

ความสามารถในการดูดซับน้ำของโมเลกุลาร์ซีฟทางการค้า

Water adsorption capacity of commercial molecular sieve

นางสาวรัชดา อูไรรัตน์

นางสาวสุภาทิพย์ มัลลิกาพิพัฒน์

รศ.ดร.ไพศาล คงกาญจนาย

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

โทร. 02-9428555 ต่อ 1203 และ 1204 โทรสาร 02-5614621 E-mail: fengpsk@ku.ac.th

บทคัดย่อ

โครงการนี้ศึกษาเกี่ยวกับความสามารถในการดูดซับน้ำของโมเลกุลาร์ซีฟ (Molecular sieve) ซึ่งมีองค์ประกอบหลักคือ ซีโอไลต์-เอ ที่อุณหภูมิ 30 และ 40 องศาเซลเซียส โดยมีการเปลี่ยนแปลงความชื้นสัมพัทธ์ 6 ค่าในแต่ละอุณหภูมิ ตัวอย่างโมเลกุลาร์ซีฟที่ใช้ในการทดลองนำมาจากบริษัท กรุงเทพซินธิติกส์ จำกัด ซึ่งใช้ในกระบวนการผลิตอะเซทิลีน การทดลองจะนำโมเลกุลาร์ซีฟ 4 กรัม มาทดสอบเพื่อหาความชื้นสมดุลในตู้ควบคุมความชื้นสัมพัทธ์และอุณหภูมิ ควบคุมความชื้นให้อยู่ในช่วง 18.0-99.0% โดยใช้สารละลายเกลืออิ่มตัวและควบคุมอุณหภูมิโดยใช้ชุดควบคุมอุณหภูมิ ผลการทดลองจะแสดงในรูปแบบไอโซเทอร์มการดูดซับ ซึ่งได้จากความสัมพันธ์ระหว่างความชื้นสัมพัทธ์และปริมาณความชื้นสมดุล ไอโซเทอร์มที่ได้จากการทดลองเป็นแบบชนิดที่ II ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเป็นโมเลกุลาร์ซีฟที่ไม่มีรูพรุนหรือมีรูพรุนขนาดใหญ่ เกิดการดูดซับแบบหลายชั้น ซึ่งไม่สามารถอธิบายได้ด้วยสมการแลงเมียร์ แต่สามารถอธิบายได้ด้วยสมการฟรุนด์ลิชหรือสมการ BET แต่สมการฟรุนด์ลิชสามารถอธิบายการดูดซับในช่วงความดันสัมพัทธ์ที่กว้างกว่า เพราะสมการ BET มีข้อจำกัดคือสามารถอธิบายการดูดซับในช่วงความดันสัมพัทธ์ต่ำ

คำสำคัญ: ไอโซเทอร์มของการดูดซับ, ซีโอไลต์-เอ, การดูดซับ

Abstract

This project studies the adsorption of water in molecular sieve in which the main element is zeolite A at temperature of 30°C and 40°C. It varies 6 relative humidities (%RH) for each temperature. The samples of molecular sieve sample are used in Acetylene process from Bangkok synthetics Co., Ltd. For each test, a samples 4 g of molecular sieve are tested in order to equilibrium moisture content in chamber which is controlled temperature and

relative humidity by saturated salt solution to generate the desired level of relative humidity. The correlation between the equilibrium moisture content and relative humidity over a range of 18.0-99.0%.The result shows that adsorption isotherm is type II which demonstrate the molecular sieve has no pore or wide pore size and multilayer adsorption. It can't be explained by Langmuir equation but it can be explained by Freundlich or BET. Especially at low relative humidity can be explained well by BET.

Keywords: Adsorption isotherm, Zeolite A, Adsorption

1.บทนำ

ซีโอไลต์เป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต มีคุณสมบัติในการใช้งานโดยทั่วไป คือ เป็นตัวแลกเปลี่ยน (ion exchange) ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysis) และเป็นตัวดูดซับ (adsorption) โครงสร้างของซีโอไลต์เป็นรูพรุนเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ สามารถดูดซับโมเลกุลของน้ำได้ โดยโครงสร้างของซีโอไลต์ไม่เปลี่ยนแปลง ปริมาณความชื้นในซีโอไลต์จะเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิและความชื้นสัมพัทธ์ในระบบ ซึ่งการหาสภาวะที่เหมาะสมของการดูดซับเป็นประโยชน์ในการออกแบบกระบวนการผลิตที่ต้องการดูดซับน้ำในระบบเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุด

ไอโซเทอร์มใช้อธิบายความสัมพันธ์ที่เกิดขึ้น ระหว่างปริมาณของสารดูดซับและปริมาณของสารที่ถูกดูดซับ (McCabe, 2005) ซึ่งมีอยู่หลายแบบเช่น สมการแลงเมียร์ (Langmuir Isotherm) สมการฟรุนด์ลิช (Freundlich Isotherm) และ สมการ BET (Brunauer-Emmett-Teller Isotherm) (Brunauer, 1940) โดยโครงการวิจัยนี้ทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับความชื้นของโมเลกุลาร์ซีฟทางการค้า 3 ชนิดได้แก่ UOP-3A, Zeochem และ Merck (beads) ซึ่งใช้ในกระบวนการผลิตอะเซทิลีน โดยการทดลองจะควบคุมอุณหภูมิที่ 30 และ 40 องศาเซลเซียส มีการเปลี่ยนแปลงความชื้นสัมพัทธ์ (%RH) ที่แตกต่างกัน 6 ค่าอยู่ในช่วง

18-99% ซึ่งควบคุมโดยสารละลายเกลืออิมตัว (Hong, 2002) และนำผลการทดลองมาสร้างไอโซเทอร์มการดูดซับ แล้วพิจารณาว่าแบบจำลองใดสามารถอธิบายการดูดซับได้ดีที่สุด เพื่อใช้อธิบายความสามารถในการดูดซับความชื้นของโมเลกุลาร์ซีฟทั้ง 3 ชนิด

2. เครื่องมือและวิธีการทดลอง

2.1 เครื่องมือและสารเคมี

ตู้ควบคุมอุณหภูมิและความชื้นสัมพัทธ์ (Chamber) ทำจากอะคริลิก มี 2 ชั้น โดยชั้นนอกกว้าง 45 ซม. ยาว 70 ซม. และสูง 35 ซม. ชั้นในกว้าง 30 ซม. ยาว 50 ซม. และสูง 30 ซม. มีอุปกรณ์ให้ความร้อนที่มีกำลัง 500 และ 350 วัตต์ ซึ่งตั้งอยู่ระหว่างตู้ชั้นนอกและชั้นใน จะให้ความร้อนโดยการแผ่รังสี โดยมีพัดลมพัดลม AC 2 ตัว SUNON 220-240V 50/60 HZ เป็นตัวกระจายความร้อนให้อุณหภูมิในการทดลองสม่ำเสมอ ตู้อบรุ่น Beschickung-Loading Model 100-800 ผลิตโดยบริษัท MEMMERT ชุดเครื่องวัดและควบคุมอุณหภูมิ พัดลม DC 1 ตัว ACA 12 V 0.2 A สำหรับกระจายความชื้น ตัวแปลงไฟ (adapter) รุ่น FSPO48-1AD101C ผลิตโดย FSP GROUP INC. สายไฟฮีตเตอร์ (Heat tracing) และตัวควบคุมอุณหภูมิ โดคูดความชื้น (Desiccator), เครื่องให้ความร้อนและกวนแบบแท่งแม่เหล็ก รุ่น HTS-1003 ผลิตโดยบริษัท LMS, เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่งรุ่น ME-210250 ผลิตโดยบริษัท METTLER TOLEDO เครื่องวัดความชื้นสัมพัทธ์ (Hygrotherm) รุ่น TH-02 ผลิตโดย DIGICON งานพลาสติกสำหรับใส่สารตัวอย่างและฝาปิด และภาชนะใส่สารละลายเกลืออิมตัว (เส้นผ่านศูนย์กลาง 20 ซม. สูง 5 ซม.) ทำจากสแตนเลส

โมเลกุลาร์ซีฟ จากบริษัท กรุงเทพซินธิติกส์ จำกัด ได้แก่ UOP-3A mol sieve, 9 Merck beads k40768 และ Zeochem-3A สารละลายเกลือที่ใช้คือ NaNO_2 และ LiCl ผลิตจากบริษัท Ajax Finechem Pty KNO_3 และ $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ผลิตจากบริษัท Nuplex ประเทศออสเตรเลีย ขส่วน และ NaCl คือเกลือดิบที่ไม่ผ่านกระบวนการใส่ไอโอดีนลงไป

2.2 วิธีการทดลอง

นำสารตัวอย่างปริมาณ 4 กรัมเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 115 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้นที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง จากนั้นลดอุณหภูมิจนถึง 30 และ 40 องศาเซลเซียส ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ โดยใส่ตัวอย่างลงในโดคูดความชื้น

เตรียมสารละลายเกลืออิมตัวของสารควบคุมความชื้น โดยการนำสารลิเทียมคลอไรด์ (LiCl) ละลายในน้ำเปล่าประมาณ 500 มิลลิลิตรที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ใช้แท่งแก้วคนในระหว่างเติมสารลงไป รอจนกว่าสารไม่สามารถละลายได้อีก จากนั้นลดอุณหภูมิโดยตั้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง การเตรียมสารละลาย โพแทสเซียมอะซิเตด ($\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$),

โซเดียมไนไตรต์ (NaNO_2), โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) และ โพแทสเซียมไนเตรด (KNO_3) เตรียมเช่นเดียวกับสารละลายเกลือลิเทียมคลอไรด์

เตรียมตู้ควบคุมความชื้นสัมพัทธ์และอุณหภูมิ (ภัทรณัฐ, 2009) เปิดเครื่องทำความร้อนในตู้ชั้นนอกและเครื่องทำความร้อนได้อัดน้ำเกลือ รอจนกว่าความชื้นสัมพัทธ์และอุณหภูมิภายในตู้คงที่ อุณหภูมิที่ใช้คือ 30 และ 40 องศาเซลเซียสตามลำดับ นำสารตัวอย่างวางบนจานเครื่องชั่งภายในตู้ควบคุม อ่านค่าน้ำหนักที่วัดได้จากเครื่องชั่งทุกๆ 3 ชั่วโมง จนกว่าจะได้ค่าคงที่ 3 ค่า และนำค่าที่ได้ไปสร้างไอโซเทอร์มการดูดซับต่อไป

3. ผลการดำเนินงานและวิจารณ์ผล

3.1 ผลการวิเคราะห์ทางกายภาพ

จากตารางที่ 1 พบว่าอัตราส่วนระหว่างซิลิกอนกับอะลูมินาของ Merck มีค่าน้อยสุด รองลงมาคือ Zeochem และ UOP ตามลำดับ แสดงว่า Merck ปริมาณของอะลูมินามีค่ามากเมื่อเทียบกับซิลิกา ซึ่งปริมาณอะลูมินาจะบ่งบอกถึงความเป็นขั้ว (polarity) ดังนั้น Merck จึงเป็นโมเลกุลาร์ซีฟที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับน้ำดีที่สุด เพราะมีความเป็นขั้วสูงที่สุด รองลงมาคือ Zeochem และ UOP ตามลำดับ

ตารางที่ 1 อัตราส่วนระหว่างซิลิกอนกับอะลูมินา

อัตราส่วน	UOP-3A	Zeochem	Merck
Si/Al	2.75	2.69	2.24

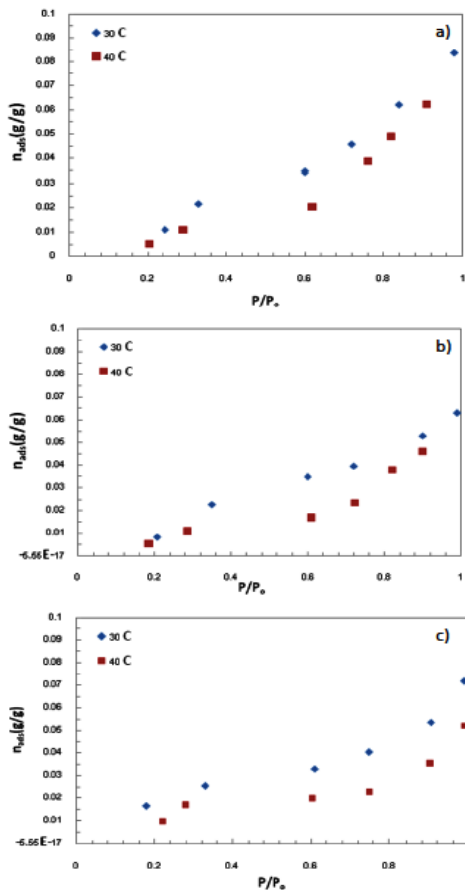
จากตารางที่ 2 พบว่าพื้นที่ผิวของ Zeochem มีค่ามากที่สุด เท่ากับ $40 \text{ m}^2/\text{g}$ รองลงมา คือ Merck และ UOP เท่ากับ 37 และ $32 \text{ m}^2/\text{g}$ ตามลำดับ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกันมาก ปริมาตรรูพรุน ของ Zeochem เท่ากับ 0.1850 cc/g Merck และ UOP เท่ากับ 0.177 และ 0.125 cc/g ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุน ของ Zeochem มีค่ามากที่สุดเท่ากับ 30 นาโนเมตร รองลงมาคือ Merck และ UOP เท่ากับ 20 และ 19 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งเป็นขนาดรูพรุนขนาดกลาง (mesopore) เพราะอยู่ในช่วง 2-50 นาโนเมตรซึ่งขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของทั้งสามตัวสามารถดูดซับน้ำได้ทุกตัว เพราะน้ำมีขนาดโมเลกุลอยู่ที่ 0.28 นาโนเมตร

ตารางที่ 2 คุณสมบัติของสารตัวอย่างการวิเคราะห์สารดูดซับด้วยเทคนิค Nitrogen Adsorption

คุณสมบัติ	Zeochem	3A-EPG (UOP)	Merck
Surface area (m^2/g)	40	32	37
Pore volume (cc/g)	0.1850	0.1250	0.177
Avg. Pore dia. (nm)	30	20	19

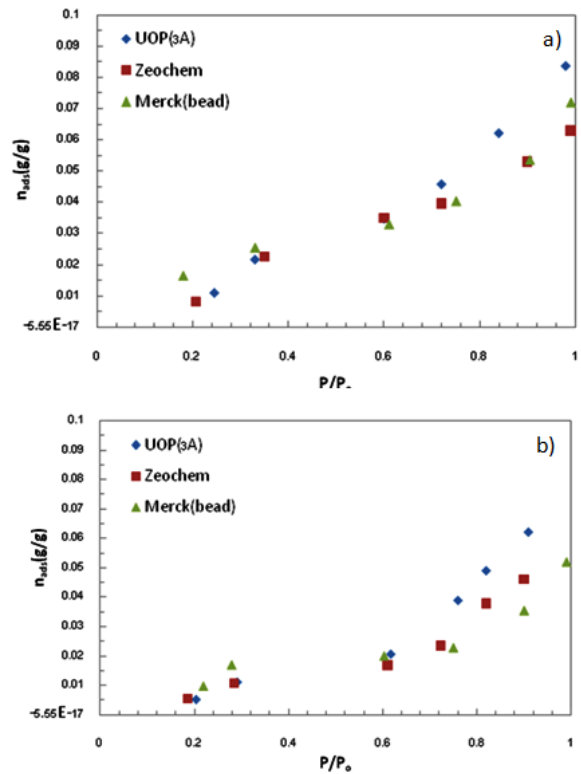
จากผลการวิเคราะห์ทางกายภาพ พบว่า Merck มีประสิทธิภาพได้ดีที่สุด แม้ว่าพื้นที่ผิวของ Merck จะมีค่าน้อยกว่า Zeochem เนื่องจากทั้ง 3 ตัวอย่างมีองค์ประกอบหลักคล้ายกัน พื้นที่ผิวมีความแตกต่างกันน้อยเล็กน้อย ดังนั้นอัตราส่วนระหว่างซิลิกอนกับอะลูมินาจะมีผลต่อการแสดงประสิทธิภาพของการดูดซับน้ำได้ดีกว่า

3.2 ไอโซเทอร์มการดูดซับความชื้น



รูปที่ 1 ไอโซเทอร์มการดูดซับที่ได้จากการทดลอง
a) UOP-3A b) Zeochem และ c) Merck

ไอโซเทอร์มการดูดซับที่ได้จากการทดลองทั้ง 3 ตัวอย่างมีลักษณะคล้ายกับไอโซเทอร์มการดูดซับชนิดที่ II ซึ่งเป็นไอโซเทอร์มที่พบในโมเลกุลาร์ซีฟที่ไม่มีรูพรุนหรือมีรูพรุนขนาดใหญ่ และเป็นการดูดซับแบบหลายชั้นรูปที่ 1a) ไอโซเทอร์มการดูดซับของ UOP-3A รูปที่ 1b) ไอโซเทอร์มการดูดซับของ Zeochem รูปที่ 1c) ไอโซเทอร์มการดูดซับของ Merck เมื่อดูจากแนวโน้มทั้ง 3 ตัวอย่างพบว่าค่าปริมาณความชื้นสมดุลจะแปรผันตรงกับค่าชื้นสัมพัทธ์และที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส จะมีประสิทธิภาพในการดูดซับได้ดีกว่าที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ปริมาณความชื้นสมดุลของโมเลกุลาร์ซีฟ ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นซึ่งเป็นไปตามกระบวนการดูดซับทางกายภาพ ซึ่งเป็นกระบวนการคายความร้อน



รูปที่ 2 ไอโซเทอร์มการดูดซับที่ได้จากการทดลอง a) 30 องศาเซลเซียส b) 40 องศาเซลเซียส

ปริมาณความชื้นที่ดูดซับจึงมีปริมาณลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น (Hans-jurgen, 2003)

จากรูปที่ 2 ทั้งที่อุณหภูมิ 30 และ 40 องศาเซลเซียส ในช่วงความดันสัมพัทธ์เท่ากับ 0.18 - 0.40 พบว่าปริมาณความชื้นสมดุลของ Merck มีค่าสูงสุด ส่วน Zeochem และ UOP มีประสิทธิภาพในการดูดซับน้ำใกล้เคียงกัน ช่วงที่ 0.6 - 0.99 พบว่าปริมาณความชื้นสมดุลของ UOP มีแนวโน้มสูงสุด ส่วน Merck และ Zeochem มีประสิทธิภาพในการดูดซับใกล้เคียงกัน ดังนั้นจากกราฟการเปรียบเทียบไอโซเทอร์มที่อุณหภูมิ 30 และ 40 องศาเซลเซียสพบว่าในช่วงความชื้นสัมพัทธ์ต่ำควรเลือกใช้ Merck แต่ถ้าในช่วงความชื้นสูงควรเลือกใช้ UOP เพราะมีประสิทธิภาพในการดูดซับน้ำดีที่สุด

3.3 การอธิบายการดูดซับความชื้นด้วยแบบจำลองการดูดซับ

ตารางที่ 3 แสดงค่า R² และค่าพารามิเตอร์ ของแบบจำลองฟรูนด์ลิชและแบบจำลอง BET ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

ตัวอย่าง	ฟรูนด์ลิช			BET		
	k	n	R ²	C	n _m	R ²
UOP-3A	0.262	0.752	0.970	0.052	8.080	0.864
Zeochem	0.368	0.832	0.970	0.046	7.670	0.743
Merck	2.19	1.309	0.921	0.042	20.784	0.880

ตารางที่ 4 ค่า R^2 และค่าพารามิเตอร์ ของแบบจำลองฟรอนด์ลิชและแบบจำลอง BET ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

ตัวอย่าง	ฟรอนด์ลิช				BET	
	k	n	R^2	C	n_m	R^2
UOP-3A	0.093	0.656	0.958	0.035	4.174	0.891
Zeochem	0.259	0.836	0.928	0.024	19.069	0.969
Merck	1.101	1.198	0.822	0.024	32.023	0.851

จากตารางที่ 3 และตารางที่ 4 UOP-3A ค่า R^2 ของสมการฟรอนด์ลิชมีค่ามากกว่าของสมการ BET ทั้งที่อุณหภูมิ 30 และ 40 องศาเซลเซียส Zeochem ค่า R^2 ของสมการฟรอนด์ลิชมากกว่าของสมการ BET ที่อุณหภูมิ 30 แต่ที่ 40 องศาเซลเซียส ค่า R^2 ของสมการ BET มีค่ามากกว่า Merck ค่า R^2 ของสมการฟรอนด์ลิชมากกว่าของสมการ BET ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และที่ 40 องศาเซลเซียส ค่า R^2 ของสมการ BET มีค่ามากกว่าเช่นกัน

4.สรุปผลการดำเนินงาน

ไอโซเทอร์มการดูดซับที่ได้จากการทดลองทั้ง 3 ตัวอย่าง เป็นไอโซเทอร์มการดูดซับชนิดที่ II แสดงว่าเป็นตัวดูดซับที่ไม่มีรูพรุนหรือมีรูพรุนขนาดใหญ่ มีการดูดซับแบบหลายชั้น จากไอโซเทอร์มการดูดซับที่ได้มาจากการทดลองแสดงให้เห็นว่าปริมาณความชื้นสมดุลที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส มีค่ามากกว่าที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ที่ความดันสัมพัทธ์เท่ากัน เมื่ออุณหภูมิกิ่งที่ ที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำ ปริมาณความชื้นสมดุลของ Merck มีค่ามากที่สุด และที่ความดันสัมพัทธ์สูงความชื้นสัมพัทธ์ของ UOP มีค่ามากที่สุด เพราะฉะนั้นการเลือกใช้โมเลกุลาร์ซีฟควรจะคำนึงถึงความชื้นสัมพัทธ์เป็นสำคัญ เพราะโมเลกุลาร์ซีฟแต่ละตัวมีความสามารถในการดูดซับต่างกันที่ความชื้นสัมพัทธ์ต่างๆ

แบบจำลองของแลงเมียร์ไม่สามารถอธิบายการดูดซับของสารตัวอย่างได้ แสดงว่าเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น แต่การดูดซับสามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลองของฟรอนด์ลิชและ BET แต่แบบจำลองของฟรอนด์ลิชสามารถอธิบายได้ในช่วงความดันสัมพัทธ์ที่กว้างกว่าเพราะ BET สามารถอธิบายการดูดซับได้ในช่วงความดันสัมพัทธ์ต่ำเท่านั้น

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่เอื้องบประมาณในการทำโครงการวิจัยครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

ภัทรณัฐ อินทวิรัตน์. ลักษณะเฉพาะของการดูดซับความชื้นของซีโอไลต์

เอเชิงพานิชย์.บัณฑิตวิทยาลัย.ภาควิชาวิศวกรรมเคมี, คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2009.

Brunauer, S., L. S. Deming, W. E. Deming and E.Teller., On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. Am. Chem. Soc. 62 (7): 1723-1732, 1940.

Hans-jurgen, B.,Karlheinz, G. and Michael, K., Physics and Chemistry of Interfaces. Wiley-VCH GmbH & Co. KgaA, New York, 2003, pp. 177.

Hong T.D., R.H. Ellis, J. Gunn, D. Moore.,Relative humidity, temperature, and the equilibrium moisture content of conidia of Beauveria bassiana (Balsamo) Vuillemin: a quantitative approach. Journal of Stored Products Research 38:33-41, 2002.

McCabe W.L., J.C.Smith, P.Harriott, Unit Operations of Chemical Engineering, 7ed. McGraw-Hill, New York. 2005.