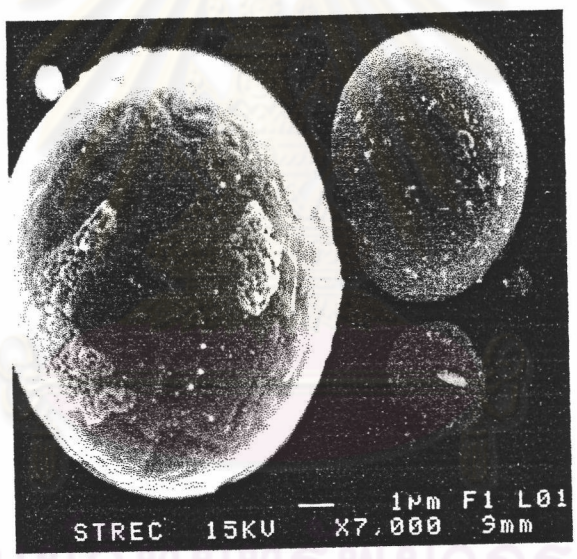
บทที่ 4

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

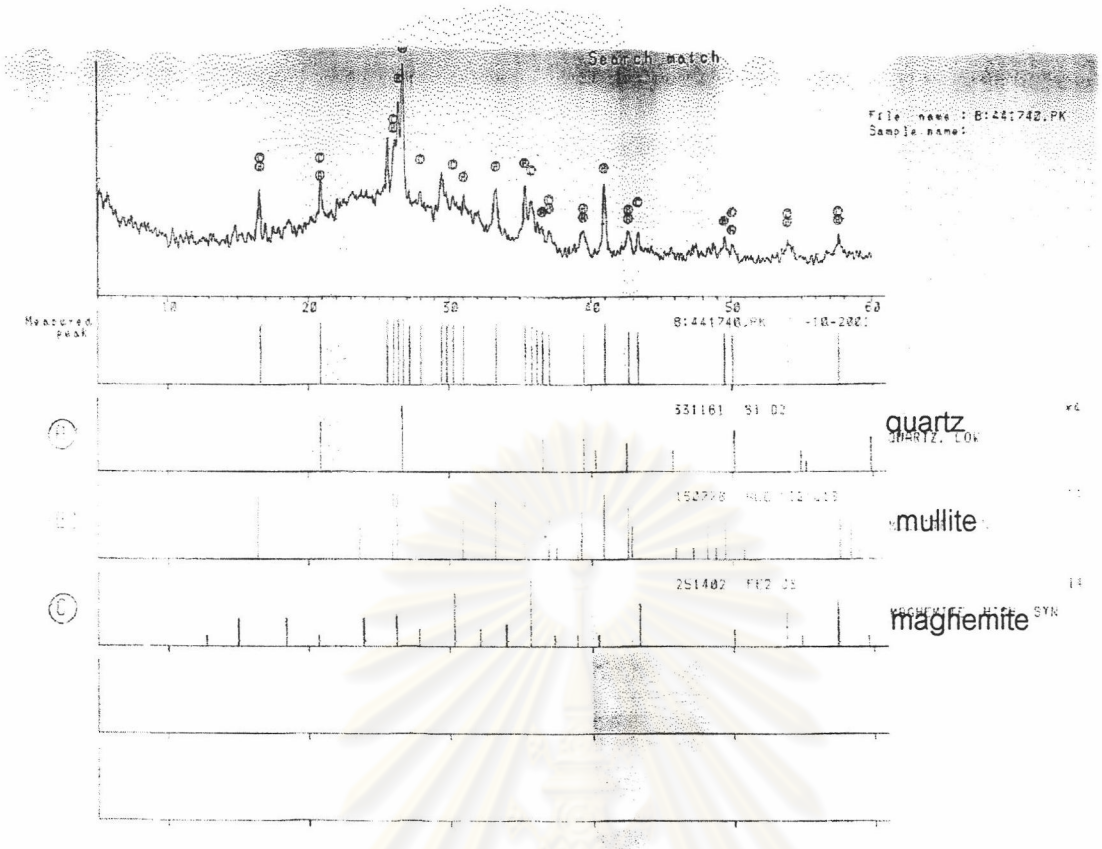
4.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 สมบัติทางกายภาพของเถ้าลอยลิกไนต์

เถ้าลอยลิกไนต์ที่ออกจากเตาเผาใหม่ๆ มีสีเทาอมแดงเมื่อปล่อยให้เย็นลงจะมีสีเทาเข้มขึ้น จากการวิเคราะห์เถ้าลอยลิกไนต์จากแม่เมาะ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ที่มีกำลังขยาย 7,000 เท่า พบว่ามีรูปร่างลักษณะค่อนข้างกลมและกลม (sub-round to round) และมีขนาดตั้งแต่ 0.03 ถึง 0.42 มิลลิเมตร



รูปที่ 4.1 ภาพถ่ายเถ้าลอยลิกไนต์จากเครื่องสแกนนิงอิเลคตรอนไมโครสโครป (SEM) กำลังขยาย 7,000 เท่า



รูปที่ 4.2 XRD pattern ของเถ้าลอยลิกไนต์

จากรูปที่ 4.2 เมื่อนาเถ้าลอยลิกไนต์ไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบโดยเครื่อง X-Ray Diffraction Spectrophotometry พบว่า pattern ที่ได้นั้นมีองค์ประกอบของควอตซ์ (SiO_2) และมุลไลต์ ($Al_6Si_2O_{13}$) อยู่ในเถ้าลอย เถ้าลอยนี้จึงอยู่ในสภาพพร้อมที่จะนำมาทำปฏิกิริยาไฮโดร-เทอร์มอล สังเคราะห์เป็นซีโอไลต์ได้ เพราะสารละลายเบสเข้มข้นที่นำมาใช้สามารถทำปฏิกิริยาละลายสารประกอบควอตซ์และมุลไลต์ในเถ้าลอยลิกไนต์ให้ได้สารประกอบอะลูมินา (Al_2O_3) และซิลิกาออกไซด์ (SiO_2) ออกมา ทำให้โครงสร้างที่ประกอบไปด้วยโมเลกุลของซิลิกาออกซิเจน-เตตระฮีดรอน (SiO_4) และ อะลูมิเนียมออกซิเจนเตตระฮีดรอน (AlO_4) ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้อยู่ในสภาพเสถียรยิ่งขึ้น (อธิชา ฉายสุวรรณ, 2541)

4.1.2 สมบัติทางเคมีของเถ้าลอยลิกไนต์

เถ้าลอยลิกไนต์ซึ่งเป็นเถ้าลอยตัวอย่างเดียวกับงานวิจัยที่ผ่านมา (มนตรี ทองคำ, 2542) เครื่องเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) แสดงผลวิเคราะห์ไว้ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอยลิกไนต์ (มนตรี ทองคำ, 2542)

Contents (% by wt.)									
SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	SO_3	Na_2O	MgO	K_2O	TiO_2	P_2O_5
42.77	24.65	13.11	9.53	3.07	1.21	2.23	2.73	0.37	0.17

สารประกอบหลักที่พบในเถ้าลอยลิกไนต์ คือ SiO_2 และ Al_2O_3 ซึ่งมีอยู่ 42.77% และ 24.65% ตามลำดับ เป็นปริมาณและสัดส่วนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เป็นซีโอไลต์ได้

4.1.3 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวบีอีทีของเถ้าลอยลิกไนต์

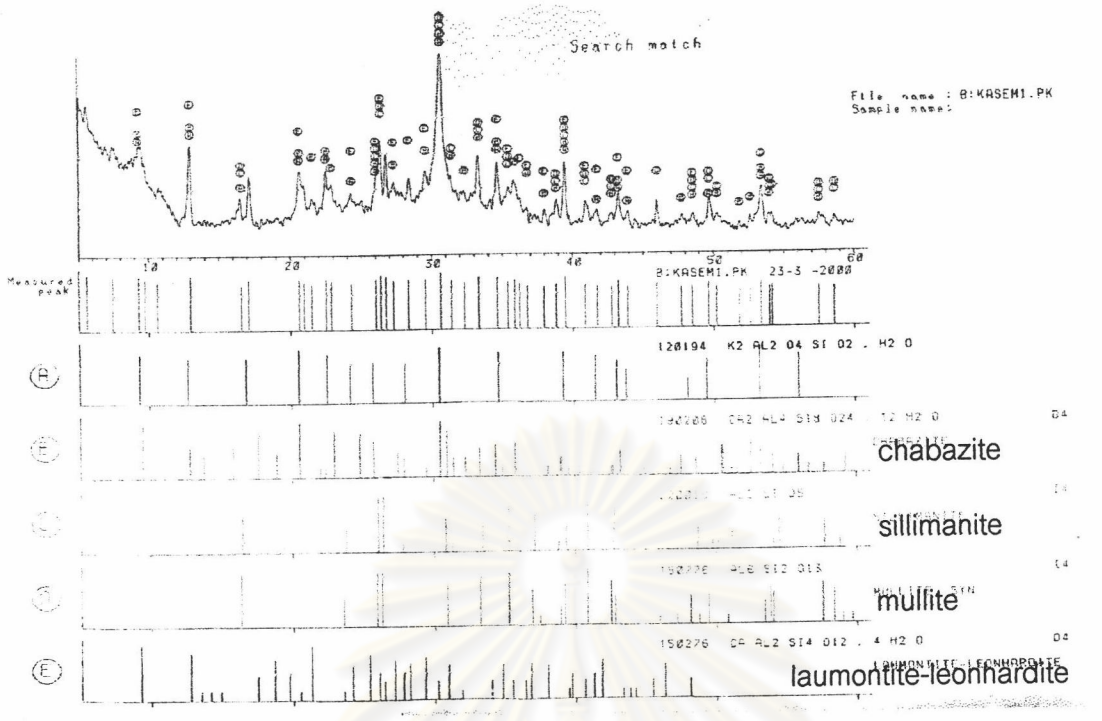
ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวเถ้าลอยลิกไนต์ เครื่องวัดพื้นที่ผิว BET แสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ค่าของพื้นที่ผิวเถ้าลอยลิกไนต์ที่วัดได้โดยเครื่องวัดพื้นที่ผิว BET

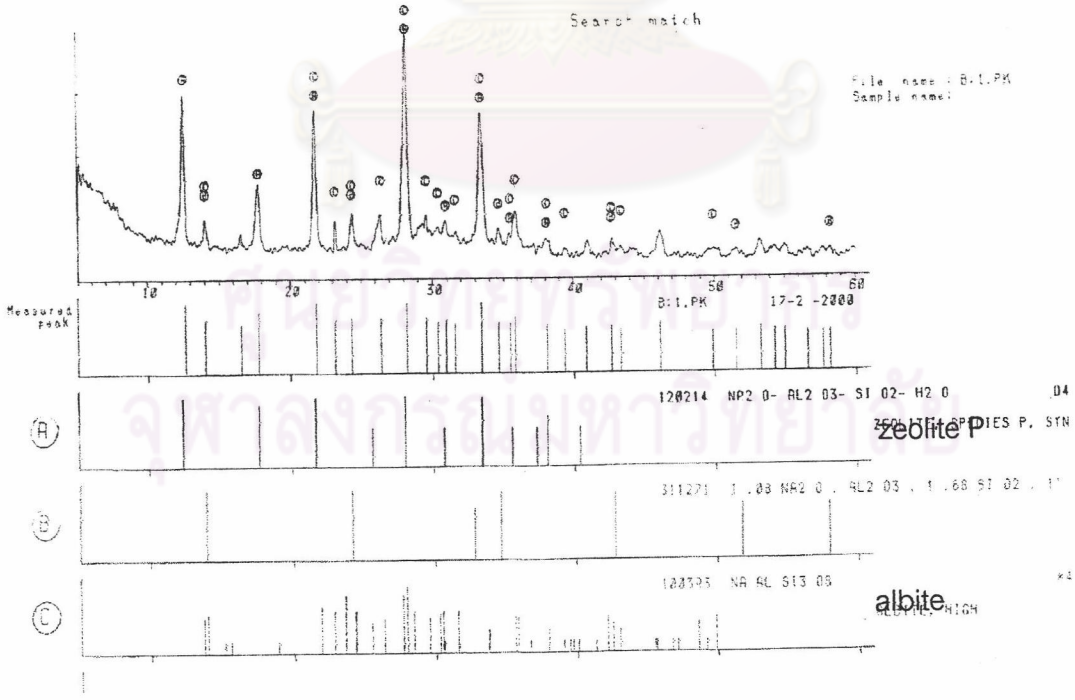
สารตัวอย่าง	พื้นที่ผิว (BET Serface Area, m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)
เถ้าลอยลิกไนต์	1.36 ± 0.03	0.31

4.1.4 สมบัติของเถ้าลอยที่ผ่านการกระตุ้น

การสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลของเถ้าลอยลิกไนต์ เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ภาวะความดันบรรยากาศ ด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 2 โมลาร์ (มนตรี ทองคำ, 2542) นำมาวิเคราะห์สมบัติของเถ้าลอยลิกไนต์ที่ผ่านการกระตุ้นโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล แสดงในรูปที่ 4.3 และ 4.4



รูปที่ 4.3 XRD pattern ของเถ้าลอยลิกไนต์ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยสารละลาย KOH 2 M อุณหภูมิ100°C ความดันบรรยากาศ เป็นเวลา 72 ชั่วโมง



รูปที่ 4.4 XRD pattern ของเถ้าลอยลิกไนต์ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยสารละลาย NaOH 2 M อุณหภูมิ100°C ความดันบรรยากาศ เป็นเวลา 72 ชั่วโมง

จากการผลการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลของเถ้าลอยลิกไนต์ วิเคราะห์หาองค์ประกอบโดยเครื่อง X-Ray Diffraction Spectrophotometry พบว่า pattern ของเถ้าลอยลิกไนต์ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยสารละลาย KOH 2 M อุณหภูมิ100°C ความดันบรรยากาศ เป็นเวลา 72 ชั่วโมง พบผลึกซีโอไลต์เกิดขึ้น 1 ชนิด คือ ชาบาไซต์ มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาในโครงสร้างผลึกเท่ากับ 2 ส่วนเถ้าลอยลิกไนต์ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยสารละลาย NaOH 2 M อุณหภูมิ100°C ความดันบรรยากาศ เป็นเวลา 72 ชั่วโมง พบผลึกซีโอไลต์เกิดขึ้น 1 ชนิด คือ ซีโอไลต์ชนิดพี มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาในโครงสร้างผลึกเท่ากับ 1.67 ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 2 ชนิดนี้มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาอยู่ในระดับกลาง คือ อยู่ในช่วง 1.5 ถึง 2.5 สมบัติของซีโอไลต์ทั้ง 2 ชนิดที่สังเคราะห์ขึ้นแสดงดังตารางที่ 4.3 และ 4.4

4.1.5 <u>สมบัติของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้</u>

ตารางที่ 4.3 สมบัติของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้

ชนิดซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ขึ้น	สูตรโครงสร้าง	อัตราส่วน Si/Al	สมมาตรของรูปผลึก*	Kinetic diameter* (A)
ชาบาไซต์	$Ca_2[(AlO_2)_4.(SiO_2)_8].12H_2O$	2.0	hexagonal	4.3
ซีโอไลต์พี	$Na_2O.Al_2O_3.SiO_2.H_2O$	1.67	cubic	2.6

* ที่มา : Breck D.W., 1974

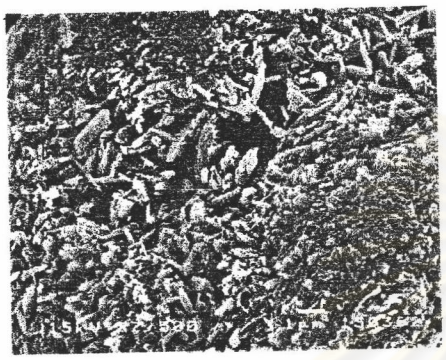
4.1.6 <u>ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวบีอีทีของเถ้าลอยลิกไนต์ที่ผ่านการกระตุ้น</u>

ตารางที่ 4.4 ค่าของพื้นที่ผิวซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ขึ้น วัดได้โดยเครื่อง BET

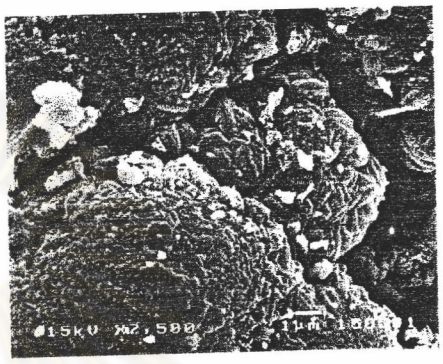
ชนิดซีโอไลต์	พื้นที่ผิว (BET Serface Area, m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)
ชาบาไซต์	25.98 $\pm$ 0.32	5.97
ซีโอไลต์พี	26.57 $\pm$ 0.02	6.10

จากค่าของพื้นที่ผิวที่วัดได้ในตารางที่ 4.4 แสดงให้เห็นว่าพื้นที่ผิวของเถ้าลอยที่กระตุ้นด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์มีค่า 26.57 m^2/g มีค่าสูงกว่าที่กระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ซึ่งมี

ค่า 25.98 m^2/g อยู่เล็กน้อย เราอาจวิเคราะห์ได้จากรูปร่างผลึกของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ขึ้น จากผลการส่องพื้นผิวด้วยเครื่องสแกนนิ่งอิเลคตรอนไมโครสโคป ของทั้ง 2 ภาวะการกระตุ้นด้วยสารละลายเบสเข้มข้นในรูปที่ 4.5 และ 4.6 พบว่ารูปที่ 4.5 ซึ่งเป็นการกระตุ้นด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์รูปร่างผลึกที่ได้จะมีลักษณะที่ชัดเจนมากกว่าการกระตุ้นด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ในรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.5 พื้นผิวของเถ้าลอยที่ผ่านการกระตุ้นด้วย NaOH 2 M 100°C 72 ชั่วโมง ความดันบรรยากาศ กำลังขยาย 7,500 เท่า



รูปที่ 4.6 พื้นผิวของเถ้าลอยที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH 2 M 100°C 72 ชั่วโมง ความดันบรรยากาศ กำลังขยาย 7,500 เท่า

4.2 การทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้โดยวิธีการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลของเถ้าลอยลิกไนต์ นำมาทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่อุณหภูมิต่างๆโดยให้อัตราการป้อนแก๊สคงที่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์สูงสุดที่อุณหภูมิต่ำสุดจะแสดงกัมมันตภาพสูงสุด

ในขั้นการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด คือ เถ้าลอยลิกไนต์ ซีโอไลต์พีและซาบาไซต์ จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.5 กรัม ทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ความเข้มข้น 0.314% และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ความเข้มข้น 0.4% เจือจางด้วยแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหลรวม 100 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา 200 ถึง 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ ได้ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 4.5 ถึง 4.7 และแสดงเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.7

ตารางที่ 4.5 ผลการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์บนพื้นผิวเถ้าลอยลิกไนต์ 0.5 กรัม ที่อุณหภูมิ 200 ถึง 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ

อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา (°C)	ครั้งที่	ร้อยละการเปลี่ยน (%)	ร้อยละการเปลี่ยนเฉลี่ย (%)
200	1	53.9	55.4 ± 1.5
	2	56.8	
300	1	63.1	64.9 ± 1.8
	2	66.7	
400	1	70.1	69.4 ± 0.7
	2	68.7	
500	1	76.0	75.8 ± 0.2
	2	75.6	
600	1	79.2	78.5 ± 0.8
	2	77.7	

ตารางที่ 4.6 ผลการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์บนพื้นผิวซีโอไลต์พี 0.5 กรัม ที่อุณหภูมิ 200 ถึง 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ

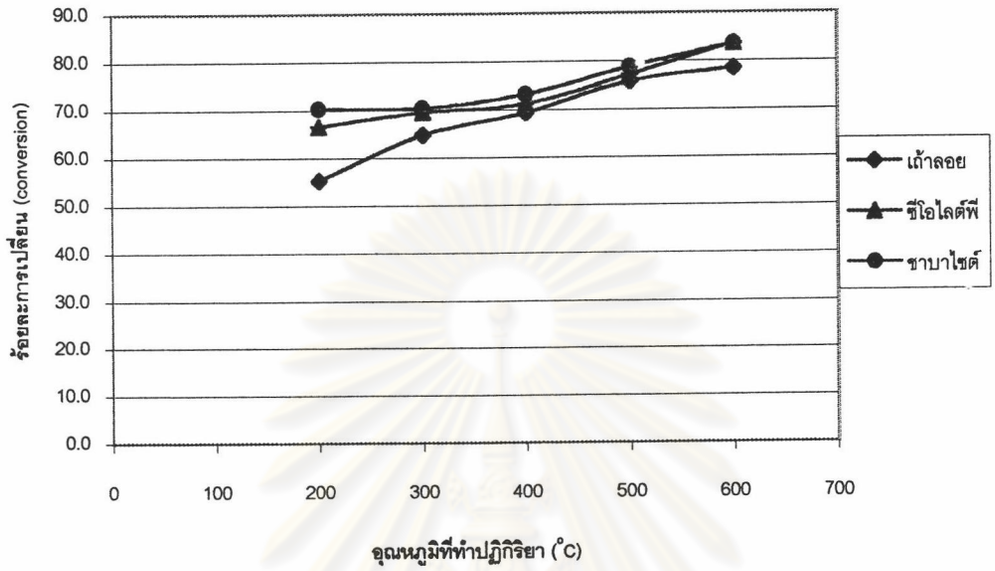
อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา (°C)	ครั้งที่	ร้อยละการเปลี่ยน (%)	ร้อยละการเปลี่ยนเฉลี่ย (%)
200	1	67.2	66.6 ± 0.6
	2	66.0	
300	1	70.0	69.7 ± 0.4
	2	69.3	
400	1	70.9	71.3 ± 0.4
	2	71.6	
500	1	77.9	77.2 ± 0.7
	2	76.5	
600	1	83.8	83.7 ± 0.1
	2	83.6	

ตารางที่ 4.7 ผลการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์บนพื้นผิวซาบาไซต์ 0.5 กรัม ที่อุณหภูมิ 200 ถึง 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ

อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา (°C)	ครั้งที่	ร้อยละการเปลี่ยน (%)	ร้อยละการเปลี่ยนเฉลี่ย (%)
200	1	70.2	70.3 ± 0.1
	2	70.4	
300	1	70.0	70.5 ± 0.5
	2	70.9	
400	1	73.7	73.2 ± 0.5
	2	72.7	
500	1	79.1	78.8 ± 0.3
	2	78.5	
600	1	84.8	83.5 ± 1.3
	2	82.2	

จากผลการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา 200-600 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ โดยนำค่าการเปลี่ยนสุดท้ายที่คงที่ในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยามา plot กับช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซาบาไซต์แสดงกัมมันตภาพสูงสุด ดูจากค่าการเปลี่ยนที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอีก 2 ชนิดในช่วงอุณหภูมิ 200-600 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.7 ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปากโพรงซาบาไซต์มีขนาด 4.3 A มีขนาดใหญ่กว่าปากโพรงของซีโอไลต์พีซึ่งมีขนาดเพียง 2.6 A การที่ซาบาไซต์มีขนาดปากโพรงที่ใหญ่นี้ ส่งผลต่อหน้าที่ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ มีทางให้โมเลกุลของสารผ่านเข้าออกได้ โมเลกุลที่มีรูปร่างพอเหมาะกับโพรงและปากโพรงเท่านั้น จึงสามารถผ่านเข้าหรือออกจากโพรงของซีโอไลต์ได้ และจากการคำนวณขนาด kinetic diameter ของโมเลกุลไฮโดรเจนซัลไฟด์และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ โดยสมการของ Lennard-Jones (Breck D.W., 1974) พบว่าขนาดของโมเลกุลทั้ง 2 มีค่า 3.6 A จึงสามารถแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยาภายในโพรงของซาบาไซต์ได้ จึงให้ค่าการเปลี่ยนที่สูงกว่าของซีโอไลต์พี ซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยาที่พื้นผิวรอบนอก เนื่องจากโมเลกุลของไฮโดรเจนซัลไฟด์และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ไม่สามารถแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยาในโพรงได้ ส่วนเถ้าลอยลิกไนต์ไม่มีคุณสมบัติของซีโอไลต์ คือ การเลือกจำเพาะต่อขนาดและรูปร่างของโมเลกุลในการทำปฏิกิริยาและการเป็นผลึกที่มีช่องว่างภายในโครงสร้าง มีพื้นที่ผิวภายในสูงซึ่งช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้เพิ่มขึ้น จึงให้ค่าการเปลี่ยนที่ต่ำกว่าซีโอไลต์ทั้ง 2 ชนิด ดังนั้น

จึงเลือกชาบาไซต์เพื่อนำไปศึกษาจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ต่อไป



รูปที่ 4.7 ร้อยละการเปลี่ยนคงที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆของการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยป้อนแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.314% โดยโมลและแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ 0.4% โดยโมล เจือจางในแก๊สไนโตรเจน ที่อัตราการไหลรวม 100 มิลลิลิตรต่อนาที ความดันบรรยากาศ

ในขั้นการศึกษาจลนพลศาสตร์เบื้องต้นของปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ต้องหาอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักชาบาไซต์ต่ออัตราการป้อน (W/F ratio) ที่เหมาะสม เพื่อให้ได้ intrinsic reaction kinetic rate โดยไม่มีผลของการถ่ายเทมวลเข้ามาเกี่ยวข้อง ช่วงที่เหมาะสม คือ ช่วงที่มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงระหว่างร้อยละการเปลี่ยนกับอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักชาบาไซต์ต่ออัตราการป้อน ดังนั้นจึงทำการลดปริมาณของชาบาไซต์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เพื่อปรับค่า W/F ratio จนได้ค่าอยู่ในช่วงที่เหมาะสม ในการทดลองใช้แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ความเข้มข้น 0.314% โดยโมลและแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ความเข้มข้น 0.4% โดยโมล ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200 ถึง 600 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ ทำการทดลองจนได้ค่าการเปลี่ยนคงที่ จึงหยุดการทดลอง ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.7 ถึง 4.10 และในรูปที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 ผลการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์บนพื้นผิวซาบาไซต์ 0.2 กรัม ที่อุณหภูมิ 200 ถึง 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ

อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา (°C)	ครั้งที่	ร้อยละการเปลี่ยน (%)	ร้อยละการเปลี่ยนเฉลี่ย (%)
200	1	34.8	34.3 ± 0.6
	2	33.7	
300	1	37.5	37.0 ± 0.5
	2	36.5	
400	1	42.1	42.1 ± 0.0
	2	42.1	
500	1	44.3	44.0 ± 0.4
	2	43.6	
600	1	49.5	49.3 ± 0.2
	2	49.1	

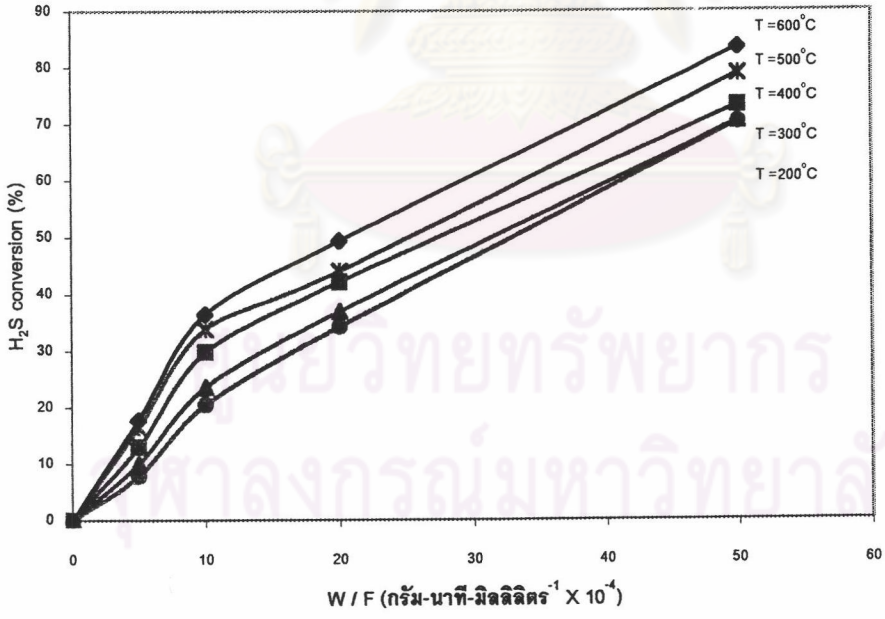
ตารางที่ 4.9 ผลการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์บนพื้นผิวซาบาไซต์ 0.1 กรัม ที่อุณหภูมิ 200 ถึง 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ

อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา (°C)	ครั้งที่	ร้อยละการเปลี่ยน (%)	ร้อยละการเปลี่ยนเฉลี่ย (%)
200	1	21.3	20.5 ± 0.9
	2	19.6	
300	1	22.5	23.6 ± 1.1
	2	24.6	
400	1	29.1	29.8 ± 0.7
	2	30.5	
500	1	34.0	33.9 ± 0.2
	2	33.7	
600	1	37.2	36.5 ± 0.7
	2	35.8	

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.10 ผลการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์บนพื้นผิวชาบาไซต์ 0.05 กรัม ที่อุณหภูมิ 200 ถึง 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ

อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา (°C)	ครั้งที่	ร้อยละการเปลี่ยน (%)	ร้อยละการเปลี่ยนเฉลี่ย (%)
200	1	7.7	7.9 ± 0.2
	2	8.1	
300	1	9.8	10.0 ± 0.2
	2	10.2	
400	1	12.6	13.0 ± 0.4
	2	13.3	
500	1	16.1	16.5 ± 0.4
	2	16.8	
600	1	17.4	17.8 ± 0.4
	2	18.2	



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนกับอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของชาบาไซต์ต่ออัตราการป้อนที่อุณหภูมิระหว่าง 200-600 องศาเซลเซียส แก๊สป้อนประกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.314%โดยโมลและแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ 0.4%โดยโมล เจือจางในแก๊สไนโตรเจน ที่อัตราการไหลรวม 100 มิลลิลิตรต่อนาที ความดันบรรยากาศ

ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนกับอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของชาบาไซต์ต่ออัตราการป้อนในรูปที่ 4.8 เมื่อพิจารณาแล้วพบว่าอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของชาบาไซต์ต่ออัตราการป้อนที่เหมาะสม โดยแสดงความสัมพันธ์แบบเส้นตรงและมีค่าการเปลี่ยนในช่วงเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยา (การเปลี่ยนไม่เกิน 20%) คือ 5×10^{-4} กรัม-นาที-มิลลิลิตร$^{-1}$ ดังนั้นในการทดลองหาค่าทางจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ จึงใช้น้ำหนักของชาบาไซต์ประมาณ 0.05 กรัมและอัตราการไหลรวมของแก๊ส 100 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์คำนวณได้จากสมการ

$$-r_{H2S} = \frac{F_{H2S,O}\, X}{W} \qquad (4.1)$$

เมื่อ

$F_{H2S,O}$ = อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เริ่มต้น (โมล-วินาที$^{-1}$)

X = การเปลี่ยนของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (% conversion)

W = น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี (กรัม)

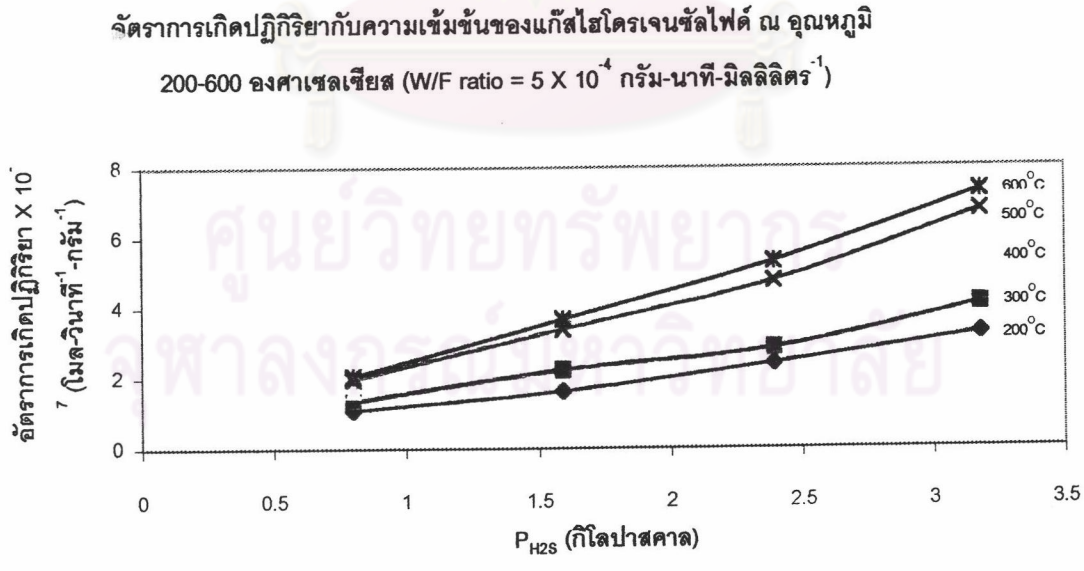
$-r_{H2S}$ = อัตราการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (โมล-วินาที$^{-1}$-กรัม$^{-1}$)

ข้อมูลอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลองของปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชาบาไซต์ ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างๆ โดยความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์อยู่ระหว่าง 0.079%-0.314% โดยโมลและความเข้มข้น 0.1%-0.4% โดยโมลสำหรับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เจือจางด้วยแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหลรวม 100 มิลลิลิตรต่อนาที ณ อุณหภูมิคงที่ระหว่าง 200-600 องศาเซลเซียส แสดงดังตารางที่ 4.11 และรูปที่ 4.9

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.11 อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชาบาไซต์ W/F ratio เท่ากับ 5 X 10^{-4} กรัม-นาที-มิลลิลิตร$^{-1}$ ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างๆ ณ อุณหภูมิคงที่ระหว่าง 200-600 องศาเซลเซียส

$P_{H2S,o}$ (kPa)	$P_{SO2,o}$ (kPa)	อัตราการเกิดปฏิกิริยา X 10^{-7} (โมล-วินาที$^{-1}$-กรัม$^{-1}$)				
		อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)				
		200	300	400	500	600
3.18	4.05	3.20	4.02	5.22	6.64	7.48
3.18	4.05	3.32	4.16	5.48	6.90	7.47
2.39	3.04	2.25	2.84	3.63	4.79	5.35
2.39	3.04	2.54	2.85	3.62	4.75	5.29
1.59	2.03	1.63	2.24	2.71	3.40	3.71
1.59	2.03	1.60	2.23	2.84	3.37	3.62
0.80	1.01	1.15	1.35	1.63	1.94	2.08
0.80	1.01	1.05	1.32	1.65	1.99	2.05



รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความดันย่อยของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ณ อุณหภูมิคงที่ระหว่าง 200-600 องศาเซลเซียส และค่า W/F ratio เท่ากับ 5 X 10^{-4} กรัม-นาที-มิลลิลิตร$^{-1}$

จากรูปที่ 4.9 พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เพิ่มขึ้นตามปริมาณแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เพิ่มขึ้น นอกจากนั้นอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยามีผลต่ออัตราการเกิดปฏิริยาเช่นกัน กล่าวคือเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วย

จากข้อมูลอัตราการเกิดปฏิกิริยาในตารางที่ 4.11 นำมาหาอันดับของปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาซาบาไซต์ และสมการทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยวิธี multiple linear regression และจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ เขียนสมการอัตราเร็วได้เป็น

$$-r_{H2S} = kP^{a}_{H2S}P^{b}_{SO2} \qquad (4.2)$$

โดยที่

$-r_{H2S}$ = อัตราการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์(โมล-วินาที$^{-1}$-กรัม$^{-1}$)

k = ค่าคงที่อัตราเร็ว (โมล-วินาที$^{-1}$-กรัม$^{-1}$-กิโลปาสคาล$^{-(a+b)}$)

P_{H2S} = ความดันย่อยของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (กิโลปาสคาล)

P_{SO2} = ความดันย่อยของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (กิโลปาสคาล)

a,b = อันดับของปฏิกิริยาคิดเทียบกับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ตามลำดับ

การหาอันดับของปฏิกิริยาโดยวิธี multiple linear regression

$$\ln(-r_{H2S}) = \ln k + a\ln P_{H2S} + b\ln P_{SO2} \qquad (4.3)$$

เขียนในรูปอย่างง่ายได้เป็น

$$y = a_o + a_1x_1 + a_2x_2$$

โดย

$y = \ln(-r_{H2S})$

$a_o = \ln k$

$a_1 = a$

$a_2 = b$

$x_1 = \ln P_{H2S}$

$x_2 = \ln P_{SO2}$

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จากนั้นใช้ multiple linear regression จากโปรแกรม Microsoft Excel 2000 ทำนายค่าพารามิเตอร์ต่างๆในสมการที่ 4.3 ค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่ทำนายได้แสดงดังตารางที่ 4.12

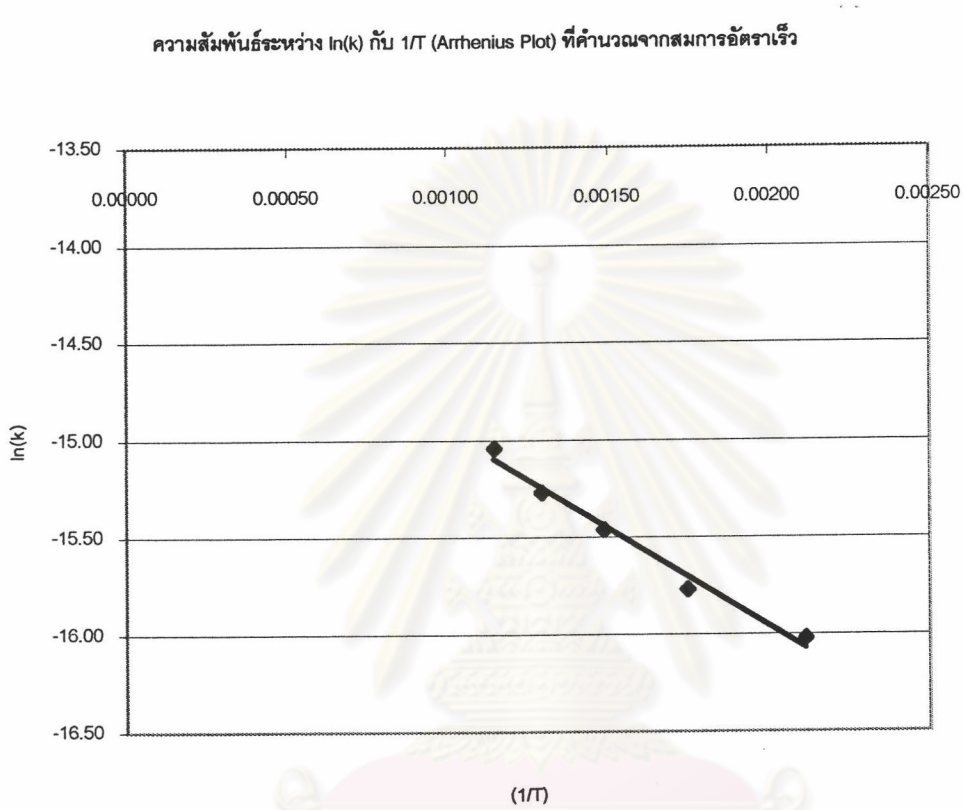
ตารางที่4.12 ค่าพารามิเตอร์ต่างๆของสมการอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดร-เจนซัลไฟด์

อุณหภูมิ (°C)	อันดับปฏิกิริยาของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (a)	อันดับปฏิกิริยาของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (b)	ค่าคงที่อัตราเร็ว k X 10^{-7}	R^2
200	0.8	0	1.10	0.98
300	0.8	0	1.42	0.99
400	0.8	0	1.93	0.98
500	0.8	0	2.34	0.98
600	0.8	0	2.94	0.97

จากค่าพารามิเตอร์ต่างๆในตารางที่ 4.12 พบว่าอันดับปฏิกิริยาของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์โดยค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์มีค่าอยู่ระหว่าง 0.80 ถึง 3.18 กิโลปาสคาล มีค่าเท่ากับ 0.8 และอันดับปฏิกิริยาของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์มีค่า 0 แสดงให้เห็นว่าอัตราการ-เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาชาบาไซต์ขึ้นกับความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาซึ่งหาได้จาก slope ของ Arrhenius Plot ดังแสดงในรูปที่ 4.10 มีค่าเท่ากับ 2.0 กิโลแคลอรีต่อโมลและค่าแฟคเตอร์ความถี่มีค่าเท่ากับ 8.79 X 10^{-7} โมล-วินาที$^{-1}$-กรัม$^{-1}$-กิโลปาสคาล$^{-(0.8)}$

เนื่องจากงานวิจัยนี้เลือกทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่อุณหภูมิสูงกว่างานวิจัยที่ผ่านมา เพื่อนำไปประยุกต์กับระบบ coal gasifier ซึ่งอุณหภูมิของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ออกจากระบบนี้อยู่ในช่วงประมาณ 200-600 องศาเซลเซียส สามารถนำชาบาไซต์ที่สังเคราะห์ขึ้นมาใช้ขจัดแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกจากระบบ coal gasifier โดยไม่ต้องลดอุณหภูมิของแก๊สผลิตภัณฑ์ลง ดังนั้นสภาวะที่ใช้จึงแตกต่างกับงานวิจัยอื่นที่ผ่านมา อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบงานวิจัยที่ผ่านมากับงานวิจัยนี้ ดังแสดงในตารางที่ 4.13 พบว่ามีค่าอันดับปฏิกิริยาและค่าพลังงานกระตุ้นที่แตกต่างกัน โดยพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นต่ำกว่างานวิจัยของ Steijns และคณะ และ Cariaso และคณะ แต่สูงกว่าของ Sreeramamurthy และคณะ ทั้งนี้เนื่องมาจากกลไกในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดไม่เหมือนกัน ทั้งขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกการดูดซับสารตั้งต้นและปลดปล่อยสารผลิตภัณฑ์ออกมา พื้นที่ผิวในการดูดซับ

และพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (reactive site) ของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น แต่จะมีค่าอันดับปฏิกิริยาของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์อยู่ระหว่าง 0-1 เช่นเดียวกัน ขึ้นกับอุณหภูมิและความดันย่อยของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์และออกซิไดซิ่งแก๊สที่ใช้ เช่น แก๊สออกซิเจนหรือซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (Steijns, M., 1976)



รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่าง ln(k) กับ 1/T (Arrhenius Plot) ที่คำนวณโดยวิธี multiple linear regression

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.13 เปรียบเทียบผลงานวิจัยนี้กับผลงานวิจัยอื่นด้านจลนพลศาสตร์

งานวิจัยนี้	Steijns, M.และคณะ (1976)	Sreeramamurthy, R. และคณะ (1975)	Cariaso, O. (1972)
<u>ตัวเร่งปฏิกิริยา</u> : ซาบาไซต์สังเคราะห์จากเถ้าลอยลิกไนต์	<u>ตัวเร่งปฏิกิริยา</u> : ถ่านกัมมันต์สังเคราะห์จากน้ำตาล	<u>ตัวเร่งปฏิกิริยา</u> : Active carbon	<u>ตัวเร่งปฏิกิริยา</u> : Carbon molecular sieve (CMS)
<u>ภาวะในการทดลอง</u> : อุณหภูมิ 200-600°C H_2S 0.079-0.314 vol% SO_2 0.1-0.4 vol%	<u>ภาวะในการทดลอง</u> : อุณหภูมิ 130-150°C H_2S 0.1-0.65 vol% O_2 0.1-1.5 vol%	<u>ภาวะในการทดลอง</u> : อุณหภูมิ 70-100°C H_2S 4.0 vol% O_2 2.0 vol%	<u>ภาวะในการทดลอง</u> : อุณหภูมิ 100-160°C H_2S 0.25-0.5 vol% O_2 1.0 vol%
<u>อันดับปฏิกิริยา</u> : H_2S = 0.8 SO_2 = 0	<u>อันดับปฏิกิริยา</u> : H_2S = 0.6 O_2 = 0.2-0.3	<u>อันดับปฏิกิริยา</u> : H_2S = 1.0 O_2 = 0.5	<u>อันดับปฏิกิริยา</u> : H_2S = 1.0 O_2 = 0
<u>ค่าพลังงานกระตุ้น</u> : 2.0 kcal/mol	<u>ค่าพลังงานกระตุ้น</u> : 7.9 kcal/mol	<u>ค่าพลังงานกระตุ้น</u> : 1.6 kcal/mol	<u>ค่าพลังงานกระตุ้น</u> : 4.8 kcal/mol

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย