Grande, C. and Rodrigues, A., *Electric Swing Adsorption for CO*₂ removal from *flue gases.* International Journal of Greenhouse Gas Control, 2007.
- Montmorillonite. [cited 2012 Nov 11];
 Available from: <u>http://en.wikipedia.org/wiki/Montmorillonite</u>.
- 35. Hussin, F., Aroua, M.K., and Daud, W.M.A.W., *Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review.* Chemical Engineering Journal, 2011. **170**(1): p. 90-106.
- Itodo, A.U., Pseudo Constants for Methyl Red Sorption: A Rate Study of Received and Derived Activated Carbon. Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences, 2011. 01(04): p. 57-64.

- 37. Ho, Y.S. and McKay, G., *Pseudo-second order model for sorption processes.* Process Biochemistry, 1999. **34**(5): p. 451-465.
- 38. Serna-Guerrero, R. and Sayari, A., Modeling adsorption of CO₂ on aminefunctionalized mesoporous silica. 2: Kinetics and breakthrough curves. Chemical Engineering Journal, 2010. 161(1-2): p. 182-190.
- 39. Sohn, S. and Kim, D., *Modification of Langmuir isotherm in solution systems-definition and utilization of concentration dependent factor.* Chemosphere, 2005. **58**(1): p. 115-123.
- 40. Rahchamani, J., Mousavi, H.Z., and Behzad, M., *Adsorption of methyl violet* from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies. Desalination, 2011. **267**(2-3): p. 256-260.
- 41. Garnier, C., et al., Selection of coals of different maturities for CO_2 Storage by modelling of CH_4 and CO_2 adsorption isotherms. International Journal of Coal Geology, 2011. **87**(2): p. 80-86.
- 42. Singh, P., Niederer, J.P.M., and Versteeg, G.F., *Structure and activity relationships for amine based CO₂ absorbents—I.* International Journal of Greenhouse Gas Control, 2007. **1**(1): p. 5-10.
- 43. Singh, P., Niederer, J.P.M., and Versteeg, G.F., *Structure and activity relationships for amine-based CO₂ absorbents-II.* Chemical Engineering Research and Design, 2009. **87**(2): p. 135-144.
- 44. Liu, X., et al., Adsorption and regeneration study of the mesoporous adsorbent SBA-15 adapted to the capture/separation of and. Chemical Engineering Science, 2007. **62**(4): p. 1101-1110.
- 45. Gray, M.L., Champagne, K.J., Fauth, D., Baltrus, J.P., and Pennline, H., Performance of immobilized tertiary amine solid sorbents for the capture of carbon dioxide. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008. 2(1): p. 3-8.
- 46. Khalil, S.H., Aroua, M.K., and Daud, W.M.A.W., *Study on the improvement of the capacity of amine-impregnated commercial activated carbon beds for CO₂ adsorbing.* Chemical Engineering Journal, 2012. **183**: p. 15-20.
- 47. Kamarudin, K.S.N. and Alias, N., Adsorption performance of MCM-41 impregnated with amine for CO₂ removal. Fuel Processing Technology, 2013.
 106: p. 332-337.
- 48. Stevens, L., et al., Preparation and CO₂ adsorption of diamine modified montmorillonite via exfoliation grafting route. Chemical Engineering Journal, 2013. 215-216: p. 699-708.

- 49. Dumeignil, F., et al., *Modification of structural and acidic properties of solgel-prepared alumina powders by changing the hydrolysis ratio.* Applied Catalysis A: General, 2003. **241**(1-2): p. 319-329.
- 50. Swiatkowski, A., Pakula, M., Biniak, S., and Walczyk, M., *Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions.* Carbon, 2004. **42**(15): p. 3057-3069.
- 51. Tanaka, K. and White, J.M., *Characterization of species adsorbed on oxidized and reduced anatase.* The Journal of Physical Chemistry, 1982. **86**(24): p. 4708-4714.
- 52. Wang, X., Li, H., Liu, H., and Hou, X., *AS-synthesized mesoporous silica MSU-1* modified with tetraethylenepentamine for CO₂ adsorption. Microporous and Mesoporous Materials, 2011. **142**(2-3): p. 564-569.
- 53. Jackson, P., Robinson, K., Puxty, G., and Attalla, M., *In situ Fourier Transform-Infrared (FT-IR) analysis of carbon dioxide absorption and desorption in amine solutions.* Energy Procedia, 2009. **1**(1): p. 985-994.
- 54. Baltrusaitis, J., Jensen, J.H., and Grassian, V.H., *FTIR spectroscopy combined* with isotope labeling and quantum chemical calculations to investigate adsorbed bicarbonate formation following reaction of carbon dioxide with surface hydroxyl groups on Fe_2O_3 and Al_2O_3 . J Phys Chem B, 2006. **110**(24): p. 12005-12016.
- 55. Blanchon le Bouhelec, E., Mougin, P., Barreau, A., and Solimando, R., *Rigorous Modeling of the Acid Gas Heat of Absorption in Alkanolamine Solutions.* Energy & Fuels, 2007. **21**(4): p. 2044-2055.
- 56. Leal, O., Bolívar, C., Ovalles, C., García, J.J., and Espidel, Y., *Reversible adsorption of carbon dioxide on amine surface-bonded silica gel.* Inorganica Chimica Acta, 1995. **240**(1-2): p. 183-189.
- 57. Tamilarasan, P. and Ramaprabhu, S., *Polyaniline–magnetite nanocapsules based nanocomposite for carbon dioxide adsorption.* International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012. **10**: p. 486-493.
- 58. Yamada, H., Matsuzaki, Y., Higashii, T., and Kazama, S., *Density functional theory study on carbon dioxide absorption into aqueous solutions of 2amino-2-methyl-1-propanol using a continuum solvation model.* J Phys Chem A, 2011. **115**(14): p. 3079-3086.
- 59. Wang, J., et al., *Carbon dioxide capture using polyethylenimine-loaded mesoporous carbons.* Journal of Environmental Sciences, 2013. **25**(1): p. 124-132.

- 60. Jackson, K.A., *Kinetic processes: Crystal growth, diffusion, and phase transitions in materials.* 2004, Weinheim: Wiley-VCH.
- 61. Cestari, A.R., Vieira, E.F., Vieira, G.S., and Almeida, L.E., *The removal of anionic dyes from aqueous solutions in the presence of anionic surfactant using aminopropylsilica--a kinetic study.* J Hazard Mater, 2006. **138**(1): p. 133-141.





ก. การคำนวณความจุการดูดซับ

การคำนวณความจุการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับ ใช้หลักการหาพื้นที่ใต้กราฟ ระหว่างเส้นโค้งทะลุผ่าน(Breakthrough Curve) และความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนไดออกไซด์ใน แก๊สผสมดังในรูปที่ ก.1





เส้นโค้งทะลุผ่านของการทดลองตัวอย่างแสดงดังรูป ก.2

ร**ูปที่ ก.2** เส้นโค้งทะลุผ่านของการทดลองตัวอย่าง

พื้นที่ที่แรงเงา = 20.015 มิลลิตรคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดูดซับได้ต่อตัวดูดซับ 0.3 กรัม เปลี่ยนปริมาตรแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดูดซับได้เป็นจำนวนโมลโดยใช้สมการแก๊สใน อุดมคติ(Ideal gas law)

$$PV = nRT$$

โดยที่

P	คือ	ความดันที่ใช้ในการดูดซับ	หน่วยเป็น บรรยากาศ (atm)
V	คือ	ปริมาตรของแก๊ส	หน่วยเป็น ลิตร (l)
n	คือ	จำนวนโมลของแก๊ส	หน่วยเป็น โมล (mol)
Т	คือ	อุณหภูมิ	หน่วยเป็น เคลวิน (K)
R	คือ	ค่าคงที่ของแก๊ส 0.0821	หน่วยเป็น atm·l·mol $^{-1}$ ·K $^{-1}$

โดยแต่ละตัวแปรมีค่าดังนี้ P = 1 atm, V= 20.818/1000 l, T= 303 K

n	=	0.020015	ι	1	atm
		303.15	К	0.0821	$atm\cdot l\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$
n	=	8.04 E-04	mol	,	
n	=	0.804	mmol		

เปลี่ยนมิลลิโมล(mmol) เป็นมิลลิกรัมด้วยมวลโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ = 44.01 กรัมต่อโมล

	มวลคาร์บอนไดออกไซด์	=	0.804	mmol	44.01	g	
	ที่ดูดซับได้	NIN.	1120-			mol	
	มวลคาร์บอนไดออกไซด์	=	35.39	mg			
	ที่ดูดซับได้						
คาร์บอนได	ดออกไซด์ที่ดูดซับได้			35.39 มี	มิลลิกรัมต่อ) 0.3 กรัม	ตัวดูดซับ
ดังนั้น คาร์บอนไดออกไซด์ที่ดูดซับได้ต่อกรัมตัวดูดซับคือ			จูดซับคือ	118.0 มิลลิกรัมต่อกรัม			

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายภูวเดช พรอรุณธรรม เกิดเมื่อวันอังคารที่ 25 กรกฎาคม พ.ศ. 2532 สำเร็จการศึกษา ปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2553 และเข้าศึกษาต่อในระดับมหาบัณฑิตที่ภาควิชาเคมีเทคนิค ในปีการศึกษา 2554

