



## การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สชีวภาพด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ ที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยเอมีน

ปรีชา กสิกรรมไพบูลย์\* และอุไรวรรณ ขุนจันทร์

### CO<sub>2</sub> Adsorption from Biogas using Amine-surface-modified MgO

Preecha Kasikamphaiboon and Uraiwan Khunjan

ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ปัตตานี ไทย 94000

Department of Science, Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Pattani, Thailand 94000

\*Corresponding autho: preecha.kas@psu.ac.th

#### บทคัดย่อ

แก๊สชีวภาพซึ่งถือเป็นแหล่งพลังงานทดแทนที่ยั่งยืน มีองค์ประกอบหลักคือ มีเทน(CH<sub>4</sub>) และคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ค่าความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้แก๊สชีวภาพจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของ CH<sub>4</sub> ดังนั้น การกำจัด CO<sub>2</sub> ในกระบวนการปรับปรุงคุณภาพแก๊สชีวภาพจะทำให้ค่าความร้อนของแก๊สมีค่าสูงขึ้น งานวิจัยนี้ ศึกษาการดัดแปลงพื้นผิวแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ด้วยโมโนเอทาโนลามีน (MEA) และนำไปใช้ในการดูดซับ CO<sub>2</sub> ในแก๊สชีวภาพ โดยการสังเคราะห์ MgO แล้วดัดแปลงด้วย MEA เพื่อให้มีปริมาณ MEA เท่ากับ 0 10 20 และ 30% โดยน้ำหนัก การทดลองดูดซับ CO<sub>2</sub> ทำโดยใช้แก๊สชีวภาพสังเคราะห์ซึ่งมี CO<sub>2</sub> เข้มข้น 30% ผลการศึกษาพบว่า พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของตัวดูดซับที่เตรียมได้มีค่าลดลงตามสัดส่วนของ MEA ที่เพิ่มขึ้น ความสามารถในการดูดซับ CO<sub>2</sub> ของ MgO ที่มี MEA 0 10 20 และ 30% โดยน้ำหนัก มีค่าเท่ากับ 18.34 35.36 61.57 และ 49.78 มก./ก. ตามลำดับ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า MgO ที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วย MEA สามารถดูดซับ CO<sub>2</sub> ได้อย่างมีประสิทธิภาพ  
คำสำคัญ: คาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สชีวภาพ โมโนเอทาโนลามีน แมกนีเซียมออกไซด์ การดูดซับ

#### Abstract

Biogas, a renewable and sustainable energy source, primarily consists of methane (CH<sub>4</sub>) and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). The energy content of biogas is directly proportional to the methane concentration and, therefore, can be increased by removing carbon dioxide in the upgrading process. This work presents the surface modification of MgO with amine and its application for CO<sub>2</sub> adsorption from biogas. MgO was synthesized and then loaded with monoethanolamine (MEA) to obtain final products containing 0, 10, 20 and 30% MEA by weight. Adsorption of CO<sub>2</sub> was performed using simulated biogas containing 30% CO<sub>2</sub>. It was found that surface area and pore diameter of the synthesized adsorbents decreased with increasing MEA loading. CO<sub>2</sub> adsorption capacities of MgO with 0, 10, 20 and 30% MEA were 18.34, 35.36, 61.57 and 49.78 mg/g, respectively. The results showed that MgO modified with MEA effectively removed CO<sub>2</sub> from the gas streams.

**Keywords:** carbon dioxide, biogas, monoethanolamine, magnesium oxide, adsorption

#### บทนำ

แก๊สชีวภาพ เป็นพลังงานสะอาดที่เกิดจากการนำของเสีย เช่น มูลสัตว์ น้ำเสียจากฟาร์มปศุสัตว์ น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม ชยะ และของเหลือใช้ทางการเกษตร มาผ่านกระบวนการหมักเพื่อให้เกิดการย่อยสลายสารอินทรีย์ในสภาวะไร้ออกซิเจน (Anaerobic digestion) โดยแบคทีเรียหลายชนิด องค์ประกอบหลักของแก๊สชีวภาพ คือ แก๊สมีเทน (CH<sub>4</sub>) ประมาณร้อยละ 60-70 ซึ่งเป็นแก๊สที่ติดไฟ จึงนำไปใช้เป็นพลังงานทดแทนได้ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์



(CO<sub>2</sub>) ประมาณร้อยละ 30-40 นอกจากนี้ยังประกอบด้วยแก๊สอื่น ๆ เช่น แก๊สไฮโดรเจน (H<sub>2</sub>) แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H<sub>2</sub>S) ประมาณร้อยละ 1-3 (Lombardi and Carnevale, 2013 and Rasi et al., 2007) ซึ่งเป็นแก๊สที่ไม่ติดไฟ ดังนั้นคุณสมบัติของแก๊สชีวภาพจะขึ้นอยู่กับปริมาณของแก๊สมีเทน หากแก๊สชีวภาพประกอบด้วยมีเทนร้อยละ 50 จะให้ความร้อนเท่ากับ 35.8 เมกะจูล/ลบ.ม.

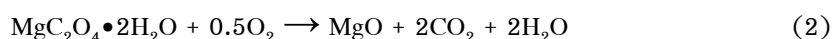
ปัจจุบันประเทศไทยมีการผลิตแก๊สชีวภาพมากขึ้นและสามารถนำมาใช้ประโยชน์ทั้งในระดับครัวเรือนและอุตสาหกรรมเพื่อทดแทนและลดการนำเข้าเชื้อเพลิงฟอสซิลที่มีราคาสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง อย่างไรก็ตาม การนำแก๊สชีวภาพมาใช้ประโยชน์ยังอยู่ในวงจำกัด เนื่องจากแก๊สชีวภาพมีปริมาณมีเทนค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับแก๊สธรรมชาติ ค่าความร้อนจากการเผาไหม้แก๊สชีวภาพจึงไม่สูงพอที่จะนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในยานยนต์ได้ การเพิ่มความเข้มข้นของมีเทนในแก๊สชีวภาพสามารถทำได้โดยการลดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลง ซึ่งในหลายประเทศได้มีการดำเนินการจนสามารถนำแก๊สชีวภาพมาใช้แทนแก๊สธรรมชาติในยานยนต์และเครื่องยนต์ประเภทอื่น ๆ ได้แล้ว การกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สชีวภาพสามารถทำได้หลายวิธี และวิธีหนึ่งที่ทำให้ประสิทธิภาพสูงคือการดูดซับด้วยของแข็งซึ่งได้แก่ ถ่านกัมมันต์ ซีโอไลต์ และวัสดุมีโซพอร์ส

แมกนีเซียมออกไซด์จัดเป็นวัสดุมีโซพอร์สที่มีรูพรุนขนาดกลางและมีพื้นที่ผิวค่อนข้างสูง และมีความสามารถในการดูดซับสารต่าง ๆ ได้ดี อย่างไรก็ตามการนำมาใช้ในการกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ยังมีข้อจำกัดเนื่องจากแมกนีเซียมออกไซด์ดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยแรงทางกายภาพ ทำให้ปริมาณการดูดซับมีค่าค่อนข้างต่ำ การเพิ่มความสามารถในการเลือกจับ (Selectivity) ของแมกนีเซียมออกไซด์ให้มีความจำเพาะเจาะจงกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สามารถทำได้โดยการดัดแปลงพื้นผิวด้วยสารอื่นที่มีสมบัติเป็นต่างอ่อน เช่น สารกลุ่มเอมีน (Amine) ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อเตรียมสารดูดซับแมกนีเซียมออกไซด์ที่ดัดแปลงด้วยเอมีนเพื่อใช้ในการกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สชีวภาพสังเคราะห์ เพื่อจะได้นำข้อมูลไปใช้ในการพัฒนาสารดูดซับที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับการกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สชีวภาพต่อไป

### วัสดุอุปกรณ์และวิธีการ

#### 1. การสังเคราะห์อนุภาคแมกนีเซียมออกไซด์

การสังเคราะห์อนุภาคแมกนีเซียมออกไซด์ ทำตามวิธีของ Kumar and Kumar (2008) โดยละลาย Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O และ Oxalic acid ((COOH)<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O) ในเอทานอลจนได้สารละลายใส (สารละลายแต่ละชนิดเตรียมแยกกัน) โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O : (COOH)<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O เท่ากับ 1:1 จากนั้นผสมสารทั้ง 2 ชนิดเข้าด้วยกันด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก จนได้สารละลายที่เป็นเจลข้น คนสารละลายเป็นเวลา 12 ชั่วโมง นำสารละลายที่ได้ไปอบให้แห้งที่ 100 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในระหว่างการสังเคราะห์เป็นดังสมการ 1 และ 2 หลังจากนั้นบดของแข็งที่เตรียมได้และร่อนผ่านตะแกรงขนาด 270 mesh แล้วนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C นาน 2 ชั่วโมง จะได้อนุภาคแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO)



#### 2. การดัดแปลงพื้นผิวอนุภาคแมกนีเซียมออกไซด์ด้วยเอมีน

การดัดแปลงพื้นผิวอนุภาคแมกนีเซียมออกไซด์ด้วยเอมีน ทำโดยการทำให้เอ็บซุ่ม (impregnation) ด้วยสารละลาย Monoethanolamine (MEA) ประยุกต์ตามวิธีของ Xu et al. (2003) โดยเตรียมให้อนุภาคแมกนีเซียมออกไซด์ภายหลังการดัดแปลงแล้วมีปริมาณของ MEA โดยน้ำหนักเท่ากับ 0, 10, 20, และ 30% วิธีการดัดแปลงเริ่มจาก ละลาย MEA ในเมทานอลให้ได้ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน เพื่อให้ได้เปอร์เซ็นต์ของเอมีนตามค่าดังกล่าวข้างต้น กวนสารละลายเป็นเวลา 15 นาที จนได้สารละลาย หลังจากนั้นเติมแมกนีเซียมออกไซด์ กวนของผสมต่อไปเป็นเวลา 30 นาที นำของผสมไปอบให้แห้งที่ 100 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และจะใช้อักษรย่อ MgO, 10% MEA-MgO, 20% MEA-MgO และ 30% MEA-MgO แทนแมกนีเซียมออกไซด์ที่มี MEA ปริมาณ 0, 10, 20, และ 30% ตามลำดับ



### 3. การศึกษาลักษณะของอนุภาคแมกนีเซียมออกไซด์

นำอนุภาคแมกนีเซียมออกไซด์ที่ดัดแปลงและไม่ผ่านการดัดแปลงด้วยเอมีนมาศึกษาลักษณะด้วยเทคนิค XRD ด้วยเครื่อง X-ray diffractometer และศึกษาการดูดซับแก๊สไนโตรเจนเพื่อคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะแบบ BET และขนาดรูพรุน

### 4. การศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

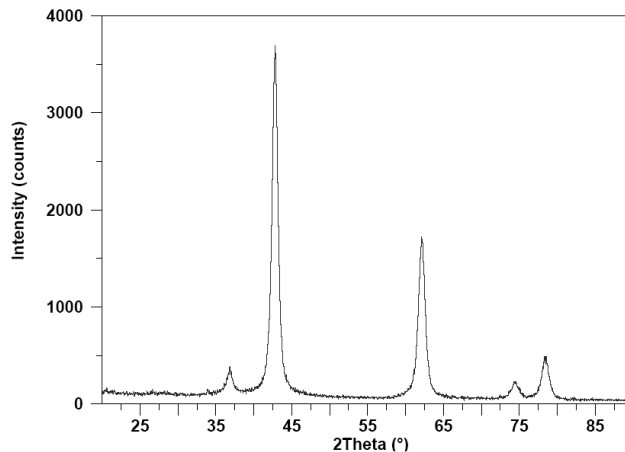
การศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ทำโดยใช้แก๊สชีวภาพสังเคราะห์ซึ่งได้จากการผสมแก๊ส  $\text{CO}_2$  กับแก๊สไนโตรเจน ( $\text{N}_2$ ) ในอัตราส่วน 30 : 70 โดยปริมาตร ซึ่งเป็นปริมาณที่ใกล้เคียงกับปริมาณ  $\text{CO}_2$  ที่พบในแก๊สชีวภาพโดยส่วนใหญ่ และทำการทดลองตามวิธีที่ดัดแปลงจาก Hiyoshi et al. (2004) การทดลองเริ่มด้วยการบรรจุตัวอย่าง  $\text{MgO}$  แต่ละชนิดที่เตรียมได้ปริมาณ 15 กรัม ลงในคอลัมน์แก้วขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 2.5 ซม. สูง 16 ซม. จากนั้นปล่อยแก๊ส  $\text{N}_2$  ให้ไหลผ่านคอลัมน์ด้วยอัตราการไหล 100 มล./นาที เป็นเวลา 20 นาที เริ่มทดลองการดูดซับ  $\text{CO}_2$  โดยปล่อยแก๊สสังเคราะห์ตามอัตราส่วนดังกล่าวข้างต้น ผ่านคอลัมน์ด้วยอัตราการไหล 100 มล./นาที วิเคราะห์หาความเข้มข้นของ  $\text{CO}_2$  ที่ไหลออกจากคอลัมน์ทุก ๆ 2 นาที จนกระทั่งตัวอย่างในคอลัมน์ไม่สามารถดูดซับได้อีกต่อไป การวิเคราะห์หาความเข้มข้นของ  $\text{CO}_2$  ในกระแสแก๊สก่อนและหลังการดูดซับทำโดยใช้เครื่อง Gas Chromatograph ซึ่งประกอบด้วย TCD detector

## ผลการศึกษา

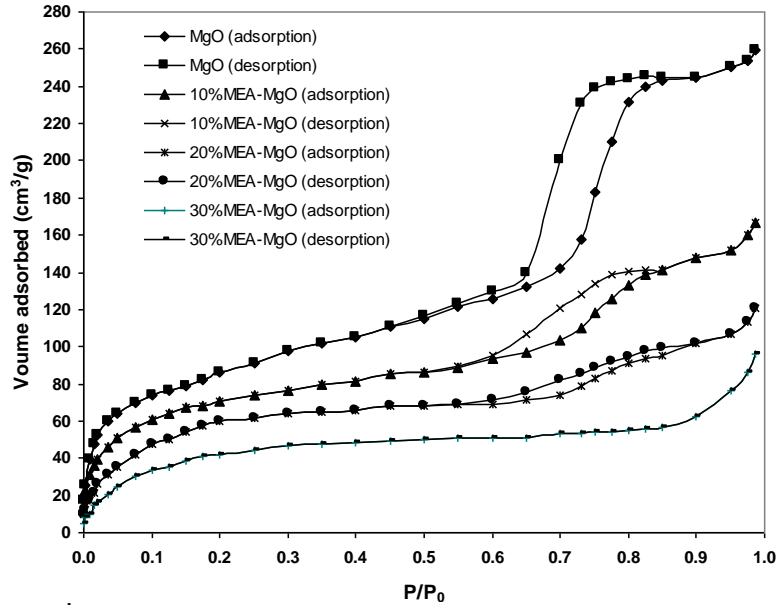
### 1. ลักษณะของ $\text{MgO}$ และ $\text{MEA-MgO}$

อนุภาค  $\text{MgO}$  ที่สังเคราะห์ได้จาก  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  และ Oxalic acid ( $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) และผ่านการแคลไซน์ที่  $600^\circ\text{C}$  เมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 1 จะเห็นได้ว่า XRD pattern ของตัวอย่างมีพีคหลักที่ตำแหน่ง 2 Theta เท่ากับ  $37^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $62^\circ$ ,  $74^\circ$  และ  $79^\circ$  ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของผลึก  $\text{MgO}$  จึงสามารถยืนยันได้ว่า ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้เป็นผลึกของ  $\text{MgO}$

เมื่อนำ  $\text{MgO}$  มาดัดแปลงพื้นผิวด้วย  $\text{MEA}$  ปริมาณต่าง ๆ กัน แล้วนำไปศึกษาการดูดซับและคายแก๊ส  $\text{N}_2$  ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 2 และเมื่อนำข้อมูลไอโซเทอมการดูดซับของ  $\text{MgO}$  แต่ละชนิดมาคำนวณหาพื้นที่ผิว ปริมาตร รูพรุนและขนาดรูพรุน ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 1



รูปที่ 1 X-ray diffraction pattern ของ  $\text{MgO}$  ที่สังเคราะห์ได้



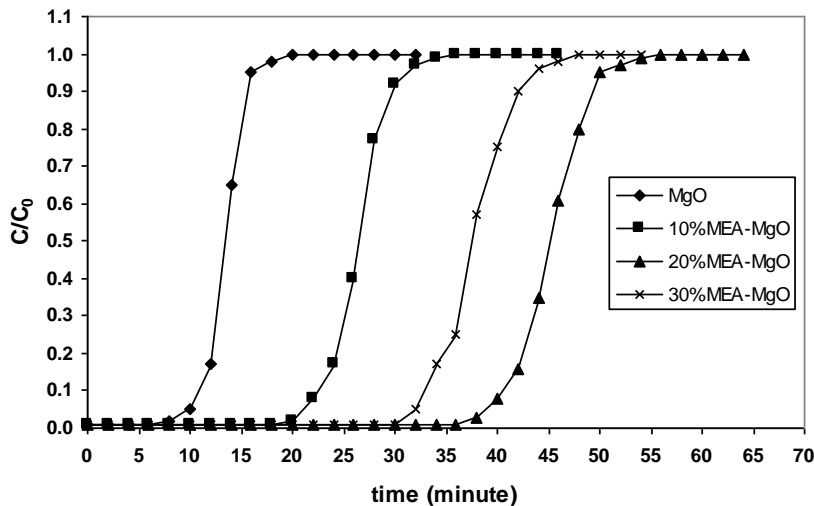
รูปที่ 2 Adsorption-desorption isotherms ของ MgO และ MEA-MgO

ตารางที่ 1 Surface area, pore volume และ average pore diameter ของ MgO และ MEA-MgO

Adsorbent	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	pore diameter (nm)
MgO	207	0.65	5.2
10% MEA-MgO	118	0.49	3.5
20% MEA-MgO	54	0.36	2.7
30% MEA-MgO	23	0.18	1.6

## 2. การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ผลการทดลองดูดซับ CO<sub>2</sub> ในแก๊สชีวภาพสังเคราะห์ เป็นดังรูปที่ 3 ซึ่งแสดง Breakthrough curve ของ MgO ที่มีร้อยละของ MEA แตกต่างกัน โดยที่ C/C<sub>0</sub> คือ อัตราส่วนของความเข้มข้นของ CO<sub>2</sub> ภายหลังจากการดูดซับ (มก./ล.) ต่อความเข้มข้นของ CO<sub>2</sub> เริ่มต้น (มก./ล.) เมื่อนำข้อมูล Breakthrough curve มาคำนวณค่าความสามารถในการดูดซับ (q) พบว่า มีค่าเท่ากับ 18.34, 35.36, 61.57 และ 49.78 มก.CO<sub>2</sub>/ก. สำหรับ MgO, 10% MEA-MgO, 20% MEA-MgO และ 30% MEA-MgO ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 2



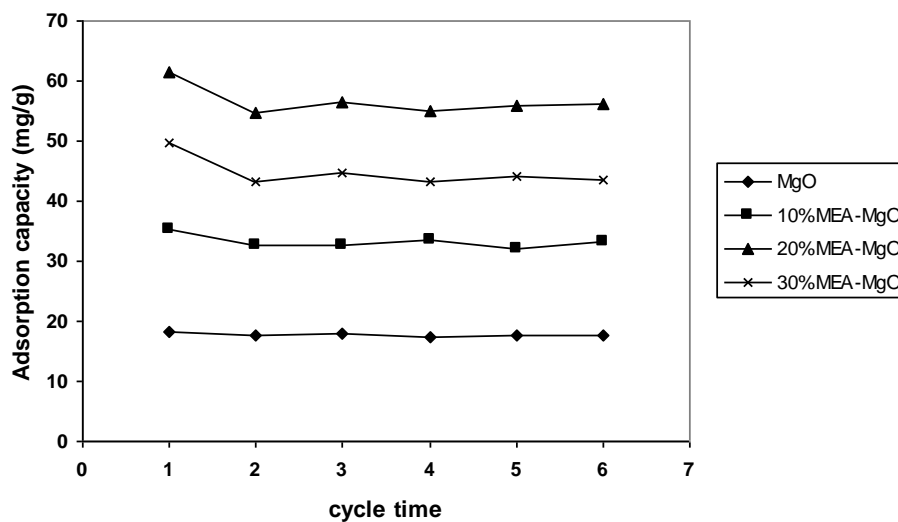
รูปที่ 3 Breakthrough curves ของ MgO และ MEA-MgO สำหรับการดูดซับ CO<sub>2</sub>



ตารางที่ 2 ความสามารถในการดูดซับ CO<sub>2</sub> ของ MgO and MEA-MgO

Adsorbent	Adsorption capacity (mg CO <sub>2</sub> /g)
MgO	18.34
10% MEA-MgO	35.36
20% MEA-MgO	61.57
30% MEA-MgO	49.78

เมื่อนำ MgO ทั้ง 4 ชนิดที่ผ่านการใช้งานครั้งที่ 1 มาฟื้นฟูสภาพโดยการนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำมาทดลองดูดซับ CO<sub>2</sub> ด้วยวิธีการเช่นเดิม ซ้ำหลาย ๆ ครั้ง ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4 ความสามารถในการดูดซับ CO<sub>2</sub> ของ MgO และ MEA-MgO เมื่อมีการใช้ซ้ำ

### อภิปรายผลการศึกษา

จากรูปที่ 2 ไอโซเทอมการดูดซับของตัวอย่าง MgO ชนิดต่าง ๆ มีลักษณะที่แตกต่างกัน กล่าวคือ ในกรณีของ MgO ที่ไม่ผ่านการดัดแปลง เส้นกราฟการดูดซับ (adsorption) และการคาย (desorption) จะไม่ซ้อนทับกันในช่วงความดัน P/P<sub>0</sub> ระหว่าง 0.50 ถึง 0.85 ซึ่งเรียกว่าการเกิดฮิสเทอรีซิสลูป (Hysteresis loop) เนื่องจากเกิดการควบแน่นของ N<sub>2</sub> ในรูพรุนในช่วงของการดูดซับ ทำให้การคายเกิดขึ้นได้ยากกว่าเนื่องจากต้องเอาชนะแรงคะปิลารี ฮิสเทอรีซิสลูปที่เกิดขึ้นในไอโซเทอมของการดูดซับเป็นลักษณะเฉพาะที่เกิดขึ้นกับวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลางคือ มีขนาดรูพรุนระหว่าง 2 ถึง 50 นาโนเมตร (Chatti et al., 2009) ดังนั้น จึงสามารถบอกได้ว่า MgO ที่สังเคราะห์ได้มีรูพรุนขนาดกลาง สำหรับตัวอย่างของ 10%MEA-MgO และ 20%MEA-MgO ซึ่งเส้นกราฟไอโซเทอรั่มอยู่ต่ำกว่าของ MgO ลงมาตามลำดับ แสดงให้เห็นว่ามีความสามารถในการดูดซับ N<sub>2</sub> โดยรวมน้อยกว่า MgO ที่ไม่ผ่านการดัดแปลง และพบว่าเกิดฮิสเทอรีซิสลูปด้วยเช่นกัน แต่มีลักษณะที่แคบกว่า ซึ่งบ่งบอกให้ทราบว่า 10%MEA-MgO และ 20%MEA-MgO มีรูพรุนขนาดกลางแต่เล็กกว่ารูพรุนของ MgO เมื่อพิจารณาเส้นกราฟของ 30%MEA-MgO ซึ่งมีปริมาณของ MEA อยู่มากที่สุด พบว่า มีความสามารถในการดูดซับ N<sub>2</sub> โดยรวมต่ำที่สุด และไม่มีฮิสเทอรีซิสลูปเกิดขึ้น นั่นคือ เส้นกราฟการดูดซับและการคายซ้อนทับกันพอดี ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุที่มีรูพรุนน้อย

ผลการคำนวณพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนของ MgO แต่ละชนิดในตารางที่ 1 ช่วยยืนยันข้อสรุปที่ได้จากรูปที่ 2 เป็นอย่างดี จากตารางที่ 1 จะเห็นได้ว่า MgO มีพื้นที่ผิวจำเพาะแบบ BET สูงที่สุด (207 ตร.ม./ก.) และพื้นที่ผิวมีค่าลดลงตามปริมาณ MEA ที่เพิ่มขึ้น โดยที่ 30%MEA-MgO มีพื้นที่ผิวต่ำที่สุด สำหรับปริมาตรรูพรุนและ



ขนาดรูพรุนเฉลี่ยก็มีแนวโน้มในลักษณะเดียวกันกับพื้นที่ผิว คือ ลดลงตามปริมาณ MEA ที่เพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาขนาดรูพรุนพบว่า MgO, 10%MEA-MgO และ 20%MEA-MgO เป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลางและ 30%MEA-MgO มีรูพรุนขนาดเล็ก (น้อยกว่า 2 นาโนเมตร) การดัดแปลง MgO ด้วย MEA จะทำให้ MEA ไปจับอยู่บนพื้นผิวและภายในรูพรุนของ MgO ส่งผลให้พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุน มีค่าลดลงตามปริมาณ MEA ที่เพิ่มขึ้น

จากรูปที่ 3 จะเห็นว่า Breakthrough curve ของ MgO ทั้ง 4 ชนิด มีลักษณะคล้ายคลึงกัน คือ ในช่วงแรก ๆ ของการดูดซับ ค่า  $C/C_0$  มีค่าต่ำมาก นั่นคือ  $CO_2$  ในแก๊สสังเคราะห์ถูกดูดซับจนเกือบหมด และเมื่อการดูดซับดำเนินไปจนถึงระยะเวลาหนึ่ง ค่า  $C/C_0$  จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนมีค่าประมาณ 1 (ความเข้มข้นภายหลังการดูดซับเท่ากับความเข้มข้นเริ่มต้น) แสดงให้เห็นว่า การดูดซับถึงจุดอิ่มตัว คือไม่สามารถดูดซับ  $CO_2$  ได้อีกต่อไป อย่างไรก็ตาม ระยะเวลาการถึงจุดอิ่มตัว (Breakthrough time) ของ MgO แต่ละชนิดมีค่าแตกต่างกัน กล่าวคือ MgO มีค่า Breakthrough time น้อยที่สุด ถัดมาคือ 10%MEA-MgO และ 30%MEA-MgO ในขณะที่ 20%MEA-MgO มีค่า Breakthrough time มากที่สุด เมื่อพิจารณาค่าความสามารถในการดูดซับ ( $q$ ) ดังแสดงในตารางที่ 2 พบว่า มีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับค่า Breakthrough time นั่นคือ MgO มีค่า  $q$  ต่ำที่สุด (18.34 มก. $CO_2$ /ก.) ถัดมาคือ 10%MEA-MgO และ 30%MEA-MgO โดยที่ 20% MEA-MgO มีค่า  $q$  สูงที่สุด (61.57 มก. $CO_2$ /ก.) อนุภาค MgO ที่ไม่ผ่านการดัดแปลงมีความสามารถในการดูดซับ  $CO_2$  ในระดับหนึ่ง ซึ่งกลไกการดูดซับโดยส่วนใหญ่จะใช้แรงทางกายภาพเมื่อมีการดัดแปลงพื้นผิวด้วย MEA จะทำให้กลไกการดูดซับเปลี่ยนแปลงไป โดย MEA ที่จับอยู่บนพื้นผิวของ MgO จะดูดซับ  $CO_2$  ดังสมการ 3 (Chatti et al., 2009) ซึ่งเป็นการดูดซับทางเคมีและมีความจำเพาะเจาะจงมากกว่าการดูดซับทางกายภาพ จึงส่งผลให้ MgO ที่ดัดแปลงด้วย MEA มีความสามารถในการดูดซับ  $CO_2$  สูงขึ้น



เป็นที่น่าสังเกตว่า Breakthrough time และ  $q$  มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณ MEA ที่เพิ่มขึ้นในช่วง 0 ถึง 20% แต่เมื่อ MEA เพิ่มขึ้นถึง 30% ค่าทั้งสองดังกล่าวกลับลดลง สาเหตุที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจาก MEA ที่มีปริมาณมากเกินไปจะไปจับอยู่บนพื้นผิวและรูพรุนของ MgO ทับซ้อนกันหลายชั้นทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนมีค่าลดลง (ตารางที่ 1) และ MEA ที่ถูกทับซ้อนอยู่ด้านล่างก็ไม่สามารถที่จะดูดซับ  $CO_2$  ได้ ดังนั้น การเพิ่มปริมาณ MEA จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับจนถึงระดับหนึ่งเท่านั้น หากมี MEA มากเกินไปก็จะทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับลดลงได้

จากผลการทดลองในรูปที่ 4 จะเห็นว่า ในกรณีของ MgO ความสามารถในการดูดซับ ( $q$ ) เมื่อนำมาใช้ซ้ำในครั้งที่ 2 ถึง 6 แทบไม่ลดลงจากครั้งแรกเลย แสดงให้เห็นว่าการฟื้นฟูสภาพเกิดขึ้นค่อนข้างสมบูรณ์ ที่เป็นเช่นนี้ อาจเนื่องจาก กลไกการดูดซับเป็นแบบกายภาพซึ่งแรงยึดเหนี่ยวระหว่าง MgO กับ  $CO_2$  มีค่าค่อนข้างต่ำ ดังนั้นการฟื้นฟูสภาพที่อุณหภูมิ 100 °C จึงทำให้  $CO_2$  หลุดออกจากโครงสร้างของ MgO ได้เกือบสมบูรณ์ แต่ในกรณีของ MEA-MgO ค่า  $q$  ในครั้งที่ 2 จะลดลงจากครั้งที่ 1 อย่างเห็นได้ชัดโดยเฉพาะ 20%MEA-MgO และ 30%MEA-MgO ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า การดูดซับ  $CO_2$  บน MEA-MgO เป็นการดูดซับทางเคมีเป็นหลัก การดูดซับทางเคมีเป็นการดูดซับที่มีแรงยึดเหนี่ยวสูง การฟื้นฟูสภาพที่อุณหภูมิ 100 °C อาจจะไม่สูงพอที่จะทำให้  $CO_2$  หลุดออกจากตัวดูดซับได้อย่างสมบูรณ์ จึงทำให้มี  $CO_2$  เหลือค้างอยู่ ส่งผลให้ค่า  $q$  ในการใช้งานครั้งที่ 2 มีค่าต่ำกว่าครั้งที่ 1 อย่างไรก็ตาม ในการใช้ซ้ำในครั้งที่ 2 ถึง 6 ค่า  $q$  มีค่าค่อนข้างคงที่ แสดงให้เห็นว่าปริมาณ  $CO_2$  ที่เหลือค้างอยู่บน MgO มีความสมดุล คือไม่เพิ่มขึ้นอีก

จากผลการทดลองการดูดซับ  $CO_2$  ซึ่งพบว่า 20% MEA-MgO มีความสามารถในการดูดซับสูงที่สุด (ตารางที่ 2) หากนำตัวดูดซับดังกล่าวไปประยุกต์ใช้โดยขยายขนาดของคอลัมน์ให้สามารถบรรจุตัวดูดซับได้ประมาณ 3000 กรัม และอาศัยข้อมูล Breakthrough curve (รูปที่ 3) และป้อนแก๊สชีวภาพที่ประกอบด้วย  $CO_2$  ประมาณ 30% ด้วยอัตราการไหล 1 ลิตร/นาที จะสามารถคำนวณได้ว่า คอลัมน์ที่บรรจุตัวดูดซับจะใช้งานต่อเนื่องได้นานประมาณ 15 ชั่วโมง และสามารถบำบัดแก๊สชีวภาพได้ประมาณ 900 ลิตร เมื่อตัวดูดซับหมดสภาพจะต้องให้ความร้อนแก่ตัวดูดซับดังกล่าวเพื่อกำจัด  $CO_2$  ออกไป แล้วจึงนำกลับมาใช้ซ้ำได้อีก ดังนั้น ในการประยุกต์ใช้งานจริงอาจจะต้องมีคอลัมน์ 2 คอลัมน์ เพื่อให้ใช้งานสลับกันในขณะที่อีกคอลัมน์หนึ่งอยู่ในระหว่างการให้ความร้อนเพื่อกำจัด  $CO_2$



### สรุปผลการศึกษา

อนุภาค MgO ที่สังเคราะห์ได้ มีพื้นที่ผิว 207 ตร.ม./ก. และมีรูพรุนขนาดกลางคือ 5.2 นาโนเมตร แม้ว่าการดัดแปลงพื้นผิวด้วย MEA ปริมาณต่าง ๆ จะทำให้ MgO มีพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนลดลง แต่กลับช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้มากขึ้น โดยพบว่า 20%MEA ช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับได้มากที่สุดคือ เพิ่มจาก 18.34 (0%MEA) ไปเป็น 61.57 มก./ก. การนำ MEA-MgO มาฟื้นฟูสภาพและนำกลับมาใช้ซ้ำ พบว่าประสิทธิภาพการดูดซับลดลงเล็กน้อยในครั้งที่ 2 แต่ในครั้งต่อ ๆ ไปประสิทธิภาพมีค่าค่อนข้างคงที่ แสดงให้เห็นว่า MEA-MgO เป็นวัสดุที่มีเสถียรภาพในการใช้เป็นสารดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

### กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี ที่ได้เอื้อเฟื้อสถานที่ ตลอดจนสารเคมีและอุปกรณ์ในการทำวิจัย จนทำให้งานวิจัยในครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

### เอกสารอ้างอิง

- Chatti, R., A.K. Bansiwala, J.A. Thote, V. Kumar, P. Jadhav, S.K. Lokhande, R.B. Biniwale, N.K. Labhsetwar and S.S. Rayalu. (2009). Amine loaded zeolites for carbon dioxide capture: Amine loading and adsorption studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 121, 84–89.
- Hiyoshi, N., K. Yoko and T. Yashima. (2004). Adsorption of carbon dioxide on modified mesoporous materials in the presence of water vapor. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 154, 2995–3002.
- Kumar, A. and J. Kumar. (2008). On the synthesis and optical absorption studies of nano-size magnesium oxide powder. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 2764–2772.
- Lombardi, L. and E. Carnevale. (2013). Economic evaluations of an innovative biogas upgrading method with CO<sub>2</sub> storage. *Energy*, 62, 88–94.
- Rasi, S., A. Veijanen and J. Rintala. (2007). Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy*, 32, 1375–1380.
- Xu, X., C. Song, J.M. Andrésen, B.G. Miller and A.W. Scaroni. (2003). Preparation and characterization of novel CO<sub>2</sub> “molecular basket” adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials*, 62, 29–45.