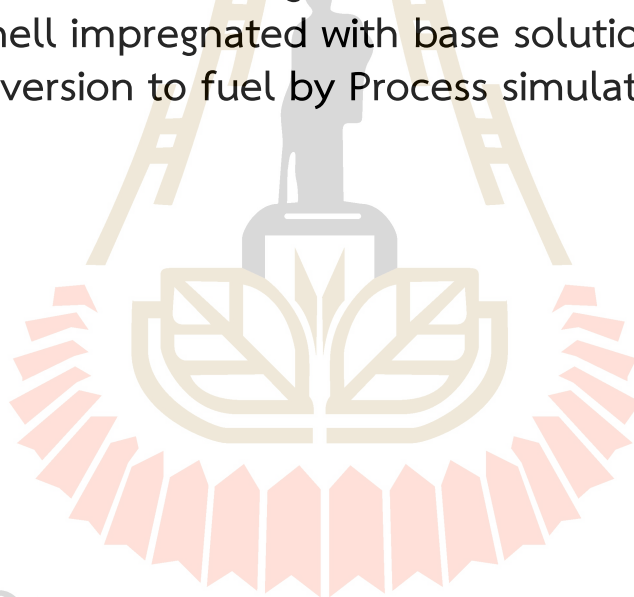




รายงานการวิจัย

การจับแก๊ส CO₂ จากแก๊สเสียจากการเผาไหม้ด้วยถ่านกัมมันต์จาก
กะลามะพร้าวที่บรรจุด้วยสารละลายเบส และการนำแก๊ส CO₂ ที่ดูดจับได้ไปใช้
การผลิตเชื้อเพลิงจากโปรแกรมจำลองกระบวนการ

(CO₂ Capture from exhaust gas with activated carbon based
coconut shell impregnated with base solution and CO₂
conversion to fuel by Process simulation)



มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การจับแก๊ส CO₂ จากแก๊สเสียจากการเผาไหม้ด้วยถ่านกัมมันต์จาก
กะลามะพร้าวที่บรรจุด้วยสารละลายเบส และการนำแก๊ส CO₂ ที่ดูดจับได้ไปใช้
การผลิตเชื้อเพลิงจากโปรแกรมจำลองกระบวนการ
(CO₂ Capture from exhaust gas with activated carbon based
coconut shell impregnated with base solution and CO₂
conversion to fuel by Process simulation)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

อาจารย์ สุรวิทย์ นาคสุสุข

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2566
ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

ตุลาคม 2567

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณบุคคล และกลุ่มบุคคลต่อไปนี้ ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และช่วยเหลืออย่างดียิ่ง ทั้งในด้านวิชาการและด้านการดำเนินงานวิจัย

ศาสตราจารย์ ดร. ชัยยศ ตั้งสฤติย์กุลชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่เมตตาให้การอบรม สั่งสอน ชี้แนะแนวทางในการทำงานวิจัย

รองศาสตราจารย์ ดร. อติชาติ วงศ์กอบลาภ ที่ปรึกษาโครงการ ที่กรุณาให้คำปรึกษาทั้ง ทางด้านวิชาการ และการดำเนินงานวิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ภูมิวัต ผดุงบุตร ที่ให้คำแนะนำทางวิชาการและการดำเนินงานวิจัย ตลอดทั้งอำนวยความสะดวกในการส่งตัวอย่างวิเคราะห์

ขอขอบคุณ สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัย รวมถึงบุคลากรประจำศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ที่ได้ให้ความช่วยเหลือในการ อุปกรณ์ และเครื่องมือต่างๆ ในการทำวิจัยนี้

ท้ายนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ที่ให้การอุปการะอบรมเลี้ยงดู ตลอดจน ส่งเสริมการศึกษา และให้กำลังใจเป็นอย่างดีเสมอมา

สุรวิทย์ นาคสู่สุข

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

นายสุรวิทย์ นาคสุสุข : การจับแก๊ส CO₂ จากแก๊สเสียจากการเผาไหม้ด้วยถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าวที่บรรจุด้วยสารละลายเบส และการนำแก๊ส CO₂ ที่ดูดจับได้ไปใช้การผลิตเชื้อเพลิงจากโปรแกรมจำลองกระบวนการ (CO₂ Capture from exhaust gas with activated carbon based coconut shell impregnated with base solutions and CO₂ conversion to fuel by process simulation)

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าวทางพาณิชย์ที่นำมาปรับปรุงด้วยวิธีการบรรจุสารละลายต่างสองชนิดคือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ และ โมโนเอทานอลเอมีน และจำลองกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงดีเซลจากคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดูดจับได้ วิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์เป็นขั้นตอนง่ายต่อการเตรียมและสามารถขยายไปทำในระดับมหภาคหรือภาคอุตสาหกรรมได้ สำหรับการทดลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์มีสองวิธีด้วยกัน ประกอบด้วย การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะสมดุลและการดูดซับด้วยเบตนิ่ง โดยการดูดซับที่สภาวะสมดุลอยู่ที่อุณหภูมิ 273K หรือ 0°C และสภาวะการดูดซับในเบตนิ่งที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 30°C จากผลการทดลองการวัดคุณสมบัติรูพรุนด้วยการดูดซับและคายซับของแก๊สไนโตรเจน พบว่าถ่านกัมมันต์ที่เตรียมขึ้นมานั้นมีพื้นที่ในการดูดซับแก๊สไนโตรเจนลดลงส่งผลให้การคำนวณพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์นั้นมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายเบสในการบรรจุ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงปรากฏการณ์การอุดตันของรูพรุน ทั้งนี้ผลจากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ตัวอย่างด้วยเครื่อง FTIR และ SEM ตามลำดับ สามารถยืนยันได้ว่าการเตรียมถ่านกัมมันต์ตัวอย่างนั้นมีสารละลายต่างอยู่บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์และหากใช้ที่ความเข้มข้นสูงจะส่งผลให้เกิดการอุดตันรูพรุนจากภาพของเครื่อง SEM จากการทดลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะสมดุลที่ 0°C พบว่าถ่านกัมมันต์ตัวอย่างที่บรรจุด้วยสารละลายเบสทั้งสองชนิดมีปริมาณการดูดซับที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับถ่านกัมมันต์ปกติ และเมื่อนำตัวอย่างถ่านกัมมันต์ไปทดลองการดูดซับในเบตนิ่งพบว่าถ่านกัมมันต์ที่บรรจุด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 3% โดยน้ำหนักนั้นให้ปริมาณการดูดซับสูงที่สุดที่ 9.89 mg CO₂/g_{AC} ซึ่งปัจจัยในการดูดซับหลักของระบบเบตนิ่งคือการแพร่โดยอาศัยแรงขับที่จะดึงดูดแก๊ส CO₂ เข้าไปยังรูพรุน ทั้งนี้งานวิจัยได้มีการจำลองกระบวนการผลิตดีเซลจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีคาร์บอนไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบโดยการจำลองกระบวนการจากกระบวนการผลิตที่มีการนำเสนอมานำมาพัฒนาและวิเคราะห์ทางสิ่งแวดล้อมและเศรษฐศาสตร์จากผลการจำลองกระบวนการและประเมินพบว่า การเพิ่มประสิทธิภาพโดยการลดการใช้พลังงานและเพิ่มกำลังการผลิตให้ค่า %ROI สูงถึง 72% แต่การประเมินทางสิ่งแวดล้อมก็สูงขึ้นเช่นกันตามการใช้พลังงาน การเสนอวิธีลดขั้นตอนการผลิตเป็นอีกหนึ่งทางเลือกที่น่าสนใจในแง่ของการประเมินทางสิ่งแวดล้อมและความปลอดภัย

SURAVIT NAKSUSUK: CO₂ CAPTURE FROM EXHAUST GAS WITH ACTIVATED CARBON-BASED COCONUT SHELL IMPREGNATED WITH BASE SOLUTIONS AND CO₂ CONVERSION TO FUEL BY PROCESS SIMULATION.

This research aims to investigate the adsorption of carbon dioxide using commercially available coconut shell activated carbon, modified by impregnation with two types of alkaline solutions: sodium hydroxide and monoethanolamine. Additionally, the study simulates the dimethyl ether production process from the captured carbon dioxide. The activated carbon preparation method is simple and scalable for both laboratory and industrial applications. Carbon dioxide adsorption experiments were conducted under two conditions: equilibrium adsorption at 273K (0°C) and fixed-bed adsorption at atmospheric pressure and 30°C. Nitrogen adsorption/desorption analysis revealed a decrease in the surface area of the prepared activated carbon with increasing alkaline solution concentration, indicating pore blockage. FTIR and SEM analyses confirmed the presence of alkaline solutions on the activated carbon surface and pore blockage at high concentrations. Equilibrium adsorption experiments at 0°C showed that the activated carbon samples impregnated with both alkaline solutions exhibited higher adsorption capacities compared to the unmodified carbon. Fixed-bed adsorption experiments indicated that activated carbon impregnated with 3% sodium hydroxide solution exhibited the highest adsorption capacity of 9.89 mg CO₂/g_{AC}. The primary adsorption mechanism in the fixed-bed system was diffusion driven by the attractive forces between CO₂ and the pores. The study also simulated the dimethyl ether production process from synthesis gas containing carbon dioxide, based on an existing process. Environmental and economic assessments were conducted on the modified process. Results showed that increasing efficiency by reducing energy consumption and increasing production capacity resulted in a high ROI of 72%, albeit with increased environmental impact due to higher energy consumption. The proposed method of reducing process steps is an attractive option in terms of environmental and safety assessments.

สารบัญ

หน้า

กิตติกรรมประกาศ.....	ก
บทคัดย่อ (ไทย).....	ข
บทคัดย่อ (อังกฤษ).....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	จ
สารบัญภาพ.....	ฉ
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหาการวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	1
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	1
1.4 ข้อตกลงเบื้องต้น.....	1
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
2 ทฤษฎีและปรัทัศน์วรรณกรรม	3
2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.2 การทบทวนวรรณกรรม.....	28
3 ระเบียบวิธีวิจัย	33
3.1 วัสดุและอุปกรณ์	33
3.2 ขั้นตอนการทดลองงานวิจัย	34
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผล	40
4.1 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์	40
4.2 ผลการวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเครื่อง SEM	41
4.3 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ด้วยเครื่อง FTIR	41
4.4 การดูดซับด้วย CO ₂ ในสถานะสมดุลที่อุณหภูมิ 273K	44
4.5 พลศาสตร์การดูดซับ CO ₂ ด้วยคอลัมน์เบดนิ่ง	45
4.6 การจำลองกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงจากแก๊ส CO ₂	47
5 สรุปและข้อเสนอแนะ	51
บรรณานุกรม	52
ภาคผนวก	55
ประวัติผู้เขียน	69

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ตัวอย่างการใช้งานถ่านกัมมันต์ในกระบวนการ.....	6
2.2 การเปรียบเทียบระหว่างการดูดซับกายภาพและการดูดซับทางเคมี.....	7
2.3 ข้อกำหนดมาตรฐานคุณภาพของดีเอ็มอีสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิง.....	19
2.4 แผนการทดลอง 2 ³ แฟกทอเรียล.....	21
2.5 รูปแบบย่อของแผนการทดลอง Box-Behnken กรณี 4 ปัจจัย.....	22
2.6 แผนการทดลอง Box-behnken กรณี 4 ปัจจัย.....	23
2.7 ปริมาณการดูดซับ CO ₂ จากกระบวนการดูดซับ CO ₂ ด้วยสารดูดซับชนิดต่างๆ.....	29
3.1 สภาวะการทดลองและตัวแปรในการทดลอง.....	36
3.2 ข้อมูลการเงินของวัตถุดิบและการใช้พลังงาน.....	39
4.1 คุณสมบัติรุกรุนของถ่านกัมมันต์ตัวอย่าง.....	42
4.2 ผลการทดลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในเบตนิ่ง.....	46
4.3 ผลผลิตและการใช้พลังงานทั้งหมดของทั้งสามกรณี.....	49
4.4 ผลการคำนวณการปลดปล่อย CO ₂ และ Carbon footprint.....	49

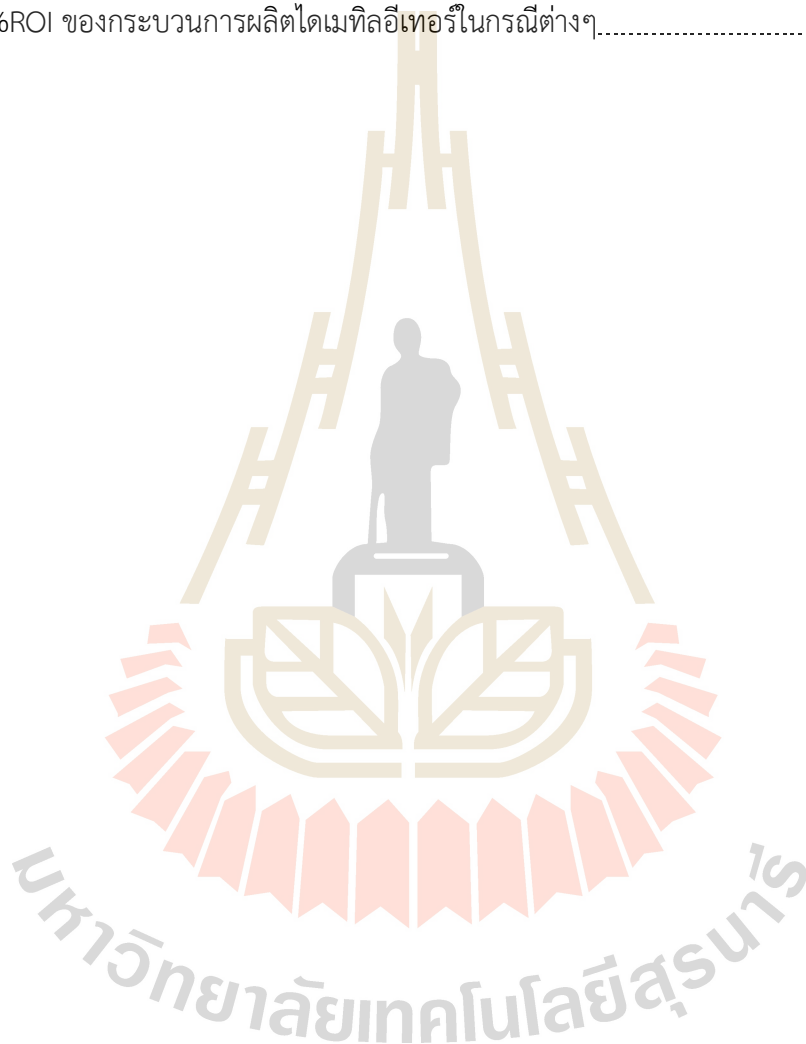


สารบัญภาพ

รูปที่	หน้า
2.1	โครงสร้างของแกรไฟท์หกเหลี่ยม 4
2.2	ลักษณะไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สตามการจำแนกของIUPAC 10
2.3	รูปแบบและความคืบหน้าของช่วงการถ่ายโอนมวลภายในเบตนิง จนกระทั่งถึงจุดเบรกทรูที่จุดออกจากเบต..... 15
2.4	คุณลักษณะของกราฟเบรกทรูในคอลัมน์เบตนิง..... 16
2.5	กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม..... 17
2.6	กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง..... 17
2.7	แบบจำลองทั่วไปของกระบวนการหรือระบบ..... 20
2.8	รูปแบบเรขาคณิต..... 22
2.9	รูปแบบเรขาคณิตของแผนการทดลอง Box-behnken..... 24
2.10	ตัวอย่างพื้นผิวตอบสนองของ 2 ปัจจัย..... 26
2.11	ลำดับการดำเนินงานของพื้นผิวตอบสนอง..... 27
2.12	ขั้นตอนการทำหาจุดหรือสภาวะที่เหมาะสม..... 28
3.1	ชุดการทดลองการดูดซับ CO ₂ 33
3.2	การเตรียมถ่านกัมมันต์ในการแยกละลายต่าง..... 34
3.3	ถ่านกัมมันต์บรรจุต่างที่ได้จากการเตรียม..... 35
3.4	เครื่องวัดคุณสมบัติรูพรุน..... 35
3.5	รูปการติดตั้งอุปกรณ์ในการศึกษาการดูดซับ CO ₂ ในเบตนิง..... 36
3.6	ตัวอย่างกราฟเบรกทรู..... 37
3.7	Flow chart ขั้นตอนการจำลองกระบวนการทั้งหมด..... 38
3.8	Flow chart ขั้นตอนการจำลองกระบวนการของ Base Case..... 39
4.1	ไนโตรเจนการดูดซับ-คายซับ ไอโซเทิร์ม ของถ่านกัมมันต์ที่บรรจุสารละลายต่าง..... 41
4.2	รูปถ่ายด้วยเครื่อง SEM ของถ่านกัมมันต์ที่บรรจุด้วยสารละลายเบส..... 43
4.3	FTIR ของถ่านกัมมันต์ที่บรรจุด้วยสารละลาย NaOH และ MEA..... 44
4.4	คาร์บอนไดออกไซด์ไอโซเทิร์มที่อุณหภูมิ 273K..... 45
4.5	คาร์บอนไดออกไซด์ไอโซเทิร์มที่ 273K ที่เปรียบเทียบระหว่างถ่านกัมมันต์ปกติ, บรรจุสารละลายNaOH3%, บรรจุสารละลาย MEA3%..... 46
4.6	ความสัมพันธ์ระหว่าง C/CO กับ เวลา ของถ่านกัมมันต์ ที่บรรจุด้วยสารละลาย NaOH..... 47
4.7	ความสัมพันธ์ระหว่าง C/CO กับ เวลา ของถ่านกัมมันต์ ที่บรรจุด้วยสารละลาย MEA..... 47

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.8	การจำลองกระบวนการของการผลิต DME จากแก๊สสังเคราะห์สำหรับกรณีฐาน..... 48
4.9	กระบวนการผลิตหลังจากเพิ่มประสิทธิภาพจากกรณีฐาน (Optimization)..... 48
4.10	กระบวนการผลิตที่ปรับปรุงโดยใช้วิธีการลดขั้นตอนกระบวนการผลิต..... 49
4.11	%ROI ของกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์ในกรณีต่างๆ..... 50



บทที่ 1

บทนำ

1.1. ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

สภาวะโลกร้อนในปัจจุบันเกิดจากการปล่อยแก๊สเรือนกระจกเป็นจำนวนมากของอุตสาหกรรมโดยเฉพาะโรงงานที่มีการใช้เครื่องจักรในการเผาไหม้ เช่น โรงงานผลิตไฟฟ้า และโรงงานอื่นๆ ที่จำเป็นต้องใช้การเผาไหม้ โดยแก๊สเรือนกระจกหลักที่ถูกปลดปล่อยออกมาคือแก๊ส CO_2 เนื่องจากเป็นแก๊สที่ได้จากปฏิกิริยาการเผาไหม้เป็นหลัก ดังนั้นจึงมีการคิดเทคนิคการกักเก็บหรือแยกแก๊ส CO_2 หลายวิธีด้วยกันไม่ว่าจะเป็น การดูดซึมด้วยสารเคมี การดูดซับด้วยวัสดุดูดซับ และการแยกด้วยเมมเบรน เป็นต้น หากมองถึงต้นทุนและการออกแบบที่ง่ายจะพบว่าเทคนิคการดูดซับด้วยวัสดุดูดซับนั้นเป็นวิธีที่น่าสนใจ โดยออกแบบง่ายและราคาไม่สูงมากเมื่อเทียบกับเทคนิคอื่นๆ เพียงแต่ข้อเสียของการดูดซับคือวัสดุดูดซับนั้นไม่มีคุณสมบัติในการเลือกดูดจับแก๊สแบบเฉพาะเจาะจง หากต้องการเพิ่มประสิทธิภาพในจุดนี้วัสดุดูดซับจะต้องมีการปรับปรุงพื้นผิวให้สามารถดูดจับแก๊สเฉพาะที่ต้องการได้ โดยวัสดุดูดซับนั้นมีหลายประเภทแต่วัสดุที่น่าสนใจคือถ่านกัมมันต์ เนื่องจากมีราคาที่ไม่แพงและสามารถผลิตได้จากชีวมวลที่เหลือทิ้ง เช่น กะลามะพร้าว เมล็ดผลไม้ และแกลบข้าว เป็นต้น ถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าวสามารถผลิตในระดับสูงได้ในกระบวนการผลิต (Mass production) ดังนั้นการนำถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าวในทางการค้า มาเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดจับ CO_2 ด้วยการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารละลายเบสนั้นจึงมีความน่าสนใจ และการนำ CO_2 ที่ดูดจับได้ไปใช้ต่อไปให้เกิดประโยชน์โดยการเปลี่ยนแปลงให้กลายเป็นเชื้อเพลิงจากการจำลองกระบวนการผลิตด้วยโปรแกรม ก็จะทำให้การจับ CO_2 และสามารถนำไปใช้ประโยชน์ต่อไปได้ไม่แพ้ในระดับทดลองแต่เป็นในระดับของโรงงาน

1.2. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าวในทางการค้าที่ปรับปรุงพื้นผิวโดยการบรรจุต่างเข้าไปในการเพิ่มความสามารถในการดูดจับ CO_2
2. เพื่อศึกษาการดูดจับ CO_2 ด้วยถ่านกัมมันต์ที่เตรียมในคอลัมน์เบตนิ่งและการดูดจับสมดุล
3. เพื่อจำลองกระบวนการเปลี่ยน CO_2 ให้กลายเป็นเชื้อเพลิง

1.3. ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. ศึกษาถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าวที่ผลิตขายในทางการค้าและนำมาปรับปรุงพื้นผิวด้วยตัวเอง
2. ศึกษาการบรรจุต่างด้วยความเข้มข้นที่ต่างกันโดยน้ำหนัก สารละลายต่างที่จะนำมาใช้คือ Sodium hydroxide (NaOH) และ MonoEthanol Amine (MEA)
3. ศึกษาการดูดจับ CO_2 ที่สภาวะสมดุล และในคอลัมน์เบตนิ่ง
4. ศึกษาปฏิกิริยาในการเปลี่ยน CO_2 ให้เป็นเชื้อเพลิง เช่น เมทานอล เอทานอล และ ไดเมทิลอีเทอร์ ในโปรแกรมจำลองกระบวนการ Aspen Plus หรือ Aspen HYSYS

1.4. ข้อตกลงเบื้องต้น

รายงานฉบับสมบูรณ์

1.5. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ความรู้ในการเพิ่มประสิทธิภาพของถ่านกัมมันต์ในการดูดซับสารเฉพาะที่ต้องการได้และสามารถผลิตในระดับอุตสาหกรรมได้ สำหรับกระบวนการจำลองสามารถทราบสถานะและกระบวนการในการเปลี่ยน CO_2 ให้เป็นเชื้อเพลิงที่มีคุณค่าได้เช่น ไดเมทิลอีเทอร์ เมทานอล อื่นๆ



บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1. ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

ถ่านกัมมันต์

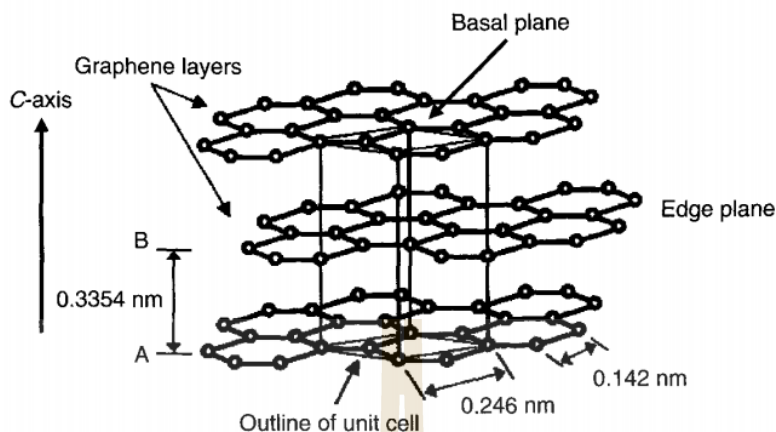
ถ่านกัมมันต์คือคาร์บอนอสัณฐานรูปแบบหนึ่งที่มีพื้นที่ผิวภายในและความพรุนสูง ถ่านกัมมันต์สามารถเตรียมได้โดยการเผาไหม้ การเผาไหม้บางส่วน และการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุคาร์บอน โดยวัสดุคาร์บอนดังกล่าวอยู่ในรูปแบบของผงหรือเม็ด สำหรับรูปแบบเม็ดยังมีคุณสมบัติคือพื้นที่ผิวภายในและปริมาณรูพรุนขนาดเล็กมาก และสำหรับรูปแบบผงมีขนาดรูพรุนใหญ่มากแต่มีพื้นที่ผิวภายในน้อยกว่ารูปแบบเม็ด โดยทั่วไปแล้วถ่านกัมมันต์ประกอบด้วย ชั้นของแกรไฟท์ที่ไม่ชอบน้ำและมีหมู่ฟังก์ชันไฮโดรฟิลิก ดังนั้นถ่านกัมมันต์สามารถใช้ในการดูดซับโมเลกุลที่หลากหลายได้ทั้งในแก๊สและของเหลว

การเริ่มใช้ถ่านกัมมันต์ในอดีตถ่านกัมมันต์ถูกนำมาใช้เป็นตัวดูดซับเพื่อวัตถุประสงค์ทางการแพทย์และทำบริสุทธิ์โดยชาวฮินดู (Bansal et al., 1998) และมีชาวฮินดูใช้ถ่านในการกรองน้ำดื่ม หลังจากนั้นในปี 1900-1901 ถ่านถูกนำมาใช้ในการทำบริสุทธิ์น้ำตาลแทนที่ถ่านจากกระดูก และในช่วงสงครามโลกมีการผลิตถ่านมีคุณภาพดีขึ้นเพื่อใช้เป็นตัวดูดซับแก๊สพิษในหน้ากากกันแก๊ส เป็นต้น

ถ่านกัมมันต์สามารถผลิตได้จากวัสดุที่มีองค์ประกอบของคาร์บอน เช่น ไม้ ถ่านหิน เปลือก เมล็ดของผลไม้ และชีวมวล (ทั้งที่บริสุทธิ์และเหลือทิ้ง) โดยนำมาผ่านกระบวนการกระตุ้นเพื่อเพิ่มปริมาณของรูพรุนทำให้พื้นที่ผิวภายในเพิ่มขึ้น ถ่านกัมมันต์ถูกนำไปใช้อย่างกว้างขวางในกระบวนการแยกสาร และกระบวนการทำบริสุทธิ์

โครงสร้างถ่านกัมมันต์

โครงสร้างถ่านกัมมันต์มีลักษณะเป็นของแข็งรูพรุนที่มีโครงสร้างที่ซับซ้อน โดยปกติแล้วโครงสร้างถ่านกัมมันต์ประกอบด้วยโครงสร้างอสัณฐาน (Amorphous structure) และโครงสร้างไมโครคริสตัลไลต์ กราไฟท์ (Graphite microcrystalline structure) โดยกลุ่มไมโครคริสตัลไลต์ที่เกิดจากการเรียงตัวของชั้นแกรไฟน์ (Graphene layer) ชั้นแกรไฟน์อธิบายอีกอย่างคือ ชั้นกราไฟท์หกเหลี่ยม (Hexagonal graphite) ดังรูปที่ 1 วางตัวต่อกันของชั้นแกรไฟน์ภายในถ่านกัมมันต์วางตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ ทำให้เกิดช่องว่างของรูพรุนต่างๆ โดยรูพรุนขนาดใหญ่ (Macropore) (มากกว่า 50 nm) และรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore) (2-50 nm) จะเป็นทางผ่านเพื่อให้สารที่ต้องการดูดซับเข้าไปถึงรูพรุนขนาดเล็ก (Micropore) (น้อยกว่า 2 nm) ซึ่งเป็นช่วงขนาดรูพรุนที่สำคัญต่อการดูดซับ เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของแกรไฟท์หกเหลี่ยม โดยมีพันธะระนาบสามเหลี่ยม (Trigonal planar) อยู่ภายในชั้นแกรไฟน์ (Marsh & Rodriguez-Reinoso, 2006)

การสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์

โดยทั่วไปกระบวนการที่ใช้ในการผลิตถ่านกัมมันต์มี 2 วิธีด้วยกันประกอบด้วย การกระตุ้นทางกายภาพ และการกระตุ้นทางเคมี โดยการกระตุ้นทางกายภาพมีวัตถุประสงค์ในการสร้าง หรือพัฒนารูพรุนภายในถ่านจากการคาร์บอนไเซชันด้วยวิธีแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) ด้วยแก๊สออกซิไดซ์ เช่น CO_2 หรือ ไอน้ำ ในช่วงอุณหภูมิ 850-1100 °C อีกวิธีในการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์คือการกระตุ้นทางเคมี ซึ่งการกระตุ้นทางเคมีจะเริ่มหลังจากการคาร์บอนไเซชัน โดยการนำถ่านแช่ในสารเคมี ตัวอย่างเช่น H_3PO_4 และ ZnCl_2 เป็นต้น ที่อุณหภูมิระหว่าง 500-900 °C กระบวนการคาร์บอนไเซชัน การกระตุ้นทางกายภาพ และการกระตุ้นทางเคมีจะอธิบายไว้ในหัวข้อต่อไป

สารตั้งต้นในการผลิตถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์สามารถผลิตจากวัสดุอินทรีย์ที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนสูง และมีสารอินทรีย์ต่ำ ในกระบวนการเชิงพาณิชย์จะนำถ่านหินชนิดต่างๆ เช่น ถ่านหินลิกไนต์ และถ่านหินชนิดต่างๆทั้งหมด เป็นต้น หรือ ชีวมวลต่างๆ เช่น ไม้ กะลามะพร้าว และ เปลือกแข็งของผลไม้ เพื่อผลิตถ่านกัมมันต์ (El-Hendawy et al., 2001)

วัสดุข้างต้นมีองค์ประกอบของคาร์บอนสูงและราคาถูก ถ่านหินมักนำมาผลิตถ่านกัมมันต์เนื่องจากให้ผลผลิตถ่านกัมมันต์สูง ในส่วนวัสดุชีวมวลหรือไม้ เป็นวัสดุลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulose) ที่มีส่วนประกอบของอินทรีย์ต่ำและสารอินทรีย์ระเหยสูง (Volatile organic compounds)

การผลิตถ่านกัมมันต์โดยปกติจะผลิตในรูปแบบเม็ด ผง และอัดขึ้นรูป รูปแบบของถ่านกัมมันต์จะขึ้นกับการนำไปใช้งาน เช่น กระบวนการดูดซับแก๊สจะใช้ในรูปแบบเม็ด และแบบอัดขึ้นรูป และสำหรับรูปแบบผงมักจะใช้ในการดูดซับในวัฏภาคของเหลว

คาร์บอนไเซชัน (Carbonization)

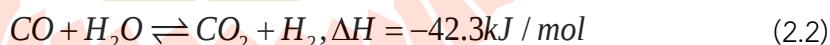
กระบวนการคาร์บอนไเซชันคือกระบวนการกำจัดสารที่ไม่ใช่คาร์บอน และผลิตมวลคาร์บอนคงตัว และสร้างรูพรุนเบื้องต้นโดยกระบวนการสลายตัวทางความร้อนภายใต้บรรยากาศแก๊สเฉื่อย โดยกระบวนการผลิตมักจะใช้อุณหภูมิในช่วง 500-1000 °C ซึ่งผลิตภัณฑ์ดังกล่าวเรียกว่า ถ่านชาร์ (Char)

ระหว่างกระบวนการคาร์บอนในเซชันโมเลกุลขนาดเล็กจะถูกสลายด้วยความร้อนจากสารตั้งต้น เป็นการสร้างตาข่ายของแข็งที่เป็นส่วนประกอบของคาร์บอนทั้งสูงขึ้นหรือต่ำลง และตำแหน่งในการสลายตัวของสารระเหยเป็นตำแหน่งการสร้างรูพรุนเบื้องต้น หลังจากการให้ความร้อนตาข่ายคาร์บอนจะทำให้เกิดโครงสร้างหกเหลี่ยมของคาร์บอนมากขึ้นจนกระทั่งกลายเป็นผลึกแกรไฟต์เดี่ยว (Single crystal graphite)

ตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อกระบวนการคาร์บอนในเซชันคือ อัตราการให้ความร้อน อุณหภูมิสุดท้าย เวลาที่ใช้ในการคงอุณหภูมิสุดท้ายไว้ และโครงสร้างทั่วไปของสารตั้งต้น โดยผลของอัตราการให้ความร้อนของกระบวนการไพโรไลซิสจะทำให้ค่าสารระเหยต่ำ และค่าคงที่คาร์บอนสูง เนื่องจากการเพิ่มการระเหยความชื้นและมีความเสถียรภาพ ดังนั้นถ่านชาร์ที่มีรูพรุนขนาดเล็กจะไม่ขึ้นกับองค์ประกอบของสารตั้งต้นและอัตราความร้อน โดยปกติรูพรุนขนาดเล็กจะถูกสร้างขึ้นที่อุณหภูมิ 500 °C แม้ว่าบางส่วนของรูพรุนจะอุดตันจากผลิตภัณฑ์ของกระบวนการไพโรไลซิสหรือน้ำมันดิน (tar) ซึ่งสามารถใช้ได้เมื่อมีการบำบัดด้วยอุณหภูมิสูง (Rhead & Wheeler, 1912)

การกระตุ้นทางกายภาพ

ถ่านชาร์ที่ได้จากกระบวนการคาร์บอนในเซชันจะมีค่าคาร์บอนคงตัวสูงกว่าวัตถุดิบตั้งต้น แต่ประสิทธิภาพในการดูดซับยังต่ำอยู่ เนื่องจากน้ำมันดิน (Tar) ยังคงตกค้างอยู่ในถ่านชาร์ (Rodriguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1998) ดังนั้นจึงต้องนำถ่านชาร์ไปผ่านกระบวนการกระตุ้นเพื่อเพิ่มการพรุนและพื้นที่ผิวภายในของถ่าน (Rodriguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1998) ซึ่งกระบวนการกระตุ้นจะเป็นการออกซิเดชันด้วยแก๊ส เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ ออกซิเจน อากาศ ไอน้ำ หรือแก๊สเผาไหม้ เป็นต้น ที่อุณหภูมิระหว่าง 800-1000 °C ซึ่งขึ้นกับชนิดของวัตถุดิบของสารตั้งต้น หรือเรียกว่าเป็นการเกิดปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) โดยจะเกิดปฏิกิริยาระหว่างแก๊สออกซิไดซ์กับคาร์บอนในถ่านชาร์ เพื่อให้รูพรุนที่มีอยู่เดิมขยายขึ้น และเกิดการสร้างรูพรุนขนาดเล็กเพิ่มมากขึ้น ปฏิกิริยาการกระตุ้นระหว่างไอน้ำและคาร์บอน (Bansal et al., 1988) มีดังนี้



การกระตุ้นทางเคมี

การกระตุ้นทางเคมีเป็นการผสมสารเคมีกับวัตถุดิบจากนั้นนำไปผ่านกระบวนการคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 400-600 °C เมื่อผ่านกระบวนการดังกล่าวแล้วถ่านกัมมันต์จะถูกล้างโดยสารละลายกรดหรือเบสเพื่อกำจัดสารกระตุ้นที่แช่ในขั้นตอนแรก ขั้นตอนสุดท้ายนำถ่านกัมมันต์ไปอบเพื่อกำจัดความชื้นโดยใช้สารละลายในการกระตุ้นเป็นการคายความร้อนหรือดูดความร้อนส่งผลให้วัตถุดิบเกิดการสีกกร่อนหรือทำลายพันธะต่างๆ ในขณะเดียวกันเป็นการสร้างโครงสร้างรูพรุนเพิ่มขึ้นมา (Bansal et al., 1988)

โดยปกติแล้วสารละลายที่ใช้ในการกระตุ้นทางเคมี ได้แก่ โลหะอัลคาไลน์ (เช่น $ZnCl_2$ และ $AlCl_3$) สารประเภทเบส (เช่น KOH K_2CO_3 $NaOH$ Na_2CO_3 และ $MgCl_2$) และสารประเภทกรด (เช่น

H_3PO_4 , HNO_3 และ H_2SO_4) โดยคุณลักษณะของสารละลายกระตุ้นเหล่านี้คือเป็นตัวทำปฏิกิริยากำจัดน้ำ (Dehydration) เพื่อเป็นการขัดขวางการเกิดของน้ำมันดิน (Tar) และยังมีอิทธิพลต่อการย่อยสลายของไพโรไลต์ (Bansal et al., 1988) และสารเหล่านี้ยังทำการเพิ่มผลผลิตของถ่านกัมมันต์และลดการเกิดของกรดอะซิติก และ เมทานอล

คุณสมบัติของถ่านกัมมันต์จากการกระตุ้นทางเคมีจะขึ้นกับสัดส่วนของการแช่สารละลาย (เช่น สัดส่วนน้ำหนักของ KOH /ไม้) อุณหภูมิของการให้ความร้อนแก่วัตถุดิบในเตาเผา อุณหภูมิและเวลาที่คงไว้ในเตาเผา และส่วนประกอบของแก๊สที่ป้อนเข้าในการให้ความร้อน

ความพรุนและการกระจายขนาด

สหภาพสากลของเคมีบริสุทธิ์และการประยุกต์ (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) ได้จัดหมวดหมู่ของขนาดรูพรุนต่างๆ โดยแบ่งเป็น 3 กลุ่มดังนี้

- รูพรุนขนาดเล็ก: ความกว้างของรูพรุนจะน้อยกว่า 2 nm
- รูพรุนขนาดกลาง: ความกว้างของรูพรุนจะอยู่ในช่วง 2 ถึง 50 nm
- รูพรุนขนาดใหญ่: ความกว้างของรูพรุนจะมากกว่า 50 nm

รูปแบบของถ่านกัมมันต์จะอยู่ในรูปแบบผงและเม็ด โดยรูปแบบผงจะพบขนาดอนุภาคน้อยกว่า 100 μm ที่ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยระหว่าง 15 และ 25 μm ส่วนรูปแบบเม็ดจะมีขนาดที่ใหญ่กว่าแบบผง (Bansal et al., 1988) ตัวอย่างการประยุกต์ใช้ถ่านกัมมันต์ในกระบวนการแยกสารแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างการใช้งานถ่านกัมมันต์ในกระบวนการ (Marsh & Rodriguez-Reinoso, 2006).

กระบวนการ	การประยุกต์ใช้งาน
วิทยาศาสตร์	• การฟอกแก๊ส การกำจัดแก๊ส SO_2, H_2S, CS_2, อื่นๆ • การกรองแก๊สเสีย • การคืนสภาพตัวทำละลาย • การจัดเก็บแก๊สธรรมชาติ • การแยกแก๊สผสม • วัสดุรับรองและตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาทางเคมีอินทรีย์และเคมีอนินทรีย์ • ตัวกรองยาสูบ • กำจัด VOCs
วิทยาศาสตร์ของเหลว	• การทำบริสุทธิ์น้ำดื่ม • กำจัดโลหะหนัก • การบำบัดน้ำเสีย • การกำจัดสีของน้ำตาล

กระบวนการดูดซับ

กระบวนการดูดซับสารจัดว่าเป็นกระบวนการแยกสารประเภทหนึ่งทางวิศวกรรมเคมี โดยกระบวนการดูดซับสารจะใช้ในการแยกของไหลสองชนิดขึ้นไปออกจากกันซึ่งของไหลจะถูกเรียกว่าตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) ซึ่งจะถูกละสมไว้บนพื้นผิวของตัวดูดซับ (Adsorbent) ทำให้ความเข้มข้นของสารถูกดูดซับบนผิวของแข็งมีค่าสูงกว่าในบริเวณที่ไหลออกไปในวัฏภาคของไหล การดูดซับนี้เกิดขึ้นได้จากแรงกระทำ (Interaction forces) ระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับและสารดูดซับ โดยอาจเป็นแรงดูดอย่างอ่อนที่เรียกว่าแรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals force) ซึ่งจัดเป็นการดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) หรืออาจเกิดจากการสร้างพันธะเคมีที่มีความแข็งแรงกว่าซึ่งจัดเป็นการดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption) ซึ่งความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมีได้มีการเปรียบเทียบเพื่อแสดงให้เห็นได้ชัดดังตารางที่ 2 เนื่องจากการดูดซับสารเป็นปรากฏการณ์พื้นผิว (Surface phenomenon) ดังนั้นคุณลักษณะเบื้องต้นของสารดูดซับที่ดี ซึ่งหมายถึงมีความสามารถดูดซับสารต่อหน่วยน้ำหนักได้มาก โดยความสามารถดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักจะขึ้นกับปัจจัยต่างๆ เช่น อุณหภูมิ การดูดซับ ชนิดของสารดูดซับ ปริมาณของสารดูดซับในระบบ เป็นต้น ตัวดูดซับจึงจำเป็นต้องมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูง หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งจะต้องเป็นวัสดุที่มีความพรุนและประกอบด้วยรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมากเพื่อให้พื้นที่ผิวภายในสูง อย่างไรก็ตามลักษณะของโครงสร้างรูพรุนที่เหมาะสม ได้แก่ สัดส่วนปริมาตรของรูพรุนขนาดต่างๆ ก็มีความสำคัญต่อประสิทธิภาพการดูดซับเช่นเดียวกัน ตัวอย่างสารดูดซับที่เหมาะสมได้แก่ ถ่านกัมมันต์ ซีโอไลต์ และสารดูดซับประเภทพอลิเมอร์ เป็นต้น (ชัยยศ ตั้งสฤติย์กุลชัย, 2011)

ตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบระหว่างการดูดซับทางกายภาพ และ การดูดซับทางเคมี (Ruthven, 1984).

ตัวแปร	การดูดซับทางกายภาพ	การดูดซับทางเคมี
ความร้อนของการดูดซับ	ต่ำ	สูง
ลักษณะของเฟสการดูดซับ	ชั้นเดียว หรือ หลายชั้น	ชั้นเดียว
ช่วงของอุณหภูมิ	เฉพาะที่อุณหภูมิต่ำ	อุณหภูมิในช่วงที่กว้าง
ความจำเพาะ	ไม่มีความจำเพาะ	มีความจำเพาะเจาะจง

ตัวแปร	การดูดซับทางกายภาพ	การดูดซับทางเคมี
อุณหภูมิการดูดซับเพิ่มขึ้น	ลดลง	อาจจะเพิ่มขึ้น
อัตราการดูดซับที่ 273K	เร็ว	ช้า
แรงดึงดูดในการดูดซับ	ไม่มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอน เป็นการดูดซับด้วยแรงแวน เดอร์วาลส์	มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนซึ่ง นำไปสู่การสร้างพันธะใหม่ ระหว่างสารดูดซับกับสารถูก ดูดซับ

สมดุลการดูดซับ (Adsorption equilibria)

สมดุลการดูดซับสารเป็นหนึ่งในข้อมูลที่มีความจำเป็นมากต่อระบบการดูดซับสารทั้งทางด้านการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับสาร และการทำความเข้าใจปรากฏการณ์การดูดซับโดยรวม (ชัยยศ ตั้งสฤติย์กุลชัย, 2011) โดยข้อมูลเบื้องต้นจะบ่งบอกถึงปริมาณการดูดซับสมดุลภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันสำหรับการดูดซับแก๊ส หรือความเข้มข้นสำหรับการดูดซับของเหลว สำหรับข้อมูลของสมดุลการดูดซับสามารถแสดงได้ดังสมการต่อไปนี้

$$q = (P, T) \quad (1)$$

หรือ

$$q = (c, T) \quad (2)$$

เมื่อ q คือ ปริมาณการดูดซับต่อหน่วยน้ำหนัก

T คือ อุณหภูมิของระบบ

P คือ ความดันย่อยในวัฏภาคแก๊ส

c คือ ความเข้มข้นในวัฏภาคของเหลว

เมื่อกำหนดชนิดของสารถูกดูดซับและสารดูดซับ และการดูดซับเกิดขึ้นที่อุณหภูมิคงที่จะได้ว่า

$$q = f(P) \quad (3)$$

หรือ

$$q = f(c) \quad (4)$$

จากความสัมพันธ์ดังกล่าวจะถูกเรียกว่า ไอโซเทิร์มการดูดซับ (Adsorption isotherm) หรือเรียกสั้นๆ ว่า ไอโซเทิร์ม

ไอโซเทิร์มการดูดซับ (Adsorption isotherm)

สมดุลการดูดซับระหว่างสารถูกดูดซับและสารดูดซับมักจะถูกแสดงในรูปไอโซเทิร์มการดูดซับที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับของสารถูกดูดซับกับความดันย่อยกรณีเป็นแก๊ส และความเข้มข้นกรณีเป็นของเหลวที่อุณหภูมิคงที่ การแบ่งชนิดของไอโซเทิร์มการดูดซับทางกายภาพสำหรับ Type I ถึง Type V ถูกเสนอโดย Brunauer Deming and Teller (Brunauer et al., 1940) จากนั้น IUPAC ทำการจำแนกไอโซเทิร์มการดูดซับจากเดิมเป็น 6 ประเภทด้วยกัน โดยไอโซเทิร์มการดูดซับทางกายภาพสามารถให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์เกี่ยวกับลักษณะของการดูดซับและแรงดึงดูดระหว่างสารถูกดูดซับกับสารดูดซับโดย

- การคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และการกระจายขนาดของรูพรุนของตัวดูดซับ
- การประเมินคุณสมบัติทางเคมีพื้นผิวของตัวดูดซับและพื้นฐานของกระบวนการดูดซับ
- การประเมินปริมาณการดูดซับและประสิทธิภาพของตัวดูดซับ

รูปแบบของไอโซเทิร์มการดูดซับสำหรับการดูดซับทางกายภาพแสดงในรูปที่ 2

คำอธิบายสำหรับไอโซเทิร์มการดูดซับแต่ละประเภทมีดังต่อไปนี้

ไอโซเทิร์มประเภทที่ 1 แสดงถึงการดูดซับครอบคลุมพื้นผิวชั้นเดียว หรือเรียกได้ว่าเป็น Langmuir type ไอโซเทิร์มแสดงให้เห็นถึงการดูดซับในรูพรุนขนาดเล็กซึ่งส่วนใหญ่เกิดขึ้นที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำกว่า 0.1 และมักจะเสร็จสมบูรณ์ที่ความดันสัมพัทธ์ประมาณ 0.5 ตัวอย่างของไอโซเทิร์มชนิดนี้เกิดจากวัสดุดูดซับเป็นถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวของรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมากดูดซับกับ N_2 แก๊สที่ 77K

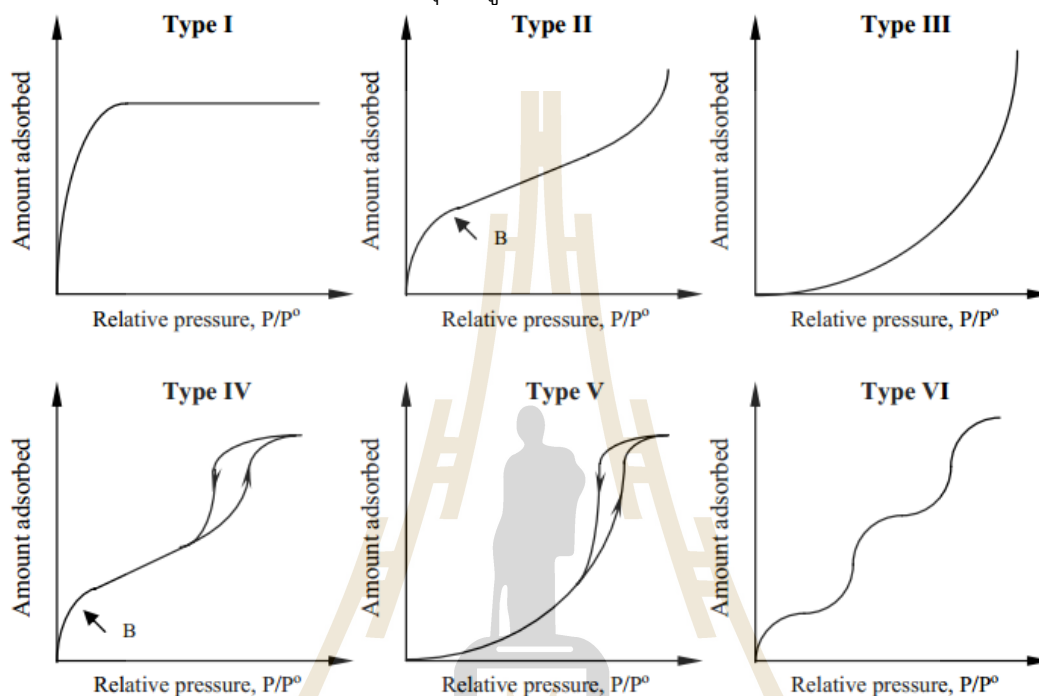
ไอโซเทิร์มประเภทที่ 2 กราฟเริ่มต้นมีแนวโน้มโค้งเข้าหาแกนของความดันสัมพัทธ์จากนั้นมีค่าเกือบเป็นเส้นตรงและสุดท้ายกราฟมีแนวโน้มโค้งออกจากแกนของความดันสัมพัทธ์ สังเกตว่าที่จุดหัวเข่า (knee) หรือ ที่จุด B มักจะถูกอธิบายว่าถึงจุดอิ่มตัวของ การดูดซับชั้นเดียวหลังจากจุด B จะเป็นการดูดซับหลายชั้นและสุดท้ายคือการควบแน่นรูเล็ก (Capillary) ไอโซเทิร์มชนิดนี้เป็นกลไกของไอโซเทิร์มของ BET ตัวอย่างของไอโซเทิร์มชนิดนี้คือ การดูดซับ N_2 ที่ 77 K บนซิลิกาเจล

ไอโซเทิร์มประเภทที่ 3 มีแนวโน้มโค้งออกจากแกนของความดันสัมพัทธ์ ซึ่งไอโซเทิร์มชนิดนี้ชี้ให้เห็นถึงปฏิสัมพันธ์ที่อ่อนระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับซึ่งพบว่าการดูดซับต่ำที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำ โดยการดูดซับระหว่างน้ำกับถ่านกัมมันต์สามารถอธิบายพฤติกรรมการดูดซับนี้ได้เนื่องจากธรรมชาติของพื้นผิวถ่านกัมมันต์ไม่มีขั้ว หรือไม่ชอบน้ำ อย่างไรก็ตามการใช้ประโยชน์จากการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันสามารถเพิ่มความสามารถในการดูดซับน้ำได้

ไอโซเทิร์มประเภทที่ 4 มีความสัมพันธ์กับ Type II ไอโซเทิร์มที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำ แต่มีแนวโน้มลดลงที่ความดันสัมพัทธ์สูงหรือเข้าใกล้ความดันอิ่มตัว รูป Hysteresis เกี่ยวข้องกับรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore) โดยการควบแน่นรูเล็ก (Capillary)

ไอโซเทิร์มประเภทที่ 5 มีการโค้งออกจากแกนความดันสัมพัทธ์และมีแนวโน้มที่จะลดระดับลงที่ความดันสัมพัทธ์สูง โดยประเภทไอโซเทิร์มประเภทนี้คล้ายกับ Type III ไอโซเทิร์มซึ่งการดูดซับไอน้ำบนถ่านกัมมันต์จากการยกตัวอย่างของ Type III ไอโซเทิร์มอาจจะถูกจัดเป็น Type V ไอโซเทิร์ม

ไอโซเทิร์มประเภทที่ 6 โดยไอโซเทิร์มประเภทนี้เป็นการดูดซับที่ละชั้นบนผิวอย่างสม่ำเสมอ โดยความคมของแต่ละชั้นจะขึ้นระบบและอุณหภูมิ โดยไอโซเทิร์มประเภทนี้ยังค่อนข้างที่จะพบได้ยาก



รูปที่ 2.2 ไอโซเทิร์ม 6 ชนิดของการดูดซับแก๊สบริสุทธิ์โดยจำแนกตาม BET และ IUPAC (Ngernyen, 2007)

สมการไอโซเทิร์มการดูดซับ (Adsorption Isotherm Equations)

ในการสร้างสมการไอโซเทิร์มเพื่ออธิบายข้อมูลไอโซเทิร์มมีตัวแปร 2 ตัวแปรสำคัญในเชิงปฏิบัติคือ (1) ความถูกต้องของสมการนั้น และ (2) ความง่ายที่สมการอาจจะรวมอยู่ในการคำนวณการดูดซับ การอธิบายต่อไปนี้เป็นตรวจสอบสมการไอโซเทิร์มหลายสมการที่ใช้กันทั่วไปสำหรับข้อมูลการดูดซับแก๊สชนิดเดียว

สมการไอโซเทิร์มแลงมัวร์ (Langmuir Isotherm Equation)

สมการแลงมัวร์เป็นสมการที่ใช้กันอย่างแพร่หลายไม่ว่าจะเป็นการดูดซับทางกายภาพหรือแม้กระทั่งการดูดซับทางเคมี สำหรับแก๊สและสารละลายของเหลว โดยสมการแลงมัวร์เริ่มพัฒนาขึ้นสำหรับการดูดซับชั้นเดียวของแก๊สบนพื้นผิวเรียบ (Langmuir, 1918) โดยสมมุติฐานสำหรับสมการมีดังนี้

1. การดูดซับของตัวถูกดูดซับจะถูกดูดซับไว้ ณ ตำแหน่งที่ถูกตรึงไว้
2. ทุกจุดของจุดดูดซับมีค่าเท่ากันและรองรับโมเลกุลของสารดูดซับได้เพียงหนึ่งโมเลกุล
3. โมเลกุลของตัวถูกดูดซับไม่มีปฏิสัมพันธ์ด้านข้างเมื่อถูกดูดซับ

สมการแลงมัวร์มีแนวคิดมาจากวิธีทางจุลพลศาสตร์ โดยสมมุติฐานจากการดูดซับพร้อมกับการคายซับและพิจารณาที่สมดุลการดูดซับเป็นสถานะแบบสมดุลพลศาสตร์ ดังนั้นอัตราการดูดซับและการคายซับเท่ากัน ในเวลาเดียวกันที่สมดุล ดังนั้นจะไม่มีการสะสมโมเลกุลบนพื้นผิว อย่างไรก็ตามสมการไอโซเทิร์มการดูดซับของแลงมัวร์จัดอยู่ในรูปเศษส่วนดังนี้

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \quad (5)$$

$$b = \frac{k_a}{k_d} = \frac{\alpha}{k_{d\infty} \sqrt{2\pi MRT}} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) = b_{\infty} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (6)$$

เมื่อ b คือ ค่าคงที่แลงมัวร์หรือค่าคงที่ความสัมพันธ์ (Affinity constant) ซึ่งเป็นอัตราส่วนระหว่างค่าคงที่อัตราการดูดซับ (k_a) กับค่าคงที่อัตราการคายซับ (k_d) โดยค่าคงที่ความสัมพันธ์สามารถนำมาอธิบายถึงความสามารถของโมเลกุลแก๊สในการดึงดูดกับพื้นผิว

Q คือ ค่าความร้อนการดูดซับเฉลี่ย โดยปกติแล้วจะมีค่าเท่ากับค่าพลังงานกระตุ้นการระเหย (E_d)

สมการไอโซเทิร์ม BET

Brunauer Emmett และ Teller (Brunauer et al., 1938) พัฒนาและเสนอสมการความสัมพันธ์ที่เกี่ยวข้องกับข้อมูลไอโซเทิร์มการดูดซับที่อธิบายพฤติกรรมของไอโซเทิร์มประเภทที่ 2 โดยปกติแล้วสมการไอโซเทิร์มจะตรงตามหลักของสมการไอโซเทิร์มของแลงมัวร์แต่ยกเว้นสำหรับการดูดซับในหลายชั้น โดยการสมมุติฐานของสมการ BET มีดังนี้

1. พื้นผิวของตัวดูดซับประกอบด้วยอาร์เรของจุดดูดซับที่เอนทาลปีคงที่ของการดูดซับในชั้นเดียว
2. การดูดซับของตัวถูกดูดซับจะถูกดูดซับไว้ ณ ตำแหน่งที่ถูกตรึงไว้
3. ไม่มีปฏิสัมพันธ์ด้านข้างระหว่างโมเลกุล
4. การสร้างชั้นแบบหลายชั้นไม่จำกัด
5. เอนทาลปีของการดูดซับในชั้นที่สองและต่อมาจะเท่ากับเอนทาลปีของการทำให้เป็นของเหลว
6. การดูดซับและการคายซับอาจเกิดขึ้นเฉพาะที่อยู่บนไซด์หรือที่สัมผัสกับไซด์

เพื่อพิจารณาการดูดซับหลายชั้นกำหนดให้ $s_0, s_1, s_2, \dots, s_n$ เป็นชั้นการดูดซับสำหรับชั้นที่ 0 ชั้นที่ 1 ชั้นที่ 2 และชั้นที่ n ของโมเลกุลตัวถูกดูดซับ โดยสมมุติฐานของสมการ BET จะใช้วิธีสมดุลตามที่แลงมัวร์ได้เสนอไว้ ดังนั้นสมการไอโซเทิร์มของ BET สามารถหาได้และให้ตัวแปรที่เหมาะสมคือ C และ V_m แสดงดังนี้

$$\frac{V}{V_m} = \frac{CP/P^0}{(1-P/P^0)(1-P/P^0 + CP/P^0)} = \frac{CP}{[P^0 - P][1 + (C-1)P/P^0]} \quad (7)$$

สมการ Dubinin-Radushkevich (DR)

สมการ Dubinin-Radushkevich (DR) (Dubinin & Radushkevich, 1947) ได้รับการพัฒนาโดยการใช้ทฤษฎีศักย์พลังงานการดูดซับของ Polanyi (Do, 1998) สมการจะเป็นดังนี้

สหสัมพันธ์และขึ้นกับสมมุติฐานการเปลี่ยนแปลงของพลังงานศักย์ระหว่างวัฏภาคแก๊สและวัฏภาคดูดซับและคุณลักษณะพลังงานที่ให้กับของแข็ง ซึ่งสมการ DR สามารถเขียนและจัดรูปแบบใหม่ได้ดังนี้

$$\frac{W}{W_0} = \exp \left[-\frac{1}{(\beta E_0)^2} \left(RT \ln \frac{P}{P^0} \right)^2 \right] \quad (8)$$

และสมการที่ (8) สามารถเขียนอยู่ในรูปแบบของปริมาณการดูดซับ (V) ได้ดังนี้

$$\frac{V}{V_0} = \exp \left[-\frac{1}{(\beta E_0)^2} \left(RT \ln \frac{P}{P^0} \right)^2 \right] \quad (9)$$

หรือ

$$\ln \frac{V}{V_0} = - \left[\frac{RT}{\beta E_0} \right]^2 \ln^2 \frac{P^0}{P} \quad (10)$$

เมื่อ E_0 คือพลังงานปฏิสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุลของตัวถูกดูดซับและตัวดูดซับ

สมการ Dubinin-Astakhov (DA)

ของแข็งคาร์บอนที่มีการเผาผลาญคาร์บอนต่ำจะอธิบายได้ดีสำหรับสมการของ DR แต่สำหรับของแข็งคาร์บอนที่มีการเผาผลาญคาร์บอนสูงความไม่สม่ำเสมอของพื้นผิว (Surface heterogeneous) มีผลต่อการกระจายขนาดรูพรุนมากขึ้นซึ่งกรณีนี้สมการของ DR ไม่สามารถอธิบายถึงข้อมูลความสมดุลได้ดี ดังนั้น Dubinin-Astakhov (Dubinin & Astakhov, 1971) ได้เสนอสมการ DA เพื่ออธิบายความไม่สม่ำเสมอของพื้นผิวดังนี้

$$\theta = \frac{W}{W_0} = \exp \left[- \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^m \ln^m \frac{P^0}{P} \right] \quad (11)$$

Dubinin และ Astakhov ชี้ให้เห็นว่าควนใช้ตัวแปร m ระหว่าง 1 ถึง 3 ขึ้นกับตัวดูดซับ โดยทั่วไปแล้วมีการเสนอให้ใช้ตัวแปร m เท่ากับ 3 สำหรับ ตะกั่วโมเลกุลคาร์บอน และพบว่าสามารถอธิบายข้อมูลไอโซเทิร์มการดูดซับได้ดี สำหรับถ่านกัมมันต์ค่าตัวแปร m เท่ากับ 1.2 ถึง 1.8 และสำหรับซีโอไลต์ที่มีการกระจายขนาดรูพรุนแคบจะใช้ค่า m ที่ 3 ถึง 6

การคำนวณพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน

การคำนวณค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวดูดซับโดยสมการแลงมัวร์มีขั้นตอนในการคำนวณดังนี้

สมการแลงมัวร์จากสมการที่ (5)

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \quad (12)$$

แทนค่า $\theta = v/v_m$ และจัดรูปสมการให้อยู่ในรูปแบบสมการเชิงเส้น

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{bV_m} \quad (13)$$

เมื่อ V คือ ปริมาณการดูดซับที่ความดันสมดุล P

b คือ ค่าคงที่ความสัมพันธ์

V_m คือ ปริมาณการดูดซับสำหรับปกคลุมพื้นที่ชั้นเดียวบนพื้นที่ของแข็ง

พล็อตกราฟระหว่าง P/V กับ P หรือ P/P^0V กับ P/P^0 เป็นกราฟเชิงเส้นพบว่าค่าปริมาณการดูดซับสำหรับปกคลุมพื้นที่ชั้นเดียวบนพื้นที่ของแข็ง (V_m) คือความชัน ดังนั้นพื้นที่ผิวจำเพาะสามารถคำนวณจาก V_m ตามสมการนี้

$$A = V_m N_A a_m \quad (14)$$

เมื่อ A คือ พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวดูดซับ (m^2/g)

N_A คือ เลขอวกาโดมีค่าเท่ากับ 6.0221367×10^{23} (molecules/mole)

a_m คือ พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลตัวดูดซับที่เกิดขึ้นบนพื้นที่ ($m^2/molecule$)

เช่นเดียวกับการคำนวณของสมการของแลงมัวร์โดยสมการของ BET สามารถจัดอยู่ในรูปเชิงเส้นได้ดังนี้

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \frac{P}{P^0} \quad (15)$$

สมการ BET สามารถใช้อธิบายข้อมูลไอโซเทิร์มได้ที่มีความดันสัมพัทธ์ช่วง 0.05 ถึง 0.3 ดังนั้นหากทำการพล็อต $P/[V(P^0 - P)]$ และ P/P^0 จะได้ความชันและจุดตัดแกน y ดังนี้

$$Slope = S = \frac{C-1}{CV_m} \quad (16)$$

$$c = I = \frac{1}{CV_m} \quad (17)$$

ดังนั้นสามารถคำนวณค่า V_m โดยปกติแล้วค่า C จะมาก ($C \gg 1$) เมื่อจุดตัดแกน y มีค่าเท่ากับศูนย์ หลังจากหาค่า V_m สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะได้โดยใช้ขั้นตอนเดียวกับสมการของแลงมัวร์

สมการ DR จากสมการที่ (10) สามารถจัดให้อยู่ในรูปแบบของล็อกกาติทิม และจัดรูปให้อยู่ในรูปแบบเชิงเส้นได้ดังนี้

$$\log V = \log V_0 - 2.303 \left[\frac{RT}{\beta E_0} \right]^2 \log^2 \frac{P^0}{P} \quad (18)$$

เมื่อ R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส

T คือ อุณหภูมิการดูดซับ

เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง $\log V$ กับ $\log^2(P^0/P)$ การพล็อตกราฟลักษณะนี้มีชื่อเรียกว่า DR พล็อต ซึ่งเป็นกราฟเชิงเส้นที่มีจุดตัดแกน y เท่ากับ $\log V_0$ ซึ่งจะถูกละเปลี่ยนเป็นปริมาณของเหลวในรูพรุนและนำไปคำนวณหาปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก (V_{mic}) และความชันสามารถคำนวณหาค่าคงที่ E_0 ได้

ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กสามารถคำนวณได้จากสมการนี้

$$\frac{W_g}{W_{adsorbent}} = \frac{V_0 MW}{V_{STP}} \quad (19)$$

เมื่อ $W_g/W_{\text{adsorbent}}$ คือ ความจุของตัวดูดซับ
 V_0 สามารถคำนวณได้จากจุดตัดแกน y จาก DR พล็อต
 MW คือ น้ำหนักของโมเลกุลแก๊สดูดซับ (g/mole)
 V_{STP} คือ ปริมาตรที่เกิดขึ้นโดยแก๊สที่อุณหภูมิและความดันมาตรฐานซึ่งมีค่าเท่ากับ
 $22400 \text{ cm}^3/\text{mole}$

ดังนั้นความสามารถใช้หาค่า V_{mic} ได้ดังนี้

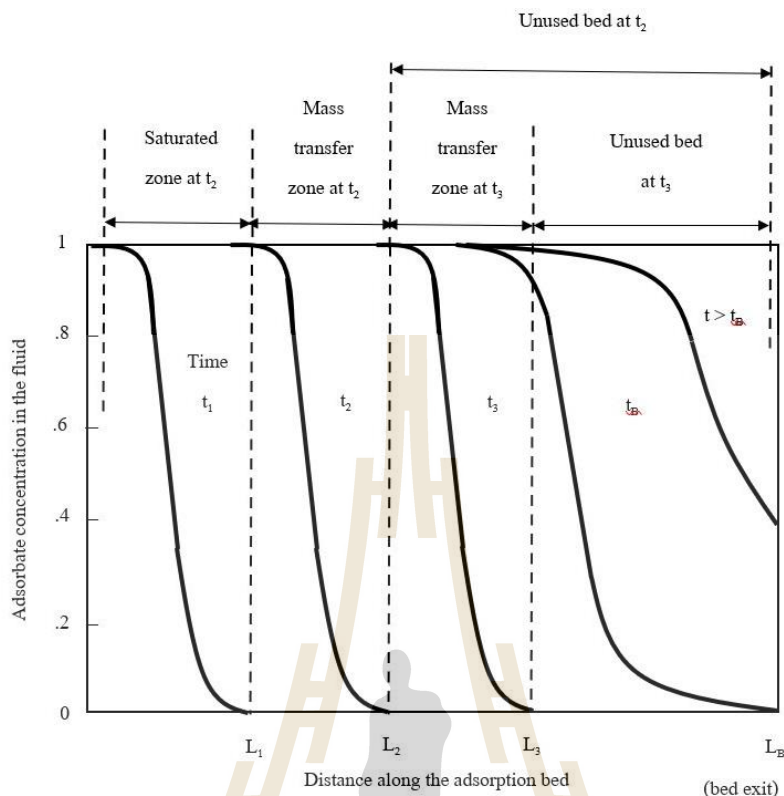
$$V_{\text{mic}} = \frac{W_g}{W_{\text{adsorbent}}} \frac{1}{\rho_{\text{adsorbate}}} \quad (20)$$

เมื่อ V_{mic} คือ ปริมาตรของรูพรุนขนาดเล็กของตัวดูดซับ
 $\rho_{\text{adsorbate}}$ คือความหนาแน่นของตัวถูกดูดซับในวัฏภาคของเหลวที่อุณหภูมิที่กำหนด
 หลังจากการคำนวณปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กเสร็จสิ้นจะนำไปสู่การคำนวณพื้นที่รูพรุนขนาดเล็ก
 โดยคำนวณเช่นเดียวกับการคำนวณของสมการแลงคัมวัวร์

กระบวนการดูดซับในเบตนิ่ง

กระบวนการดูดซับสารที่ใช้ในกระบวนการแยกทางอุตสาหกรรมส่วนใหญ่จะใช้ระบบเบตนิ่ง เนื่องจากเป็นระบบที่ไม่ซับซ้อน ต้นทุนในการสร้างไม่สูง และมีการสูญเสียตัวดูดซับน้อย เนื่องจากเป็นระบบเบตนิ่งจึงไม่มีการขัดสีกันของอนุภาค โดยระบบการทำงานของระบบการดูดซับเบตนิ่ง เริ่มจากการบรรจุตัวดูดซับไว้ในคอลัมน์ และป้อนแก๊สหรือของไหลที่ประกอบด้วยตัวถูกดูดซับที่ต้องการแยกผ่านชั้นตัวถูกดูดซับ หากต้องการที่จะคืนสภาพ (Regeneration) ให้สารดูดซับจะใช้อีกหนึ่งคอลัมน์เพื่อทำหน้าที่ในการคืนสภาพตัวดูดซับที่อิ่มตัวจากการใช้งานแล้ว

กระบวนการดูดซับในเบตนิ่งเกิดขึ้นภายใต้สภาวะพลศาสตร์ ดังรูปที่ 3 ซึ่งเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับเปลี่ยนแปลงตามความยาวของเบตและเวลา โดยที่เวลา t_1 เป็นจุดเริ่มต้นที่ตัวถูกดูดซับถูกป้อนเข้าเจอกับเบตของตัวดูดซับพบว่าที่ใกล้ทางเข้ามีการดูดซับเกิดขึ้นค่อนข้างมากและเมื่อของไหลผ่านเข้าไปมีการดูดซับเล็กน้อยซึ่งแสดงถึงการลดลงของกราฟความเข้มข้นเป็นรูปตัว S ต่อมาที่เวลา t_2 พบว่าเบตอิ่มตัวตั้งแต่ที่ความยาวเบต 0 ถึง L_1 ซึ่งเป็นการดูดซับอย่างต่อเนื่องและช่วงที่มีการไล่ระดับของความเข้มข้น เช่นที่ t_2 และ t_3 มักจะถูกเรียกว่าช่วงการถ่ายโอนมวล (Mass transfer zone, MTZ) ส่วนที่ตัวดูดซับยังไม่ถูกใช้งานที่เวลา t_2 อยู่ที่ช่วงความยาวของเบตที่ L_2 ถึง L_B และที่เวลา t_3 อยู่ที่ช่วงความยาวของเบตที่ L_3 ถึง L_B เมื่อเวลาผ่านไปที่ t_3 รูปแบบความเข้มข้นเคลื่อนที่ไปข้างหน้าและหลังรูปแบบความเข้มข้นคือช่วงการอิ่มตัวของตัวดูดซับโดยขยายไปตามความยาวของเบต เมื่อความเข้มข้นถึงทางออกของเบต (L_B) จุดนี้ถูกเรียกว่า จุดเบรกทูล และเวลาดังกล่าวถูกเรียกว่า เวลาเบรกทูล (t_B) หลังจากนั้นความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนกระทั่งเท่ากับความเข้มข้นขาเข้า

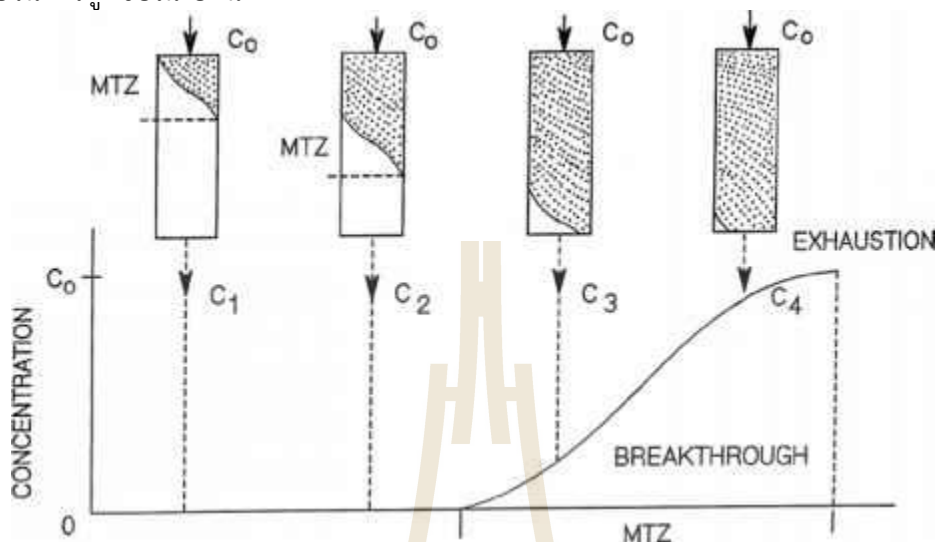


รูปที่ 2.3 รูปแบบและความคืบหน้าของช่วงการถ่ายโอนมวลภายในเบตนิ่งจนกระทั่งถึงจุดเบรกทรูที่จุดออกจากเบตนิ่ง

จาก รูปที่ 4 แสดงกราฟเบรกทรูสำหรับการดูดซับสารเดี่ยวจากคอลัมน์การดูดซับเบตนิ่ง ซึ่งเป็นการพล็อตกราฟระหว่างความเข้มข้นขาออกกับเวลา ในทางปฏิบัติเวลาเบรกทรูจะถูกกำหนดจากชนิดของสารถูกดูดซับโดยยอมรับให้ค่าความเข้มข้นของสารถูกดูดซับออกมาได้มากที่สุดเท่ากับเท่าไร ตัวอย่างเช่น การดูดซับที่ระดับความเข้มข้นที่ยอมรับได้เท่ากับ 5% ของความเข้มข้นขาเข้า ($C/C_0 = 0.05$) หลังจากนั้นการดูดซับเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งความเข้มข้นขาออกเท่ากับความเข้มข้นขาเข้า ($C/C_0 = 1$) ซึ่งเป็นจุดที่เบตอิ่มตัว รอกการคืนสภาพในลำดับต่อไป ตัวแปรโดยทั่วไปที่มีผลกระทบต่อของพลศาสตร์การดูดซับในเบตนิ่งมีดังนี้

1. ชนิดของตัวดูดซับ
2. ขนาดอนุภาคของตัวดูดซับซึ่งกำหนดด้วยค่าความดันตกคร่อมสูงสุด
3. ความสูงของเบตตัวดูดซับ
4. ความเร็วของของไหล
5. อุณหภูมิของของไหลและตัวดูดซับ
6. ความเข้มข้นของสารป้อนเข้าของของไหล
7. ความเข้มข้นของสารปนเปื้อนในสายป้อนเข้า
8. ความดันของระบบสำหรับการดูดซับวัฏภาคแก๊ส

ข้อมูลกราฟเบรกทรูสำหรับการดูดซับภายใต้สภาวะการดูดซับต่างๆ มีความสำคัญมากในการออกแบบกระบวนการดูดซับในเบตนิ่ง



รูปที่ 2.4 คุณลักษณะของกราฟเบรกทรูในคอลัมน์เบตนิ่ง

(<https://www.notorecycling.us/removal/adsorption-capacity.html>)

การคำนวณผลการทดลองจากกราฟเบรกทรูคือการหาค่าปริมาณการดูดซับต่อหน่วยน้ำหนัก ณ เวลาเบรกทรู ที่สมดุล และการคำนวณความกว้างของช่วงการถ่ายโอนมวล (MTZ) ซึ่งเป็นไปตามสมการดังนี้

$$q_b = \frac{Q \bar{t}_b}{W_C} \quad (22)$$

$$q_E = \frac{Q \bar{t}_E}{W_C} \quad (23)$$

$$\bar{t}_b = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (24)$$

$$\bar{t}_E = \int_0^{t_E} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (25)$$

เมื่อ q_b คือ ปริมาณการดูดซับที่เบรกทรู

q_E คือ ปริมาณการดูดซับที่สมดุล

$\bar{t}_b$ คือ เวลาเฉลี่ยที่เบรกทรู

$\bar{t}_E$ คือ เวลาเฉลี่ยที่สมดุล

Q คือ อัตราการไหลของของไหล

W_C คือ น้ำหนักของตัวดูดซับ

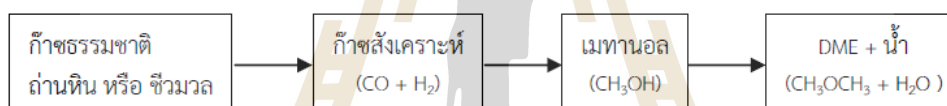
ไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl Ether)

ไดเมทิลอีเทอร์ หรือ ชื่อย่อ DME เป็นสารประเภทอีเทอร์ ที่สูตรทางเคมีเป็น C_2H_6O ที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศจะมีสถานะเป็นก๊าซที่ไม่มีสี โดยคุณสมบัติมีลักษณะคล้ายกับก๊าซปิโตรเลียมเหลว (LPG) ซึ่ง DME ที่ความดันบรรยากาศมีจุดเดือดอยู่ที่ $-25^{\circ}C$ ซึ่งสามารถทำให้อยู่ในรูปของของเหลวได้ง่าย

เทคโนโลยีการผลิตไดเมทิลอีเทอร์

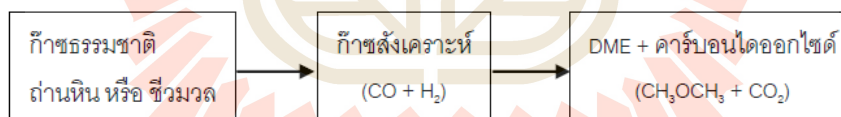
สามารถผลิตได้จากก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน หรือชีวมวล โดยกระบวนการผลิตจะแบ่งออกเป็น 2 วิธีคือ การผลิตแบบทางอ้อม และการผลิตแบบทางตรง

การผลิตแบบทางอ้อม เป็นการผลิตโดยผ่านกระบวนการดีไฮเดรชันของเมทานอล (Dehydration of methanol) การผลิตวิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้กันทั่วไป โดยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซไฮโดรเจนที่ได้จากกระบวนการก๊าซซิฟิเคชัน (Gasification) ของถ่านหิน หรือชีวมวล หรือกระบวนการรีฟอร์มมิงของก๊าซธรรมชาติ จะถูกนำมาทำปฏิกิริยาเพื่อผลิตเป็นเมทานอล หลังจากนั้นเมทานอลจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่น เกิดเป็น DME และ น้ำ



รูปที่ 2.5 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางอ้อม

การผลิตแบบทางตรง เป็นเทคโนโลยีที่คิดค้นขึ้นมาใหม่โดยการเปลี่ยนแปลงก๊าซสังเคราะห์เป็น ดีเอ็มอี โดยตรงซึ่งเป็นขั้นตอนที่ไม่ซับซ้อนและไม่จำเป็นต้องสังเคราะห์เมทานอลก่อน



รูปที่ 2.6 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบทางตรง

แหล่งผลิตดีเอ็มอี ปัจจุบันประเทศที่เป็นผู้ผลิตดีเอ็มอีรายใหญ่ได้แก่ จีน ญี่ปุ่น เกาหลี และบราซิล นอกจากนี้อีกหลายประเทศก็กำลังอยู่ระหว่างการสร้างโรงงานผลิตดีเอ็มอี อาทิ อียิปต์ อินโดนีเซีย อินเดีย และอิหร่าน

ราคาดีเอ็มอี โดยปกติการกำหนดราคาจะขึ้นอยู่กับราคาของเมทานอลและก๊าซปิโตรเลียมเหลว (LPG) ซึ่งดีเอ็มอีจะคิดราคาตามค่าความร้อนของก๊าซ LPG ดังนั้นราคาจึงอยู่ประมาณร้อยละ 70 – 90 ของราคา LPG

การใช้งานไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง

การใช้งานดีเอ็มอีเพื่อเป็นเชื้อเพลิง แบ่งออกได้เป็น 2 รูปแบบ คือ

ใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อให้ความร้อน ซึ่งเป็นรูปแบบของการใช้งานส่วนใหญ่ โดยเฉพาะในประเทศจีนดังกล่าวมาแล้วข้างต้นว่า ดีเอ็มอีมีคุณสมบัติทางเคมีและฟิสิกส์ที่คล้ายคลึงกับก๊าซ LPG ดังนั้น จึงสามารถ

นำมาผสมกับก๊าซ LPG เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับหุงต้มในครัวเรือนได้ โดยอัตราส่วนผสมของดีเอ็มอีที่สามารถใช้ได้โดยไม่ต้องมีการปรับแต่ง เตาเผา และอุปกรณ์โครงสร้างพื้นฐานที่ใช้ในการบรรจุ ขนส่ง หรือเก็บรักษา คือประมาณร้อยละ 20 โดยปริมาตร

ใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง

ปัจจุบันได้มีการริเริ่มนำดีเอ็มอีมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง โดยการใช้งานสามารถใช้งานได้ทั้งกับเครื่องยนต์ดีเซล เครื่องยนต์เบนซิน และเครื่องยนต์ที่ใช้ดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิง

สำหรับเครื่องยนต์ดีเซล เนื่องจากดีเอ็มอีมีค่าซีเทนสูง ดังนั้น จึงสามารถนำดีเอ็มอีมาผสมกับน้ำมันดีเซลหมุนเร็วเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลได้ โดยต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์เล็กน้อย (ระบบฉีดเชื้อเพลิง) สำหรับอัตราส่วนผสมของดีเอ็มอีสูงสุดที่จะไม่ทำให้เชื้อเพลิงผสมที่ได้มีความหนืดต่ำจนเกินไปอยู่ที่ประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก

สำหรับเครื่องยนต์เบนซิน เนื่องจากเครื่องยนต์เบนซินสามารถนำมาดัดแปลงให้สามารถใช้ก๊าซ LPG ผสมกับดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิงได้ แต่ไม่สามารถผสมได้เยอะเนื่องจากดีเอ็มอีค่าออกเทนต่ำ จะทำให้มีปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์ได้

สำหรับเครื่องยนต์ที่ใช้ดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิง ปัจจุบันมีบริษัทผู้ผลิตรถยนต์หลายบริษัทมีการคิดค้นพัฒนาารถบรรทุกขนาดใหญ่ที่ใช้ดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิง ตัวอย่างเช่น นิสสัน ฮีโน่ อีซูซุ มิตซูบิชิ ในประเทศญี่ปุ่น และวอลโว่ ในประเทศสวีเดน

ประโยชน์ของการใช้ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิง

1. เพิ่มแหล่งพลังงานทางเลือก และสร้างความมั่นคงทางด้านพลังงานให้กับประเทศ
2. ดีเอ็มอีที่ผลิตจากชีวมวลซึ่งสามารถหาได้จากภายในประเทศ จะช่วยลดการพึ่งพาการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศ โดยเฉพาะอย่างยิ่งก๊าซ LPG
3. ดีเอ็มอีเป็นเชื้อเพลิงที่เผาไหม้สะอาด จึงช่วยลดพิษที่ปล่อยออกสู่บรรยากาศได้

มาตรฐานคุณภาพของดีเอ็มอี

จากการสำรวจพบว่า มีหน่วยงานที่ประกาศกำหนดมาตรฐานคุณภาพของดีเอ็มอีสำหรับใช้งานเป็นเชื้อเพลิง 2 แห่ง ได้แก่ International Energy Agency (IEA) และ Japan Industrial Standard (JIS) โดยรายละเอียดของแต่ละมาตรฐานได้แสดงไว้ในตารางข้างล่างนี้ ทั้งนี้ จะเห็นได้ว่าคุณสมบัติสำคัญที่มีการกำหนดมาตรฐานไว้คือ ความบริสุทธิ์ของดีเอ็มอี ปริมาณเมทานอล และปริมาณน้ำ นอกจากนี้ ยังมี การจำกัดปริมาณของสิ่งปนเปื้อนอื่นๆ ที่มาจากการทำปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์ หรือการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงในขั้นตอนการผลิต ตัวอย่างเช่น แอลกอฮอล์ อีเทอร์ชนิดอื่นๆ กรดฟอร์มิก และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นต้น

ตารางที่ 2.3 ข้อกำหนดมาตรฐานคุณภาพของดีเอ็มอีสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิง

คุณสมบัติ	อัตราสูง	IEA ¹⁾	JIS ²⁾
ปริมาณดีเอ็มอี (DME purity), ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt)	ไม่ต่ำกว่า	99.6	99.0
ปริมาณเมทานอล (Methanol content), ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt)	ไม่สูงกว่า	0.05	1.0
ปริมาณน้ำ (Water content), ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt)	ไม่สูงกว่า	0.01	1.0
ปริมาณเมทิลเอทิลเอทานอล (Methyl ethyl ethanol content), ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt)	ไม่สูงกว่า	0.2	-
ปริมาณแอลกอฮอล์ที่หนักกว่าเมทานอล (Higher fatty alcohol), ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt)	ไม่สูงกว่า	0.05	-
ปริมาณอีเทอร์ที่หนักกว่าดีเอ็มอี (Higher fatty ether), ร้อยละโดยน้ำหนัก (% wt)	ไม่สูงกว่า	0.05	-
ปริมาณคีโตน (Ketone Content), ร้อยละโดยน้ำหนัก (% wt)	ไม่สูงกว่า	0.05	-
ปริมาณสารเติมแต่ง (Lubricant, viscosity), ร้อยละโดยน้ำหนัก (% wt)	ไม่สูงกว่า	0.2	-
ปริมาณกรดฟอร์มิก (Formic acid content), ร้อยละโดยน้ำหนัก (% wt)	ไม่สูงกว่า	-	0.01
ปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbondioxide content), ร้อยละโดยน้ำหนัก (% wt)	ไม่สูงกว่า	-	0.1
ปริมาณกำมะถัน (Sulphur content), ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt)	ไม่สูงกว่า	-	ตรวจไม่พบ
ปริมาณสิ่งตกค้าง (Remaining residuals), มิลลิกรัม/กิโลกรัม (mg/kg)	ไม่สูงกว่า	-	- ³⁾
ความดันไอ (Vapor pressure) ณ อุณหภูมิ 40°C, เมกะปาสคาล (MPa)	ไม่สูงกว่า	-	1.05

1) International Energy Agency

2) Japan Industrial Standard

3) ให้เป็นไปตามข้อตกลงระหว่างผู้ซื้อและผู้ขาย

การออกแบบการทดลองและการวิเคราะห์เชิงสถิติ

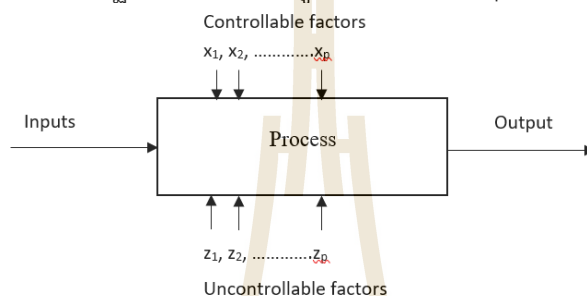
การทดลองเป็นการดำเนินงานของผู้ทำวิจัยในหลายภาคส่วนด้วยกัน โดยปกติแล้วจะเป็นการค้นพบบางอย่างที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการหรือระบบโดยเฉพาะ ซึ่งแท้จริงแล้วการทดลองคือการทดสอบนั่นเอง การทดลองที่ได้รับการออกแบบคือการทดสอบเป็นชุดการทดลองโดยมีวัตถุประสงค์ต้องการสร้างตัวแปรอิสระที่สามารถสังเกตและระบุสาเหตุของการเปลี่ยนแปลงตัวแปรต้นได้ (Douglas C. Montgomery, 2013)

กระบวนการหรือระบบภายใต้สถานะที่สนใจศึกษาแสดงดัง **รูปที่ 2.7** ซึ่งกระบวนการดังรูปเรามักจะให้ เป็นเครื่องจักร วิธีการ ผู้คน และแหล่งทรัพยากรอื่นๆ ที่เปลี่ยนเป็นการนำเข้ากระบวนการ เช่น วัตถุดิบต่างๆ ในบางครั้งตัวแปรของกระบวนการก็สามารถที่จะควบคุมได้ ($x_1, x_2, \dots, x_p$) แต่ทว่าตัวแปรอื่นๆ ก็ควบคุมไม่ได้ ($z_1, z_2, \dots, z_p$) โดยจุดประสงค์ของการทดลองมีดังต่อไปนี้

1. กำหนดตัวแปรที่มีอิทธิพลมากที่สุดต่อตัวแปรอิสระ y
2. กำหนดตำแหน่งค่า x เพื่อให้ค่า y มีค่าใกล้เคียงกับค่าที่เหมาะสมที่สุด
3. กำหนดตำแหน่งค่า x เพื่อให้ค่าความแปรปรวนของ y มีค่าน้อยที่สุด
4. กำหนดตำแหน่งค่า x เพื่อให้ค่าตัวแปรที่ควบคุมไม่ได้มีผลน้อยที่สุด

วิธีการออกแบบการทดลองเป็นสิ่งสำคัญในการพัฒนากระบวนการและการแก้ไขปัญหาเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพซึ่งกระบวนการต่างๆ ทั้งหมดที่กล่าวมาข้างต้นจุดประสงค์หลักคือ การพัฒนากระบวนการเพื่อให้มีความแปรปรวนหรือผลกระทบจากภายนอกน้อยที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้

วิธีการออกแบบการทดลองพบว่ามีนำไปประยุกต์ใช้ในหลายๆ ด้าน ในความเป็นจริงนั้นเราอาจมองว่าการทดลองเป็นส่วนหนึ่งของกระบวนการทางวิทยาศาสตร์และเป็นหนึ่งในการเรียนรู้เกี่ยวกับวิธีการทำงานของระบบหรือกระบวนการต่างๆ โดยทั่วไปแล้วเราเรียนรู้ผ่านชุดของกิจกรรมที่เราคาดการณ์เกี่ยวกับกระบวนการดำเนินการทดลองเพื่อกำหนดข้อสันนิษฐานใหม่ซึ่งนำไปสู่การทดลองใหม่ๆ และอื่นๆ



รูปที่ 2.7 แบบจำลองทั่วไปของกระบวนการหรือระบบ

การออกแบบการทดลองเป็นเครื่องมือที่มีความสำคัญอย่างมากในการทำงานวิจัย สำหรับการลดระยะเวลาในการทำการทดลอง และการหาสถานะเหมาะสมสำหรับการใช้งาน การใช้เทคนิคการออกแบบการทดลองในช่วงต้นของการทดลองจะส่งผลให้

1. ลดความแปรปรวนและสอดคล้องกับความต้องการของผู้ทำการทดลองหรือเป้าหมาย
2. ลดเวลาในการทดลอง

การใช้การออกแบบการทดลองนั้นส่งผลให้ช่วยต่อการพัฒนางานวิจัย ทำให้งานวิจัยมีประสิทธิภาพมากขึ้น และลดระยะเวลาในการทำการทดลองได้ด้วย

การออกแบบการทดลองด้วยวิธีแฟกทอเรียล (2^k Factorial design)

การออกแบบการทดลองด้วยวิธีแฟกทอเรียลคือ การออกแบบการทดลองที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในการออกแบบแผน หรือจำนวนการทดลองเนื่องจากสามารถศึกษาปัจจัยได้หลายปัจจัยพร้อมกัน โดยมีวัตถุประสงค์หลักคือ ศึกษาผลกระทบร่วมระหว่างปัจจัย หรือเรียกว่า “อันตรกิริยา” (Interactions) เช่น กรณีที่ศึกษา 3 ปัจจัย คือ ปัจจัย A B และ C ผลกระทบที่เกิดขึ้นสามารถจำแนกได้เป็น 3 ประเภทคือ

ผลกระทบหลัก หรือผลกระทบจากปัจจัยเดียว (Main Effects) คือ ผลกระทบกรณีที่สนใจพิจารณาเฉพาะปัจจัยเดียว ได้แก่ ผลกระทบของปัจจัย A ผลกระทบของปัจจัย B และผลกระทบของปัจจัย C

ผลกระทบร่วมระหว่าง 2 ปัจจัย (Two-Factors or 2-ways Interactions) คือ ผลกระทบที่เกิดจากการพิจารณาปัจจัยพร้อมกันเป็นคู่ (ครั้งละ 2 ปัจจัย) ได้แก่ ผลกระทบของปัจจัยร่วม (อันตรกิริยา) AB BC และ AC

ผลกระทบร่วม 3 ปัจจัย (Three-Factors or 3-ways Interactions) คือ ผลกระทบที่เกิดขึ้นจากการพิจารณาปัจจัยสามปัจจัยพร้อมกัน ในที่นี้ได้แก่ ผลกระทบร่วม ABC

โดยทั่วไปผู้ทดลองจะให้ความสำคัญต่อการศึกษา ผลกระทบหลัก และผลกระทบร่วมของ 2 ปัจจัยเท่านั้น เนื่องจากผลกระทบร่วมตั้งแต่ 3 ปัจจัยขึ้นไป โดยทั่วไปจะมีค่าน้อยมากจึงไม่นิยมนำมาพิจารณา จะเห็นว่าการทดลองแฟกทอเรียลสามารถศึกษาจำนวนปัจจัยได้ไม่จำกัด และยังสามารถศึกษาผลกระทบร่วมในกรณีที่สองปัจจัยใดๆ อาจจะไม่เป็นอิสระต่อกันด้วย แต่หากจำนวนตัวแปร k มากจะทำให้การทดลองยิ่งมากไปด้วยเช่นกัน (Douglas C. Montgomery, 2013)

วัตถุประสงค์หลักของการใช้การทดลองแฟกทอเรียลนั้นก็คือ การสำรวจศึกษาผลกระทบร่วมระหว่างปัจจัย ซึ่งข้อดีของการทดลองแฟกทอเรียลคือ

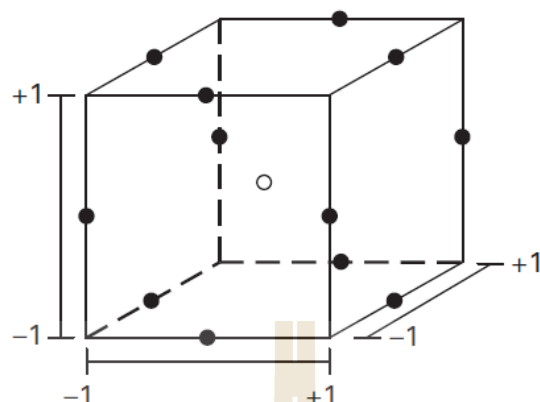
1. ผู้ทดลองสามารถศึกษาผลกระทบปัจจัยหลัก และผลกระทบร่วมของปัจจัยหรืออันตรกิริยาระหว่างปัจจัยได้พร้อมกันในการทดลอง
2. กรณีที่ไม่พบผลกระทบร่วมผู้ทดลองสามารถยืนยันได้ว่าการทดลองมีแต่ปัจจัยหลัก หรือผลกระทบหลักเท่านั้นที่มีผล เมื่อทดลองครั้งต่อไปจะสามารถลดจำนวนการทดลองลงโดยใช้วิธีการทดลองเปลี่ยนค่าปัจจัยครั้งละ 1 ปัจจัยได้
3. กรณีที่พบผลกระทบร่วมก็จะทำให้ผู้ทดลองสามารถหารูปแบบและอิทธิพลของผลกระทบนั้นเพื่อจะได้แนวทางในการควบคุมให้ได้จุดที่เหมาะสม

การทดลองแบบแฟกทอเรียลที่ศึกษาเฉพาะผลกระทบหลักนั้นจำนวนวิธีปฏิบัติทั้งหมดที่เป็นไปได้ (จำนวนการทดลองโดยไม่ทำซ้ำ) มีค่าเท่ากับ a^k โดยที่ a เท่ากับจำนวนระดับของปัจจัยที่ศึกษาโดยมีระดับ 2 และ 3 (สูง ต่ำ และกลาง) k เท่ากับจำนวนปัจจัย ตารางที่ 2.4 แสดงแผนการทดลอง 2^3 แฟกทอเรียลซึ่งแสดงความสัมพันธ์ทางเรขาคณิตได้ดัง รูปที่ 2.8

ตารางที่ 2.4 แผนการทดลอง 2^3 แฟกทอเรียล

การทดลองที่	A	B	C
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1
4	-1	+1	+1
5	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1
7	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1

โดย +1 คือค่าสูงสุดของสภากะนั้นและ -1 คือค่าต่ำสุดของสภากะนั้น และ 0 คือค่ากลางของสภากะนั้น



รูปที่ 2.8 รูปแบบเรขาคณิต (Douglas C. Montgomery, 2013)

การออกแบบการทดลองด้วยวิธี Box-behnken (Box-behnken design)

การทดลองนี้เป็นการทดลองที่มีประสิทธิภาพและนิยมใช้มากสำหรับกรณีศึกษาปัจจัยที่ 3 ระดับ (3-level design) โดยเฉพาะกรณีที่ต้องการสร้างสมการต้นแบบเมื่อปัจจัยเชิงปริมาณ (Quantitative Factors) เช่น เวลา อุณหภูมิ ความดัน ความเข้มข้น เป็นต้น ลักษณะของการออกแบบวิธี Box-behnken จะใช้หลัก 2^2 การทดลองแฟกทอเรียลเต็มรูปแบบบวกกับจุดกึ่งกลาง (Central Points) รวมเข้าไป (Douglas C. Montgomery, 2013)

Box-behnken Designs มีประสิทธิภาพมากกว่าการใช้ 3^k แฟกทอเรียลแบบเต็มรูปแบบ โดยที่ k คือ จำนวนของปัจจัย ตัวอย่างตารางสำหรับแผนการทดลองของ Box-behnken กรณีที่ปัจจัยเท่ากับ 4 ตารางที่ 2.6 เขียนในรูปแบบย่อจะจัดแบ่งออกเป็น 3 กลุ่ม (Blocks) แต่ละ กลุ่มประกอบด้วย 9 การทดลอง ± 1 หมายถึง (- - + + และ - + - +) และตารางที่ 2.7 เป็นรูปแบบเต็มแผนการทดลอง

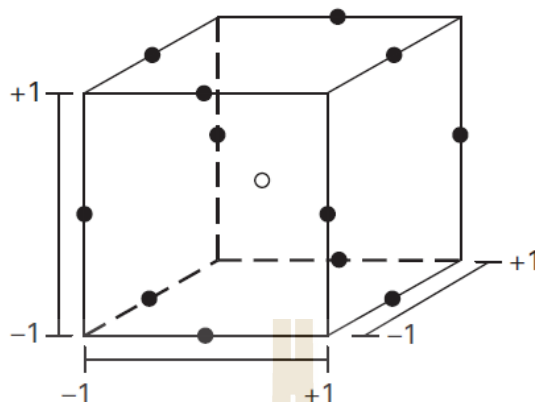
ตารางที่ 2.5 รูปแบบย่อ (Shorthand Notation) ของแผนการทดลอง Box-behnken (กรณี 4 ปัจจัย)

ปัจจัย			
A	B	C	D
± 1	± 1	0	0
0	0	± 1	± 1
0	0	0	0
± 1	0	0	± 1
0	± 1	± 1	0
0	0	0	0
± 1	0	± 1	0
0	± 1	0	± 1
0	0	0	0

ตารางที่ 2.6 แผนการทดลอง Box-behnken กรณี 4 ปัจจัย

การทดลองที่	A	B	C	D
1	-	-	0	0
2	-	+	0	0
3	+	-	0	0
4	+	+	0	0
5	0	0	-	-
6	0	0	-	+
7	0	0	+	-
8	0	0	+	+
9	0	0	0	0
10	-	0	0	-
11	-	0	0	+
12	+	0	0	-
13	+	0	0	+
14	0	-	-	0
15	0	-	+	0
16	0	+	-	0
17	0	+	+	0
18	0	0	0	0
19	-	0	-	0
20	-	0	+	0
21	+	0	-	0
22	+	0	+	0
23	0	-	0	-
24	0	-	0	+
25	0	+	0	-
26	0	+	0	+
27	0	0	0	0

จะเห็นได้ว่าแผนการทดลอง Box-behnken ไม่ได้พิจารณาจุดมุม (Corner points) ซึ่งอาจจะต้องนำมาใช้พิจารณาในบางกรณี อย่างไรก็ตามผู้ทดลองบางส่วนอาจจะมองว่าแผนการทดลองนี้ไม่มีการพิจารณาจุดมุมเป็นข้อที่น่าสนใจ แต่บางกลุ่มอาจจะมองว่าเป็นข้อด้อย (Douglas C. Montgomery, 2013) รูปแบบการทดลอง Box-behnken นี้สามารถแสดงดัง รูปที่ 2.6



รูปที่ 2.9 รูปแบบเรขาคณิตของแผนการทดลอง Box-behnken (Douglas C. Montgomery, 2013)

การออกแบบ Box-behnken มีลักษณะเกือบจะเป็นมุมฉาก จำนวนการทดลองแต่ละองค์ประกอบ ทำในจำนวนครั้งที่ไม่เท่ากัน โดยเฉพาะจุดกลาง ข้อดีคือมีค่าความละเอียด เท่ากับ 4 ซึ่งทำให้สามารถศึกษาผลกระทบเชิงเส้น (Linear Effects) ผลกระทบในเชิงกำลังสอง (Quadratic Effects) และอันตรกิริยาหรือผลกระทบร่วม 2 ปัจจัย (2-Factor Interaction) แต่มีข้อเสียคือ จำนวนครั้งที่ทดลอง (Number of Runs) มีค่ามากและไม่สามารถที่จะลดได้ไม่ว่าผู้ศึกษาจะสนใจผลกระทบเกินกว่าผลกระทบเชิงเส้นหรือไม่ (การออกแบบ Box-behnken สามารถประมาณผลกระทบในรูปโพลิโนเมียลกำลังสองและผลกระทบร่วม 2 ปัจจัยเสมอ) (Douglas C. Montgomery, 2013)

การวิเคราะห์การถดถอย (Regression analysis)

การวิเคราะห์ที่ใช้สถิติในงานวิศวกรรมแบ่งออกเป็น 3 ระดับคือ การประมาณค่าและการพยากรณ์ (Estimation and Prediction) การเปรียบเทียบ (Comparison) และการหาค่าที่ดีที่สุด (Optimization) ซึ่งเริ่มจากการสร้างสมการตัวแทนความสัมพันธ์ (Model Building) จากนั้นจะใช้วิธีการคณิตศาสตร์ประยุกต์เพื่อหาค่าที่ดีที่สุดของตัวแทนจากสมการ (Model Optimization) การวิเคราะห์การถดถอยเป็นเครื่องมือหนึ่งที่จะนำมาใช้ในระดับที่ 1 และ 3 ส่วนระดับที่ 2 นั้นจะใช้การทดสอบสมมติฐานหรือการวิเคราะห์ความแปรปรวน (Analysis of Variance)

การวิเคราะห์การถดถอยเป็นการศึกษาความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างปัจจัย หรือตัวแปรอิสระ (Factors or Independent variables; X's) กับ ค่าตอบสนองหรือตัวแปรตาม (Response or Dependent variable; Y) ว่ามีความสัมพันธ์กันในลักษณะใด เพื่อประโยชน์ในทางวิศวกรรมจะนำไปใช้เพื่อการวางแผนกระบวนการผลิต ปรับปรุงกระบวนการผลิต และกำหนดค่าตัวปัจจัยเพื่อให้ค่าตอบสนองที่ดีที่สุด ซึ่งงานส่วนใหญ่อยู่ในส่วนของการออกแบบพารามิเตอร์ (Parameter design)

ถ้าจะเปรียบเทียบการวิเคราะห์การถดถอย (Regression analysis) กับการออกแบบการทดลอง (Experimental design) ทั้งสองวิธีสามารถวิเคราะห์ปัจจัย (ตัวแปรอิสระ) ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของค่าตอบสนอง (ตัวแปรตาม) ได้เช่นเดียวกัน เพียงแต่รูปแบบของผลลัพธ์การวิเคราะห์การถดถอยจะออกมาในรูปสมการการพยากรณ์ ($Y = f(x)$) เพื่อพยากรณ์ค่าในอนาคต ส่วนการออกแบบการทดลองผลลัพธ์ที่ได้จะทราบว่าปัจจัยหรือตัวแปรอิสระ (X's) ใดที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลง (มีอิทธิพลต่อ) ค่าตอบสนองหรือ

ลักษณะทางคุณภาพที่สนใจศึกษา จากนั้นผู้ศึกษาจะทำการกำหนดค่าที่เหมาะสมให้กับระบบ ข้อแตกต่างของวิธีการทั้งสองที่สำคัญแบ่งได้เป็นลักษณะใหญ่ๆ 2 ประการ คือ

1. การเก็บรวบรวมข้อมูล (Data Collection) การวิเคราะห์การถดถอยนั้นสามารถใช้ข้อมูลจริง (ข้อมูลเดิม) ที่รวบรวมในระดับปฏิบัติการได้ (Plant Scale Data) โดยไม่ต้องแยกส่วนตัวแปรควบคุมได้ (Controllable variables) กับตัวแปรที่ควบคุมไม่ได้ (Noise variables or Uncontrollable variables) แต่สำหรับการออกแบบแผนการทดลองนั้นข้อมูลจะเป็นข้อมูลจากการทดลอง (Experimental data) ซึ่งถ้าเป็นระบบหรือกระบวนการที่ดำเนินการแล้วจะมีความยุ่งยากในการที่จะหยุดกระบวนการเพื่อทำการทดลอง และยังไม่สามารถทดลองตัวแปรกลุ่มที่สองคือ ตัวแปรที่ควบคุมไม่ได้ด้วย ซึ่งทำให้ได้มากที่สุดคือ ตัดค่าของตัวแปรเหล่านั้นขณะทดลองจริง
2. ประเภทของข้อมูลจริง (Type of Data) ทั้งการวิเคราะห์การถดถอยและการออกแบบการทดลอง ตัวแปรตามหรือค่าตอบสนองเป็นข้อมูลต่อเนื่องหรือข้อมูลเชิงปริมาณ (Continuous variables หรือ Quantitative data) แต่สำหรับตัวแปรอิสระหรือตัวแปรปัจจัยนั้น ในการออกแบบการทดลองจะเป็นตัวแปรบ่งชี้ (Indicator variables) ส่วนการวิเคราะห์การถดถอยนั้นตัวแปรอิสระจะเป็นตัวแปรต่อเนื่อง หรือตัวแปรที่เป็นค่าวัด หรือตัวแปรบ่งชี้ก็ได้ แต่มีวิธีการแปลงจะเห็นว่าขอบเขตของการวิเคราะห์การถดถอยนั้นมักจะใช้ร่วมกับการออกแบบการทดลองเสมอ

วิธีการวิเคราะห์ตัวแปรด้วยวิธีพื้นผิวตอบสนอง (Response surface methodology)

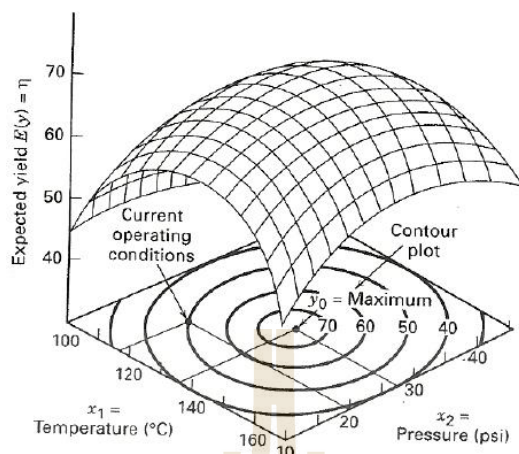
วิธีการวิเคราะห์พื้นผิวตอบสนองใช้สำหรับการสร้างแบบจำลอง และการวิเคราะห์ปัญหาที่ผลตอบสนองเป็นฟังก์ชันของหลายปัจจัย โดยต้องการหาระดับของปัจจัยต่างๆ ที่ทำให้ผลตอบสนองมีค่าเหมาะสมที่สุด เช่น ผลตอบสนอง y เป็นฟังก์ชันของปัจจัย x_1 และ x_2 จะสามารถเขียนสมการในรูปนี้

$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon$$

เมื่อ ε คือ ความคลาดเคลื่อน หรือสิ่งรบกวนที่เกิดขึ้นในกระบวนการและมีผลกระทบต่อผลตอบสนอง

$$f(x_1, x_2) = E(y) \text{ คือค่าคาดหวังของผลตอบสนอง}$$

ดังนั้นพื้นผิวตอบสนอง (Response surface) สำหรับระบบที่มีจำนวน 2 ปัจจัยสามารถแทนด้วย $\eta = f(x_1, x_2)$ แสดงดัง รูปที่ 2.8 แสดงตัวอย่างพื้นผิวตอบสนองของ 2 ปัจจัย คือ อุณหภูมิ และความดัน โดยพล็อตระหว่าง η กับแต่ละระดับของปัจจัย x_1 และพล็อตเส้นระดับ (Contour) ของพื้นผิวตอบสนอง โดยเส้นระดับจะสอดคล้องกับระดับความสูงของพื้นผิวตอบสนอง



รูปที่ 2.10 ตัวอย่างพื้นผิวตอบสนองของ 2 ปัจจัย (Douglas C. Montgomery, 2013)

เนื่องจากวิธีการนี้มักจะไม่สามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างผลตอบสนองกับปัจจัยต่างๆ ดังนั้นขั้นตอนแรกในการหาพื้นผิวตอบสนองคือ การประมาณความสัมพันธ์โดยใช้สมการลำดับที่ 1 (First order model) ดังนี้

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (2.49)$$

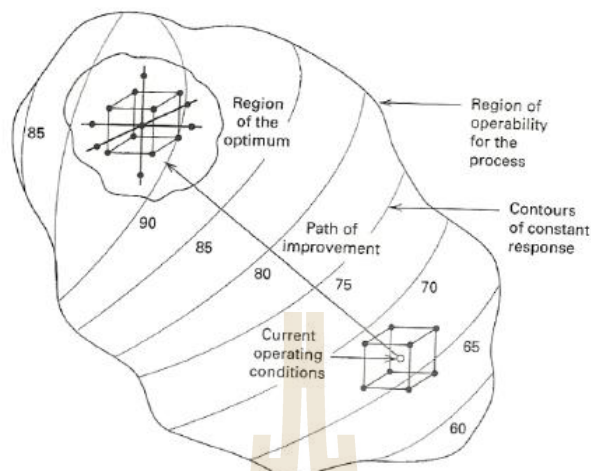
แต่ในกรณีที่พื้นผิวมีความโค้ง (Curvature) จะทำให้การประมาณโดยใช้รูปแบบของสมการลำดับที่ 2 (Second order model) ดังนี้

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.50)$$

เมื่อ β_0 คือ ค่าจุดตัดแกน y

β_i คือ ค่าความชันซึ่งเป็นค่าที่ใช้อธิบายการเปลี่ยนแปลงของค่าเฉลี่ยของ y เมื่อ x เปลี่ยนไป i

วิธีการหาพื้นผิวตอบสนองเป็นลำดับขั้นตอน (Sequential procedure) หมายถึง เมื่อสภาวะการทำงานจริงอยู่ไกลจากจุดเหมาะสมที่สุดในพื้นที่ผิวตอบสนอง ดังนั้นเพื่อความรวดเร็วในการเคลื่อนเข้าไปยังพื้นที่ที่เหมาะสมอย่างถูกต้องด้วยการใช้สมการที่มีลำดับที่สูงกว่าเข้ามาช่วยในการประมาณ และส่วนใหญ่จะใช้สมการลำดับที่ 2 ในการช่วยเนื่องจากมีความไม่ยุ่งยากมากนักแสดงดัง รูปที่ 2.10



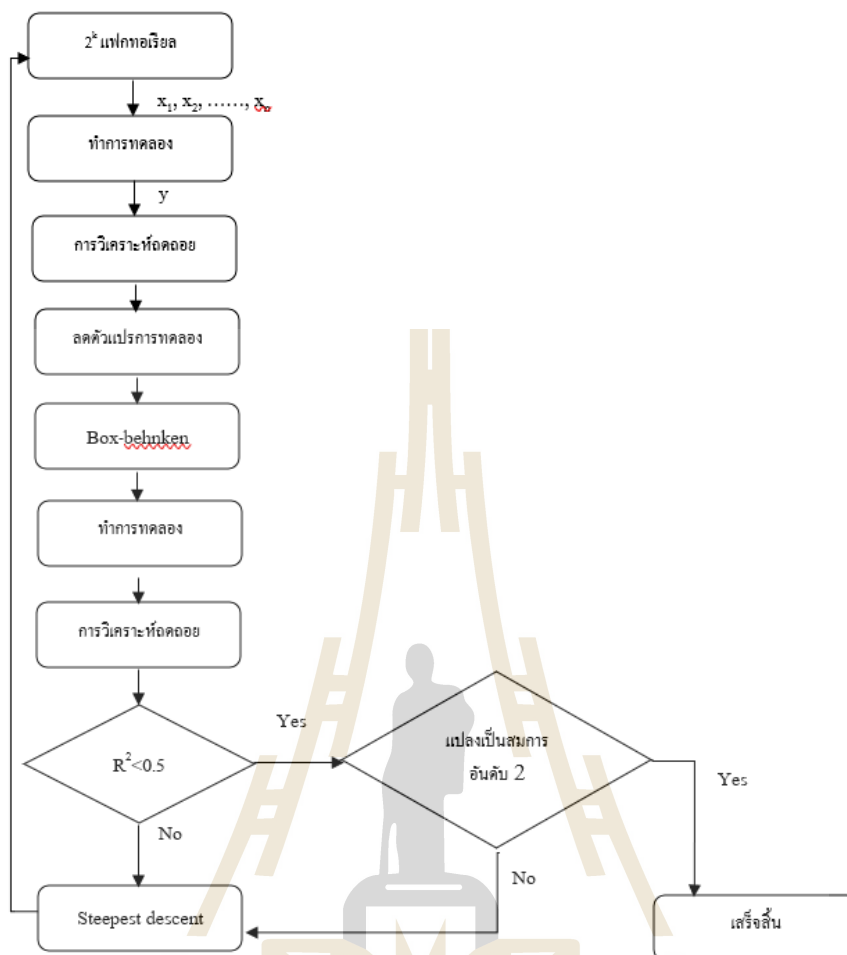
รูปที่ 2.11 ลำดับการดำเนินงานของพื้นผิวตอบสนอง (Douglas C. Montgomery, 2013)

ผลการประมาณในบางปัจจัยไม่จำเป็นต้องใช้สมการลำดับที่ 2 เสมอไปจะใช้สมการลำดับที่ 2 ก็ต่อเมื่อสมการลำดับที่ 1 นั้นไม่สามารถหาผลตอบสนองได้ อย่างไรก็ตามวิธีวิเคราะห์ตัวแปรพื้นผิวตอบสนองดังกล่าวสามารถเรียกว่าการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง (Evolutionary operation) ซึ่งได้มีการนำเสนอครั้งแรกโดย Box (1969) โดยเป็นการพัฒนากระบวนการผลิตจริงอย่างต่อเนื่องเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการทำงานจริง

วิธีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องจะอาศัยการออกแบบการทดลองชนิด 2^k แฟกทอเรียล แบบจุดกึ่งกลาง (2^k Factorial design with center point) โดยจะมีการทำการทดลองปกติตามการออกแบบดังกล่าวโดยจะเปลี่ยนแปลงปัจจัยที่มีอันตรกิริยาระหว่างกัน

ผลกระทบของแต่ละปัจจัยและอันตรกิริยาระหว่างปัจจัยเหล่านั้นจะถูกนำมาวิเคราะห์ในขั้นตอนสุดท้ายโดยจะทำการทดสอบค่าผลกระทบหลักของปัจจัยและอันตรกิริยาระหว่างปัจจัยว่ามีความสำคัญหรือไม่ ผ่านการประมาณค่าความผิดพลาด โดยคำนวณจากข้อมูลในแต่ละรอบด้วยวิธีกำหนดช่วงอย่างไรก็ตาม 2^k แฟกทอเรียล แบบจุดกึ่งกลางนั้นจะพบว่าจุดกึ่งกลางนั้นจะให้ผลดีที่สุด โดยการนำเสนอผลการทดสอบแต่ละจุดมาเทียบกับจุดกึ่งกลาง

หลังจากการคำนวณหลายรอบแล้วจนกระทั่งผลกระทบจากปัจจัยหรืออันตรกิริยาระหว่างปัจจัยนั้นมีผลตอบสนองตามที่ต้องการ ซึ่งจุดนั้นจะเป็นการเปลี่ยนระดับของปัจจัยเพื่อพัฒนาหาจุดที่เหมาะสมต่อไปเรื่อยๆ โดยผลนั้นจะนำมาเทียบกับข้อจำกัดความผิดพลาดพื้นฐาน (Standard error limit) หาผลกระทบหรืออันตรกิริยาระหว่างปัจจัยมีค่ามากกว่าหมายถึงปัจจัยนั้นมีผลกระทบต่อผลตอบสนองอย่างมากซึ่งมีขั้นตอนตามแผนภาพในรูปที่ 2.10 ซึ่งเป็นกระบวนการวิเคราะห์พื้นผิวตอบสนองทั้งหมด



รูปที่ 12 ขั้นตอนการทำหาจุดหรือสถานะที่เหมาะสม

2.2 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยที่เกี่ยวกับกระบวนการดูดซับ CO_2 โดยส่วนใหญ่แล้วจะเน้นการดัดแปลงหรือปรับปรุงตัวดูดซับให้มีประสิทธิภาพในการดูดซับ CO_2 มากขึ้นจากเดิม โดยในส่วนปริทัศน์วรรณกรรมนี้จะแบ่งออกเป็น 2 ส่วนหลักด้วยกันได้แก่ การศึกษากระบวนการดูดซับ CO_2 และการปรับปรุงตัวดูดซับเพื่อเพิ่มความเฉพาะเจาะจงในการดูดซับ CO_2 ในเบตนิง

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการดูดซับโดยส่วนใหญ่จะนำเสนอในรูปแบบการศึกษาทั้ง จลนพลศาสตร์และสมดุล รวมไปถึงการศึกษาพลศาสตร์การดูดซับ CO_2 ซึ่งมีงานวิจัยที่น่าสนใจ โดยทำการสรุปข้อมูลเชิงปริมาณโดยระบุเป็นปริมาณการดูดซับ CO_2 ในรูปแบบของตารางที่ 3 ได้ดังนี้

ตารางที่ 2.7 ปริมาณการดูดซับ CO₂ จากกระบวนการดูดซับ CO₂ ด้วยสารดูดซับชนิดต่างๆ

สารดูดซับ	ประเภทการดูดซับ	ปริมาณการดูดซับ CO ₂ (mg CO ₂ /g adsorbent)		อ้างอิง
		ตัวอย่างปกติ	ตัวอย่างดัดแปลง	
ถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าว	สมดุลการดูดซับ	80	-	S. Yusup และคณะ (2013)
อะลูมินากัมมันต์มีหมู่ฟังก์ชันของ Diethanolamine	การดูดซับในเบตนิ่ง	-	55.94	B. H. Hameed และ M. Auta (2014)
คาร์บอนรูพรุนขนาดกลางเติมด้วยไนโตรเจน	การดูดซับในเบตนิ่ง	-	169	B. H. Hameed และคณะ (2017)
คาร์บอนเติมด้วยไนโตรเจนเตรียมจากเรซินยูเรียฟอร์มัลดีไฮด์	การดูดซับในเบตนิ่ง	-	56	H. Bhunia และคณะ (2018)
ถ่านกัมมันต์ที่บรรจุด้วยเอมีน (monoethanolamine)	การดูดซับในเบตนิ่ง	18	49	S. H. Khalil และคณะ (2012)
ถ่านกัมมันต์ที่บรรจุด้วยเอมีน (2-amino-2-methyl-1-propanol)	การดูดซับในเบตนิ่ง	18	34	S. H. Khalil และคณะ (2012)
ถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วย KOH จากกะลาปาล์มแอฟริกา	สมดุลการดูดซับ	-	252	M. Jaroniec และคณะ (2013)
ถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าวดัดแปลงด้วย NaOH	การดูดซับในเบตนิ่ง	-	27.10	B. H. Hameed และคณะ (2014)
ถ่านกัมมันต์ที่บรรจุด้วย Cu ส่งเสริมโดย Zn	การดูดซับในเบตนิ่ง	-	90	T. S. Y. Choong และคณะ (2015)
ถ่านกัมมันต์จากกะลาปาล์มบรรจุด้วย Diethanolamine	การดูดซับในเบตนิ่ง	-	212	C. Phalakornkule และคณะ (2016)

สารดูดซับ	ประเภทการดูดซับ	ปริมาณการดูดซับ CO ₂ (mg CO ₂ /g adsorbent)		อ้างอิง
		ตัวอย่างปกติ	ตัวอย่างดัดแปลง	
ถ่านกัมมันต์จากเมล็ดผลไม้มะกอกสีเหลืองกระตุ้นด้วย KOH	สมดุลการดูดซับ	-	292	C. Andrade และคณะ (2016)

จากตารางที่ 7 ทำให้พบว่าแต่ละงานวิจัยมีแนวคิดที่ในการปรับปรุงสารดูดซับไม่ว่าจะเป็นขั้นตอนในการเตรียมจนกระทั่งการดัดแปลงโดยนำสารชนิดต่างมาใช้งานในการดูดซับ CO₂ ซึ่งเห็นได้ชัดว่าการปรับปรุงดัดแปลงสารดูดซับทำให้ปริมาณการดูดซับ CO₂ เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งจะพบว่าถ่านกัมมันต์จากเมล็ดผลไม้มะกอกสีเหลืองกระตุ้นด้วย KOH ของ C. Andrade และคณะ (2016) ให้ปริมาณการดูดซับ CO₂ เท่ากับ 292 mg CO₂/g adsorbent ซึ่งเป็นปริมาณการดูดซับสูงสุดในตารางที่ 2.8 ข้อสังเกตที่เห็นได้ชัดจากตารางที่ 2.8 การดูดซับที่สมดุลการดูดซับจะให้ปริมาณการดูดซับสูงกว่าการดูดซับในเบตนิ่ง เนื่องจากการดูดซับที่ใช้เวลามากกว่าการดูดซับเบตนิ่งและในแต่ละงานวิจัยมีสภาวะการทดลองที่แตกต่างกันออกไปในการทำการทดลอง

นอกเหนือจากการศึกษาเกี่ยวกับปริมาณการดูดซับแล้วมีงานวิจัยของ E. A. Kumar และคณะในปี 2014 ได้ศึกษาการดูดซับ CO₂ ด้วยถ่านกัมมันต์ โดยทำการศึกษาอัตราการดูดซับของแก๊สบนถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีการวิเคราะห์ทางตัวเลข โดยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์หนึ่งมิติมาจากพื้นฐานทฤษฎีการเติมของรูพรุนขนาดเล็กของ Dubinin (Dubinin's Theory of Volume Filling of Micropores) และวิเคราะห์พร้อมกับการถ่ายโอนความร้อนไม่คงที่ และการวิเคราะห์ตัวแปรเพื่อนำมาศึกษาผลการทบทของตัวแปรต่ออัตราการดูดซับโดยตัวแปรดังกล่าวประกอบด้วย รัศมีของเบต อุณหภูมิของของไหล อุณหภูมิของเบตเริ่มต้น และสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนความร้อนต่อจำนวนการดูดซับ จากผลการทดลองสามารถสรุปผลได้ดังนี้

1. แบบจำลองการดูดซับสำหรับถ่านกัมมันต์อธิบายได้ดีโดยใช้ทฤษฎีการเติมของรูพรุนขนาดเล็กของ Dubinin
2. รัศมีของเบตต่ำแสดงให้เห็นถึงต้องการให้เวลาที่ใช้น้อยที่สุดเพื่อให้ถึงการดูดถึงจุดอิ่มตัวได้รวดเร็ว โดยใช้เส้นผ่าศูนย์กลางของเบตกับ 30 cm
3. สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนความร้อนสูงทำให้เกิดการดูดซับอย่างรวดเร็วรวมทั้งปริมาณการดูดซับ CO₂ สูง แต่ที่ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนความร้อนเท่ากับ 100 Wm⁻²K⁻¹ ขึ้นไปให้ค่าปริมาณการดูดซับเท่ากัน โดยเลือกที่ค่าสัมประสิทธิ์เท่ากับ 150 Wm⁻²K⁻¹
4. อุณหภูมิของของไหลต่ำทำให้เกิดการดูดซับที่รวดเร็ว โดยเลือกใช้ค่าเท่ากับ 10°C
5. เมื่ออุณหภูมิของเบตเริ่มต้นสูงทำให้ปริมาณการดูดซับ CO₂ เกิดขึ้นได้ดีที่สภาวะคงที่

W. Djeridi และคณะในปี 2016 ทำการศึกษาลักษณะของคุณสมบัติพื้นผิวและไฟฟ้าของถ่านกัมมันต์ในการดูดซับ CO₂ โดยในการศึกษาครั้งนี้ใช้ถ่านกัมมันต์จากมะกอก และวัดค่าคุณสมบัติของถ่านกัมมันต์

ได้แก่ การวัดไอโซเทิร์มการดูดซับ N_2 ใช้เครื่อง scanning electron microscopy (SEM) The powder X-ray diffraction (PXRD) และ Transmission electron microscopy (TEM) และเอนโทรปีการดูดซับสามารถหาได้จาก Microcalorimetry สำหรับการทดสอบการดูดซับ CO_2 ที่อุณหภูมิ 303 K ช่วงความดัน 0 ถึง 2.3 MPa เพื่อทดสอบผลกระทบของอุณหภูมิโฟโรไลซิสต่อพื้นผิว ค่าความนำไฟฟ้าและปริมาณการดูดซับของแก๊ส ซึ่งผลของค่าความนำไฟฟ้าจะมีความแข็งแรงที่พื้นที่รูพรุนขนาดเล็ก หรือกล่าวได้ว่าค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดรูพรุนเล็กลงซึ่งมีผลต่อการดูดซับ CO_2 เช่นเดียวกับการเพิ่มอุณหภูมิทำให้อิเล็กตรอนอิสระที่พื้นผิวเพิ่มขึ้นส่งผลต่อแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของแก๊ส

ในปี 2008 Mohamed K. Aroua และคณะ ศึกษาการดูดซับ CO_2 O_2 N_2 และ CH_4 บนตะกร้าโมเลกุลคาร์บอน (Carbon Molecular Basket, CMB) จากการบรรจุ Polyethyleneimine บนถ่านกัมมันต์จากเปลือกปาล์ม โดยการศึกษาการดูดซับจากผลกระทบของจำนวนของ Polyethyleneimine ในถ่านกัมมันต์เป็นหน่วยเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก 0.06 0.11 0.13 0.26 0.27 และ 0.28 wt% จากผลการทดลองการดูดซับ CO_2 O_2 N_2 และ CH_4 พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของ Polyethyleneimine จาก 0 – 0.26 wt% ปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นแต่เมื่อความเข้มข้นเท่ากับ 0.28 และ 0.29 wt% ทำให้ปริมาณการดูดซับลดลงซึ่งปริมาณการดูดซับสูงสุดอยู่ที่ความเข้มข้นของ Polyethyleneimine ที่ 0.26 wt% PEI/AC และปริมาณการดูดซับสูงสุดเรียงตามแก๊สดังนี้ $CO_2 \gg CH_4 > O_2 > N_2$ สำหรับการตัวอย่าง CMB ทุกตัวอย่าง

A. Erhan Aksoylu และ Burcu Selen Caglayan ในปี 2013 ได้ศึกษาการดูดซับ CO_2 จากการปรับปรุงทางเคมีของถ่านกัมมันต์ ประกอบด้วย ออกซิเดชันด้วย HNO_3 ออกซิเดชันด้วยอากาศ การบรรจุด้วยสารละลายต่าง และการบำบัดด้วยความร้อนภายใต้สภาวะแก๊สฮีเลียม โดยได้ทำการศึกษามุ่ฟงก์ชันของตัวอย่างด้วยเครื่อง Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectrometer (DRIFTS.) และปริมาณการดูดซับ CO_2 ด้วยเครื่อง gravimetric analyses ที่อุณหภูมิระหว่าง 25-200 °C จากผลการศึกษามุ่ฟงก์ชันของตัวอย่างพบว่า มีการสร้าง หมู่กรดคาร์บอกซิลิกในตัวอย่างถ่านกัมมันต์ที่ออกซิเดชันด้วย HNO_3 และการเพิ่มขึ้นของ โอเลมาติกและการจัดเรียงของอนุภาค Na โดยพบในถ่านกัมมันต์ที่ออกซิเดชันด้วย HNO_3 และบรรจุ Na_2CO_3 สำหรับการศึกษาปริมาณการดูดซับ CO_2 พบว่าตัวอย่างการเตรียมด้วยการออกซิเดชันด้วยอากาศและบรรจุ Na_2CO_3 พบว่าน้ำหนักดูดซับที่ 20 bars เท่ากับ 8 folds และที่ 1 bars เท่ากับ 15 folds และตัวอย่างการเตรียมด้วยการออกซิเดชันด้วย HNO_3 และบรรจุ Na_2CO_3 พบว่าน้ำหนักดูดซับที่ 20 bars เท่ากับ 7.7 folds และที่ 1 bars เท่ากับ 17 folds และสำหรับตัวอย่างที่ไม่ได้บรรจุ Na_2CO_3 อาจจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการบำบัดด้วยแก๊สฮีเลียมโดยการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเกิดจากการสลายตัวของกลุ่มออกซิเจน การบรรจุ Na_2CO_3 เป็นการสร้างอนุภาค Na บนพื้นผิวสำหรับการดูดซับ CO_2

เช่นเดียวกันในปี 2013 Young-Min Jo และคณะ ทำการรวบรวมการบำรุงและปรับปรุงถ่านกัมมันต์เพื่อเพิ่มความเฉพาะเจาะจงในการดูดซับ CO_2 โดยพวกเขาได้ทำการรวบรวมการใช้สารเคมี 3 ชนิดด้วยกัน ได้แก่ กรดไนตริก (HN) แคลเซียมไนเตต (CaN) และแคลเซียมเอทานอเอต (CaEt) เพื่อทำการเพิ่มความเฉพาะเจาะจงในการดูดซับ CO_2 ด้วยถ่านกัมมันต์ สำหรับการบดเบี่ยงต้นแบบแห้งแสดงให้เห็นว่าปริมาณการดูดซับ CO_2 ของถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าวมากกว่าถ่านกัมมันต์จากถ่านหิน และการบำบัดแบบ

เป็ยกสำหรับตัวอย่างถ่านกัมมันต์จากกะลาที่ดัดแปลงแสดงถึงการลดลงของประสิทธิภาพการดูดซับ CO_2 ลดลง สำหรับการวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเครื่อง X-ray photoelectron spectroscopy ยืนยันว่าพบ แคลเซียมและเอมีนในตัวอย่างถ่านกัมมันต์ (A-CaN) การทดลองการดูดซับ CO_2 แต่ละชนิดพบว่า ตัวอย่าง C-CaEt ให้ปริมาณการดูดซับ CO_2 สูงสุด สำหรับค่าความชันและค่าความเป็นเส้นตรงของการ คายซับแบบ isobaric ถูกนำมาประเมินหาค่าสัดส่วนการดูดซับ CO_2 และความไม่สม่ำเสมอของพื้นผิวตัว ดูดซับ ซึ่งการศึกษาค้นคว้าพบว่าการบรรจุเป็นการเพิ่มความเฉพาะเจาะจงในการดูดซับ CO_2 ได้มาก Navadol Laosiripojana และคณะ ในปี 2014 ได้ศึกษาผลกระทบของความชื้น O_2 และ CO_2 สำหรับ การดูดซับ H_2S ด้วยถ่านกัมมันต์ที่บรรจุด้วย KOH โดยถ่านกัมมันต์ดังกล่าวเตรียมจากถ่านกัมมันต์ที่ คุณภาพต่ำถูกพัฒนาให้ดีขึ้นด้วยการกระตุ้นด้วยไอน้ำเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติพื้นผิวจากนั้นนำมาบรรจุด้วย KOH เพื่อเพิ่มความเฉพาะเจาะจงในการดูดซับ H_2S สำหรับการทดลองการดูดซับ H_2S ด้วยตัวอย่าง ดังกล่าวที่อุณหภูมิห้องภายใต้สภาวะที่เปลี่ยนไปตามที่กำหนดซึ่งจากการทดลองพบว่าปริมาณการดูดซับ และเวลาเบรกทรมีค่ามากกว่าถ่านกัมมันต์ที่ไม่บรรจุ KOH ที่สำคัญเมื่อเพิ่ม O_2 ในแก๊สผสมทำให้เพิ่ม เวลาเบรกทรมของการดูดซับ H_2S ขณะที่การเพิ่มความชื้นทำให้ปริมาณการดูดซับ H_2S เพิ่มขึ้นอย่าง ชัดเจนซึ่งสรุปได้ว่าผลกระทบของการเพิ่มทั้ง O_2 และความชื้นมีแนวโน้มไปในทิศทางที่ดีขึ้นแต่ในทาง กลับกันการเพิ่ม CO_2 เป็นการขัดขวางการดูดซับ H_2S เนื่องจาก CO_2 และ H_2S มีผลกระทบในการบรรจุ KOH เนื่องจากทั้งสองแก๊สเป็นกรดแก๊สดังนั้นการเพิ่ม KOH เป็นการเพิ่มความเฉพาะเจาะจงในการดูด ซับทั้งสองแก๊สจึงทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับ H_2S ลดลงนั่นเอง แต่ทั้งนี้การศึกษผลกระทบจาก O_2 ความชื้น และ CO_2 พร้อมกันเป็นการลดจุดด้อยของผลกระทบในเชิงลบได้ ซึ่งจุดสำคัญของงานนี้เป็นการ เพิ่ม O_2 และความชื้นเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับ

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

ระเบียบวิธีวิจัยประกอบด้วย 4 ขั้นตอนหลักได้แก่ การเตรียมถ่านกัมมันต์โดยการแช่ด้วยสารละลายต่าง การทดลองการดูดซับด้วยถ่านที่บรรจุด้วยต่าง การวิเคราะห์ผลจากการทดลอง และการจำลองกระบวนการเปลี่ยนแปลง CO_2 เป็นเชื้อเพลิงทางเลือก

3.1. วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้

วัสดุที่ใช้ในงานวิจัยประกอบด้วย ถ่านกัมมันต์ สารเคมีประเภทเบส แก๊สไนโตรเจน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

- ถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าวทางการค้าซื้อจากบริษัท ไรท์ รีแอคทีเวชั่น จำกัด (มหาชน) (Right Reactivation Public Company Limited) ปริมาณ 5 กิโลกรัม
- โซเดียมไฮดรอกไซด์แบบเม็ด (Sodium Hydroxide)
- โมโนเอทานอล เอมีน (Monoethanol amine)
- แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas)
- แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide)

อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัยได้แก่

- เครื่องวิเคราะห์แก๊สยี่ห้อ Geotech รุ่น BIOGAS 5000
- คอลัมน์การดูดซับมีลักษณะเป็นท่อ 2 ชั้น โดยชั้นภายในเป็นท่อแก้วขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 cm ยาว 60 cm และท่อชั้นนอกทากจากอะคริลิกการควบคุมอุณหภูมิการดูดซับทำโดยหมุนเวียนน้ำจากอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิให้ไหลผ่านช่องว่างระหว่างท่อในและท่อตัวนอก รูปที่ 3.1 แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง
- อุปกรณ์ควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส



รูปที่ 3.1 ชุดการทดลองการดูดซับ CO_2

เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

- เครื่องวัดและวิเคราะห์พื้นที่ผิวของวัสดุพูน (3Flex, Micromeritics, Norcross, GA, USA)
- เครื่องวิเคราะห์การดูดซับอัตราโนมิติด้วยแก๊ส CO₂ (ASAP2020, Micromeritics, Norcross, GA, USA)
- เครื่องวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของวัสดุ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR)
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning Electron Microscopy, SEM)

3.2. ขั้นตอนการทดลองงานวิจัย

การเตรียมถ่านกัมมันต์ด้วยการบรรจุด้วยสารละลายต่าง

บรรจุถ่านกัมมันต์จำนวน 50 g ลงในปิกเกอร์ขนาด 500 mL จากนั้นนำสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ที่มีความเข้มข้นในช่วง 1 – 10% w/w ปริมาตร 180 mL ผสมกับถ่านกัมมันต์ ดังรูปที่ 3.2 ผกปิกเกอร์ด้วยแผ่นพาราฟิน แล้วนำปิกเกอร์ไปเขย่าในเครื่องเขย่าที่อุณหภูมิห้อง ความเร็วรอบ 180 rpm เป็นเวลา 90 min หลังจากนั้นนำปิกเกอร์เข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 48 hr เพื่อระเหยน้ำออกจะได้ถ่านกัมมันต์ที่บรรจุ NaOH ที่ความเข้มข้นต่างๆ ทำเช่นเดียวโดยเปลี่ยนสารละลายเป็นโมโนเอทานอล เอมีน (MEA) ที่มีความเข้มข้นในช่วง 1 – 10% w/w จะได้ถ่านกัมมันต์ที่บรรจุด้วย MEA เช่นกันตามรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.2 การเตรียมถ่านกัมมันต์ในการแช่สารละลายต่าง



รูปที่ 3.3 ถ่านกัมมันต์บรรจุต่างที่ได้จากการเตรียม

การวัดคุณสมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์

สมบัติโครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์หาได้จากการวัดไอโซเทิร์มการดูดซับของ N_2 ที่อุณหภูมิ 77K ด้วยเครื่อง Accelerated Surface Area Analyzer โดยเริ่มแรกต้องทำการให้ความร้อนกับตัวอย่างเพื่อไล่สิ่งเจือปนออกจากตัวอย่างที่อุณหภูมิ 300 °C ภายใต้สภาวะสุญญากาศ ($<50 \mu m \text{ Hg}$) เป็นเวลา 12 hr หลังจากนั้นเปลี่ยนหลอดใส่ตัวอย่างไปอีกข้างเพื่อทำการทดลองการดูดซับ N_2 ที่ 77 K ไอโซเทิร์มที่ได้จะสามารถหาค่าพื้นที่ผิวภายในของตัวอย่างได้ด้วยการคำนวณจากสมการที่ 7 สมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ปริมาตรรูพรุนสามารถคำนวณจากปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพันธ์เท่ากับ 0.98 แล้วแปลงตัวเลขนี้เป็นปริมาตรของไนโตรเจนในวัฏภาคของเหลว และปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กสามารถคำนวณจากสมการที่ 18 เมื่อคำนวณปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กได้จะนำไปสู่การคำนวณพื้นที่ผิวรูพรุนขนาดเล็ก



รูปที่ 3.4 เครื่องวัดคุณสมบัติรูพรุน (Micromeritics, 3Flex)

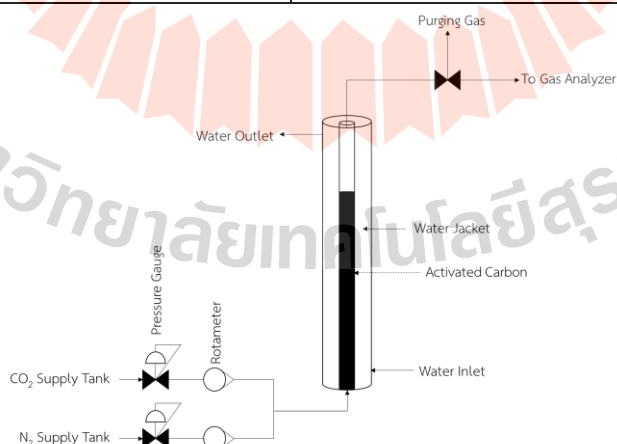
การทดลองการดูดซับ CO₂ ในเบตนิ่งจากแก๊สผสม

การทดลองการดูดซับ CO₂ ในเบตนิ่งโดยใช้ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมเสร็จมาใส่บรรจุในคอลัมน์เพื่อทำการดูดซับ โดยมีขั้นตอนดังนี้

1. ติดตั้งคอลัมน์และท่อแก๊สต่างๆดังรูปที่ 3.1 จากนั้นเปิดแก๊สไนโตรเจนผ่านเข้าคอลัมน์ในอัตราการที่ (150 ml/min) เป็นเวลา 10 นาที เพื่อไล่แก๊สที่อาจตกค้างอยู่ในคอลัมน์ออก
2. ปรับอัตราการไหลของแก๊ส N₂ และ CO₂ ให้เป็นไปตามสภาวะที่กำหนดไว้ข้างต้นคือ ใช้ความเข้มข้นของ CO₂ ขาเข้า ทำการวัดองค์ประกอบของแก๊สผสมด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สเพื่อยืนยันความเข้มข้นจริงของแก๊สผสมที่ป้อนเข้าคอลัมน์ดูดซับ
3. ชั่งถ่านกัมมันต์ตามแต่ละสภาวะการทดลอง โดยถ่านกัมมันต์ตัวอย่างจะอยู่ที่เตาอบ (110 °C) ตลอดเวลา จนกว่าจะบรรจุลงคอลัมน์
4. เทถ่านลงคอลัมน์จากด้านบนของคอลัมน์และเคาะเบาๆ ที่ตัวคอลัมน์ประมาณ 5 ครั้ง เพื่อให้อนุภาคถ่านจัดเรียงตัวให้อยู่ในสภาวะเสถียร
5. ต่อท่อแก๊สรวมเข้าที่ด้านล่างของคอลัมน์พร้อมกับจับเวลาด้วยนาฬิกาจับเวลาพร้อมกับวัดความเข้มข้นขาออกของแก๊ส CO₂ ทุกๆ 30 s จนกระทั่งความเข้มข้นของแก๊ส CO₂ คงที่ 5 จุดขึ้นไปจึงหยุดการทดลองนั้น
6. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อที่ 1-5 จนครบตามจำนวนการทดลองกำหนดไว้

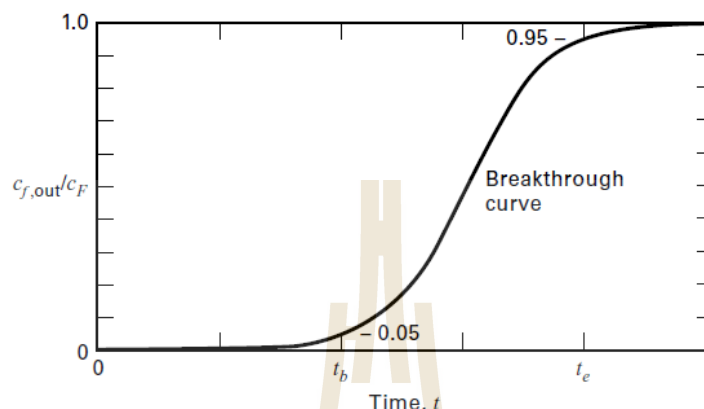
ตารางที่ 3.1 สภาวะการทดลองและตัวแปรในการทดลอง

ตัวแปรการทดลอง	ช่วงการทดลองที่ศึกษา
ความเข้มข้นของสารละลาย NaOH MEA (%wt)	0-10
ความเข้มข้นของ CO ₂ ขาเข้า (%vol)	13
อุณหภูมิการดูดซับ (°C)	30
ปริมาณของถ่านกัมมันต์ในคอลัมน์ (g)	10
พื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ (m ² /g)	1000



รูปที่ 3.5 รูปการติดตั้งอุปกรณ์ในการศึกษาการดูดซับ CO₂ ในเบตนิ่ง
การวิเคราะห์ผลการทดลองจากการดูดซับ CO₂ ในเบตนิ่ง (กราฟเบรกทรู)

ข้อมูลเบรกทรูที่ได้จากการทดลองสามารถนำมาสร้างกราฟเบรกทรูซึ่งเป็นกราฟที่พล็อตระหว่าง C/C_0 เทียบกับ เวลา ตัวอย่างในรูปที่ 3.4 สามารถคำนวณตัวแปรต่างๆ เพื่อประเมินประสิทธิภาพการดูดซับได้แก่ เวลาเบรกทรู (t_B) ซึ่งเป็นเวลาที่ให้ค่า $C/C_0 = 0.05$ ปริมาณการดูดซับที่เวลาเบรกทรู (q_B) โดยใช้สมการที่ 22 – 25



รูปที่ 3.6 ตัวอย่างกราฟเบรกทรู

การจำลองกระบวนการเปลี่ยนแปลง CO_2 เป็นเชื้อเพลิง

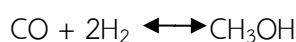
การจำลองกระบวนการเปลี่ยนแปลง CO_2 เป็นเชื้อเพลิงจะใช้โปรแกรม Aspen HYSYS v.12 ในการจำลองกระบวนการโดยมีขั้นตอนดังนี้

1. เตรียมกระบวนการการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์ โดยอ้างอิงจากงานวิจัยที่ได้มีการค้นคว้ามาแล้ว (Tsai-Wei Wu, I.-L. C., 2021)
2. กำหนดขั้นตอนกระบวนการจำลองโดยการเขียน Flow chart ขึ้นมา ดังรูปที่ 3.7
3. เริ่มการจำลองกระบวนการด้วยโปรแกรม Aspen HYSYS โดยใช้ Thermodynamic package คือ NRTL เนื่องจากสารที่ใช้ในกระบวนการมีองค์ประกอบที่มีประจุ และเป็นแก๊สเบาในระบบ จากรูปที่ 3.8 การจำลองกระบวนการ Base case ที่จำลองตามงานวิจัยอ้างอิงทั้งนี้ข้อมูลการป้อนเข้าเพื่อจำลองกระบวนการจะแสดงให้เห็นในภาคผนวก ก
4. ทำการปรับปรุงกระบวนการด้วยวิธีการออกแบบการทดลองและทำ Optimization ของกระบวนการเพิ่มลดการใช้พลังงานและเพิ่มกำลังการผลิต ที่เรียกว่า วิธีการปรับปรุงพื้นผิวตอบสนอง (Response Surface Methodology, RSM) ในการทำ Optimization
5. วิเคราะห์ผลการจำลองกระบวนการโดย การคำนวณเกี่ยวกับเศรษฐศาสตร์ และสิ่งแวดล้อม

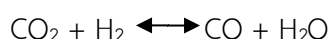
สมการเคมีที่เกี่ยวข้องในกระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์แบบอ้อม

การสังเคราะห์เมทานอลจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 210 – 270°C และความดันช่วง 20 – 50 bar.

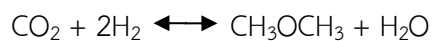
CO hydrogenation



Reverse water gas shift (RWGS) reaction

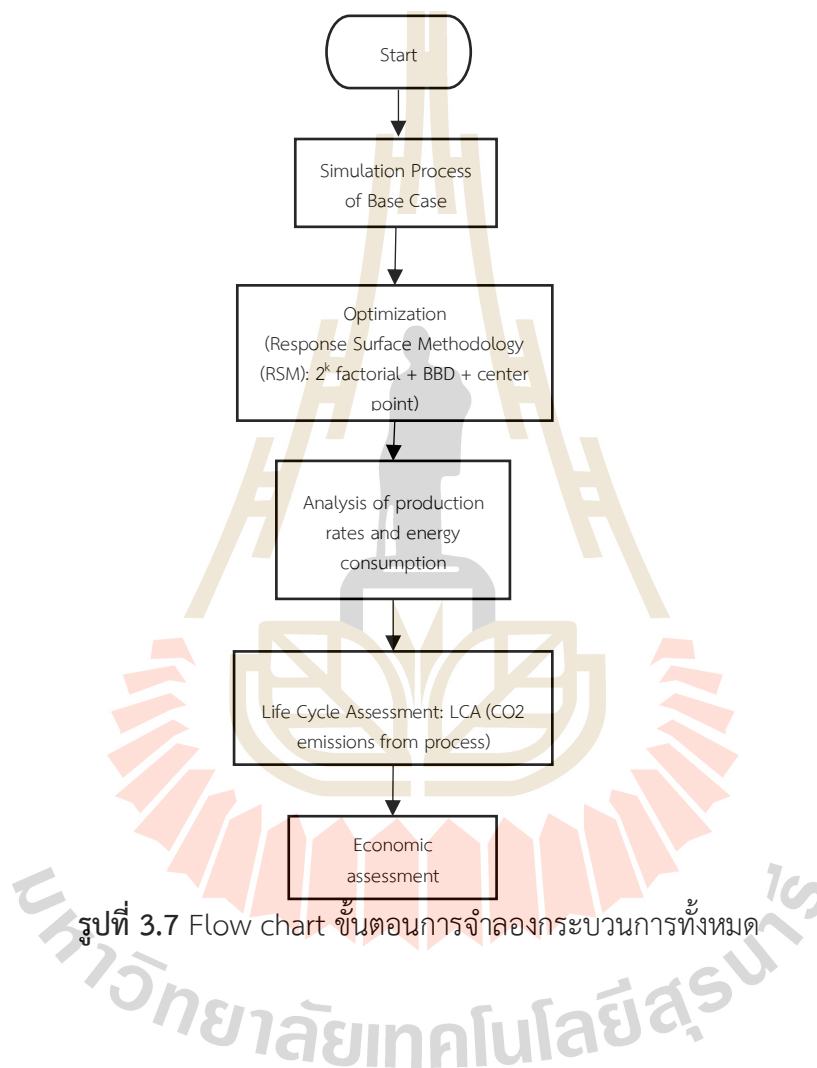


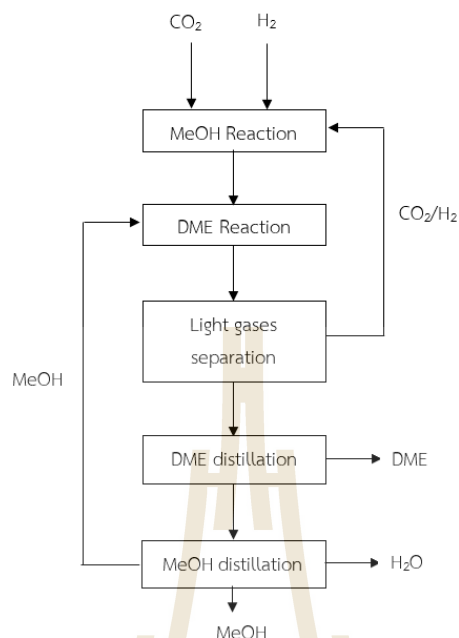
CO₂ hydrogenation is a reaction of adding hydrogen to carbon dioxide.



การสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ จะใช้อุณหภูมิในช่วง 118 – 150°C ที่ความดันช่วง 20 – 30 bar.

Methanol dehydration is a reaction to remove water from methanol.





รูปที่ 3.8 Flow chart ขั้นตอนการจำลองกระบวนการของ Base Case
การประเมินการกระบวนการทางเศรษฐศาสตร์
การคำนวณ Return on Investment

$$ROI = \frac{\text{Net Profit}}{\text{Cost of Investment}} \times 100$$

การคาดการณ์ประมาณ 10 ปี

ข้อมูลการเงินของวัตถุดิบและการใช้พลังงานในการจำลองกระบวนการครั้งนี้ที่ใช้ในการคำนวณเงินทุนและกำไร

ตาราง 3.2 ข้อมูลการเงินของวัตถุดิบและการใช้พลังงาน

Item	Price (\$)	Unit	Reference
DME	3000	per ton	Cheng Taiyu Industrial Gases Co., Ltd.
Methanol	1200	per ton	PRIYA BLUE
Green Hydrogen	4	per kg	[10.] Tsai -Wei Wu, I.-L. C. (2021). novel energy-efficient process of converting CO ₂ dimethyl ether with techno-economic and environmental evaluation
Gray Hydrogen	2	per kg	
Carbon dioxide	0.0847	per kg	

Item	Price (\$)	Unit	Reference
Steam (450kpa, 210°C)	6.8	per ton	[14.] M.I. El-Galad, K.M. El-Khatib, (2014). Economic feasibility study of biodiesel production by direct esterification of fatty acids from the oil and soap industrial sector
Cooling water	0.007	per m ³	[13.] Peter, M. S., Timmerhaus, K, D., & West, R. D. (2003). Plant design and economics for chemical engineers (5 th ed). Mc Graw - Hill.
Electricity	0.04	per kW-h	[14.] M.I. El-Galad, K.M. El-Khatib, (2014). Economic feasibility study of biodiesel production by direct esterification of fatty acids from the oil and soap industrial sector

การประเมินวงจรชีวิต (Life Cycle Assessment)

การคำนวณปริมาณการปลดปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์

$$(\text{CO}_2)_{\text{Emiss}} = \left(\frac{Q_{\text{Fuel}}}{\text{NHV}} \right) \left(\frac{C\%}{100} \right) \alpha$$

NHV = Net heating value (kJ/kg for natural)

C% = Carbon percentage of the fuel

α = Molar weight ratio of CO₂/C

การกักเก็บคาร์บอนในต้นไม้ (Carbon sequestration of a tree)

Carbon sequestration of a tree = Total biomass of tree (kg) x Carbon Fraction x α

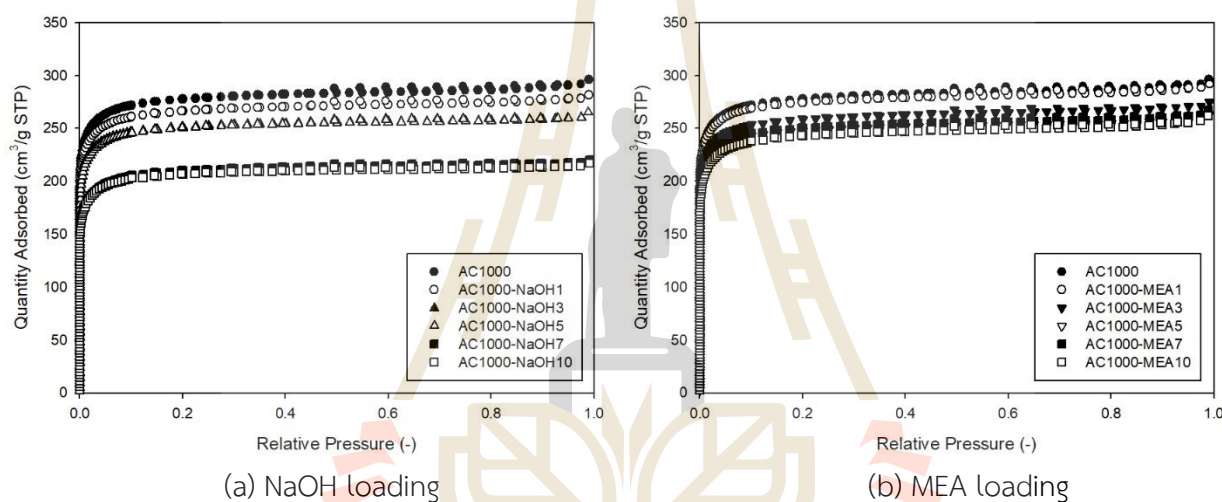
ต้นโกงกาง สูง 33 เมตร และ เส้นรอบวง 210 เซนติเมตร

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์

จากรูปที่ 4.1 N_2 ดูดซับ-คายซับ ไอโซเทิร์มของถ่านกัมมันต์ที่แช่ด้วย NaOH (a) และแช่ด้วย MEA (b) พบว่ากราฟแสดงรูปแบบไอโซเทิร์มประเภทที่ 1 ตาม IUPAC () ซึ่งแสดงถึงลักษณะของตัวอย่างถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมาก (Micropore area) เมื่อมีการเพิ่มความเข้มข้นในการบรรจุสารละลายเบสทั้งสองสารพบว่าปริมาณการดูดซับของ N_2 นั้นลดลงอย่างชัดเจนของ NaOH เกิดจากการอุดตันของสารละลาย NaOH ซึ่งจะสามารถยืนยันอีกครั้งได้จากผลของภาพ SEM แต่สำหรับสารละลาย MEA เป็นการลดลงเช่นกันแต่ลดลงน้อยกว่านั้นเกิดจากการแช่ MEA ที่มีลักษณะเป็นการเคลือบที่ผิวถ่านกัมมันต์มากกว่า NaOH ที่จะเห็นผลึกของบนผิวชัดเจน



รูปที่ 4.1 ไนโตรเจนการดูดซับ-คายซับ ไอโซเทิร์ม ของถ่านกัมมันต์ที่บรรจุ NaOH (a) และ MEA (b) ที่ 77K จากตารางที่ 4.1 จะพบว่าพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ทั้งใน BET และ NLDFT มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายเบสในการบรรจุลงในถ่านกัมมันต์และจะเห็นได้ว่าปริมาตรของถ่านกัมมันต์ส่วนมากเป็นปริมาตรของรูพรุนขนาดเล็ก ข้อสังเกตการบรรจุสารละลายเบสในถ่านกัมมันต์เป็นการเพิ่มการดูดซับของ CO_2 ไม่ใช่ N_2 ทำให้บริเวณที่มีสารละลายบรรจุหรือเคลือบอยู่เป็นจุดที่ทำให้ N_2 ไม่สามารถดูดซับได้นั้นแสดงให้เห็นผ่านทาง N_2 ไอโซเทิร์มและคุณสมบัติของความพรุนของถ่านกัมมันต์ตัวอย่าง ทั้งนี้สำหรับสารละลาย NaOH จะพบการเกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า การอุดตันรูพรุนของโมเลกุลของสารละลาย (Pore blocking) ได้อย่างชัดเจน สำหรับสารละลาย MEA ลักษณะภายนอกจะเป็นการเคลือบผิวและทำให้ถ่านกัมมันต์มีความมันเงามากขึ้น การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย MEA เป็นการเพิ่มขึ้นเคลือบของสารละลาย จึงทำให้เมื่อสารละลายมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น การเคลือบเพิ่มขึ้นก็จะทำให้เกิดการอุดตันรูพรุนเช่นกัน

ตารางที่ 4.1 คุณสมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์ตัวอย่าง

Samples Name	S_{BET} , m^2/g	S_{NLDFT} , m^2/g	V_{T} , cm^3/g	V_{mic} , cm^3/g	D_{av} , nm
AC1000	1081	1075	0.4116	0.3765	1.67
AC1000-NaOH1	1036	997	0.3924	0.3620	1.66
AC1000-NaOH3	979	974	0.3696	0.3451	1.65
AC1000-NaOH5	972	939	0.3710	0.3392	1.65
AC1000-NaOH7	812	773	0.3069	0.2816	1.66
AC1000-NaOH10	801	770	0.3028	0.2792	1.66
AC1000-MEA1	1066	1028	0.4058	0.3733	1.67
AC1000-MEA3	1004	971	0.3821	0.3506	1.67
AC1000-MEA5	965	915	0.3653	0.3383	1.66
AC1000-MEA7	970	883	0.3719	0.3371	1.67
AC1000-MEA10	940	878	0.3648	0.3256	1.68

Note: S_{BET} = BET surface area, S_{NLDFT} = NLDFT surface area, V_{T} = total pore volume, V_{mic} = micropore volume, D_{av} = average pore size

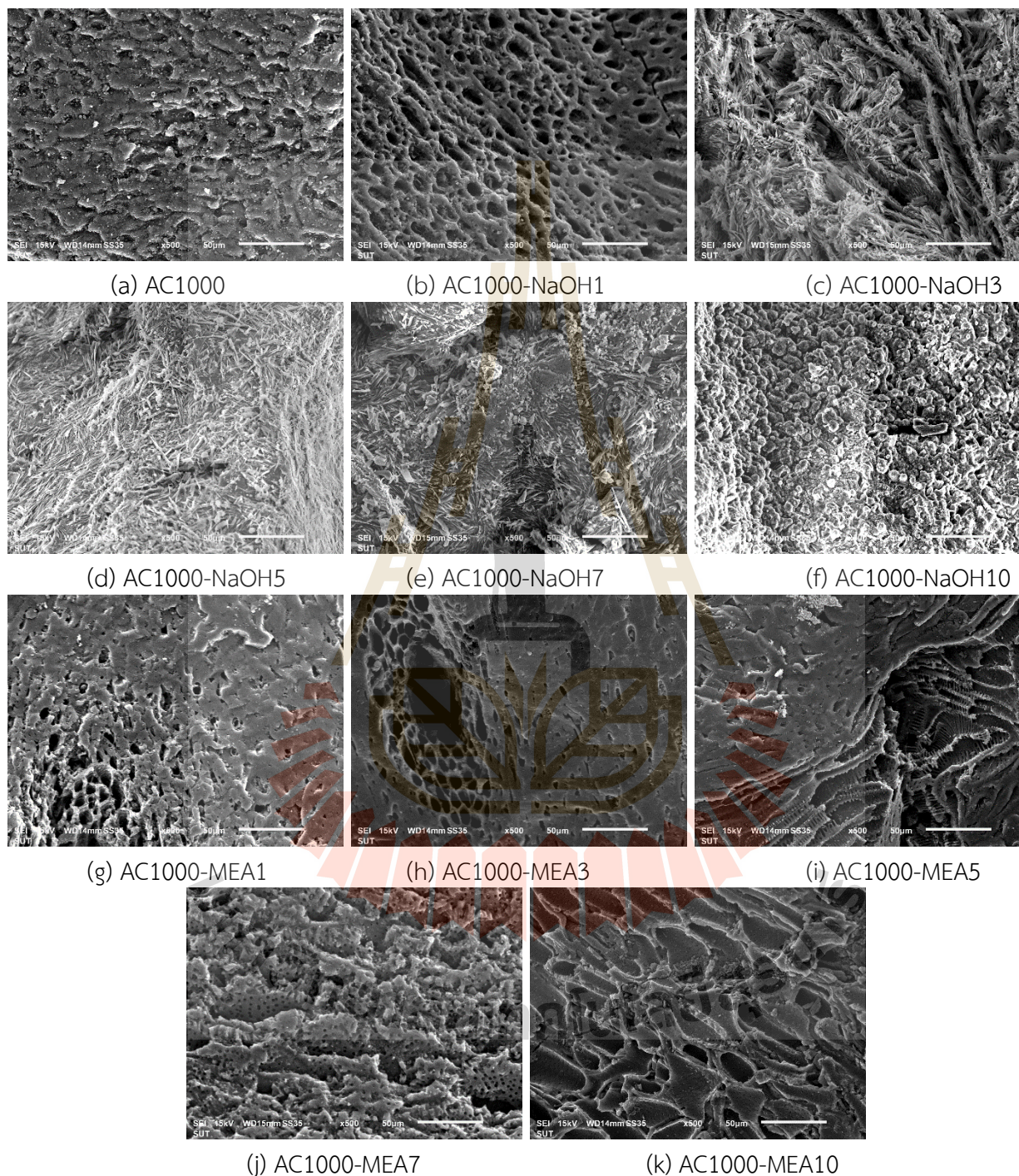
4.2 ผลการวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM)

จากรูปที่ 4.2 (a) ถ่านกัมมันต์ที่ไม่บรรจุสารละลายเป็นรูปที่มีรูพรุนทั้งเล็กและใหญ่เป็นปกติของถ่านกัมมันต์ทั่วไป สำหรับรูปที่ 4.2 (b) – (f) ถ่านกัมมันต์ที่บรรจุสารละลาย NaOH จะพบผลึกของ NaOH เกาะอยู่บนผิวและเมื่อเพิ่มความเข้มข้นจะเห็นผลึกของ NaOH มากขึ้นรูพรุนของถ่านกัมมันต์ก็จะหายไป นั่นเป็นผลที่ยืนยันได้กับคุณสมบัติรูพรุนที่พูดถึงการเกิดอุดตันของรูพรุน และรูปที่ 4.2 (g) – (k) ถ่านกัมมันต์ที่บรรจุสารละลาย MEA พบว่าพื้นผิวมีลักษณะเป็นการเคลือบเงามากกว่าเป็นผลึก เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย MEA จะมีความหนาในการเคลือบผิวมากขึ้น ซึ่งสะท้อนให้เห็นผลจากการวัดคุณสมบัติรูพรุนเช่นกัน

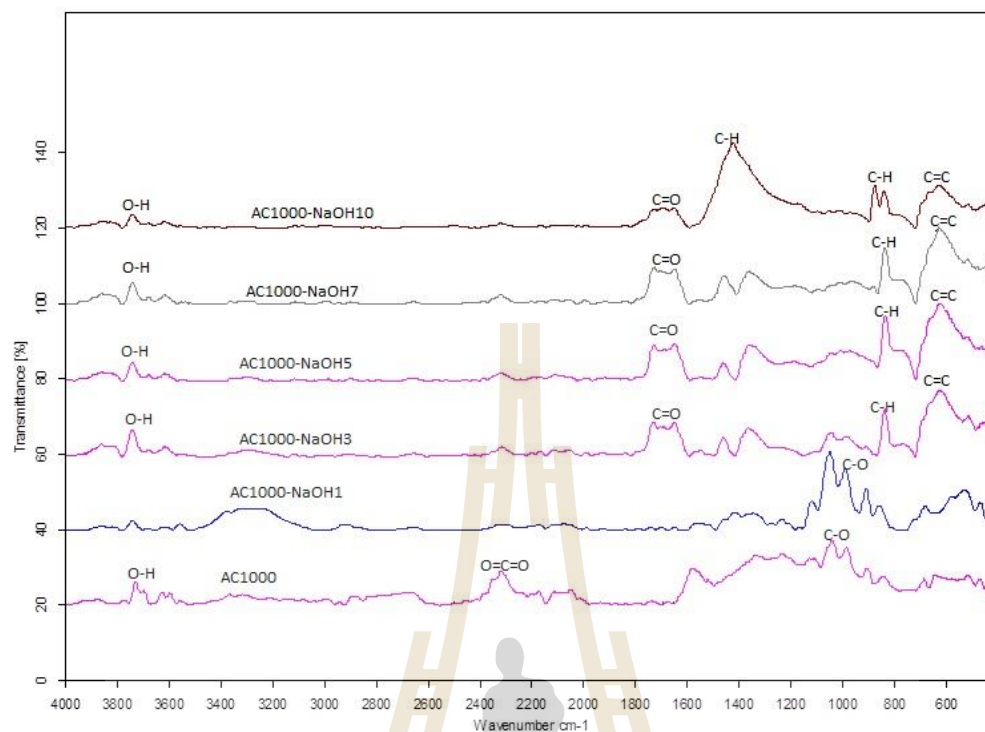
4.3 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)

บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์จะประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันของ -OH, C-O, และ CO_2 โดยหมู่ฟังก์ชันของ CO_2 เกิดจากการเตรียมถ่านกัมมันต์ทางกายภาพที่ใช้ CO_2 เป็นแก๊สในการกระตุ้น จากรูปที่ 4.3 (a) FTIR ของถ่านกัมมันต์ที่

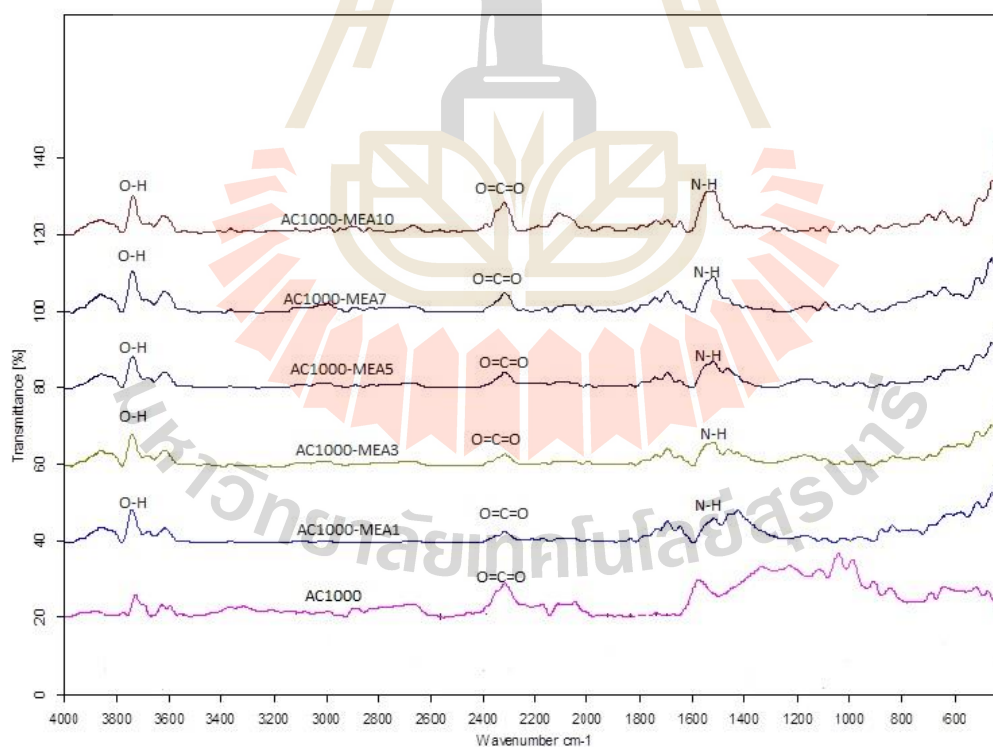
บรรจุด้วย NaOH พบว่าจะมีหมู่ฟังก์ชันของ C-H, C=C, และ C=O เพิ่มขึ้นมาด้วย สำหรับถ่านกัมมันต์ที่บรรจุด้วย MEA จะมีหมู่ฟังก์ชันของ N-H เพิ่มขึ้นมาจากเดิมตามรูปที่ 4.3 (b)



รูปที่ 4.2 รูปถ่ายด้วยเครื่อง SEM ของถ่านกัมมันต์ที่บรรจุด้วยสารละลายเบส



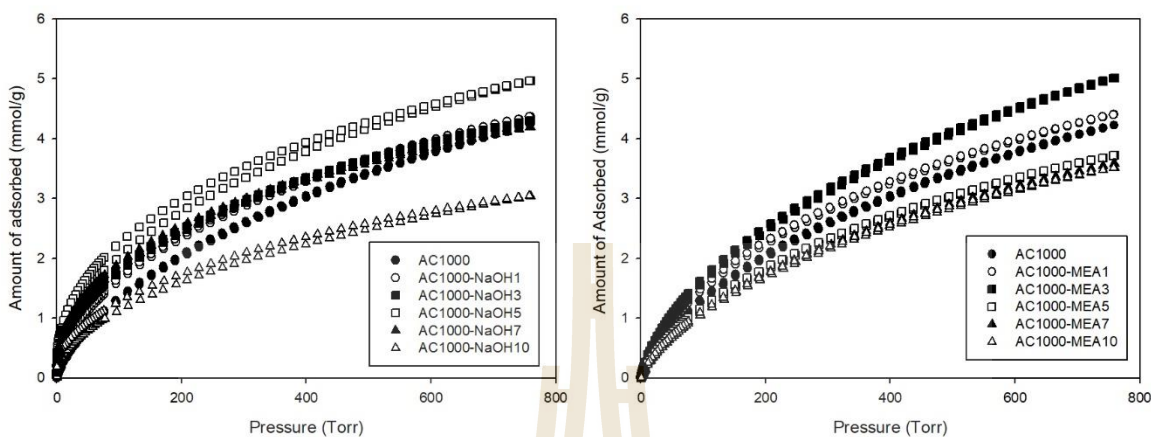
(a) FTIR of Activated carbon impregnated with NaOH solution



(b) FTIR of Activated carbon impregnated with MEA solution

รูปที่ 4.3 (a) FTIR ของถ่านกัมมันต์ที่บรรจุด้วยสารละลาย NaOH (b) FTIR ของถ่านกัมมันต์ที่บรรจุด้วยสารละลาย MEA

4.4 การดูดซับด้วย CO₂ ในสภาวะสมดุลที่อุณหภูมิ 273K (0°C)



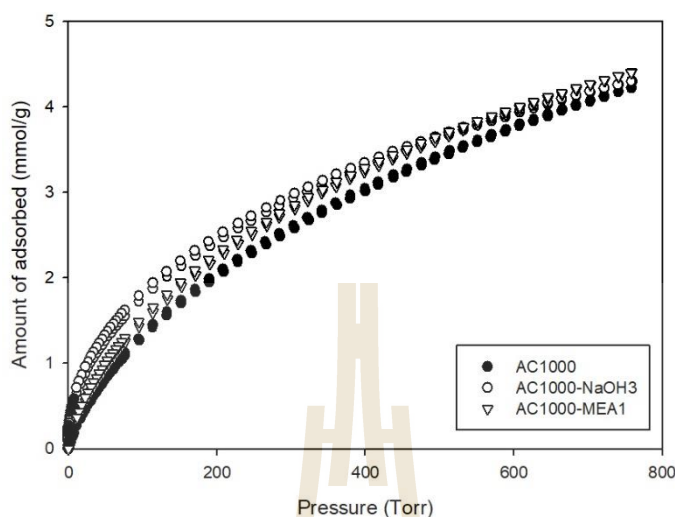
(a) ถ่านกัมมันต์ที่บรรจุด้วยสารละลาย NaOH

(b) ถ่านกัมมันต์ที่บรรจุด้วยสารละลาย MEA

รูปที่ 4.4 คาร์บอนไดออกไซด์ไอโซเทิร์มที่อุณหภูมิ 273K (a) ตัวอย่างบรรจุด้วย NaOH, (b) ตัวอย่างบรรจุ MEA

จากการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะสมดุลที่อุณหภูมิ 273K จะพบว่าถ่านกัมมันต์ที่มีการบรรจุด้วยสารละลายนั้นมียุทธศาสตร์การดูดซับได้มากกว่าถ่านกัมมันต์ปกติแต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายในการบรรจุในถ่านกัมมันต์ปริมาณการดูดซับก็ลดลงซึ่งเป็นผลจากพื้นที่ผิวและรูพรุนของถ่านกัมมันต์นั้นลดลงจากรูปที่ 4.4 (a) จะพบว่าตัวอย่างถ่านกัมมันต์ที่มีปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีที่สุดอยู่ที่ความเข้มข้นของสารละลาย 5% w/w NaOH ซึ่งการบรรจุ NaOH บนผิวถ่านกัมมันต์นั้นจะเห็นผลเกาะอยู่ที่ผิวนอกของถ่านกัมมันต์ โดยภายในของถ่านกัมมันต์ก็มี NaOH อยู่เช่นกันจากผลการวิเคราะห์รูพรุน ซึ่งจากรูปที่ความเข้มข้นอื่นๆที่ 1%, 3%, และ 7%w/w NaOH ก็มีปริมาณการดูดซับที่สูงกว่าถ่านกัมมันต์ปกติ แสดงให้เห็นถึงการดูดซับที่ขึ้นกับหมู่ฟังก์ชันของ NaOH มีผลต่อ CO₂ มากกว่าการดูดซับที่ขึ้นกับลักษณะของพื้นผิวรูพรุน อย่างไรก็ตามถ่านกัมมันต์ที่บรรจุ NaOH มากเกินไปก็ทำให้เกิดการอุดตันรูพรุนเช่นกัน สำหรับรูปที่ 4.4 (b) การบรรจุ MEA พบว่า 3%, 1%w/w MEA มีปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่าถ่านกัมมันต์ปกติโดยที่ 3%w/w MEA มีปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุด โดยการบรรจุ MEA เป็นการเคลือบผิวของถ่านกัมมันต์ซึ่งมองทางกายภาพพบว่าถ่านกัมมันต์มีความมันเงามากขึ้น จึงกล่าวได้ว่าการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย MEA เป็นการเพิ่มชั้นการเคลือบของสารละลายบนผิวของถ่านกัมมันต์จนทำให้ถ่านกัมมันต์นั้นเกิดการอุดตันได้เช่นกันหากใช้ความเข้มข้นของสารละลายมากเกินไป

จากรูปที่ 4.5 การเปรียบเทียบระหว่างถ่านกัมมันต์ปกติ ถ่านกัมมันต์ที่บรรจุด้วยสารละลาย NaOH 3%w และถ่านกัมมันต์ที่บรรจุด้วยสารละลาย MEA 3%w พบว่าถ่านกัมมันต์บรรจุด้วยสารละลาย MEA 3% มีปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์มากที่สุดทั้งในช่วงแรงดันต่ำของการดูดซับและช่วงแรงดันสูงด้วย โดยในช่วงแรงดันต่ำเป็นการดูดซับที่ขึ้นกับหมู่ฟังก์ชันของพื้นผิววัสดุดูดซับและช่วงแรงดันสูงเป็นการดูดซับที่ขึ้นกับลักษณะพื้นผิวและรูพรุนของวัสดุดูดซับ โดยการบรรจุสารละลาย MEA ที่ 3% นั้นไม่ได้เป็นการอุดตันรูพรุนของสารละลาย ในทางกลับกันการบรรจุสารละลาย NaOH จะมีปริมาณลดลงในช่วงปลายหรือช่วงแรงดันสูงซึ่งแสดงให้เห็นการอุดตันของ NaOH ส่งผลต่อการดูดซับที่ขึ้นกับพื้นที่ผิวและรูพรุนของวัสดุดูดซับนั่นเอง



รูปที่ 4.5 คาร์บอนไดออกไซด์ไอโซเทิร์มที่ 273K ที่เปรียบเทียบระหว่างถ่านกัมมันต์ปกติ, บรรจุสารละลาย NaOH 3%, บรรจุสารละลาย MEA 3%

4.5 พลศาสตร์การดูดซับ CO₂ ด้วยคอลัมน์เบตนิ่ง

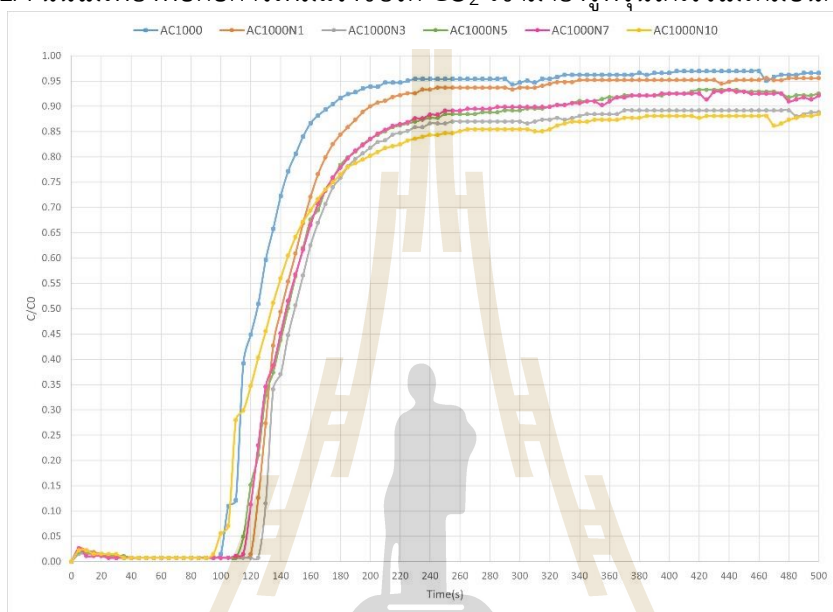
จากการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในคอลัมน์เบตนิ่ง ผ่านการป้อนแก๊สผสมระหว่าง CO₂ และ N₂ เข้าไปในคอลัมน์ที่บรรจุถ่านกัมมันต์ตัวอย่างอยู่และเก็บผลการทดลองหาออกจากคอลัมน์ด้วยเครื่องวัดแก๊สชีวภาพ จะได้กราฟเบรคทรูตามรูปที่ 4.6 จากผลกราฟเบรคทรูพบว่าถ่านกัมมันต์ที่บรรจุด้วยสารละลาย 3%w NaOH มีจุดยุติที่มากกว่าตัวอย่างอื่นๆ รวมทั้งถ่านกัมมันต์ปกติและจากตารางที่ 4.2 ปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่จุดยุติมีค่าสูงสุดที่ตัวอย่างถ่านกัมมันต์ที่บรรจุด้วยสารละลาย 3%w NaOH เมื่อสังเกตตัวอย่างอื่นๆจะพบว่าค่าปริมาณการดูดซับนั้นมีค่าที่ค่อนข้างใกล้เคียงกันมาก แต่เมื่อถึงความเข้มข้นของสารละลายที่ 10%w ค่าจะตกลงอย่างรวดเร็ว

ตารางที่ 4.2 ผลการทดลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในเบตนิ่ง

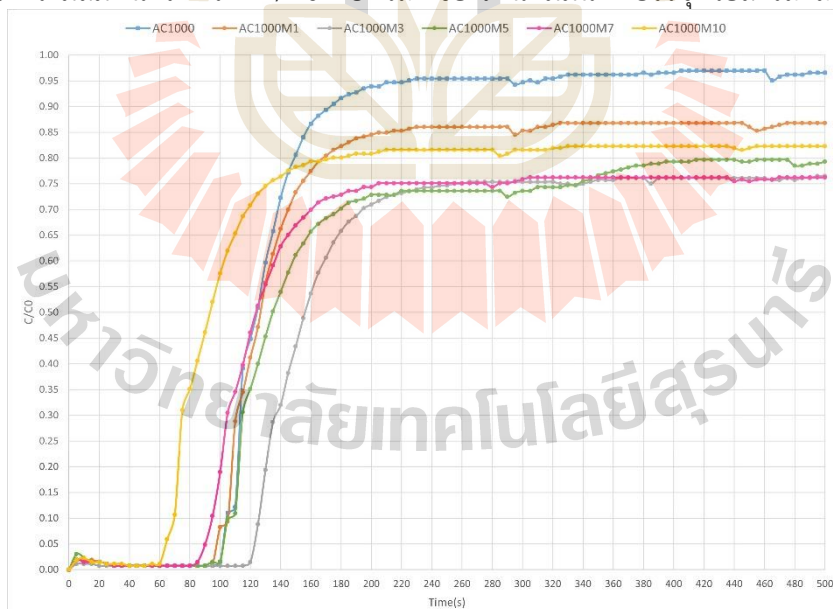
ตัวอย่าง	q_B (mg/g) at t_B	t_B (sec)
AC1000	7.63	102
AC1000-NaOH1	9.29	122
AC1000-NaOH3	9.89	128
AC1000-NaOH5	9.02	115
AC1000-NaOH7	9.04	117
AC1000-NaOH10	6.98	99
AC1000-MEA1	7.25	98
AC1000-MEA3	7.89	123
AC1000-MEA5	6.45	102
AC1000-MEA7	5.91	90
AC1000-MEA10	4.60	64

Note: q_B = Adsorption capacity at t_B , t_B = breakthrough time

การลดลงของปริมาณการดูดซับนั้นเกิดจากการอุดตันของรูพรุน การดูดซับที่เกิดขึ้นในเบดนิ่งปัจจัยหลักจะเป็นการแพร่ของแก๊สไปยังรูพรุน ซึ่งผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันในการจับเลือกจับ CO_2 ทำให้มีผลการดูดซับนั้นเพิ่มขึ้น กล่าวคือมีแรงขับทำให้ CO_2 เข้าไปยังรูพรุนหรือจุดดูดซับ (Adsorption site) ได้เร็วขึ้น สำหรับรูปที่ 4.7 กราฟเบรททของถ่านกัมมันต์ที่บรรจุ MEA จะได้ผลการทดลองที่ความเข้มข้นของสารละลาย 3%w MEA จากผลการทดลองจะสังเกตว่าค่าปริมาณการดูดซับ CO_2 มีค่าใกล้เคียงกับถ่านกัมมันต์ปกติซึ่งอาจเป็นการเคลือบของ MEA นั้นไม่เพียงพอต่อการเพิ่มแรงขับให้ CO_2 เข้ามายังรูพรุนได้เร็วไม่เหมือนกับการบรรจุ NaOH



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่าง C/C_0 กับ เวลา ของถ่านกัมมันต์ที่บรรจุด้วยสารละลาย NaOH

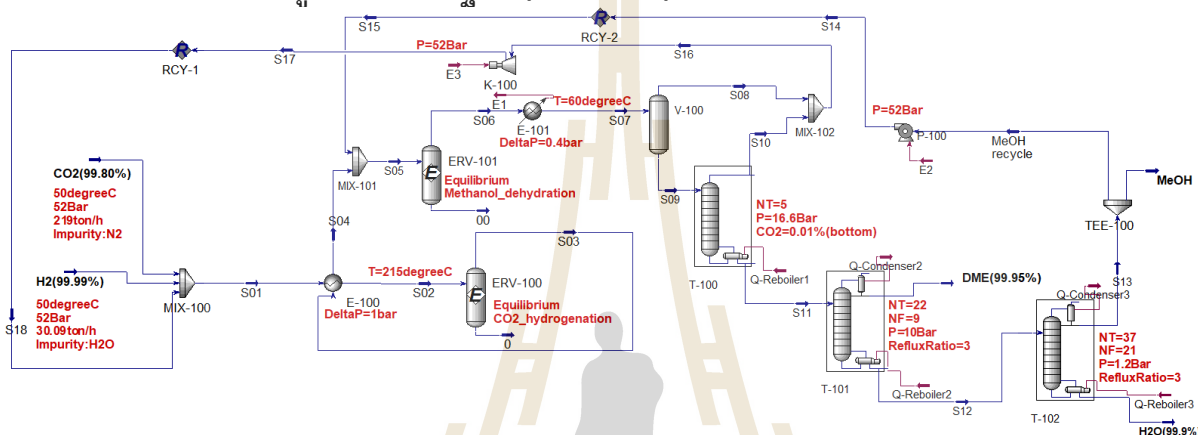


รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่าง C/C_0 กับ เวลา ของถ่านกัมมันต์ที่บรรจุด้วยสารละลาย MEA

4.6 การจำลองกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงจากแก๊ส CO₂

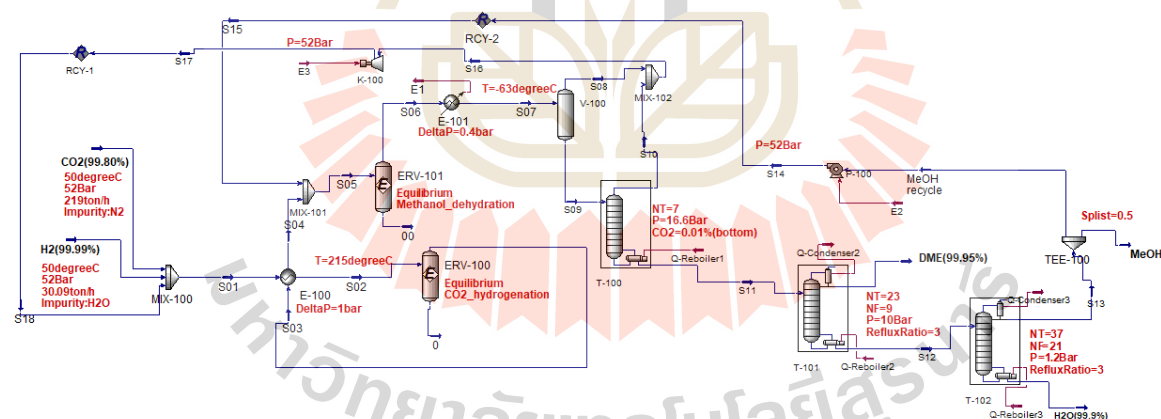
จากการทดลองการดูดซับ CO₂ จะแสดงให้เห็นว่าสามารถจะดูดซับ CO₂ ได้ในราคาที่ถูกและเป็นไปได้ ถัดมาเมื่อดูดซับได้แล้วจะนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างไรบ้าง เทคโนโลยีในปัจจุบันมีการพัฒนาอย่างมากมาย ซึ่งมีกระบวนการที่น่าสนใจเป็นการนำแก๊สสังเคราะห์มาผลิตเป็นไดเมทิลอีเทอร์ที่สามารถนำมาทดแทนเป็นเชื้อเพลิง LPG ได้ เนื่องจากมีคุณสมบัติการคลึงกันดังนั้นผลการทดลองจะเป็นการจำลองกระบวนการและคำนวณความเป็นไปได้ในการลงทุนและสิ่งแวดล้อมของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงจาก CO₂ ที่ดูดซับมาได้

กรณีกระบวนการผลิตที่มีอยู่แล้วเป็นกรณีฐาน (Base case)



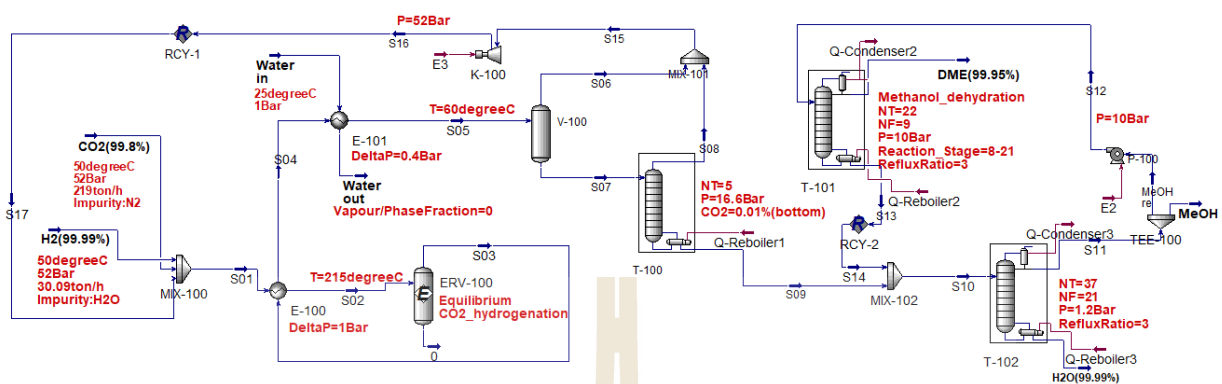
รูปที่ 4.8 การจำลองกระบวนการของการผลิต DME จากแก๊สสังเคราะห์สำหรับกรณีฐาน

กรณีเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการจากกรณีฐาน (Optimization)



รูปที่ 4.9 กระบวนการผลิตหลังจากเพิ่มประสิทธิภาพจากกรณีฐาน (Optimization)

กรณีการใช้วิธีการลดขั้นตอนกระบวนการผลิต (Intensification)



รูปที่ 4.10 กระบวนการผลิตที่ปรับปรุงโดยใช้วิธีการลดขั้นตอนกระบวนการผลิต (Intensification)

จากรูปที่ 4.8 กระบวนการผลิตไดเมทิลอีเทอร์จากแก๊สสังเคราะห์โดยเริ่มจากจำลองกระบวนการกรณีจากกระบวนการที่มีอยู่แล้วตามแหล่งอ้างอิงหรือกรณีฐาน จากนั้นนำกระบวนการผลิตดังกล่าวไปเพิ่มประสิทธิภาพโดยการเพิ่มกำลังการผลิตและลดการใช้พลังงานลงตามรูปที่ 4.9 จากนั้นนำกระบวนการไปประยุกต์ใช้กับวิธีการลดขั้นตอนกระบวนการผลิต (Intensification) โดยกระบวนการเสนอการใช้งาน Reactive Distillation เพื่อรวมเตาปฏิกรณ์และหอกลั่นเข้าด้วยกันเป็น 1 หน่วยปฏิบัติการทั้งนี้เป็นการลดความเสี่ยงในทางความปลอดภัยตามรูปที่ 4.10

ตารางที่ 4.3 ผลผลิตและการใช้พลังงานทั้งหมดของทั้งสามกรณี

Scenarios	DME product (tone/d)	MeOH product (tone/d)	Power (kW)	Power (kWh/d)
Base case	2291	615	730,251	17,526,029
Optimization	2563	220	658,351	15,800,433
Intensification	1903	829	578,109	13,874,610

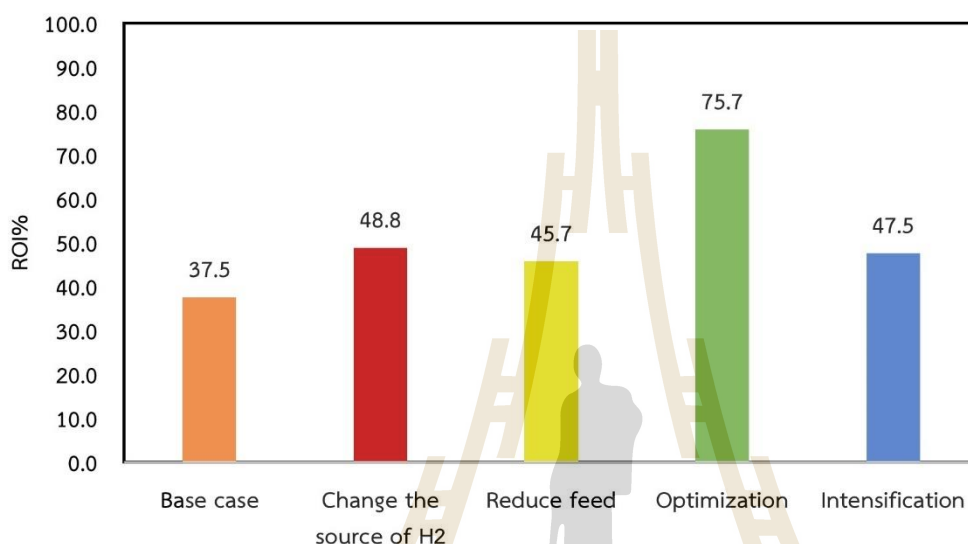
จากตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มประสิทธิภาพทำให้กระบวนการผลิตนั้นสามารถให้ผลผลิตเพิ่มขึ้นและลดพลังงานได้อย่างมาก ทั้งนี้การใช้วิธี intensification นั้นทำให้ผลิตภัณฑ์น้อยกว่ากรณีฐานเกิดจากการผลิตใน Reactive Distillation เกิดปฏิกิริยาได้ยากกว่าหากต้องการเพิ่มกำลังการผลิตอาจจะต้องเพิ่มขนาดของเครื่องมือขึ้นเองแต่จำสังเกตว่ากรณี intensification การใช้พลังงานต่ำที่สุดนั้นมาจากการลดอุปกรณ์ในกระบวนการ การประเมินทางสิ่งแวดล้อมของทั้งสามกรณี

ตารางที่ 4.4 ผลการคำนวณการปลดปล่อย CO₂ และ Carbon footprint

Scenario	CO ₂ emission (tone/year)	Carbon footprint (Mangrove (Tree))
Base case	1,544,110	118,951
Optimization	1,392,078	107,239
Intensification	1,222,406	94,168

จากการคำนวณการปลดปล่อย CO₂ ของกระบวนการผลิตโดเมทิลอีเทอร์ของทั้งสามกรณี พบว่าการปลดปล่อย CO₂ ของกระบวนการผลิตกรณี intensification น้อยกว่ากระบวนการอื่นๆ นั้นเนื่องมาจากการใช้อุปกรณ์น้อย สอดคล้องกับการใช้พลังงานของกระบวนการผลิต

การประเมินทางเศรษฐศาสตร์ของกระบวนการผลิตโดเมทิลอีเทอร์



รูปที่ 4.11 %ROI ของกระบวนการผลิตโดเมทิลอีเทอร์ในกรณีต่างๆ

การประเมินทางเศรษฐศาสตร์ใช้ตัวแปร ROI หรือจุดคืนทุนเมื่อลงทุน 10 ปี จะพบว่า %ROI ในกรณีของการเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการจะคืนทุนได้มากที่สุด แสดงให้เห็นในรูปที่ 4.11 ซึ่งสามารถบ่งบอกถึงความน่าจะเป็นในการลงทุนเพื่อสร้างกระบวนการผลิตโดเมทิลอีเทอร์ขึ้นมาทั้งนี้กระบวนการเพิ่มประสิทธิภาพนั้นเป็นกระบวนการที่ใช้ CO₂ จากการดูดซับและ H₂ จากกระบวนการมีเทนรีฟอร์มมิง (Methane Reforming) จากกระบวนการแยกก๊าซธรรมชาติซึ่งจะเรียกว่า H₂ สีเทา (Grey hydrogen) ซึ่งเป็น H₂ ที่ผลิตได้และมีการผลิตสูงในประเทศไทย □ แต่หากนำ H₂ จากกระบวนการแยกโดยใช้เคมีไฟฟ้าหรือที่รู้จักในรูปแบบที่เรียกว่า H₂ สีเขียว (Green hydrogen) จะมีต้นทุนในการผลิตเพิ่มขึ้นเนื่องจาก H₂ สีเขียวยังไม่มีการผลิตที่มาก และยังไม่มีการผลิตในประเทศไทย

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลงานวิจัย

จากงานวิจัยได้พบแนวทางและข้อสังเกตรวมถึงผลการทดลองที่น่าสนใจในการนำไปต่อยอดงานวิจัยต่อไปได้เป็นอย่างดีจึงมีข้อสรุปดังนี้

1. การบรรจุสารละลายต่างลงตัวอย่างถ่านกัมมันต์สามารถเพิ่มการดูดซับ CO_2 ได้จริงและวิธีการเตรียมนั้นเป็นขั้นตอนที่ง่ายและสามารถนำไปใช้ในการผลิตระดับภาคอุตสาหกรรมได้ เนื่องจากถ่านกัมมันต์ที่ใช้ก็เป็นถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าวทางพาณิชย์ซึ่งสามารถนำไปต่อยอดได้
2. การทดลองการดูดซับทั้งในเบตนิ่งและสภาวะสมดุลก็แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพในการดูดซับที่เพิ่มขึ้นจากเดิม และเมื่อเปรียบเทียบต่างสองชนิดพบว่ากระบวนการบรรจุสารละลาย NaOH เป็นตัวเลือกที่น่าสนใจมากกว่า สารละลาย MEA เนื่องจากราคาขายของสาร NaOH ที่สามารถหาได้ง่ายและราคาถูกกว่า MEA ซึ่งการทดลองในเบตนิ่งเป็นการทดลองที่คล้ายกับการใช้งานจริงในโรงงานและการบรรจุสารละลาย NaOH ในถ่านกัมมันต์ให้ปริมาณการดูดซับ CO_2 ได้มากที่สุด
3. การจำลองกระบวนการเพื่อนำ CO_2 ไปผลิตเป็นเชื้อเพลิงพบว่า ไดเมทิลอีเทอร์เป็นเชื้อเพลิงที่น่าสนใจเนื่องจากคุณสมบัติที่คล้ายกับ LPG และราคาในการผลิต จากการจำลองกระบวนการจากแหล่งอ้างอิงในการผลิต DME พบว่าการนำกระบวนการมาเพิ่มประสิทธิภาพจะทำให้ผลผลิตเพิ่มขึ้นและลดพลังงานได้ค่อนข้างเยอะ ทั้งนี้ได้มีการเพิ่มวิธีการ intensification โดยการใช้ Reactive distillation จะลดการใช้พลังงานของกระบวนการผลิตได้มากแต่ก็ทำให้ผลผลิตนั้นน้อยลง และเมื่อทำการประเมินทั้งเศรษฐศาสตร์และสิ่งแวดล้อมจะพบว่าการลงทุนกับกรณีการเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการผลิต DME มีค่า ROI สูงกว่ากรณีอื่นๆ แต่การปลดปล่อย CO_2 นั้นจะสัมพันธ์กับการใช้พลังงานของกระบวนการผลิตนั้นๆ

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากระยะเวลาในการรับทุนการศึกษาคือ 1 ปี ซึ่งเป็นระยะเริ่มต้นของการวิจัยจึงมีข้อเสนอเพิ่มเติมและทำต่อเนื่องดังต่อไปนี้

1. การเตรียมถ่านกัมมันต์โดยใช้กระบวนการที่อยู่ในระดับโรงงานต้นแบบจะเป็นการยืนยันได้ว่าวิธีการเตรียมนั้นสามารถเตรียมได้ในกระบวนการผลิตระดับที่ใหญ่ขึ้นและบ่งบอกถึงความเป็นไปได้มากขึ้น
2. การออกแบบการทดลองการดูดซับหากมีอุปกรณ์ที่ควบคุมแก๊สได้ดี หรือการเพิ่มและควบคุมสภาวะความชื้นในระบบได้จะทำให้การทดลองเสมือนจริงและนำไปต่อยอดได้อย่างดี
3. การศึกษาพฤติกรรมของการดูดซับของถ่านกัมมันต์ที่บรรจุด้วยต่างเป็นอีกการศึกษาที่น่าสนใจ ซึ่งจะทำให้สามารถคาดการณ์และทราบว่าจะเกิดอะไรขึ้นให้กระบวนการดูดซับ
4. การพัฒนากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงเองโดยคำนึงได้ทั้งค่าวัตถุดิบต่างๆทั้งหมดและละเอียดมากขึ้น โดยมีการคำนวณทั้งเงินลงทุน และเงินระหว่างการผลิตโดยละเอียดจะทำให้เห็นค่าใช้จ่ายต่างๆ มากขึ้น

บรรณานุกรม

- Auta, M. and B. H. Hameed (2014). Adsorption of carbon dioxide by diethanolamine activated alumina beads in fixed bed. *Chemical Engineering Journal* 253: 350-355.
- Ferreira, S. L. C., et al. (2007). Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta* 597(2): 179-186.
- Guo, J. and A. C. Lua (2002). Textural and Chemical Characterizations of Adsorbent Prepared from Palm Shell by Potassium Hydroxide Impregnation at Different Stages. *Journal of Colloid and Interface Science* 254(2): 227-333.
- Hosseini, S., et al. (2015). Adsorption of carbon dioxide using activated carbon impregnated with Cu promoted by zinc. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 52(Supplement C): 109-117.
- Khalil, S. H., et al. (2012). Study on the improvement of the capacity of amine-impregnated commercial activated carbon beds for CO₂ adsorbing. *Chemical Engineering Journal* 183(Supplement C): 15-20.
- Lee, C. S., et al. (2013). Impregnation of palm shell-based activated carbon with sterically hindered amines for CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Journal* 219(Supplement C): 558-564.
- Ngernyen, Y. (2007). Wood-based activated carbon: preparation, surface modification and adsorption study. *Chemical Engineering*. Nakhon Ratchasima, Suranaree University of Technology. Doctor of Philosophy.
- Nuchitprasittichai, A. and S. Cremaschi (2013). Sensitivity of amine-based CO₂ capture cost: The influences of CO₂ concentration in flue gas and utility cost fluctuations. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 13: 34-43.
- Tan, Y.L., et al. (2014). Adsorption of carbon dioxide by sodium hydroxide-modified granular coconut shell activated carbon in a fixed bed. *Energy* 77(Supplement C): 926-931.
- Zecca, A. and L. Chiari (2010). Fossil-fuel constraints on global warming. *Energy Policy* 38(1): 1-3.
- K. Adriaan (1948). Numerical evaluation of equations describing transient heat and mass transfer in packed solids. *Ind. Eng. Chem.* 40(10): 1992-1994.
- Henry C. Thomas. (1944). Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. *J. Am. Chem. Soc.* 66(10): 1664-1666.
- Dennis Y.C. Leung et al. (2014). An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39: 426-443.

K. S. W. Sing et al. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid system with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure&Appl. Chem.* 57(4): 603-619.

Douglas C. Montgomery (2013). *Design and Analysis of Experiments*. Singapore: John Wiley&Sons Inc.

J. D. Seader and Ernest J. Henley (1998). *Separation Process Principles*. New York: John Wiley&Sons Inc.

ชัยยศ ตั้งสฤติย์กุลชัย (2013). กระบวนการดูดซับสาร

M. S. Shafeeyan, et al. (2011). Ammonia modification of activated carbon to enhance carbon dioxide adsorption: Effect of pre-oxidation. *Applied Surface Science.* 257: 3936-3942.

Y. C. Chiang and R. S. Juang (2017). Surface modification of carbonaceous materials for carbon dioxide adsorption: A review. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers.* 71: 214-234.

B. Metz, O. Davidson, et al. (2005). Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Special report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Cambridge University Press.

Science Daily. (2018). Carbon dioxide emission from power plants rated worldwide [On-line]. Available: www.sciencedaily.com/releases/2007/11/071114163448.htm.

Anton A. Kiss, D. J.-P. (2012). Innovative dimethyl ether synthesis in a reactive dividing-wall column.

Costin Sorin Bldea, R. G. (2016). Optimal design of intensified processes for DME synthesis.

En Sup Yoon, C. H. (2009). A Review of Sustainable Energy – Recent Development and Future Prospects of Dimethyl Ether (DME).

Energy, S. I. (2021). Emissions.

Huahongthong, M. T. (2014). , Dimethyl Ether(DME).

Runger, D. C. (2003). *Applied Statistics and Probability for Engineers: Third Edition*. Arizona State University. Third Edition. Arizona State University.

Schmidt, P. (2016). Power-to-Liquids Potentials and Perspectives for the Future Supply of Renewable Aviation Fuel.

Schmidt Partrick, W. W. (2016). Power-to-Liquids Potentials and Perspectives for the Future Supply of Renewable Aviation Fuel. 13.

Shivangi Srivastava, V. K. (2024). A literature review on process intensification. 6-10.

Tsai-Wei Wu, I.-L. C. (2021). novel energy-efficient process of converting CO₂ to dimethyl ether with techno-economic and environmental evaluation.

Y. Adachia, M. K. (2000). Effective utilization of remote coal through dimethyl ether synthesis.

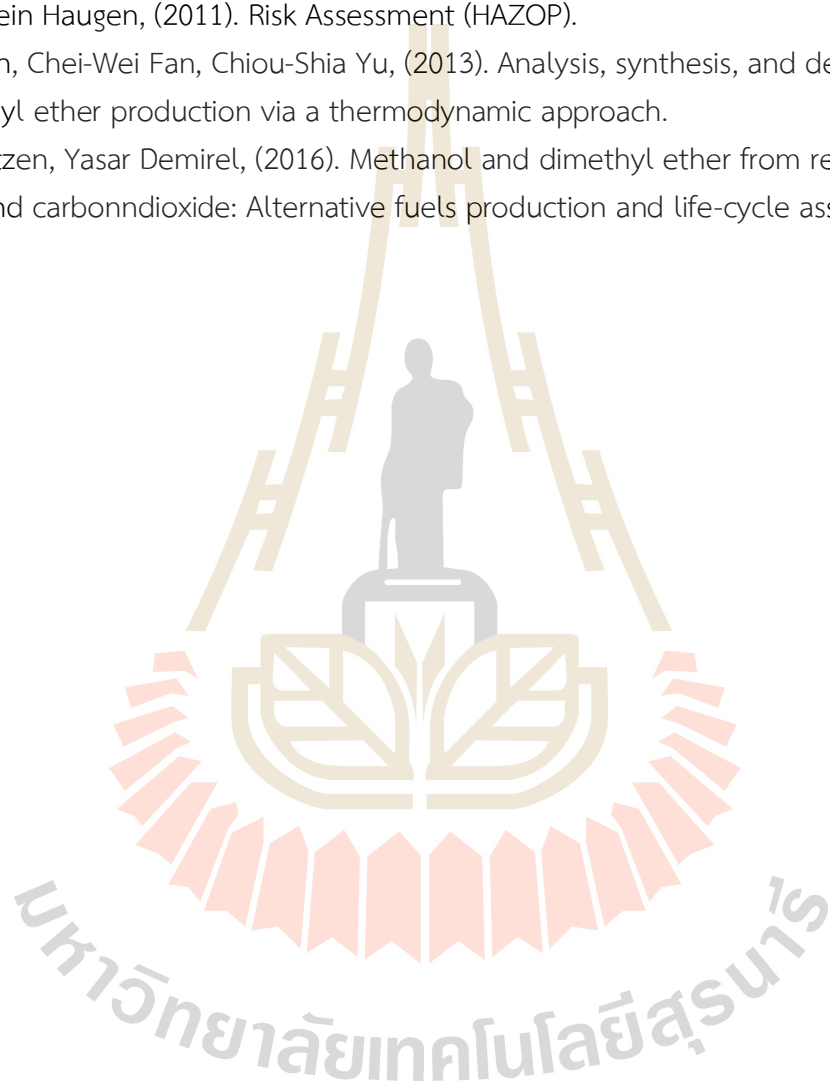
Yasuki Kansha, M. I. (2015). Process intensification for dimethyl ether production by self-heat recuperation.

Peter, M. S., Timmerhaus, K. D., & West, R. D. (2003). Plant design and economics for chemical engineers (5th ed).McGraw - Hill.

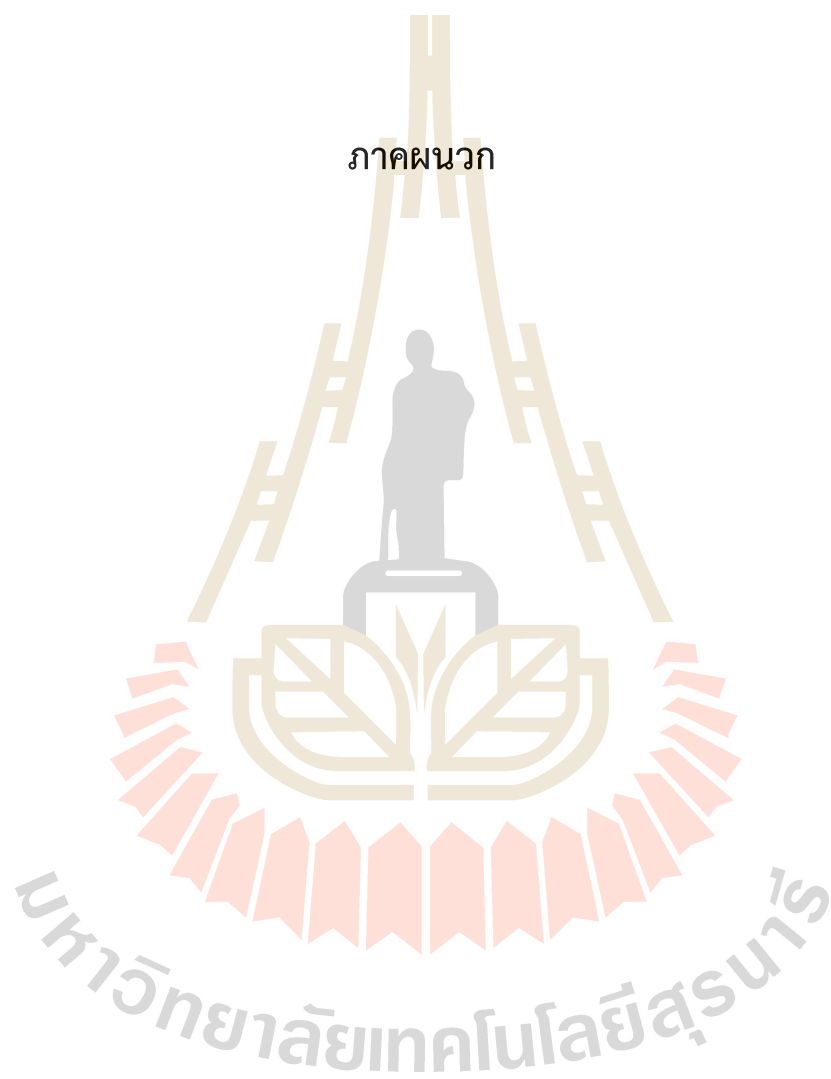
M.I. El-Galad, K.M. El-Khatib, (2014). Economic feasibility study of biodiesel production by direct esterification of fatty acids from the oil and soap industrial sector. [15.] Marvin Rausand, Stein Haugen, (2011). Risk Assessment (HAZOP).

Hsi-Jen Chen, Chei-Wei Fan, Chiou-Shia Yu, (2013). Analysis, synthesis, and design of a one-step dimethyl ether production via a thermodynamic approach.

Michael Matzen, Yasar Demirel, (2016). Methanol and dimethyl ether from renewable hydrogen and carbon dioxide: Alternative fuels production and life-cycle assessment.



ภาคผนวก



ภาคผนวก ก ข้อมูลผลการทดลองเพิ่มเติม

ตัวอย่างการคำนวณ

- Adsorption capacity formulation:

At 3% NaOH impregnated Activated carbon

Trial 1 :

	Experimental	Unit
Sample	AC1000N3	
%CO ₂ , C ₀	13.9	%
%N ₂	86.1	%
Flowrate CO ₂	40	mL/min
Flowrate N ₂	200	mL/min
Amount of Carbon	10.09	g
Temperature	35	°C
Hight	24.2	cm

Trial 2 :

	Experimental	Unit
Sample	AC1000N3-2	
%CO ₂ , C ₀	13.1	%
%N ₂	86.9	%
Flowrate CO ₂	40	mL/min
Flowrate N ₂	195	mL/min
Amount of Carbon	10.06	g
Temperature	35	°C
Hight	24.5	cm

$$MW_{CO_2} = 44 \text{ g/mol}$$

$$\text{Cross-sec of tube, } A = 0.7854 \text{ cm}^2$$

$$\text{Adsorption Capacity} = q_B = \frac{C_p Q}{W} \int_0^{t_B} 1 - \frac{C}{C_0} dt ; W = \frac{W_c}{A}$$

$$\text{When, } m_B = C_p Q = u MW_{CO_2} C_0 ; u = \frac{Q}{A}$$

$$\therefore W = \frac{\frac{10.09 + 10.06}{2} \text{ g}}{0.7854 \text{ cm}^2} = \frac{10.1 \text{ g}}{0.7854 \text{ cm}^2} = 12.83 \frac{\text{g}}{\text{cm}^2}$$

$$u = \frac{\left(\frac{40 + 40}{2} + \frac{200 + 195}{2} \right) \text{ mL}}{\text{min}} \cdot \frac{1}{40 + 197.5 \text{ mL/min}} = \frac{128.5 \text{ mL}}{237.5 \text{ mL/min}} = 5.04 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

$$\therefore m_B = \left(5.04 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \right) \times 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times \left(\frac{\left(\frac{13.9 + 13.1}{2} \right) \%}{100 \times 22400 \text{ cm}^3 \times \frac{(273 + 35^\circ\text{C})K}{273K} \times \left(\frac{P}{P} \right)} \right)$$

$$= 1.18 \times 10^{-3} \frac{g_c}{cm^2 \cdot s}$$

$$\text{Area under the curve(s)} = \int_0^{t_B} 1 - \frac{C}{C_0} dt \quad ; (T = 0) \rightarrow \frac{C}{C_0} = 0.05$$

$$T_B = 127.5 \text{ s} \rightarrow C/C_0 = 0.89$$

$$\therefore \text{Area under the curve(s)} = (0.89 - 0.05) \times 127.5 \text{ s} = 107.1 \text{ s}$$

$$\text{Thus, } q_B = \frac{1.18 \times 10^{-3} \frac{g_c}{cm^2 \cdot s}}{12.83 \frac{g}{cm^2} \times 1000 \frac{g}{mg}} \times 107.1 \text{ s}$$

$$\text{Adsorption Capacity} = 9.89 \frac{mg_c}{g}$$

ข้อมูลในการป้อนเข้าโปรแกรมในการจำลองกระบวนการ

Base case

HYSYS Documentation

Fluid package: NRTL

Streams:

CO₂ Feed

Composition

Mole fraction

CO₂

0.9980

N₂

0.0020

Temperature (°C)

50.00

Pressure (bar)

52.00

Molar flow rate (k mole/h)

4980.00

H₂ Feed

Composition

Mole fraction

H₂

0.9999

H₂O

0.0001

Temperature (°C)

50.00

Pressure (bar)

52.00

Molar flow rate (k mole/h)

14913.00

S01

Composition	Mole fraction
CO ₂	0.1934
H ₂	0.7459
CH ₃ OH	0.0033
H ₂ O	0.0024
C ₂ H ₆ O	0.0439
N ₂	0.0112
Temperature (°C)	215
Pressure (bar)	51.00
Molar flow rate (k mole/h)	142798.03

S03

Composition	Mole fraction
CO ₂	0.1705
H ₂	0.6897
CH ₃ OH	0.0408
H ₂ O	0.0398
C ₂ H ₆ O	0.04719
N ₂	0.0120
Temperature (°C)	272.8436
Pressure (bar)	51.00
Molar flow rate (k mole/h)	135286.10

S04

Composition	Mole fraction
CO ₂	0.1705
H ₂	0.6897
CH ₃ OH	0.0408
H ₂ O	0.0398
C ₂ H ₆ O	0.0472
N ₂	0.0120
Temperature (°C)	241.825
Pressure (bar)	50.00
Molar flow rate (k mole/h)	132886.10

S05

Composition	Mole fraction
CO ₂	0.1695
H ₂	0.6855
CH ₃ OH	0.0466
H ₂ O	0.0396
C ₂ H ₆ O	0.0469
N ₂	0.0119
Temperature (°C)	234.56
Pressure (bar)	50.00
Molar flow rate (k mole/h)	133688.66

S06

Composition	Mole fraction
CO ₂	0.1695
H ₂	0.6855
CH ₃ OH	0.0155
H ₂ O	0.0625
C ₂ H ₆ O	0.0119
N ₂	0.0000
Temperature (°C)	243.259
Pressure (bar)	50.00
Molar flow rate (k mole/h)	133688.66

S07

Composition	Mole fraction
CO ₂	0.1659
H ₂	0.6855
CH ₃ OH	0.0155
H ₂ O	0.0551
C ₂ H ₆ O	0.0625
N ₂	0.0119
Temperature (°C)	49.60
Pressure (bar)	50.50
Molar flow rate (k mole/h)	133688.66

S08

Composition	Mole fraction
CO ₂	0.1836
H ₂	0.7460
CH ₃ OH	0.0038
H ₂ O	0.0027
C ₂ H ₆ O	0.0509
N ₂	0.0130
Temperature (°C)	60.00
Pressure (bar)	49.60
Molar flow rate (k mole/h)	122814.33

S09

Composition	Mole fraction
CO ₂	0.0095
H ₂	0.0029
CH ₃ OH	0.1476
H ₂ O	0.6471
C ₂ H ₆ O	0.1929
N ₂	0.0000
Temperature (°C)	60.00
Pressure (bar)	49.60
Molar flow rate (k mole/h)	10874.33

S10

Composition	Mole fraction
CO ₂	0.6324
H ₂	0.1921
CH ₃ OH	0.0115
H ₂ O	0.0083
C ₂ H ₆ O	0.1538
N ₂	0.0018
Temperature (°C)	60.48
Pressure (bar)	16.60
Molar flow rate (k mole/h)	162.28

S11

Composition	Mole fraction
CO ₂	0.0001
H ₂	0.0000
CH ₃ OH	0.1496
H ₂ O	0.6567
C ₂ H ₆ O	0.1935
N ₂	0.0000
Temperature (°C)	140.5
Pressure (bar)	16.60
Molar flow rate (k mole/h)	10712.05

S12

Composition	Mole fraction
CO ₂	0.0000
H ₂	0.0000
CH ₃ OH	0.1855
H ₂ O	0.8143
C ₂ H ₆ O	0.0002
N ₂	0.0000
Temperature (°C)	159.9
Pressure (bar)	10.00
Molar flow rate (k mole/h)	8640

S13

Composition	Mole fraction
CO ₂	0.0000
H ₂	0.0000
CH ₃ OH	0.9989
H ₂ O	0.0000
C ₂ H ₆ O	0.0011
N ₂	0.0000
Temperature (°C)	68.47
Pressure (bar)	1.20
Molar flow rate (k mole/h)	1597.47

H₂O 99.99%

Composition	Mole fraction
CO ₂	0.0000
H ₂	0.0000
CH ₃ OH	0.0001
H ₂ O	0.9990
C ₂ H ₆ O	0.0000
N ₂	0.0000
Temperature (°C)	104.6
Pressure (bar)	1.20
Molar flow rate (k mole/h)	7042.16

MeOH 99.90%

Composition	Mole fraction
CO ₂	0.0000
H ₂	0.0000
CH ₃ OH	0.9989
H ₂ O	0.0000
C ₂ H ₆ O	0.0011
N ₂	0.0000
Temperature (°C)	68.47
Pressure (bar)	1.20
Molar flow rate (k mole/h)	798.74

MeOH Recycle

Composition	Mole fraction
CO ₂	0.0000
H ₂	0.0000
CH ₃ OH	0.9989
H ₂ O	0.0000
C ₂ H ₆ O	0.0011
N ₂	0.0000
Temperature (°C)	68.47
Pressure (bar)	1.20
Molar flow rate (k mole/h)	798.74

S14

Composition	Mole fraction
CO ₂	0.0000
H ₂	0.0000
CH ₃ OH	0.9989
H ₂ O	0.0000
C ₂ H ₆ O	0.0011
N ₂	0.0000
Temperature (°C)	70.89
Pressure (bar)	52.00
Molar flow rate (k mole/h)	798.745

S15

Composition	Mole fraction
CO ₂	0.0000
H ₂	0.0000
CH ₃ OH	0.7407
H ₂ O	0.0000
C ₂ H ₆ O	0.2593
N ₂	0.0000
Temperature (°C)	70.89
Pressure (bar)	52.00
Molar flow rate (k mole/h)	802.57

S16

Composition	Mole fraction
CO ₂	0.1842
H ₂	0.7453
CH ₃ OH	0.0038
H ₂ O	0.0027
C ₂ H ₆ O	0.0510
N ₂	0.0130
Temperature (°C)	60.00
Pressure (bar)	16.60

S17	Molar flow rate (k mole/h)	122976.61
	Composition	Mole fraction
	CO ₂	0.1842
	H ₂	0.7453
	CH ₃ OH	0.0038
	H ₂ O	0.0027
	C ₂ H ₆ O	0.0510
	N ₂	0.0130
	Temperature (°C)	204.3
	Pressure (bar)	52.00
S18	Molar flow rate (k mole/h)	122976.617
	Composition	Mole fraction
	CO ₂	0.1842
	H ₂	0.7453
	CH ₃ OH	0.0038
	H ₂ O	0.0027
	C ₂ H ₆ O	0.0510
	N ₂	0.0129
	Temperature (°C)	204.3
	Pressure (bar)	52.00
	Molar flow rate (k mole/h)	122905.03

DME 99.95%

Composition	Mole fraction
CO ₂	0.0005
H ₂	0.0000
CH ₃ OH	0.0000
H ₂ O	0.0000
C ₂ H ₆ O	0.9995
N ₂	0.0000
Temperature (°C)	44.84
Pressure (bar)	10.00
Molar flow rate (k mole/h)	2072

Tower:**T-100**

Number of Stages: 5

Inlet streams

Stream: S09

Inlet stages: -

Condenser Pressure (bar) = 16.60

Reboiler Pressure (bar) = 16.60

Condenser Delta P (bar) = 0

Reboiler Delta P (bar) = 0

Specification:

Reflux Ratio: -

Component Fraction of CO₂ : 0.0001

T-101

Number of Stages: 22

Inlet streams

Stream: S11

Inlet stages: 9

Condenser Pressure (bar) = 10.00

Reboiler Pressure (bar) = 10.00

Condenser Delta P (bar) = 0

Reboiler Delta P (bar) = 0

Specification:

Reflux Ratio: 3

Component Fraction of C₂H₆O: 0.0002 (Reboiler)

T-102

Number of Stages: 37

Inlet streams

Stream: S12

Inlet stages: 21

Condenser Pressure (bar) = 1.200

Reboiler Pressure (bar) = 1.200

Condenser Delta P (bar) = 0

Reboiler Delta P (bar) = 0

Specification:

Reflux Ratio: 3

Component Fraction of MeOH : 0.000001

Equilibrium Reactor:

ERV-100

CO₂ hydrogenation: Equilibrium

ERV-101

Methanol dehydration: Equilibrium

Cooler:

E-101

Pressure Drop: 0.4 kPa

Pump:

P-100

Adiabatic Efficiency 75 %

Compressor

K-100

Adiabatic Efficiency 75 %

Heat Exchanger

E-100

Pressure Drop 0 bar

E-101

Pressure Drop 0 bar

Recycle1:

Recycle CO₂ and H₂ from stream s10 to Equilibrium reactor (ERV-100)

For recycle:

Sensitivities

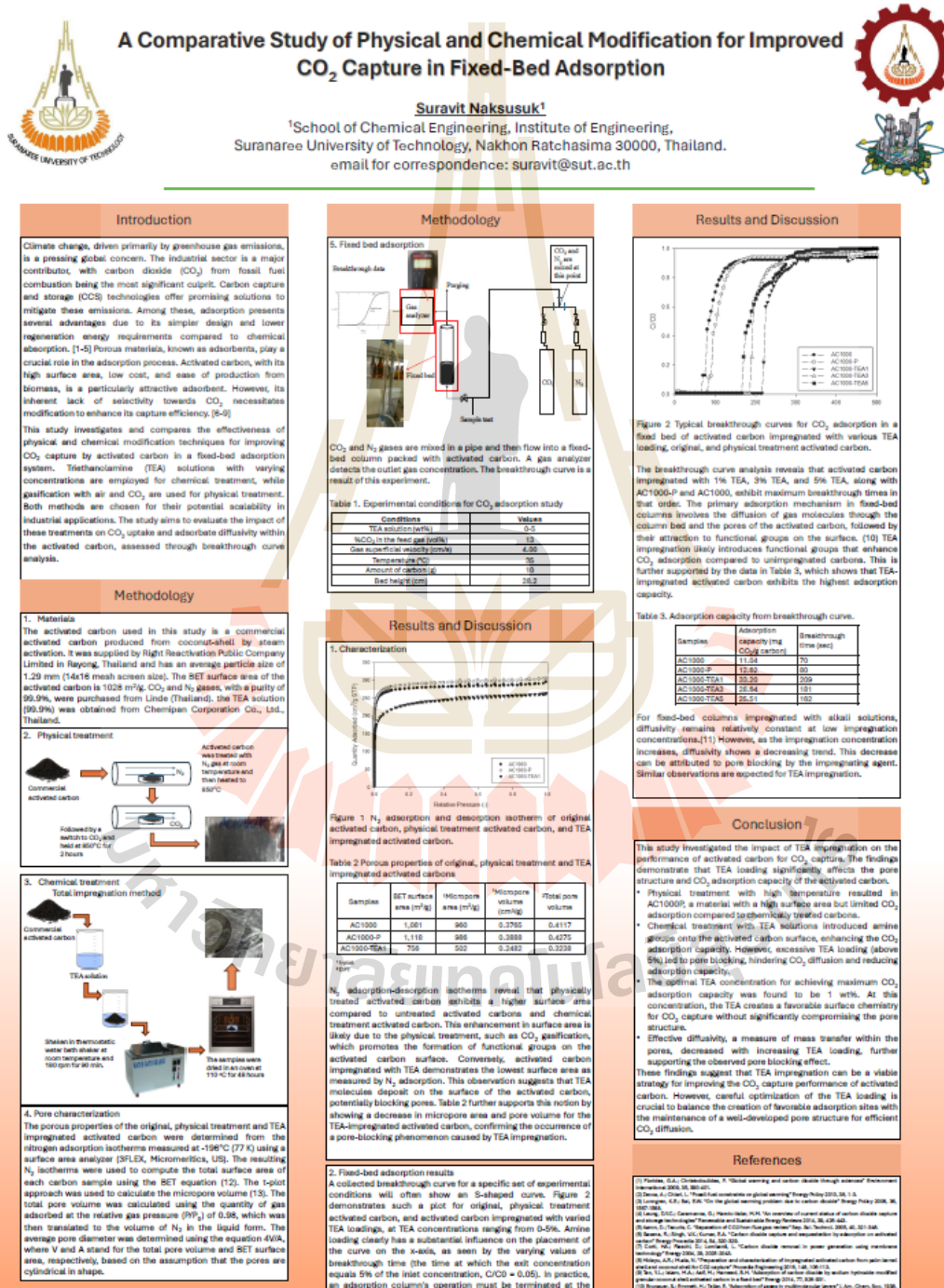
Vapor Fraction	10.00
Temperature	10.00
Pressure	10.00
Flow	10.00
Enthalpy	10.00
Composition	10.00
Entropy	10.00

ภาคผนวก ข ผลลัพธ์ทางวิชาการ

นำเสนอผลงานในงานประชุมวิชาการต่างประเทศแบบโปสเตอร์ที่ The 9th International Workshop on “Characterization of Porous Materials: from Angstroms to Millimeters” (CPM-9) chaired by Prof.

Alex Neimark (Rutgers University, USA) from May 19 to 21, 2024, Florida, USA.

ทั้งนี้ผลงานจะได้ตีพิมพ์ในวารสาร Adsorption Journal เป็น Special issue ซึ่งอยู่ในระหว่างการดำเนินการของผู้จัด ทั้งนี้ทางหัวหน้าโครงการได้มีแผนที่จะตีพิมพ์ในวารสารเพิ่มเติมสำหรับงานอีกส่วนหนึ่ง



ประวัติผู้เขียน

นายสุรวิทย์ นาคสุสุข เกิดเมื่อวันที่ 2 เมษายน พ.ศ. 2537 เริ่มต้นศึกษาชั้นประถมที่โรงเรียนจันทรทองเอี่ยม จังหวัดนนทบุรี ชั้นประถมศึกษาปีที่ 4-6 ที่โรงเรียนเทศบาลบ้านโนนทัน จังหวัดขอนแก่น ชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 1-3 ที่โรงเรียนเทพศิรินทร์ ขอนแก่น ชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 4-6 โรงเรียนเทพศิรินทร์ และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา เมื่อปี พ.ศ. 2559 โดยหลังจากสำเร็จการศึกษาได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี หลักสูตรวิศวกรรมเครื่องกลและระบบกระบวนการ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี โดยได้รับทุนการศึกษาจากภายนอก ซึ่งเห็นว่าเป็นโอกาสในการพัฒนาตนเอง ในขณะที่ศึกษาอยู่ได้มีโอกาสดำเนินการเป็นผู้ช่วยสอนในสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จากการทำวิจัยนี้ทำให้ผู้วิจัยมีความรู้และความเข้าใจทางด้านกระบวนการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในเบตงด้วยถ่านกัมมันต์เป็นอย่างดี และมีผลงานตีพิมพ์ในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ 1 ฉบับ จากนั้นได้มีโอกาสทำงานเป็นนักวิจัยพี่เลี้ยงที่ศูนย์มั่นสำปะหลังในการดูแลโรงงานต้นแบบทางชีวภาพ หลังจากนั้นได้ไปทำงานที่โรงแป่งมันสำปะหลัง บริษัทสงวนวงศ์ อุตสาหกรรม จำกัด และได้เป็นอาจารย์ในระบบสัญญาจ้างของสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี โดยสอนวิชาออกแบบอุปกรณ์เฉพาะหน่วย 1 และ 2 ความปลอดภัยทางวิศวกรรมเคมี และหลักทางวิศวกรรมเคมี 2 จนถึงปัจจุบัน

