

การพัฒนากระบวนการสำหรับการฟื้นฟูสภาพโมเดลการซีพีไอแล้ว



นางสาวสุภาภรณ์ คางคำ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต


สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-14-2206-7

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PROCESS DEVELOPMENT FOR USED MOLECULAR SIEVE REGENERATION



Miss Supaporn Khangkham

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science


Chulalongkorn University

Academic Year 2005

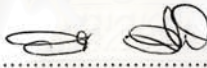
ISBN 974-14-2206-7

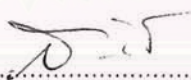
หัวข้อวิทยานิพนธ์ การพัฒนากระบวนการสำหรับการฟื้นฟูสภาพโมเลกุลาร์ซีพีไฟใช้แล้ว
โดย นางสาวสุภาภรณ์ คางคำ
สาขาวิชา เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษา ศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม อาจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต


 รองคณบดีฝ่ายบริหารรักษาราชการแทน
..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์)

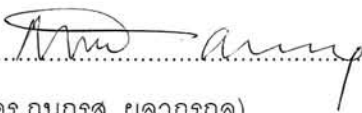
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

 ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

 อาจารย์ที่ปรึกษา
(ศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ)

 อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(อาจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

 กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สงบทิพย์ พงศ์สถาปดี)

 กรรมการ
(ดร.กนกกรส ผลากรกุล)

สุภาภรณ์ คางค้ำ : การพัฒนากระบวนการสำหรับการฟื้นฟูสภาพโมเลกุลาร์ซีฟใช้แล้ว
(PROCESS DEVELOPMENT FOR USED MOLECULAR SIEVE REGENERATION)
อาจารย์ที่ปรึกษา: ศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ, อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม: อาจารย์
ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย, 100 หน้า. ISBN 974-14-2206-17.

งานวิจัยนี้ศึกษาการฟื้นฟูสภาพโมเลกุลาร์ซีฟที่ใช้ในกระบวนการดูดซับคลอไรด์ออกจาก
เฮกเซนซึ่งเป็นตัวทำละลายกระบวนการผลิตพอลิเมอร์ให้สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก การ
ฟื้นฟูสภาพทำโดยการให้สัมผัสกับอากาศ หรือแก๊สไนโตรเจน โดยมีการควบคุมอัตราการไหล
เท่ากับ 3000 มิลลิลิตรต่อนาที และอุณหภูมิในช่วง 300-600 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง ภาวะ
ที่เหมาะสมในการฟื้นฟูสภาพคือ การให้สัมผัสกับอากาศ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เวลา 3
ชั่วโมง การฟื้นฟูสภาพโดยการให้ความร้อนในภาวะที่มีแต่ไนโตรเจนไม่สามารถกำจัดโมเลกุลของ
ตัวถูกดูดซับให้ออกจากโมเลกุลาร์ซีฟได้อย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้ ยังมีการศึกษาการฟื้นฟูสภาพ
โมเลกุลาร์ซีฟโดยการล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ก่อนการเผาพบว่าการล้างด้วย
สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะช่วยให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนที่เกาะติดอยู่ในโมเลกุลาร์ซีฟที่
ไม่สามารถกำจัดได้ด้วยการเผา ทำให้การเผาไหม้เกิดได้ง่ายขึ้น ภายหลังการฟื้นฟูสภาพโมเล
กุลาร์ซีฟสามารถนำกลับไปใช้ในกระบวนการดูดซับได้ถึง 3 ครั้ง

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่อนิสิต..... สุภาภรณ์ คางค้ำ
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา.....2548..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4772534423 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD : ADSORPTION; MOLECULAR SIEVE; REGENERATION; ZEOLITE

SUPAPORN KHANGKHAM : PROCESS DEVELOPMENT FOR USED MOLECULAR SIEVE REGENERATION. THESIS ADVISOR : PROF. SOMSAK DAMRONGLERD, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR : CHAWALIT NGAMCHARUSSRIVICHAI, Ph.D., 100 pp. ISBN 974-14-2206-7.

The spent molecular sieve from the chloride adsorption unit of polymer production plant was regenerated with hot air and hot N₂ at a flow rate of 3000 ml min⁻¹ for both gases. Regeneration temperatures were kept constant at 300, 400, 500 and 600 °C for 3 hours. The experimental results illustrated that the best regeneration was performed at 400 °C, chloride would be totally removed in 3 hours and we also found that the spent molecular sieve could not be successfully regenerated at high temperature because its molecular structure was deformed. The pretreatment of spent molecular sieve with sodium hydroxide and pure water prior to calcination could prevent this and the results indicated that the molecular sieve after the regeneration with sodium hydroxide pretreatment had similar characteristics to those thermal regeneration. After regeneration, the molecular sieve was used to adsorb chloride in spent hexane and we found that it can be reused for at least 3 cycles.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department.....Chemical Technology..... Student's signature..... *Supaporn Khangkham*
Field of study....Chemical Technology..... Advisor's signature..... *S.S.K.*
Academic year.....2005..... Co-advisor's signature..... *Chawalit Ngamcharussrivichai*

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และอาจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำการทำวิจัย รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำ และให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรพรณ ประศาสน์สารกิจ ประธานกรรมการสอบ วิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์.ดร.สงบทิพย์ พงศ์สถาปตี และ ดร.กนกกรส ผลากรกุล ที่ได้ กรุณารับเป็นกรรมการคุมสอบและให้คำแนะนำ แก้ไขข้อผิดพลาดเพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ สมบูรณ์ยิ่งขึ้น ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบคุณบริษัท ไทยโพลีเอทิลีน จำกัด ที่กรุณาอนุเคราะห์ตัวอย่างโมเลกุลาร์ซีฟ เฮกเซน และสนับสนุนเงินทุนเพื่อใช้ในการทำการวิจัย

ขอขอบคุณบุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้อง ปฏิบัติการและให้คำแนะนำต่างๆ ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ช่วยเหลือตั้งแต่เริ่มดำเนินการวิจัยและเป็นกำลังใจให้จนกระทั่งทำวิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วง

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และผู้อยู่เบื้องหลังที่ได้ให้กำลังใจ ให้คำ ปรึกษา ให้ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ

บทที่

1	บทนำ.....	1
2	วารสารปริทัศน์.....	4
2.1	ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับโมเลกุลาร์ซีฟ.....	4
2.2	ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับซีโอไลต์.....	5
2.2.1	โครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์.....	6
2.2.2	สมบัติที่สำคัญของซีโอไลต์.....	15
2.2.3	การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ในปัจจุบัน.....	15
2.2.4	การสังเคราะห์ซีโอไลต์.....	17
2.3	การดูดซับหรือการดูดติดผิว.....	19
2.3.1	กลไกการดูดซับ.....	19
2.3.2	จลนศาสตร์การดูดซับ.....	21
2.3.3	ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการดูดซับ.....	22
2.3.4	สมดุลการดูดซับ.....	23
2.3.5	ระบบการดูดซับแบบแบดท์.....	25
2.3.6	ระบบการดูดซับแบบไหลต่อเนื่อง.....	25
2.3.7	ประเภทของสารดูดสารดูดติดผิว.....	27
2.3.8	การเสื่อมสภาพของสารดูดซับ.....	28
2.3.9	การฟื้นฟูสภาพ.....	29
2.4	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	30
3	เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	34
3.1	เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย.....	35

3.2	เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์	35
3.3	สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย	36
3.4	การดำเนินการวิจัย.....	36
3.5	ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย	37
4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	45
4.1	การตรวจสอบลักษณะสมบัติของโมเลกุลาร์ซีฟ	45
4.2	การหาภาวะในการทดลองเบื้องต้น	49
4.3	ผลของการเผาไหม้ต่อลักษณะโมเลกุลาร์ซีฟ	51
4.3.1	การฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อน ภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจน.....	51
4.3.2	การฟื้นฟูสภาพโดยการล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์.....	58
4.4	ผลการฟื้นฟูสภาพต่อความสามารถในการดูดซับคลอไรด์ออกจากเฮกเซน.....	60
4.4.1	ผลของความสามารถในการดูดซับคลอไรด์ออกจากเฮกเซนในการ ทดลองแบบแบตช์.....	61
4.4.2	ผลของความสามารถในการดูดซับคลอไรด์ออกจากเฮกเซนในการ ทดลองแบบต่อเนื่อง.....	65
4.5	การศึกษาจลนพลศาสตร์ด้วย Thermogravimetry.....	68
4.6	การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ขาออกหลังกระบวนการฟื้นฟูสภาพ	70
5	สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	71
5.1	สรุปผลการทดลอง	71
5.2	ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัยนี้.....	73
5.3	ข้อเสนอแนะ.....	73
	รายการอ้างอิง.....	74
	ภาคผนวก.....	78
	ภาคผนวก ก สูตรการคำนวณ.....	79
	ภาคผนวก ข คุณสมบัติของสาร.....	80
	ภาคผนวก ค วิธีการเปรียบเทียบพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของ ซีโอไลต์	83
	ภาคผนวก ง การวิเคราะห์ปริมาณคลอไรด์ในไฮโดรคาร์บอน.....	85
	ภาคผนวก จ ความสามารถในการกำจัดคลอไรด์ออกจากเฮกเซน	87
	ภาคผนวก ฉ เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของโมเลกุลาร์ซีฟ.....	92
	ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	100

สารบัญญัตราสาร

ตาราง	หน้า
2.1	ข้อแตกต่างระหว่างโมเลกุลารซีฟกับซีโอไลต์ 5
2.2	โลหะออกไซด์ที่เป็นตัวคูณประจุในโครงสร้างของโมเลกุลารซีฟ 5
2.3	สารก่อโครงร่างที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกซีโอไลต์ 6
2.4	ซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติและที่สามารถสังเคราะห์ได้ 12
2.5	ซีโอไลต์ต่างๆ ตามลักษณะโครงสร้างและรูปร่างของวงแหวน 12
2.6	ซีโอไลต์สกุล ZSM 13
2.7	ความสัมพันธ์ระหว่างซีโอไลต์สกุล ZSM 14
2.8	การเปรียบเทียบการดูดติดผิวทางกายภาพ และการดูดติดผิวทางเคมี..... 20
2.9	สาเหตุของการเสื่อมสภาพ..... 28
3.1	ตัวแปรที่ทำการศึกษาลำหรับฟื้นฟูสภาพโมเลกุลารซีฟโดยการเผาที่อุณหภูมิสูงใน ภาวะที่มีออกซิเจน..... 40
3.2	ตัวแปรที่ทำการศึกษาลำหรับฟื้นฟูสภาพโมเลกุลารซีฟโดยการเผาที่อุณหภูมิสูงใน ภาวะที่แต่ไนโตรเจน 41
3.3	ตัวแปรที่ทำการศึกษาลำหรับฟื้นฟูสภาพโมเลกุลารซีฟโดยการล้างด้วยสาร ละลาย เบสก่อนการเผา 42
3.4	ตัวแปรที่ทำการศึกษาผลของปริมาณตัวดูดซับในการทดลองแบบแบตช์ 42
3.5	ตัวแปรที่ทำการศึกษาผลของระยะเวลาสัมผัสในการทดลองแบบต่อเนื่อง 43
3.6	ตัวแปรที่ทำการศึกษาผลอัตราการให้ความร้อนในการทดลองด้วยวิธี Thermogravimetry..... 44
4.1	ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของโมเลกุลารซีฟที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน..... 47
4.2	พื้นที่ผิวจำเพาะของโมเลกุลารซีฟที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน 48
4.3	พื้นที่ผิวจำเพาะ ของโมเลกุลารซีฟใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการให้ความ ร้อนที่อุณหภูมิ 300-900 องศาเซลเซียส..... 57
4.4	พื้นที่ผิวจำเพาะ ของโมเลกุลารซีฟใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการล้างด้วย สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์..... 59
4.5	ค่าคงที่ของการดูดซับของโมเลกุลารซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูด้วยการให้ความร้อนที่ อุณหภูมิ 300-600 องศาเซลเซียส ในภาวะที่มีออกซิเจน 21% โดยปริมาตร 62

4.6	ค่าคงที่ของการดูดซับของโมเลกุลารซีฟี่ผ่านการฟื้นฟูโดยการล้างด้วยสารละลายไฮเดียมไฮดรอกไซด์ ล้างด้วยน้ำกลั่น แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300-400 องศาเซลเซียส.....	63
4.7	ความจุการดูดซับคลอไรด์ของโมเลกุลารซีฟี่ในการทดลองแบบแบตช์และแบบต่อเนื่อง	68
4.8	ความจุการดูดซับคลอไรด์ของโมเลกุลารซีฟี่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ	69
4.9	องค์ประกอบแก๊สขาออกหลังการให้ความร้อน.....	71



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
2.1 ชนิดของโมเลกุลาร์ซีฟแบ่งตามชนิดของธาตุที่เป็นองค์ประกอบ	4
2.2 โครงสร้าง 2 มิติ ของอลูมิเนียมซิลิเกต.....	7
2.3 รูปทรงสี่หน้าของออกซิเจนโคออร์ดิเนตกับซิลิกอนหรืออะลูมิเนียมในหน่วยย่อยของซีโอไลต์ (หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ)	7
2.4 หน่วยโครงสร้างของผลึกซีโอไลต์.....	8
2.5 หน่วยโครงสร้างรูปทรงหลายหน้าขนาดใหญ่	8
2.6 ประจุลบในโครงสร้างตาข่ายที่เกิดประจุ	9
2.7 การเกิดโครงสร้างของผลึกแบบต่างๆ	10
2.8 ขนาดและลักษณะทางเรขาคณิตของช่องเปิดสำหรับซีโอไลต์	10
2.9 ลักษณะเชิงโครงสร้างของซีโอไลต์	11
2.10 เปรียบเทียบลักษณะเชิงโครงสร้างของซีโอไลต์ Faujasite และ ZSM-5	14
2.11 ขั้นตอนของการดูดซับที่ผิวของสารดูดซับที่มีรูพรุน	22
2.12 ระบบการดูดซับแบบไหลต่อเนื่อง	25
2.13 การดูดซับของในหลอดดูดซับขณะที่ของไหลซึ่งประกอบด้วยสารถูกดูดซับไหลผ่าน.....	26
2.14 ความสามารถในการทำงานของสารดูดซับ.....	29
2.15 การลดลงของความสามารถของสารดูดซับและกระบวนการฟื้นฟูสภาพ.....	30
3.1 ขั้นตอนการวิจัย.....	34
3.2 ลักษณะของโมเลกุลาร์ซีฟ ก่อนใช้งาน.....	38
3.3 ชุดเครื่องมือการฟื้นฟูสภาพโมเลกุลาร์ซีฟด้วยการให้ความร้อน	39
3.4 ชุดเครื่องมือการฟื้นฟูสภาพโมเลกุลาร์ซีฟด้วยการให้ความร้อน	40
3.5 ชุดเครื่องมือทดสอบความสามารถในการดูดซับแบบแบตช์.....	43
3.6 ชุดเครื่องมือทดสอบความสามารถในการดูดซับแบบต่อเนื่อง.....	44
4.1 ลักษณะของโมเลกุลาร์ซีฟ	45
4.2 รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน	46
4.3 พื้นผิวและรูปทรงผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟก่อนใช้งาน.....	48
4.4 TG/DTA ของโมเลกุลาร์ซีฟ.....	49
4.5 พื้นผิวและรูปทรงผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟก่อนใช้งาน.....	51

4.6	พื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส	51
4.7	พื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส	52
4.8	พื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	52
4.9	พื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส	53
4.10	พื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	53
4.11	พื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	54
4.12	พื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส	54
4.13	เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของโมเลกุลาร์ซีฟใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพที่อุณหภูมิ 300, 400, 500, 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส	56
4.14	พื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	58
4.15	เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของโมเลกุลาร์ซีฟ	59
4.16	ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารประกอบที่ผสมอยู่ในเฮกเซนด้วยเทคนิคทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	61
4.17	ความสามารถในการกำจัดคลอไรด์ออกจากเฮกเซน เมื่อใช้โมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการให้ความร้อนที่ 300 องศาเซลเซียส	61
4.18	Freundlich Adsorption Isotherm	64
4.19	Langmuir Adsorption Isotherm	64
4.20	ความเข้มข้นคลอไรด์ขาออกเทียบกับความเข้มข้นคลอไรด์เริ่มต้น ณ เวลาต่างๆ ในการทดลองแบบคอลัมน์ (อัตราการไหลเฮกเซน 1 ลิตร/ชม.)	65
4.21	ความเข้มข้นคลอไรด์ขาออกเทียบกับความเข้มข้นคลอไรด์เริ่มต้น ณ เวลาต่างๆ ในการทดลองแบบคอลัมน์ (อัตราการไหลเฮกเซน 0.23 ลิตร/ชม.)	66
4.22	ความเข้มข้นคลอไรด์ขาออกเทียบกับความเข้มข้นคลอไรด์เริ่มต้น ณ เวลาต่างๆ ในการทดลองแบบคอลัมน์ (อัตราการไหลเฮกเซน 0.1 ลิตร/ชม.)	66

4.23	ความเข้มข้นคลอไรด์ขาออกเทียบกับความเข้มข้นคลอไรด์เริ่มต้น ณ เวลาต่างๆ เมื่อใช้โมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนในภาวะที่มีออกซิเจน 21% โดยปริมาตร และการให้ความร้อนในภาวะที่มีแต่ไนโตรเจนในการทดลองแบบคอลัมน์ (อัตราการไหลเฮกเซน 0.1 ลิตร/ชม.).....	67
4.24	การสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการให้ความร้อน ในการศึกษาด้วย Thermogravimetry.....	69
4.25	ความสัมพันธ์ระหว่าง $\log \beta$ กับ $(1000/T)(K^{-1})$	69
๑1	ผลการวิเคราะห์เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของโมเลกุลาร์ซีฟที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน.....	87
๑2	ผลการวิเคราะห์เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส	87
๑3	ผลการวิเคราะห์เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส	88
๑4	ผลการวิเคราะห์เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	88
๑5	ผลการวิเคราะห์เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส	89
๑6	ผลการวิเคราะห์เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	89
๑7	ผลการวิเคราะห์เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	90
๑8	ผลการวิเคราะห์เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส	90
๑9	ผลการวิเคราะห์เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	91
๑1	ความสามารถในการกำจัดคลอไรด์ออกจากเฮกเซนเมื่อใช้โมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการให้ความร้อนที่ 400 องศาเซลเซียส	92
๑2	ความสามารถในการกำจัดคลอไรด์ออกจากเฮกเซนเมื่อใช้โมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการให้ความร้อนที่ 500 องศาเซลเซียส	92
๑3	ความสามารถในการกำจัดคลอไรด์ออกจากเฮกเซนเมื่อใช้โมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการให้ความร้อนที่ 600 องศาเซลเซียส	93

- ๑15 ความเข้มข้นคลอไรด์ขาออกเทียบกับความเข้มข้นคลอไรด์เริ่มต้น ณ เวลาต่างๆ
ในการทดลองแบบคอลัมน์ (อัตราการไหลเฮกเซน 0.1 ลิตร/ชม.) โดยการดูดซับ
ด้วยโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส 99
- ๑16 ความเข้มข้นคลอไรด์ขาออกเทียบกับความเข้มข้นคลอไรด์เริ่มต้น ณ เวลาต่างๆ
ในการทดลองแบบคอลัมน์ (อัตราการไหลเฮกเซน 0.1 ลิตร/ชม.) โดยการดูดซับ
ด้วยโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 99



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

อุตสาหกรรมเคมีและปิโตรเคมีจำนวนมากใช้สารอินทรีย์เป็นตัวทำละลายในกระบวนการผลิต สารอินทรีย์เหล่านี้เมื่อผ่านกระบวนการแล้วความบริสุทธิ์จะน้อยลง เนื่องจากมีสิ่งเจือปนต่างๆ รวมอยู่จำเป็นต้องกำจัดออกเพื่อนำสารนี้กลับไปใช้ใหม่ การกำจัดสิ่งเจือปนดังกล่าวมักใช้วิธีการดูดซับ (adsorption) ด้วยโมเลกุลาร์ซีฟ (molecular sieve) แต่เนื่องจากตัวดูดซับส่วนใหญ่ที่ใช้เป็นวัสดุที่มีราคาแพงมากเมื่อเทียบกับราคาวัตถุดิบอื่นๆ ที่นำมาใช้ในกระบวนการ ประเทศไทยยังต้องพึ่งพาการนำเข้าจากต่างประเทศเป็นหลักและเมื่อมีการใช้งานไปได้ในช่วงระยะเวลาหนึ่งแล้วประสิทธิภาพการทำงานจะลดลงจนกระทั่งไม่สามารถทำงานได้อีก จำเป็นต้องเปลี่ยนสารใหม่เข้ามาใช้งานแทน อีกทั้งโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการใช้งานแล้วนี้เป็นของเสียอันตรายที่ก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม ทำให้ไม่อาจทิ้งหรือกำจัดได้เหมือนขยะทั่วไปและต้องได้รับการบำบัดอย่างถูกวิธี ส่งผลให้มีการเสียค่าใช้จ่ายในการบำบัดอีกทางหนึ่ง ดังนั้นจึงได้มีการค้นคว้าหาวิธีเพื่อนำโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการใช้งานแล้วกลับมาใช้ใหม่ วิธีการดังกล่าวเรียกว่าการฟื้นฟูสภาพ (regeneration) เพื่อลดปัญหาการเสียดุลทางการค้า และลดการทิ้งของเสียอันตรายซึ่งยากต่อการย่อยสลายตามธรรมชาติ

การฟื้นฟูสภาพสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การใช้ความดัน การให้ความร้อน และการแลกเปลี่ยนไอออน เป็นต้น ในกระบวนการฟื้นฟูสภาพโมเลกุลาร์ซีฟโดยการให้ความร้อนเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพสูงที่สุดต้องทำในภาวะที่เหมาะสม โดยขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ในการฟื้นฟูสภาพ อัตราการให้ความร้อน เวลา สภาพบรรยากาศที่ใช้ในการฟื้นฟูสภาพทั้งในภาวะที่มีออกซิเจนและภาวะที่มีแต่แก๊สไนโตรเจน งานวิจัยที่ผ่านมาเป็นการศึกษาการฟื้นฟูสภาพโมเลกุลาร์ซีฟซีโอไลต์ที่ใช้ในกระบวนการดูดซับด้วยวิธีการให้ซีโอไลต์สัมผัสกับน้ำหรือแก๊สที่มีน้ำรวมอยู่ที่อุณหภูมิระหว่าง 25-250 องศาเซลเซียส หรือการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงเพื่อไล่ตัวถูกดูดซับออกจากพื้นผิวของซีโอไลต์ ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการฟื้นฟูสภาพโมเลกุลาร์ซีฟโดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงเพื่อไล่ตัวถูกดูดซับที่เกาะอยู่บนโครงสร้างโมเลกุลาร์ซีฟเพื่อนำกลับไปใช้ใหม่ นอกจากการฟื้นฟูสภาพโมเลกุลาร์ซีฟด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงแล้วยังมีการศึกษาการฟื้นฟูสภาพด้วยการนำไปล้างด้วยสารละลายต่างก่อนให้ความร้อนเพื่อเป็นแนวทางในการลดการให้ความร้อนในการให้ความร้อน เนื่องจากการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงเกินไปจะทำให้โครงสร้างของโมเลกุลาร์ซีฟ

เกิดความเสียหายทำให้ครั้งของการนำกลับมาใช้น้อย จึงเป็นแนวทางที่ดีในการปรับปรุงคุณภาพโมเลกุลาร์ซีฟที่ใช้แล้ว และสามารถลดปริมาณวัสดุเหลือทิ้งที่เป็นอันตรายได้อีกทางหนึ่ง

1.2 วัตถุประสงค์

1. ตรวจสอบชนิดและลักษณะสมบัติของโมเลกุลาร์ซีฟที่ใช้ในกระบวนการดูดซับคลอรีนในเฮกเซน
2. ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อการฟื้นฟูสภาพโมเลกุลาร์ซีฟที่ใช้แล้ว ได้แก่ อุณหภูมิ ระยะเวลา อัตราการให้ความร้อน และการล้างตัวดูดซับด้วยสารละลายต่าง เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมของการฟื้นฟูสภาพ
3. ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพแล้ว ทั้งในกระบวนการแบบแบตช์ และแบบต่อเนื่อง

1.3 ขอบเขตและวิธีการดำเนินการวิจัย

1. ค้นหาข้อมูล ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. ออกแบบและสร้างเครื่องมือสำหรับการทดลอง
3. ศึกษาวิธีการทดลอง และการใช้เครื่องมือต่างๆ
4. จัดหาวัสดุดิบ และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง
5. ตรวจสอบลักษณะสมบัติของโมเลกุลาร์ซีฟ
 - ธาตุองค์ประกอบ และโครงสร้าง
 - พื้นที่ผิวจำเพาะ
 - ลักษณะพื้นผิวและรูปร่างผลึก
 - คุณสมบัติการเผาไหม้
6. ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับของโมเลกุลาร์ซีฟ
 - การทดลองแบบแบตช์
 - การทดลองแบบต่อเนื่อง
5. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการฟื้นฟูสภาพโมเลกุลาร์ซีฟ โดยตัวแปรที่ใช้ในการศึกษา คือ
 - อุณหภูมิ 300-600 องศาเซลเซียส
 - เวลา 1-10 ชั่วโมง
 - การล้างตัวดูดซับด้วยสารละลายต่าง

6. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผลการทดลอง
7. เขียนรายงานผลการวิจัย

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ภาวะที่เหมาะสมในการฟื้นฟูสภาพโมเลกุลาร์ซีฟ
2. สามารถใช้งานโมเลกุลาร์ซีฟได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น ยืดอายุการใช้งาน และลดการทิ้งของเสียที่ก่อให้เกิดอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม



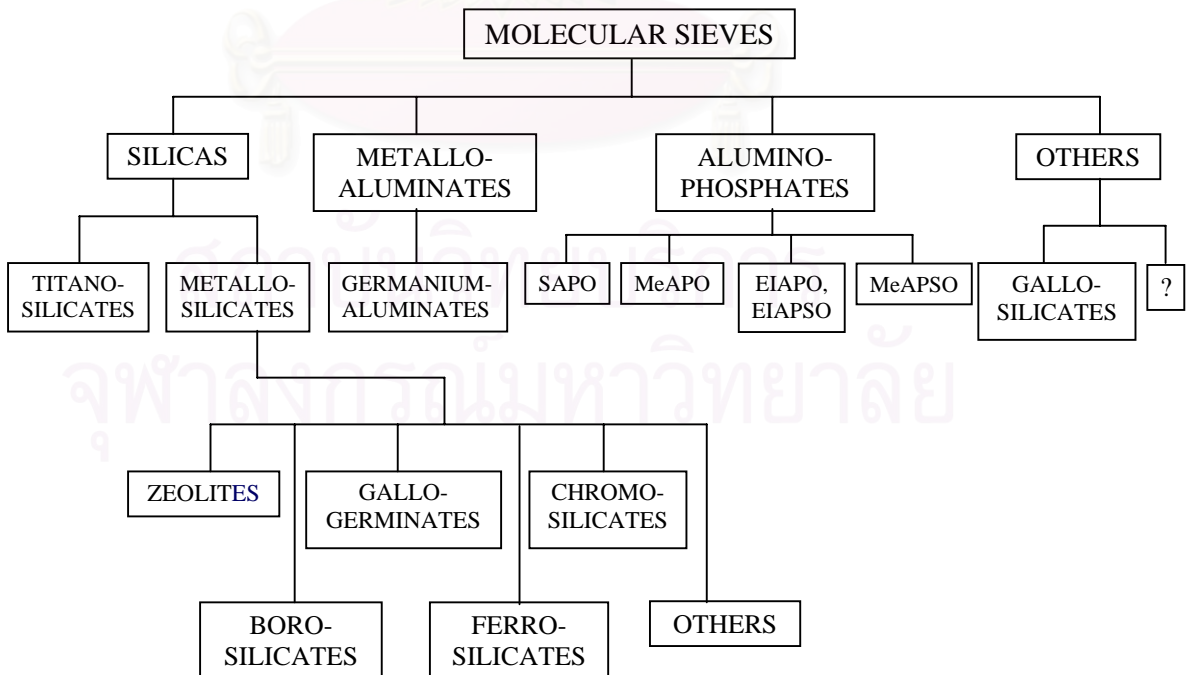
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับโมเลกุลาร์ซีฟ (Szostak, 1989)

โมเลกุลาร์ซีฟ (molecular sieve) หรือที่เรียกว่า ผลึกตะแกรงร่อนโมเลกุล โครงสร้างมีลักษณะเป็นรูพรุน (porous) ที่ประกอบไปด้วยโพรง (cavities) ช่องทาง (channel) และช่องเปิด (pore opening) โดยรูปร่าง ลักษณะ และขนาด ของโมเลกุลาร์ซีฟจะมีความแน่นอนตามแต่ชนิดของโมเลกุลาร์ซีฟนั้นๆ ซึ่งเป็นลักษณะพิเศษเฉพาะตัวที่เด่นชัดในการนำไปใช้ประโยชน์ เนื่องจากโมเลกุลาร์ซีฟมีสมบัติในการเลือกทำปฏิกิริยาตามรูปร่าง อันเป็นหลักการพื้นฐานของกระบวนการดูดซับระดับโมเลกุล โดยสามารถเลือกให้มีการดูดซับเฉพาะบางโมเลกุล โมเลกุลาร์ซีฟสามารถแบ่งออกได้หลายประเภทตามองค์ประกอบ อาทิเช่น ซิลิเกต (silicates) อลูมิเนต (aluminates) โลหะซิลิเกต (metasilicates) โลหะอลูมิเนต (metaloaluminates) อลูมิโนฟอสเฟต (aluminophosphates) โลหะอลูมิโนฟอสเฟต (metaloaluminophosphates) และอื่นๆ โมเลกุลาร์ซีฟแต่ละชนิดมีความชอบน้ำ (Hydrophilicity) และความไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับประจุที่อยู่ในโครงสร้าง ดังนั้นจึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับกระบวนการแยก หรือกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนได้



รูปที่ 2.1 ชนิดของโมเลกุลาร์ซีฟ (Szostak, 1989)

โมเลกุลาร์ซีฟมีลักษณะเป็นโครงร่าง 3 มิติ ในที่นี้จะทำการศึกษาโมเลกุลาร์ซีฟชนิดที่เป็นโลหะซิลิเกตซึ่งก็คือซีโอไลต์โมเลกุลาร์ซีฟ หน่วยย่อยของซีโอไลต์ประกอบด้วยอะตอมของซิลิกอน (หรืออลูมิเนียม) และออกซิเจน นอกจากซิลิกอน (หรืออลูมิเนียม) และออกซิเจนแล้วในโครงสร้างโมเลกุลาร์ซีฟยังมีประจุของโลหะอื่นๆ ที่เป็นตัวดุลประจุในโครงสร้างของโมเลกุลาร์ซีฟให้มีประจุรวมในโครงสร้างเป็นบวก ลบ หรือศูนย์ นอกจากนี้ในโมเลกุลาร์ซีฟในทางการค้าจะมีการเติมตัวประสานอื่นๆ เพื่อช่วยในการขึ้นรูปและเพื่อความเหมาะสมตามลักษณะการใช้งานของโมเลกุลาร์ซีฟแต่ละชนิดอีกด้วย

ตารางที่ 2.1 ข้อแตกต่างระหว่างโมเลกุลาร์ซีฟกับซีโอไลต์ (Szostak, 1989)

โมเลกุลาร์ซีฟ	ซีโอไลต์
เป็นผลึก มีรูพรุน องค์ประกอบในโครงสร้างไม่แน่นอน โครงร่างมีประจุไม่แน่นอน	เป็นผลึก มีรูพรุน อลูมิเนียมซิลิเกต โครงร่างมีประจุเป็นลบ

ตารางที่ 2.2 โลหะออกไซด์ที่เป็นตัวดุลประจุในโครงสร้างของโมเลกุลาร์ซีฟ (Szostak, 1989)

สมดุลประจุ	อะตอมโลหะในโครงสร้าง(M)
$(M^{+2}O_2)^{-2}$	Be, Mg, Zn, Co, Fe, Mn
$(M^{+3}O_2)^{-1}$	Al, B, Ga, Fe, Cr
$(M^{+4}O_2)^0$	Si, Ge, Mn, Ti
$(M^{+5}O_2)^{+1}$	P

2.2 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับซีโอไลต์ (จตุพร และนุรักษ์, 2547; Szostak, 1989)

ซีโอไลต์ มีรากศัพท์มาจากภาษากรีก zein แปลว่า to boil และ lithos แปลว่า stone รวมความหมายก็คือ boiling stone หรือ หินเดือด ซีโอไลต์ (zeolite) เป็นผลึกของสารประกอบอลูมิเนียมซิลิเกต (aluminosilicate) ของโลหะอัลคาไลด์ (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) โลหะอัลคาไลด์เอิร์ท (Mg^{+2} , Ca^{+2}) หรือไอออนบวกอื่นๆ เช่น NH_4^+ , H_3O^+ , H^+ , TMA^+ (tetramethylammonium) เป็นต้น โครงสร้างมีลักษณะเป็นรูพรุนสม่ำเสมอจำนวนมาก ซีโอไลต์สามารถนำมาใช้งานได้หลากหลายขึ้นกับคุณสมบัติของซีโอไลต์แต่ละประเภท เช่น ใช้เป็นตัวแลกเปลี่ยนประจุ (ion exchange resin) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) และเป็นตัวดูดซับ (adsorbent)

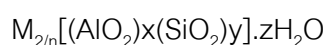
ตาราง 2.3 สารก่อโครงร่างที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกซีโอไลต์ (Rouquerol, 1999)

ชื่อย่อ	สูตร
R_4N^+ ;	
TMA	$(CH_3)_4N^+$, tetramethylammonium ion
TEA	$(C_2H_5)_4N^+$, tetraethylammonium ion
TPA	$(C_3H_7)_4N^+$, tetrapropylammonium ion
TBA	$(C_4H_9)_4N^+$, tetrabutylammonium ion
R_4P^+ ;	
TMP	$(CH_3)_4P^+$, tetramethylphosphonium ion
TBP	$(C_4H_9)_4P^+$, tetrabutylphosphonium ion
Complex ;	
MDO	$(C_7H_{15}N_2)_4N^+$, [1-methyl-1, 4-diazabicyclo(2, 2, 2) octane] ⁺
BP	$(C_8H_{16}N)_4N^+$, [5-azoniz-spiro [4, 4] nonane] ⁺

2.2.1 โครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์ (Szostak, 1989)

โครงสร้างของซีโอไลต์มีลักษณะเป็นโครงร่าง 3 มิติ หน่วยย่อยของซีโอไลต์ประกอบด้วยอะตอมของซิลิกอน(หรืออลูมิเนียม) หนึ่งอะตอม และออกซิเจนสี่อะตอม สร้างพันธะกันเป็นรูปสามเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedral) โดยอะตอมของซิลิกอน (หรืออลูมิเนียม) อยู่ตรงกลาง ล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจนที่มุมทั้งสี่ ซึ่งโครงสร้างสามเหลี่ยมสี่หน้านี้อาจเชื่อมต่อกันที่มุม (ใช้ออกซิเจนร่วมกัน) ก่อให้เกิดเป็นโครงร่างที่ใหญ่ขึ้นและเกิดเป็นช่องว่างระหว่างโมเลกุล ทำให้ซีโอไลต์เป็นผลึกแข็ง เป็นรูพรุนและช่องว่างหรือโพรงที่ต่อเชื่อมกันอย่างเป็นระเบียบในสามมิติ ขนาดตั้งแต่ 2-10 อังสตรอม (1 อังสตรอมเท่ากับ 1×10^{-10} เมตร)

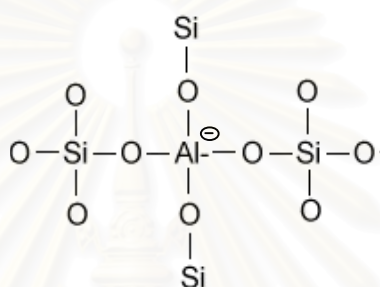
นอกจากซิลิกอน(หรืออลูมิเนียม) และออกซิเจนแล้ว ในโครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลต์ยังมีประจุบวกของโลหะ เช่น โซเดียม โพแทสเซียม แคลเซียม เกาะอยู่อย่างหลวมๆ และยังมีโมเลกุลของน้ำเป็นองค์ประกอบอยู่ในช่องว่างในโครงผลึก สามารถต้มให้เดือดระเหยออกไปได้ ทำให้เป็นที่มาของชื่อซีโอไลต์ ซีโอไลต์นั้นอาจเกิดขึ้นตามธรรมชาติในรูปของแร่ธาตุ หรืออาจสังเคราะห์ขึ้นได้โดยกระบวนการทางเคมี ซีโอไลต์มีสูตรโมเลกุลดังนี้



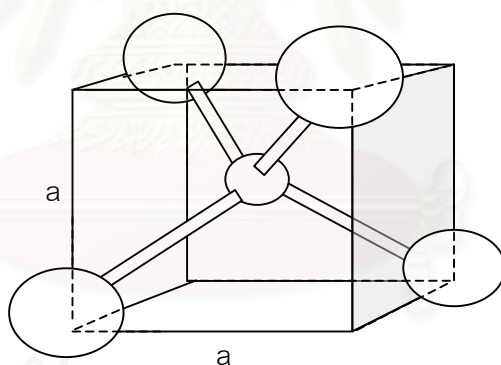
โดยที่ n วาเลนซ์ของไอออนบวก (M)

- x, y เป็นเลขจำนวนเต็ม ค่า y/x มากกว่าหรือเท่ากับ 1 ซึ่งมักใช้เป็นดัชนีตัวหนึ่งสำหรับ แบ่งชนิดของซีโอไลต์
- Z เป็นจำนวนโมลของน้ำที่มีอยู่ในผลึกของซีโอไลต์
- M เป็นโลหะหมู่ I หรือ II ซึ่งมีประจุบวกเท่ากับ n เพื่อดุลประจุลบ ณ ตำแหน่งของอะตอมออกซิเจน

โครงสร้างที่เป็นรูปหลายเหลี่ยมดังกล่าวจะประกอบเข้าด้วยกันในลักษณะ 3 มิติเป็นโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ชนิดต่างๆ โดยที่อะตอมกลางแทนซิลิกอนหรืออลูมิเนียมและอะตอมมุมแทนออกซิเจน



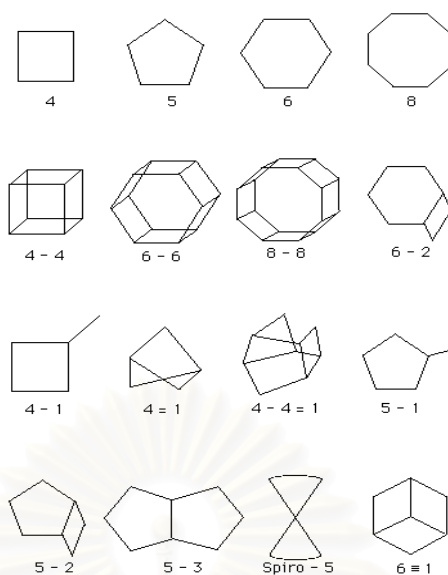
รูปที่ 2.2 โครงสร้าง 2 มิติ ของอลูมิเนียมโนซิลิเกต



รูปที่ 2.3 รูปทรงสี่หน้าของออกซิเจนโคออร์ดิเนตกับซิลิกอนหรืออลูมิเนียมในหน่วยย่อยของซีโอไลต์ (หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ) (เลิศ, 2545)

หน่วยโครงสร้างของซีโอไลต์ (จตุพร และนุรักษ์, 2547)

1. หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ (primary units) ซึ่งเป็นหน่วยเล็กๆ รูปทรงสี่หน้าของออกซิเจนโคออร์ดิเนตกับซิลิกอนหรืออลูมิเนียม ดังรูปที่ 2.2 และ 2.3
2. หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ (secondary building units : SBU) เกิดจากโครงสร้างปฐมภูมิต่อกันเป็นรูปสี่เหลี่ยมต่างๆ เป็นวงเดี่ยว เช่น S4R, S6R หรือต่อเป็นวงคู่ เช่น D4R, D6R ดังรูปที่ 2.4 ตำแหน่งมุมแทน Si หรือ Al เส้นตรงแทนอะตอมออกซิเจน



รูปที่ 2.4 หน่วยโครงสร้างทศนิยมของซีโอไลต์ (จตุพร และนุรักษ์, 2547)

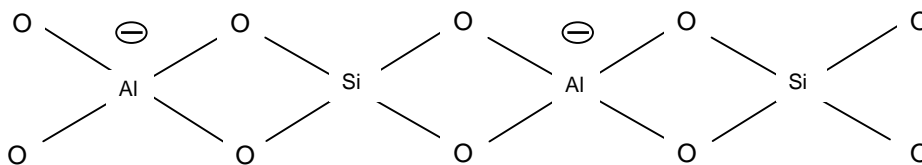
3. หน่วยโครงสร้างรูปทรงหลายหน้า (polyhedral units) เป็นรูปทรงสมมาตรขนาดใหญ่ สมมาตร ซึ่งเกิดขึ้นจากโครงสร้างปฐมภูมิหลายโครงสร้างต่อกันเป็นรูปทรงที่สลับซับซ้อนมากยิ่งขึ้น ดังตัวอย่างในรูปที่ 2.5

- รูปทรงยี่สิบหกหน้า หรือ α (truncated cubooctahedral)
- รูปทรงเหลี่ยมแปดหน้ามุมตัด หรือ β (truncated octahedral type)
- รูปทรงสิบแปดหน้า หรือ γ (18-hedron)
- รูปทรงสิบเอ็ดหน้า หรือ ϵ (11-hedron)



รูปที่ 2.5 หน่วยโครงสร้างรูปทรงหลายหน้าขนาดใหญ่ (เลิศ, 2545)

เมื่อพิจารณาหน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ พบว่าถ้าทุกหน่วยเป็น $(\text{SiO}_4)^{4-}$ สูตรอย่างง่าย (empirical) ของสารนี้คือ SiO_2 นั่นเอง ซึ่งมีสภาพประจุเป็นกลาง แต่ถ้าแทนที่ $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ด้วย $(\text{AlO}_4)^{5-}$ จะได้สูตรอย่างง่าย คือ $(\text{AlO}_2)^-$ ดังนั้นจึงมีประจุลบสำหรับทุกหน่วยของ $(\text{AlO}_2)^-$ หรือ $(\text{AlO}_4)^{5-}$ ดังแสดงในรูปที่ 2.6

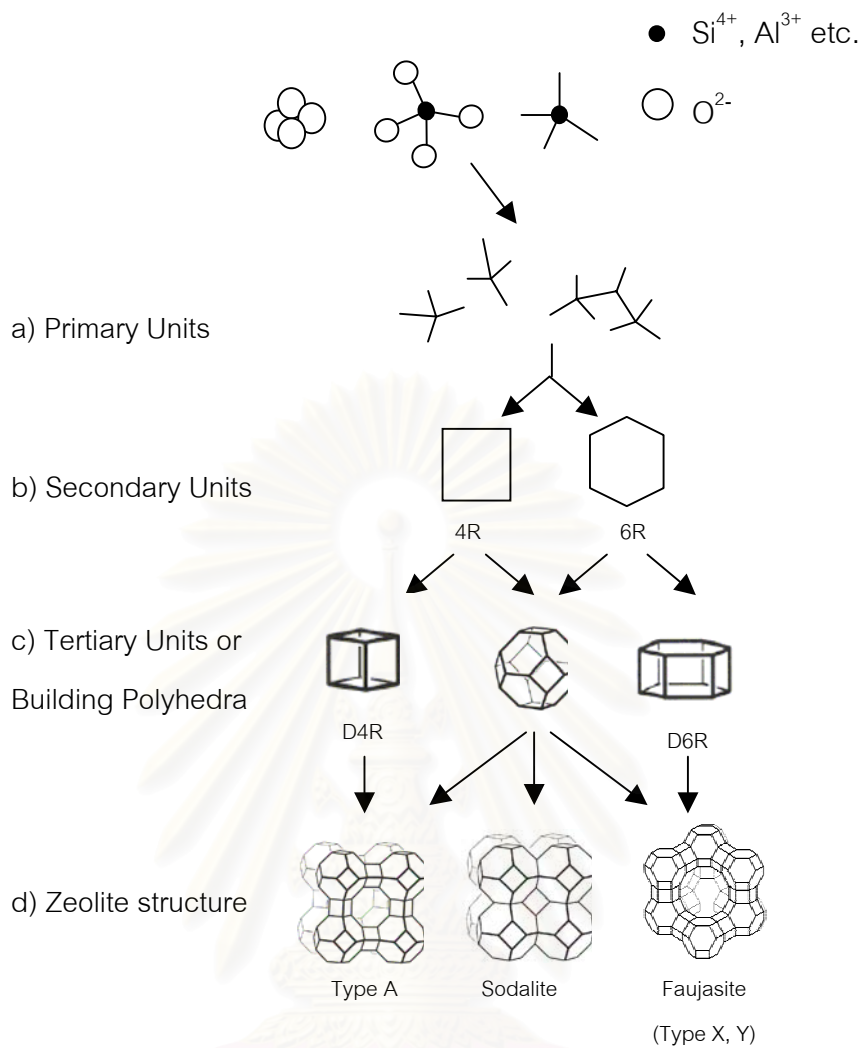


รูปที่ 2.6 ประจุลบในโครงสร้างตาข่ายที่เกิดประจุ (เลิศ, 2545)

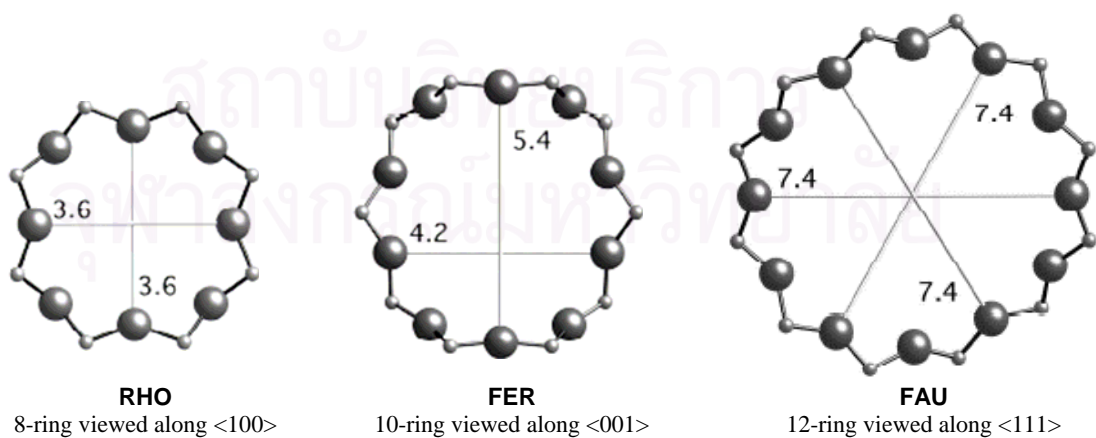
ตำแหน่งประจุลบที่เกิดขึ้นจะอยู่บริเวณรอบ $(\text{AlO}_2)^-$ หรือ $(\text{AlO}_4)^{5-}$ ซึ่งเป็นที่อยู่ของประจุบวก (cation) โดยยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงคูลอมบ์ (Coulombic force) เพื่อให้เกิดสมดุลทางประจุ ดังนั้นจำนวนประจุบวกที่พบในซีโอไลต์จะขึ้นกับจำนวนของหน่วย $(\text{AlO}_2)^-$ หรือ $(\text{AlO}_4)^{5-}$ และเลขออกซิเดชันของประจุบวก ดังนั้นซีโอไลต์จึงมีสมบัติในการแลกเปลี่ยนประจุบวกได้ ประจุบวกและโมเลกุลของน้ำ เป็นส่วนที่อยู่นอกโครงสร้างตาข่ายของซีโอไลต์ ดังนั้นการแลกเปลี่ยนประจุบวกหรือการกำจัดน้ำออกจากโครงสร้างของซีโอไลต์จึงไม่ทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์เปลี่ยนแปลง

การรวมกันระหว่างหน่วยโครงสร้างทศนิยม และ/หรือ หน่วยโครงสร้างรูปทรงหลายหน้า จะเกิดเป็นโครงสร้างซีโอไลต์ ซึ่งมีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 3-10 Å ตัวอย่างโครงสร้างซีโอไลต์ได้แก่ ซีโอไลต์แบบฟูจาไซต์ (FAU) ในรูปที่ 2.7 ซึ่งเกิดจากโครงสร้างที่เป็นกล่องไซดาไลต์ และเฮกซะโกนัลปริซึม มีโลหะไอออน M^+ เป็นตัวดุลประจุ ซึ่งมีช่องว่างที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 8 Å ซึ่งเรียกว่าเป็นโพรงขนาดใหญ่ หรือ ซูเปอร์เคจ (supercage)

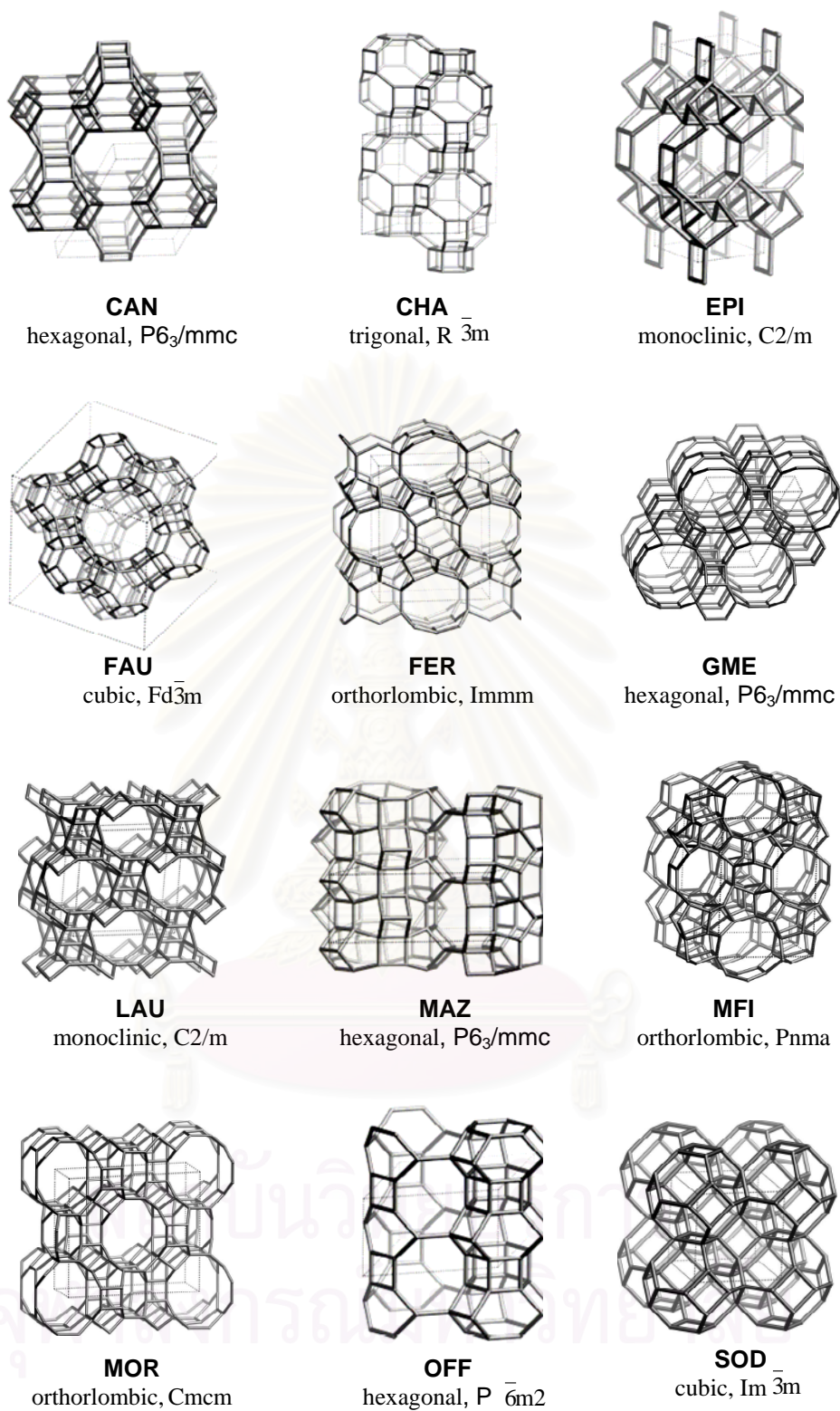
ผลึกของซีโอไลต์ประกอบด้วยรูพรุนหรือช่องทางซึ่งมีขนาดและรูปร่างที่แน่นอน รูพรุนประกอบด้วยอะตอมออกซิเจนเป็นวงแหวน ซึ่งขนาดของวงแหวนแทนด้วยสัญลักษณ์ nOR โดย n คือ จำนวนของออกซิเจนซึ่งต่อกันอยู่ ตัวอย่างเช่น 10OR คือวงแหวนที่ประกอบด้วยอะตอมออกซิเจนจำนวน 10 อะตอม เนื่องจากขนาดอะตอมของออกซิเจนใหญ่กว่าอะตอมของไอออนบวก ซึ่งอาจจะเป็น Si^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} เป็นต้น ดังนั้น ผิวภายใน (internal surface) ของซีโอไลต์จึงประกอบด้วยอะตอมของออกซิเจนเกือบทั้งหมด ขนาดของรูพรุนในซีโอไลต์แบ่งออกได้เป็น 3 ขนาด คือ รูพรุนขนาดเล็ก (ขนาดรูพรุนน้อยกว่า 5 Å ซึ่งเป็นขนาดของ 8OR) ดังเช่นในซีโอไลต์ A รูพรุนขนาดกลาง (ขนาดรูพรุน 5-6 Å ซึ่งเป็นขนาดของ 10OR) ดังเช่นในซีโอไลต์ ZSM-5 รูพรุนขนาดใหญ่ (ขนาดรูพรุน 7-8 Å ซึ่งเป็นขนาดของ 12OR) ดังเช่นในซีโอไลต์ฟูจาไซต์ชนิด X และ Y



รูปที่ 2.7 การเกิดโครงสร้างของผลึกแบบต่างๆ (Farrauto, 1997)



รูปที่ 2.8 ขนาดและลักษณะทางเรขาคณิตของช่องเปิดสำหรับซีโอไลต์ (R.M. Barrer, 1986)



รูปที่ 2.9 ลักษณะเชิงโครงสร้างของซีโอไลต์ (J.V. Smith, 1976; Szostak, 1989)

ตาราง 2.4 ซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติและที่สามารถสังเคราะห์ได้ (J.V. Smith, 1976)

ชื่อ	รูปแบบผลึก	องค์ประกอบทางเคมี
A	isometric	$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
Cancrinite	hexagonal	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Chabazite	rhombohedrol	$(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Erionite	hexagonal	$(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2)_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
Faujasite	isometric	$\text{Na}_{13}\text{Ca}_{11}\text{Mg}_9\text{K}_2\text{Al}_{55}\text{Si}_{37}\text{O}_{384} \cdot 235\text{H}_2\text{O}$
X	isometric	$\text{Na}_{86}\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384} \cdot 264\text{H}_2\text{O}$
Y	isometric	$\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384} \cdot 250\text{H}_2\text{O}$
Gemlinite	hexagonal	$(\text{Na}, \text{etc})_8\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
L	hexagonal	$\text{K}_9\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Mazzite	hexagonal	$\text{K}_{2.5}\text{Mg}_{2.1}\text{Ca}_{1.4}\text{Na}_{0.3}\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$
Mordenite	orthorombic	$\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{90} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Offretite	hexagonal	$\text{KCaMgAl}_{15}\text{Si}_{13}\text{O}_{30} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Sodalite	isometric	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 2\text{NaCl}$
ZK-5	isometric	$\text{Na}_{30}\text{Al}_{30}\text{Si}_{66}\text{O}_{192} \cdot 98\text{H}_2\text{O}$

ตารางที่ 2.5 ซีโอไลต์ต่างๆ แบ่งตามลักษณะโครงสร้างและรูปทรงของวงแหวน (Szostak, 1989)

12-membered ring	10-membered ring	8-membered ring
Faujasite (Type X, Y)	ZSM-5 (Silicate)	Type A, ZK-5
Mordenite	ZSM-11	Bikitate
Cancrinite	Dachiardite	Brewsterite
Gmelinite	Epistilbite	Chabazite
Type L	Ferrierite	TMA-E (AB)
Mazzite	Laumontite	Edingtonite
Offretite	Stilbite	Erionite
Omega	ZSM-23	Gismondine
ZSM-12	Theta-1 (ZSM-22)	Heulandite

ตารางที่ 2.5 ซีโอไลต์ แบ่งตามลักษณะโครงสร้างและรูปทรงของวงแหวน (Szostak, 1989) (ต่อ)

12-membered ring	10-membered ring	8-membered ring
Beta	Eu-1 (ZSM-50)	Levyne
	ZSM-48 (EU-2)	Merlinoite
		Natrolite
		Phillipsite
		Paulingite
		Rho
		Thomsonite
		Yugawaralite

ตาราง 2.6 ซีโอไลต์สกุล ZSM (T.E. Whyte, 1982)

ซีโอไลต์	ประจุ/สารก่อโครงร่าง	Si/Al ratio
ZSM-4	TMA, Na	1.5-10
ZSM-5	TPA or precursors, Na	6-50
ZSM-6	TMACl	-
ZSM-8	TEA, Na	5-100
ZSM-10	DDO, K	2.5-3.5
ZSM-11	TBP, BTPP, TBA	10-45
ZSM-12	TEA, MTEA or precursors, Na	10-100
ZSM-18	HMBTP, Na (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	2-100
ZSM-20	TEA, Na	3.5-5
ZSM-21 ^{a, b}	ED, P, C, Na	4-25
ZSM-23 ^a	P, Na (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	25-110
ZSM-25	TEA, Na	3-5
ZSM-34 ^b	C or TMA, Na, K	4-10
ZSM-35 ^a	ED, P, Na	4-25
ZSM-38 ^b	C(Cl), Na	4-25

ตาราง 2.6 ซีโอไลต์สกุล ZSM (T.E. Whyte, 1982) (ต่อ)

ซีโอไลต์	ประจุ/สารก่อโครงร่าง	Si/Al ratio
ZSM-39 ^a	Tetraurea cobalt (II), P	20
ZSM-43 ^b	C, Cs	5-8
ZSM-47	TMACl	-
ZSM-48	C ₃ -C ₁₂ diamines or NPA, TMACl	12.5

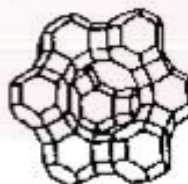
^a P = pyrrolidine

^b C = choline

ตาราง 2.7 ความสัมพันธ์ระหว่างซีโอไลต์สกุล ZSM (T.E. Whyte, 1982)

ซีโอไลต์	ชนิด
ZSM-5, ZSM-11	Pentasil family
ZSM-21, ZSM-34, ZSM-38	Ferrierite
ZSM-20	Faujasite
ZSM-34	Offretite/Erionite

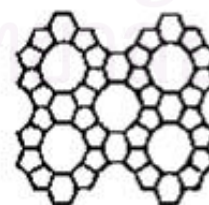
Y FAUJASITE
7-8 Å CAGE OPENING



ZSM-5
5.1-5.6 Å CHANNEL OPENING



SIDE VIEW OF CHANNEL STRUCTURE



TOP VIEW OF CHANNELS

รูปที่ 2.10 เปรียบเทียบลักษณะเชิงโครงสร้างของซีโอไลต์ FAU และ ZSM-5

2.2.2 สมบัติที่สำคัญของซีโอไลต์ (Bruce, 1991)

1. การแลกเปลี่ยนไอออน ซีโอไลต์สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนประจุบวกได้ โดยกระบวนการแลกเปลี่ยนประจุบวกนี้เป็นกระบวนการแบบผันกลับได้

2. การดูดซับน้ำ ซีโอไลต์สามารถดูดซับน้ำให้เข้าไปอยู่ในช่องว่างบริเวณผนังด้านในของโพรงชนิดต่างๆ ได้ และสามารถกำจัดน้ำออกได้ที่อุณหภูมิสูงพอ

3. การคัดขนาดและรูปร่างของโมเลกุลที่ผ่านเข้าออกจากโพรงของซีโอไลต์ ภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ประกอบด้วยโพรงขนาดต่างๆ กัน มีทางให้โมเลกุลของสารอื่นผ่านเข้าออกได้ เรียกว่า ปากโพรง (aperture) โดยที่โมเลกุลที่มีรูปร่างและขนาดพอเหมาะสำหรับปากโพรงเท่านั้น จึงจะสามารถผ่านเข้าออกจากโพรงของซีโอไลต์ได้ ทำให้ซีโอไลต์มีสมบัติในการกรองแยกโมเลกุลได้ (molecular sieve)

4. สมบัติที่สำคัญอื่นๆ ได้แก่ ความหนาแน่นของตำแหน่งที่เป็นกรด (acid site density) ความรุนแรงของกรด (acid strength) และขนาดของรูพรุน (pore size) ภายในผลึก ซึ่งรวมถึงลักษณะรูปร่าง และขนาดของทางเข้าออกของรูพรุน (pore entrance)

ลักษณะสำคัญที่ทำให้ซีโอไลต์กลายเป็นสารพัดประโยชน์ก็คือ โครงสร้างที่เป็นรูพรุนอย่างเป็นระเบียบของซีโอไลต์ ซึ่งอาจใช้เป็นตัวกรองสารที่ต้องการ โดยโมเลกุลที่เล็กกว่าขนาดโพรงซีโอไลต์ก็จะสามารถผ่านไปได้ ในขณะที่โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ไม่สามารถผ่านออกมา และโมเลกุลที่ต้องการซึ่งมีขนาดพอดีกับโพรงซีโอไลต์ก็จะถูกกักไว้ในโพรง ด้วยลักษณะที่เป็นรูพรุนคล้ายตะแกรง (ดังแสดงตัวอย่างในรูป 2.10) ผนวกกับคุณลักษณะดังกล่าวข้างต้นจึงมีการเรียกชื่อซีโอไลต์ตามคุณสมบัติการใช้งานที่ได้ชื่อว่า ตะแกรงร่อนโมเลกุล (molecular sieve)

2.2.3 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ (เลิศ, 2545; จตุพร และนุรักษ์, 2547)

การสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยทั่วไปใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal process) ซึ่งการสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลจะทำให้แหล่งอลูมินา (เช่น sodium aluminates หรือ aluminum sulfate) ซิลิกา (เช่น sodium water glass, silica sol) ทำปฏิกิริยากับเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือ NR_4^+ เกิดเป็นเจลที่มีลักษณะเป็นสารเนื้อเดียวกันและก่อตัวขึ้นเป็นผลึกอย่างช้าๆ ภายในช่วงเวลาที่เกิดปฏิกิริยาอุณหภูมิการเกิดผลึกจะอยู่ในช่วงประมาณ 150 องศาเซลเซียส หรือสูงกว่านั้นเท่ากับความดันของไอน้ำอิ่มตัวในขณะนั้น บางครั้งอาจเกิดเป็นผลึกซีโอไลต์มากกว่าหนึ่งชนิด

ในการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล องค์ประกอบของอลูมินา ซิลิกา ประจุบวก สารอินทรีย์ และน้ำ รวมตัวกันเป็นเจล ซึ่งอยู่ในสภาพสารละลายต่างอิมมัตววยดียง (analkaline supersaturated solution) แปลงสภาพเป็นโครงสร้างรูพรุนของผลึกอลูมิโนซิลิเกต (microporous

crystalline aluminosilicate) ซึ่งเรียกกระบวนการทางเคมีนี้ว่า กระบวนการซีโอไลไทเซชัน (zeolitization) เป็นการกระตุ้นโดยความร้อนภายในช่วงเวลาที่เหมาะสม อุณหภูมิที่ใช้โดยปกติอยู่ในช่วงอุณหภูมิสูงเพื่อให้ได้ผลผลิตสูง ขั้นตอนสำคัญในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ได้แก่

2.2.3.1 ระยะเวลาการปล่อยให้ตกผลึก (aging period)

ระยะเวลาการปล่อยให้ตกผลึก (aging period) หมายถึง ช่วงเวลาและปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นภายหลังการเตรียมเจล โดยที่อุณหภูมิของเจลมีค่าต่ำกว่าอุณหภูมิการเกิดผลึก (crystallization temperature) สิ่งหนึ่งที่สำคัญในช่วงระยะเวลาการปล่อยให้ตกผลึก (aging Period) คือ การละลายหรือ ดีพอลิเมอร์ไรเซชัน (depolymerization) ของซิลิกาโดยต่าง ซึ่งการละลายดังกล่าวเป็นการเพิ่มความเข้มข้นของซิลิกา ผลิตภัณฑ์เริ่มแรกอยู่ในรูปของโมโนเมอร์ซิลิเกตแอนไอออน (monomeric silicate anions) หลังจากนั้นโมโนเมอร์ซิลิเกตแอนไอออนจะถูกเปลี่ยนไปเป็นโอลิโกเมอร์ (oligomeric species) โดยปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบควบแน่น (condensation Polymerization)

สารละลายต่างดังกล่าวข้างต้น ประกอบไปด้วยอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ได้แก่ $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (tetrahedral $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ species) ซึ่งโอลิโกเมอร์ซิลิเกตจะทำปฏิกิริยากับโมโนเมอร์ $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ เกิดเป็นโครงสร้างอลูมิโนซิลิเกต

2.2.3.2 กลไกการเกิดผลึก (mechanism of crystallization) แบ่งเป็น 3 ขั้นตอน ได้แก่

1. การอิ่มตัวยิ่งยวด (achievement of supersaturation)

เป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นระหว่างการตกผลึก (aging) และชัดเจนมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งเป็นขั้นตอนที่ความเข้มข้นขององค์ประกอบที่ถูกละลาย (dissolved components: aluminosilicate species) เพิ่มมากขึ้น การเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของสารละลาย ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพของสารละลายจากสารละลายที่มีเสถียรภาพไปเป็นสารละลายที่ความเสถียรภาพไม่แน่นอน (metastable solution) และสุดท้ายอยู่ในสภาพที่มีการเปลี่ยนแปลงอยู่เสมอ (labile solution)

2. การเกิดนิวเคลียส (nucleation)

การเกิดนิวเคลียสขั้นปฐมภูมิ (primary nucleation) ของสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวดสามารถแบ่งออกเป็น การเกิดนิวเคลียสแบบเนื้อเดียว และแบบเนื้อผสม (homogeneous and heterogeneous nucleation) ซึ่งการเกิดนิวเคลียสแบบเนื้อผสมเกิดขึ้นจากการเหนี่ยวนำของสิ่งแปลกปลอมที่มีอยู่ในสารละลาย (impurities or foreign particles) ต่อมาการเกิดนิวเคลียสขั้นทุติยภูมิ (secondary nucleation) เกิดขึ้นจากการเหนี่ยวนำของผลึกที่เกิดขึ้น

3. การเจริญผลึกซีโอไลต์ (crystal growth)

การเจริญผลึกซีโอไลต์เริ่มเกิดขึ้นหลังจากการเกิดนิวเคลียส โดยนิวเคลียสที่เกิดขึ้นจะเกิดการเติบโตโดยการเพิ่มหรือควบแน่นขององค์ประกอบข้างต้นกลายเป็นผลึกซีโอไลต์ที่สมบูรณ์ ลักษณะของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นจะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง ซึ่งประกอบไปด้วยอัตราส่วนของ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ของสารตั้งต้น อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย ปริมาณน้ำที่เติมเข้าไป ช่วงระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา อัตราเร็วในการกวน และปริมาณของประจุบวกของทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ที่ปะปนอยู่ โดยปกติการก่อตัวของซีโอไลต์มีความสลับซับซ้อนมาก

2.2.4 การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ในปัจจุบัน (จำรัส, 2540; Charles, 1996)

ในการประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ในการกลั่นปิโตรเลียมให้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงและผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมอื่นๆ นั้น ปัจจัยสำคัญมิใช่เรื่องขนาดของโพรงซีโอไลต์อย่างเดียว แต่ยังมีสมบัติทางเคมีของอะตอมที่อยู่รอบๆ โครงสร้างผลึกที่มีส่วนทำให้เกิดผลที่ต้องการด้วย เช่น ในบางกรณีที่ต้องการทำให้สารไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ (ในกระบวนการปิโตรเคมี) แยกออกกลายเป็นโมเลกุลที่เล็กลง เพื่อให้สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้นั้น การแตกออกของโมเลกุลใหญ่ๆ ก็เกิดจากการที่โมเลกุลทำปฏิกิริยากับอะตอมที่อยู่รอบๆ โพรงซีโอไลต์นั่นเอง โดยสรุปแล้วการใช้ประโยชน์จากซีโอไลต์ถูกกำหนดด้วยสมบัติพื้นฐานในระดับโมเลกุลของสาร ซึ่งมีอยู่สามด้านหลักๆ ด้วยกันได้แก่ เป็นตัวแลกเปลี่ยนประจุ (ion exchange) เป็นตัวดูดซับ (adsorption) และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysis)

2.2.4.1 ตัวแลกเปลี่ยนประจุ (ion exchange)

เนื่องจากประจุบวกของโลหะที่เกาะกับซีโอไลต์นั้นเกาะอยู่อย่างหลวมๆ จึงพร้อมที่จะแลกเปลี่ยนประจุกับโลหะอื่นเมื่ออยู่ในสารละลายได้ ด้วยหลักการนี้จึงสามารถประยุกต์ใช้กับการลดความกระด้างของน้ำ โดยโลหะอัลคาไลน์ เช่น โซเดียม หรือ โพแทสเซียม ที่เกาะกับซีโอไลต์จะแลกเปลี่ยนประจุกับแคลเซียม และแมกนีเซียม ซึ่งเป็นประจุของโลหะในน้ำที่เป็นตัวการทำให้น้ำกระด้าง และมีการนำซีโอไลต์มาใช้ลดความกระด้างของน้ำแทนฟอสเฟตในผงซักฟอก (จำรัส, 2540) เนื่องจากฟอสเฟตนั้นถือว่าเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และด้วยหลักการแลกเปลี่ยนประจุนี้ ทำให้สามารถใช้ซีโอไลต์ในการกำจัดแอมโมเนียออกจากน้ำเสีย โดยการแลกเปลี่ยนประจุบวกของแอมโมเนียกับโลหะโซเดียมที่อยู่ในโพรงของซีโอไลต์ รวมทั้งสามารถใช้ขจัดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) จากไอเสียเครื่องยนต์ให้กลายเป็นก๊าซไนโตรเจน และก๊าซออกซิเจนที่ปลอดภัย (Alan, 1988) อุปกรณ์นี้เรียกว่า คะตะไลติกคอนเวอร์เตอร์ และขจัดไอโซโทปกัมมันตรังสีของซีเซียมและสตรอนเชียมจากกากนิวเคลียร์ได้อีกด้วย

2.2.4.2 ตัวดูดซับ (adsorption)

การใช้ซีโอไลต์เป็นตัวดูดซับนั้น ใช้ทั้งในกระบวนการทำให้แห้ง (dehydration) การทำให้บริสุทธิ์ (purification) และ การแยกสาร (separation) ซึ่งซีโอไลต์นั้นมีสมบัติในการเลือกทำปฏิกิริยาตามรูปร่าง อันเป็นหลักการพื้นฐานของกระบวนการดูดซับระดับโมเลกุล โดยสามารถเลือกให้มีการเลือกดูดซับเฉพาะบางโมเลกุล ส่วนการทำให้แห้งนั้น เนื่องจากซีโอไลต์ที่มีประจุบวกสามารถดูดซับน้ำได้ดีเป็นพิเศษและสามารถเกิดปฏิกิริยาแบบย้อนกลับได้ กล่าวคือ เมื่อมีการให้ความร้อน น้ำก็จะระเหยออกไปหมด แต่เมื่อซีโอไลต์เหล่านี้สัมผัสกับไอน้ำอีกครั้งก็สามารถดูดซับน้ำได้อีก หรืออาจนำไปใช้ดูดซับสารอื่นแทน เช่น ก๊าซไอโอดีน ตะกั่ว หรือแอมโมเนีย แบบย้อนกลับได้เช่นกัน นอกจากนี้ยังใช้ในการแยกก๊าซ ซึ่งโมเลกุลของก๊าซต่างชนิดจะมีความแตกต่างกันในเรื่องของปฏิกิริยาทางไฟฟ้าสถิตกับไอออนโลหะ ในทางกลับกันซีโอไลต์บางชนิดจะไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำ แต่จะดูดซับเฉพาะโมเลกุลอินทรีย์เท่านั้น

2.2.4.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา/ตัวแยกโมเลกุล (catalysis/molecular sieve)

ประโยชน์ของซีโอไลต์ในแง่ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจัดว่ามีมูลค่ามหาศาล โดยเฉพาะในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ในแต่ละปีประเทศไทยต้องนำเข้าตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมเคมีปีละกว่าพันล้านบาท และกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ของตัวเร่งปฏิกิริยานี้คือ ซีโอไลต์ (ราคาของซีโอไลต์มีตั้งแต่กิโลกรัมละ 4-5,000 บาท ไปจนถึงประมาณล้านบาท) ด้วยเหตุที่ข้อดีของซีโอไลต์คืออยู่ในรูปของแข็งที่มีจุดหลอมเหลวสูงทำให้คงทนกว่า และนำกลับมาใช้ได้ง่ายกว่าสารเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปของเหลวหรือก๊าซ ทำให้ไม่สิ้นเปลืองพลังงานและเป็นมิตรกับธรรมชาติ

สมบัติการเป็นตัวแยกโมเลกุล (molecular sieve) ของซีโอไลต์ขึ้นกับขนาดของช่องว่างที่อยู่ระหว่างโครงสร้างหน่วยย่อย และสามารถควบคุมขนาดของช่องนี้โดยควบคุมอุณหภูมิและประจุบวกที่อยู่ภายในหรืออยู่รอบๆ ช่องว่าง ทำให้บางช่องว่างนี้ไว้บางส่วน และนักเคมีสามารถเพิ่มหรือลดขนาดช่องว่างนี้ได้โดยการปรับปัจจัยสองประการดังกล่าว จึงมีการสังเคราะห์สารที่มีโครงสร้างคล้ายซีโอไลต์ และใช้สารกลุ่มนี้เป็นตัวแยกโมเลกุล และใช้สารดังกล่าวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซึ่งนอกจากจะเป็นการประหยัดพลังงานและลดขั้นตอนเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาเคมีเร็วขึ้นแล้ว ยังสามารถสร้างมูลค่าของสารตั้งต้นให้ออกมาเฉพาะผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เช่น เพิ่มค่าออกเทนของน้ำมัน โดยกำจัดองค์ประกอบที่เป็นสายตรง หรือแยกสารไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัวออกจากชนิดไม่อิ่มตัว เป็นต้น

2.2.4.4 ประโยชน์อื่นๆ

การใช้งานซีโอไลต์ในประโยชน์ด้านอื่นๆ เช่น ใช้ในการเกษตร การเลี้ยงสัตว์ และการก่อสร้าง ในเชิงการเกษตรนั้น เป็นวิธีการที่เรียกว่า Zeoponic หมายถึง การนำซีโอไลต์ธรรมชาติมา

ปรับเปลี่ยนองค์ประกอบบริเวณที่มีการแลกเปลี่ยนประจุ ใสประจุบวกที่เป็นสารอาหารของพืชลงไปแทน ทำให้โมเลกุลของซีโอไลต์กลายเป็นแหล่งอาหารของพืช ซึ่งสารอาหารนั้นๆ จะค่อยๆ ถูกปลดปล่อยออกมา ทำให้สารอาหารไม่ถูกชะล้างไปโดยง่าย เป็นการประหยัดสารอาหารได้อีกทางหนึ่ง

2.3 การดูดซับหรือการดูดติดผิว (Adsorption) (Eckenfelder, 1981 และ McCabe, 1993)

การดูดซับหรือการดูดติดผิว (adsorption) เป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการสะสมความเข้มข้นของอนุภาคที่ผิวหน้าหรือระหว่างผิวของสารสองสถานะ ไม่ว่าจะเป็นสถานะของแข็งหรือของเหลว ก๊าซกับของเหลว ก๊าซกับของแข็ง หรือของเหลวกับของแข็ง โดยโมเลกุลหรือคอลลอยด์ที่ถูกดูดซับเรียกว่าสารที่ถูกดูดซับ (adsorbate) ส่วนของแข็งที่พื้นผิวเป็นที่เกาะจับของสารที่ถูกดูดซับเรียกว่า สารดูดซับ (adsorbent) ซึ่งการเกาะติดบนพื้นผิวดังกล่าวสามารถจำแนกออกมาเป็นการเกาะติดด้วยแรงทางฟิสิกส์หรือด้วยพันธะเคมีซึ่งขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของตัวดูดซับและคุณสมบัติของพื้นผิวดูดซับ

2.3.1 กลไกการดูดซับ (Adsorption mechanism) (Eckenfelder, 1981)

กระบวนการดูดซับแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) และการดูดซับทางเคมี (chemical adsorptions) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของแรงที่มาเกี่ยวข้อง

2.3.1.1 การดูดซับทางกายภาพ (physical/Van der Waals adsorption)

การดูดซับทางกายภาพเป็นผลมาจากแรงระหว่างผิวหน้าของโมเลกุลของแข็งกับโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับ ซึ่งเรียกว่า แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals force) แรงดังกล่าวเกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอนและนิวคลีไอของระบบซึ่งได้แก่ แรงทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic force) และแรงกระจาย (dispersion force) ทั้งนี้แรงกระจายจะมีอยู่ทั่วไปในวัตถุทุกชนิดและเป็นแรงดึงดูดระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลที่อยู่ติดกัน การดูดซับจะเกิดขึ้นแบบหลายชั้น (multilayer) โดยแต่ละชั้นของโมเลกุลจะติดอยู่กับชั้นของโมเลกุลก่อนหน้า ซึ่งจำนวนชั้นเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับ หรือจำนวนชั้นของโมเลกุลจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับเพิ่มขึ้น

2.3.1.2 การดูดซับทางเคมี (chemical adsorptions/activated adsorption)

การดูดซับทางเคมีเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างสารดูดซับกับสารที่ถูกดูดซับเกิดเป็นสารประกอบทางเคมีขึ้น ซึ่งเป็นผลจากการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันหรือการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนและการเปลี่ยนรูปของพันธะเคมีระหว่างสารที่ถูกดูดซับกับผิวหน้าของแข็ง เนื่องจากการดูดซับทางเคมี

เกี่ยวข้องกับพันธะทางเคมีจึงมักเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงและมีความสัมพันธ์กับพลังงานกระตุ้น(activation energy) ดังนั้นจึงทำให้โมเลกุลที่ถูกดูดซับติดอยู่ที่ใดที่หนึ่งเฉพาะที่ไม่สามารถเคลื่อนที่ไปมาได้บนพื้นผิวดังกล่าว จึงอาจกล่าวได้ว่าการดูดซับทางเคมีเป็นปฏิกิริยาแบบไม่ย้อนกลับ และเป็นการดูดซับแบบขั้นเดียว

ข้อแตกต่างของการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี (Ruthven, 1997)

1. การดูดซับทางกายภาพไม่เกี่ยวข้องกับการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันหรือการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอน การดูดซับทางกายภาพสามารถย้อนกลับได้ สารที่ถูกดูดซับสามารถเคลื่อนที่ออกจากสารดูดซับ (desorption) ที่อุณหภูมิเดียวกัน ส่วนการดูดซับทางเคมีเกี่ยวข้องกับพันธะทางเคมีและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นผันกลับไม่ได้ (irreversible)

2. การดูดซับทางกายภาพไม่เจาะจงบริเวณที่จะเกิดการดูดซับ โมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับมีอิสระที่จะเคลื่อนย้ายตัวเองได้ตลอดทั้งพื้นผิว สามารถวัดพื้นผิวของแข็งของสารดูดซับได้ ในทางตรงกันข้ามการดูดซับทางเคมีเป็นการดูดซับเฉพาะที่ โมเลกุลที่ถูกดูดซับทางเคมีจะติดอยู่กับบริเวณที่เจาะจงให้เกิดการดูดซับเท่านั้น

3. ความร้อนที่เกิดขึ้นในการดูดซับทางกายภาพ น้อยกว่าการดูดซับทางเคมี ความร้อนในการดูดซับทางกายภาพประมาณ 20 กิโลแคลอรี/โมล สำหรับการดูดซับบนสารดูดซับที่มีโพรงภายในขนาดเล็ก ส่วนความร้อนของการดูดซับทางเคมีอยู่ในช่วง 20-100 กิโลแคลอรี/โมล

ตารางที่ 2.8 การเปรียบเทียบการดูดซับทางกายภาพ และการดูดซับทางเคมี (Ruthven, 1997)

ตัวแปร	การดูดซับทางกายภาพ	การดูดซับทางเคมี
ความร้อนของการดูดซับ ผิว(heat of adsorption, ΔH)ความจำเพาะของการดูด ซับ(specificity) ลักษณะการดูดซับผิว (Nature of adsorbed)	ต่ำ คายพลังงาน 0.5-5 กิโลแคลอรีต่อโมล ไม่จำเพาะเจาะจง	สูง คายพลังงาน 5-100 กิโลแคลอรีต่อโมล จำเพาะเจาะจงสูง
วัฏภาค (phase)	ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกับตัว ถูกดูดซับผิว	รวมตัวกันได้ (เกิดสารประกอบเคมี)
ช่วงอุณหภูมิ (temperature range)	สัมพันธ์กับช่วงอุณหภูมิต่ำ	มีช่วงอุณหภูมิกว้าง

แรงของการดูดติดผิว (force of adsorption) การผันกลับ (reversibility)	ไม่มีการถ่ายเทอิเล็กตรอน สามารถผันกลับได้	มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนทำ ให้เกิดพันธะระหว่างสารถูก ดูดติดผิวกับผิวหน้า ไม่สามารถผันกลับได้
--	--	--

2.3.2 จลนศาสตร์ของการดูดซับ (Adsorption kinetic) (Eckenfelder, 1981)

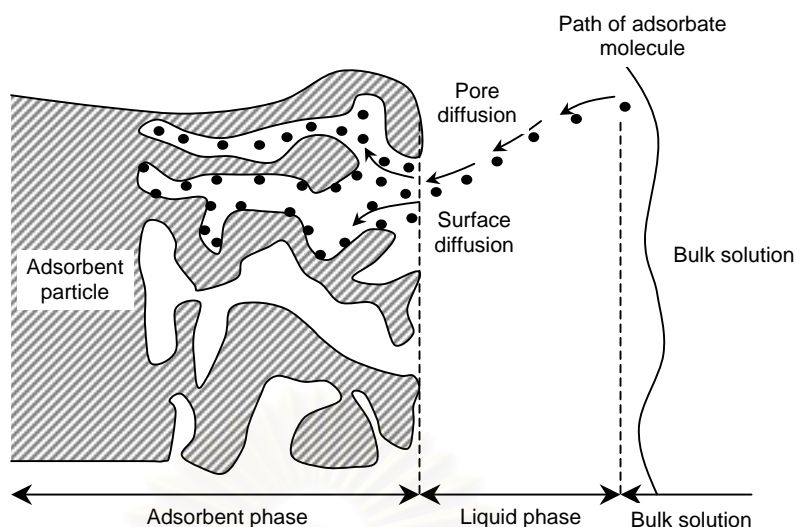
การเคลื่อนที่ของโมเลกุลที่เกิดการดูดซับเกี่ยวข้องกับอัตราการเคลื่อนย้ายโมเลกุล (rate of molecule transfer) ซึ่งมีความสำคัญต่อการดูดซับ การดูดซับโมเลกุลจากสารละลายโดยสารดูดซับที่มีรูพรุน สามารถอธิบายได้ดังนี้

1. การดูดซับขั้นแรก เป็นการขนส่งโมเลกุลของสารถูกดูดซับจากสารละลาย โดยวิธีการแพร่ของโมเลกุลจากสารละลายไปยังพื้นผิวภายนอกของชั้นของเหลวบางๆ ที่หุ้มอยู่ที่ผิวของสารดูดซับ เรียกว่า การแพร่ภายนอก (external or film diffusion)

2. การดูดซับขั้นที่สอง เป็นการแพร่ภายใน (internal diffusion) เกี่ยวข้องกับการขนส่งชั้นฟิล์มของสารถูกดูดซับจากผิวหน้าของอนุภาคเข้าสู่พื้นผิวภายใน (film transport) โดยวิธีการแพร่เข้าไปในรูพรุนที่เต็มไปด้วยของเหลวเข้าสู่ช่องว่างของสารดูดซับ และเคลื่อนที่ไปตลอดพื้นผิวรูพรุนของแข็งนั้น (surface diffusion)

3. การดูดซับขั้นที่สาม เป็นการดูดซับของสารถูกละลายที่อยู่ภายในพื้นผิวของรูพรุน ซึ่งเกิดจากการแพร่เข้าสู่รูพรุนของสารดูดซับ (pore diffusion) กล่าวได้ว่าเป็นการขนส่งภายในอนุภาค (intraparticle diffusion) การดูดซับในขั้นนี้เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วมากจึงไม่มีอิทธิพลต่อการเคลื่อนที่โดยรวม

อัตราการดูดซับทั้งหมดควบคุมโดยขั้นตอนที่เกิดช้าที่สุด ซึ่งอาจเป็นได้ทั้งการแพร่ภายในและการแพร่ภายนอก อย่างไรก็ตามการควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยาในบางระบบอาจเกิดขึ้นระหว่างการขนส่งกันภายในอนุภาคและการแพร่ภายนอก ขั้นตอนของการดูดซับที่ผิวของสารดูดซับที่มีรูพรุนแสดงดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 ขั้นตอนของการดูดซับที่ผิวของสารดูดซับที่มีรูพรุน (Montgomery, 1985)

2.3.3 ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการดูดซับ (Eckenfelder, 1981)

2.3.3.1 ธรรมชาติของสารดูดซับ

1) พื้นที่ผิวและโครงสร้างของรูพรุน

เนื่องจากกระบวนการดูดซับเป็นผลของความเข้มข้นของตัวถูกละลายบนพื้นผิว จึงเห็นได้ชัดว่าพื้นที่ผิวมีผลต่อความสามารถในการดูดซับของสารดูดซับ โดยการดูดซับสารละลายจะเพิ่มขึ้นเมื่อพื้นที่ผิวในการดูดซับเพิ่มขึ้น

2) ขนาดของอนุภาค

พื้นที่ผิวของสารดูดซับที่ไม่มีรูพรุนจะเพิ่มขึ้นเมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กลง จึงทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มมากขึ้นหากเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคลดลง อย่างไรก็ตามสำหรับสารดูดซับที่มีรูพรุนสูงพื้นที่ผิวส่วนใหญ่อยู่ในโครงสร้างของรูพรุนดังกล่าว ความสามารถในการดูดซับจะไม่ขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาค

3) สภาพทางเคมีของพื้นผิว

หมู่ฟังก์ชันที่ผิวของสารดูดซับมีผลต่อความสามารถในการดูดซับโดยการเปลี่ยนแปลงของขั้วประจุบนผิวหน้าระหว่างการดูดซับทางเคมี ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับสารละลายหลายชนิด

2.3.3.2 ธรรมชาติของสารถูกละลาย

ความสามารถในการดูดซับจะเพิ่มขึ้นหากคุณสมบัติของสารถูกละลายได้แก่ ความยาวของสายโซ่เพิ่มมากขึ้นซึ่งจะทำให้โมเลกุลมีความไม่ชอบน้ำมากขึ้นและความสามารถในการละลายได้ลดลง นอกจากนี้มวลโมเลกุลที่มีค่าสูงจะทำให้ขนาดของสารถูกละลายใหญ่ขึ้น ซึ่งช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับ

2.3.3.3 ความปั่นป่วน

อัตราเร็วของการดูดซับจะขึ้นอยู่กับอัตราการแพร่ผ่านในชั้นฟิล์มหรือการแพร่ในรูพรุนซึ่งแล้วแต่ความปั่นป่วนของระบบ ถ้าระบบมีความปั่นป่วนต่ำ ฟิล์มที่อยู่บนพื้นผิวของสารดูดซับจะมีความหนามากทำให้เป็นอุปสรรคต่อการเคลื่อนที่ของโมเลกุลสารที่ถูกดูดซับที่เข้าไปหาสารดูดซับ ทำให้การแพร่ผ่านชั้นฟิล์มเป็นตัวกำหนดอัตราเร็วของการดูดซับ ในทางตรงข้ามถ้าระบบมีความปั่นป่วนสูงทำให้ไม่เกิดการสะสมในชั้นฟิล์ม ฟิล์มบางเป็นผลให้สารที่ถูกดูดซับสามารถเคลื่อนที่ผ่านชั้นฟิล์มเข้าไปหาสารดูดซับได้อย่างรวดเร็วกว่าการเคลื่อนที่เข้าไปในโพรง ทำให้กรณีนี้การเคลื่อนที่ภายในรูพรุนเป็นตัวกำหนดอัตราเร็วของการดูดซับ

2.3.3.4 ผลของอุณหภูมิ

เนื่องจากกระบวนการดูดซับทางกายภาพและทางเคมีเป็นปฏิกิริยาการคายความร้อน ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความสามารถในการดูดซับจะลดลง ในทางตรงกันข้ามหากอุณหภูมิลดลงความสามารถในการดูดซับจะเพิ่มขึ้น แต่ก็มีกรณีการดูดซับทางเคมีบางชนิดที่สามารถเกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิสูง ส่วนใหญ่เป็นการดูดซับสารจำพวกโลหะ เป็นต้น

2.3.4 สมดุลการดูดซับ (Adsorption Equilibrium) (จตุพร และนุรักษ์, 2547)

การดูดซับของสารละลายเกี่ยวข้องกับความสัมพันธ์ของตัวถูกละลายที่อยู่บนผิวหน้าของสารดูดซับ เมื่อกระบวนการดูดซับเกิดขึ้นตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับมีแนวโน้มที่จะหลุดออกมาสู่สารละลายอีกครั้ง ตัวถูกละลายจะถูกดูดซับและหลุดออกมาในปริมาณที่เท่าๆ กันที่เวลาเดียวกัน จนกว่าจะเข้าสู่สภาวะสมดุลซึ่งเป็นภาวะที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับหรือตัวถูกละลายในสารละลายอีกต่อไป

การแสดงปริมาณสารที่ถูกดูดซับหรือตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับต่อหน่วยของสารดูดซับในแง่ของความเข้มข้นของสารละลายที่สภาวะสมดุลที่อุณหภูมิตั้งที่เรียกว่า ไอโซเทอมของการดูดซับ (adsorption Isotherm) สมการที่ใช้ในการอธิบายความสัมพันธ์ของการดูดซับ ได้แก่ ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงมัวร์ (Langmuir adsorption isotherm) ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดิช (Freundlich adsorption isotherm) และไอโซเทอมการดูดซับแบบบีอีที (BET adsorption isotherm)

2.3.4.1 ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงมัวร์ (Langmuir adsorption isotherm)

สมการของแลงมัวร์เป็นสมการที่อธิบายการดูดซับแบบชั้นเดียว ที่มีสมมติฐานดังนี้

1. โมเลกุลจะถูกดูดซับบนพื้นที่ผิวที่จำกัดของสารดูดซับ
2. แต่ละพื้นที่ที่เกิดการดูดซับจะเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer)

3. พื้นที่ในแต่ละแห่งจะถูกจำกัดปริมาณของสารที่ถูกดูดซับด้วยสภาพทางเลขาคณิตของพื้นที่ผิวนั้นๆ
4. พลังงานในการดูดซับจะมีค่าเท่ากันในทุกบริเวณพื้นผิวของสารดูดซับ นอกจากนี้โมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับจะไม่สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระตลอดพื้นผิวของสารดูดซับหรือข้ามไปยังโมเลกุลอื่นได้

สมการการดูดซับของแลงมัวร์ (Langmuir) แสดงได้ดังสมการที่ 2.1

$$X = \frac{x_m b C_e}{(1 + b C_e)} \quad (2.1)$$

โดยที่ $X = x/m$ หรือปริมาณของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับ (x) ต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับ (m)

C_e = ความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่ภาวะสมดุล

X_m = ปริมาณของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับที่ต้องการสำหรับความสามารถในการเกิดเป็น Monolayer

b = ค่าคงที่ของระบบ

2.3.4.2 ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรอนด์ลิช (Freundlich adsorption isotherm)

ไอโซเทอมแบบนี้ใช้ทั้งกับการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ มักอธิบายการดูดซับของสารประเภทอินทรีย์และอนินทรีย์บนตัวดูดซับหลายประเภท เช่น ถ่านกัมมันต์ และเรซินสังเคราะห์ เป็นต้น ไอโซเทอมของฟรอนด์ลิชเป็นสมการการดูดซับทางคณิตศาสตร์ที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง โดยมีความสัมพันธ์แสดงดังสมการที่ 2.2

$$\frac{x}{m} = K C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.2)$$

โดยที่ x = ปริมาณของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับ

m = น้ำหนักของสารดูดซับ

C_e = ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของตัวถูกละลาย

$K, 1/n$ = ค่าคงที่ของระบบ

2.3.4.3 ไอโซเทอมการดูดซับแบบบีอีที (BET adsorption isotherm)

เป็นสมการที่ได้รับการพัฒนาโดย Brunauer, Emmett และ Teller (BET) ในการอธิบายการดูดซับแบบชั้นเดียว เช่นเดียวกับสมการของแลงมัวร์ ดังสมการที่ 2.3

$$X = \frac{X_m B C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (B-1) \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad (2.3)$$

โดยที่ $X = x/m$ หรือปริมาณของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับ (x) ต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับ (m)

C_e = ความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่ภาวะสมดุล

C_s = ความสามารถในการละลายน้ำของสารดูดซับที่อุณหภูมิหนึ่งๆ

X_m = ปริมาณของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับที่

ต้องการสำหรับความสามารถในการเกิดเป็น Monolayer

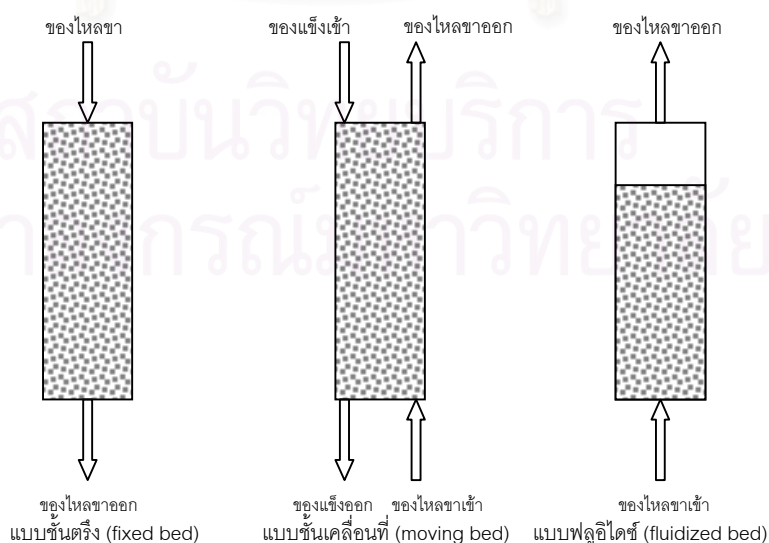
B = ค่าคงที่ของระบบ

2.3.5 ระบบการดูดซับแบบแบดซ์ (เกรียงศักดิ์, 2546)

ระบบการดูดซับแบบแบดซ์เป็นการใช้สารดูดซับดูดซับสารถูกละลายในสารละลาย ในระยะเวลาหนึ่ง ซึ่งระยะเวลาจะยาวนานหรือสั้นขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารถูกละลายในสารละลาย ขนาดของสารดูดซับ และระยะเวลาสัมผัสของสารดูดซับกับสารถูกละลาย

2.3.6 ระบบการดูดซับแบบไหลต่อเนื่อง (เกรียงศักดิ์, 2546; Robert, 1981)

ระบบการดูดซับแบบไหลต่อเนื่องเป็นระบบที่นิยมใช้กันมากกว่าระบบการดูดซับแบบแบดซ์ ระบบการดูดซับแบบไหลต่อเนื่องสามารถใช้ได้กับของไหลปริมาณมากๆ ระบบการดูดซับแบบไหลต่อเนื่องแบ่งได้เป็น 3 แบบ คือ แบบชั้นตรึง (fixed bed) แบบชั้นเคลื่อนที่ (moving bed) และแบบฟลูอิดไรซ์ (fluidized bed) แสดงดังรูปที่ 2.12

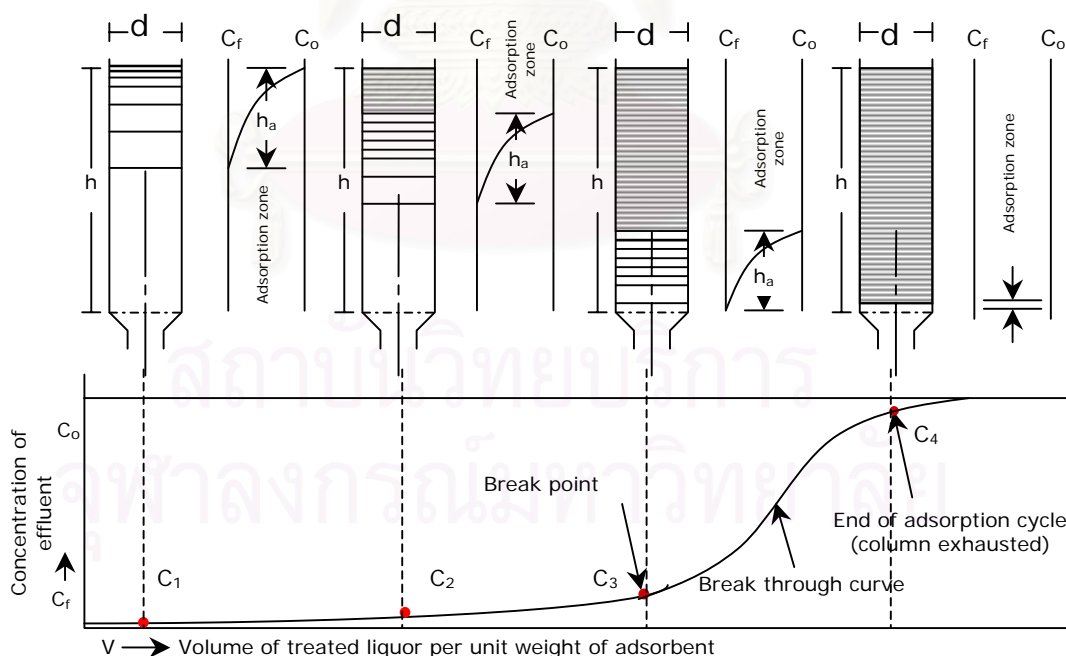


รูปที่ 2.12 ระบบการดูดซับแบบไหลต่อเนื่อง (เกรียงศักดิ์, 2546)

2.3.6.1 แบบชั้นตรึง (fixed bed)

ระบบการดูดซับแบบนี้ของไหลความเข้มข้น C_0 ไหลลงผ่านชั้นของสารดูดซับซึ่งอยู่กับที่ ไม่มีการเคลื่อนที่ขึ้นลง ลักษณะการดูดซับเริ่มเกิดขึ้นบริเวณส่วนบนของระบบ และบริเวณของการดูดซับค่อยๆ เคลื่อนลง เกิดขึ้นที่ส่วนล่างของชั้น จนกระทั่งหมดสภาพการดูดซับที่ส่วนกันของชั้น ดังแสดงผลการดูดซับ

โดยทั่วไปปริมาณสารถูกดูดซับที่เหลืออยู่ในของไหลที่ไหลออกในช่วงแรกมีค่าน้อยมาก หรือเท่ากับศูนย์ ในเวลาต่อมาสารดูดซับที่อยู่ส่วนบนของคอลัมน์เกิดการอิ่มตัว แต่สารถูกดูดซับยังคงถูกดูดซับโดยสารดูดซับที่อยู่ในช่วงถัดมาของคอลัมน์ ส่งผลให้ปริมาณสารถูกดูดซับที่เหลืออยู่ในของไหลที่ไหลออกยังคงมีน้อยมาก จนกระทั่งเมื่อการดูดซับเกิดขึ้นบริเวณส่วนล่างของคอลัมน์ใกล้ทางออก ปริมาณของสารถูกดูดซับที่เหลืออยู่ในของไหลมีค่าเท่ากับค่าสูงสุดที่ยอมให้สารถูกดูดซับที่เหลืออยู่ในของไหลที่ไหลออก เรียกจุดนี้ว่า จุดไหลผ่านทะลุ (breakthrough point) ซึ่งหลังจากนั้นปริมาณของสารถูกดูดซับที่เหลือออกมาเกิดการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จนกระทั่งมีค่าเท่ากับความเข้มข้นเริ่มต้นในขาเข้าเมื่อสารดูดซับที่อยู่ภายในคอลัมน์เกิดการอิ่มตัวทั้งหมด แนวโค้งของความเข้มข้นของสารถูกดูดซับที่มีค่าระหว่าง C_3 กับ C_4 เรียกว่า เส้นโค้งไหลผ่านทะลุ (Breakthrough curve) การดูดซับของตัวดูดซับในหอดูดซับ ขณะที่ของไหลซึ่งประกอบด้วยสารถูกดูดซับไหลผ่าน แสดงดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 การดูดซับของในหอดูดซับขณะที่ของไหลซึ่งประกอบด้วยสารถูกดูดซับไหลผ่าน (McCabe, 1993)

2.3.6.2 แบบชั้นเคลื่อนที่ (moving bed)

ระบบการดูดซับแบบนี้มีการปล่อยให้ของไหลเคลื่อนที่ไปพร้อมๆ กับการเปลี่ยนสารดูดซับ จากบริเวณส่วนก้นของถังซึ่งเป็นส่วนที่มีการเสื่อมสภาพก่อน ระบบเป็นระบบที่มีประสิทธิภาพค่อนข้างสม่ำเสมอ แต่ระบบนี้ไม่ค่อยได้รับความนิยมเนื่องจากต้องมีการควบคุมการเคลื่อนย้ายสิ่งดูดซับออกอย่างต่อเนื่องและสม่ำเสมอทั่วหน้าตัดของถัง

2.3.6.3 แบบฟลูอิไดซ์ (fluidized bed)

ระบบการดูดซับแบบนี้ใช้ของไหลไหลขึ้นด้วยความเร็วสูงมากพอให้สารดูดซับเกิดลอยได้ในระบบ แต่ต้องไม่ให้สารดูดซับลอยขึ้นมากจนหลุดออกจากชั้นดูดซับ ในการควบคุมระบบให้ได้ผลอย่างสม่ำเสมอควรมีการเติมสารดูดซับใหม่เข้าทางด้านบน และปล่อยสารดูดซับเก่าออกทางด้านล่าง ระบบนี้มีค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูงกว่าระบบการดูดซับแบบชั้นตรึงแต่มีข้อดีที่ระบบนี้สามารถรับปริมาณของไหลได้มากๆ และสามารถเลือกใช้สารดูดซับขนาดเล็กๆ ได้โดยปราศจากการสูญเสียความดันสูงเกินไปในระบบ

2.3.7 ประเภทของสารดูดซับ

1. ประเภทสารอนินทรีย์ ได้แก่ ดินเหนียวชนิดต่างๆ แมกนีเซียมออกไซด์ ซิลิกาแกมมันต์ ถ่านกระดุก ฯลฯ สารธรรมชาติมักมีพื้นที่ผิวจำเพาะ 50-200 ตารางเมตรต่อกรัม แต่สารสังเคราะห์อาจมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงมาก อย่างไรก็ตามข้อเสียคือ จับโมเลกุลคอลลอยด์ได้เพียงไม่กี่ชนิด ทำให้การใช้ประโยชน์จากสารดูดซับชนิดนี้จำกัด

2. ถ่านกัมมันต์ (activated carbon) อันที่จริงสารดูดซับชนิดนี้อาจจัดเป็นสารอนินทรีย์สังเคราะห์ก็ได้ แต่เป็นตัวดูดซับที่ดีกว่าสารอนินทรีย์อื่นๆ เนื่องจากมีพื้นที่ผิวประมาณ 600-1000 ตารางเมตรต่อกรัม ถ่านกัมมันต์ที่ใช้แล้วสามารถนำมาทำการคืนสภาพได้โดยนำไปสัมผัสกับน้ำแล้วทำให้แห้ง นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 800-950 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศที่มีการควบคุมปริมาณออกซิเจนและความชื้น จากนั้นนำไปทำให้เย็นอย่างรวดเร็วในถังน้ำเย็นและล้างกำจัดส่วนที่เป็นฝุ่นออก นำไปใช้ใหม่

3. สารอินทรีย์สังเคราะห์ ได้แก่ สารเรซินแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange resin) โมเลกุลาร์ซีฟชนิดพิเศษที่สังเคราะห์ขึ้นมาเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ต่างๆ มีพื้นที่จำเพาะประมาณ 300-500 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งถือว่าต่ำมากเมื่อเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ แต่มีข้อได้เปรียบคือสามารถคืนสภาพได้ง่ายกว่าและสิ้นเปลืองน้อยกว่า

การดูดซับจะเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องจนกว่าสารดูดซับจะอิ่มตัวด้วยสารที่ถูกดูดซับซึ่งการนำเอาสารที่ถูกดูดซับออกจากสารดูดซับเพื่อให้สามารถนำเอาสารดูดซับไปใช้ได้ใหม่เรียกว่าการคืน

สภาพ หรือปรากฏการณ์ย้อนกลับการดูดซับ การคืนสภาพอาจทำได้โดยการให้ความร้อน (thermal swing regeneration) ความดัน (pressure swing regeneration) และความแตกต่างของความเข้มข้น (concentration swing regeneration) (แดน, 2539)

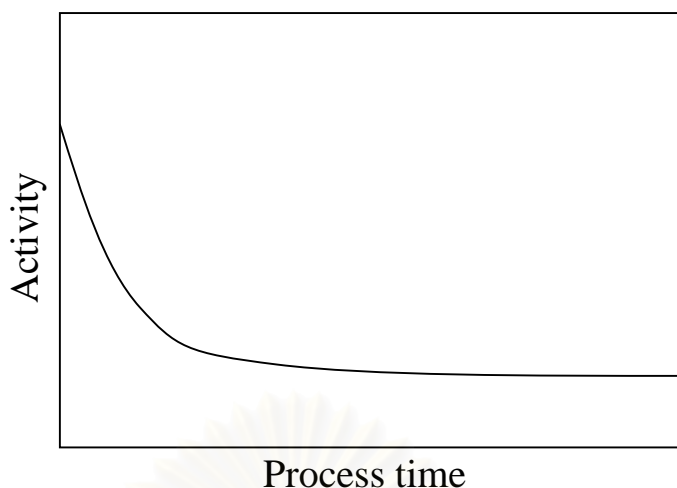
2.3.8 การเสื่อมสภาพของสารดูดซับ (จตุพร และนุรักษ์, 2547)

แม้ว่าอนุภาคสารดูดซับจะถูกออกแบบมาจำเพาะกับงาน แต่เมื่อได้รับแรงกระแทกหรือแรงขัดสีที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ อาจทำให้เกิดการหลุดออกขององค์ประกอบบางตัวของสารดูดซับทำให้เกิดการสูญเสียคุณสมบัติเชิงกลของเม็ดอนุภาคนั้นๆ การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นมักเป็นสาเหตุสืบเนื่อง คืออาจเกิดการแตกหรือเกิดผองอนุภาคและนำไปสู่การอุดตันการไหลซึ่งมีผลต่อการเพิ่มของความดันลดในระบบ หรือเกิดช่องการไหลภายในเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งทำให้ระบบการไหลภายในเครื่องปฏิกรณ์เปลี่ยนรูปแบบไป นำไปสู่การสะสมของความร้อนเฉพาะที่ ซึ่งเป็นผลรวมของความร้อนและการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยา

การเสื่อมสภาพของตัวดูดซับอาจมีผลมาจากหลายสาเหตุ เช่น เกิดจากผลเชิงกล(mechanical) ผลเชิงความร้อน (thermal) และผลเชิงเคมี (chemical) แต่ในทางปฏิบัติพบว่ายากที่จะแยกความแตกต่างของสาเหตุของการเสื่อมสภาพได้อย่างชัดเจน ตารางที่ 2.9 ได้สรุปสาเหตุต่างๆ ของการเสื่อมสภาพโดยย่อ ตัวอย่างเช่น อุณหภูมิที่มีผลต่อการเกิดพอยซันนิง และในทำนองเดียวกันก็มีผลต่อการเกิดซินเทอริงด้วย หรือผลเชิงความร้อนกับเชิงเคมีอาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพด้อยลง และทำให้เกิดการสูญเสียหลักด้วยเชิงกลก็ได้

ตาราง 2.9 สาเหตุของการเสื่อมสภาพ (จตุพร และนุรักษ์, 2547)

รูปแบบ	สาเหตุ	ผลที่เกิด
ผลเชิงกล (Mechanical)	Particle failure	Bed channeling, plugging
	Fouling	Loss of surface
ผลเชิงความร้อน (Thermal)	Component volatilization	Loss of component
	Phase changes	Loss of surface
	Compound formation	Loss of component and surface
	Sintering	Loss of surface
ผลเชิงเคมี (Chemical)	Poison adsorption	Loss of active sites
	Coking	Loss of surface, plugging



รูปที่ 2.14 ความสามารถในการทำงานของสารดูดซับ (จตุพร และนุรักษ์, 2547)

สำหรับสารดูดซับใหม่จะเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อสัมผัสกับสารที่ถูกดูดซับผลที่เกิดขึ้นเกิดได้ดังรูปที่ 2.14 เห็นได้ว่าสารดูดซับมีการสูญเสียความสามารถในการดูดซับจนในที่สุดเข้าสู่สมดุลในระบบ เมื่อสารดูดซับเกิดการเสื่อมสภาพ (deactivation) ทำให้ความสามารถในการดูดซับหมดไป ซึ่งส่วนใหญ่เกิดจากการอิมมัตว์หรือเกิดจากการเปลี่ยนสภาพ ถ้าจะทำให้สารดูดซับกลับมาทำงานได้เหมือนเดิม ต้องนำสารดูดซับมาผ่านกระบวนการคืนสภาพ (regeneration process) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนรูปให้สารที่เสื่อมสภาพกลับมาอยู่ในสภาพที่สามารถทำงานได้อีกครั้ง

2.3.9 การฟื้นฟูสภาพ (Regeneration) (Rouquerol, 1999)

การฟื้นฟูสภาพ คือ กระบวนการนำสารที่ถูกดูดซับออกจากผิวสัมผัสของสารดูดซับ เพื่อนำสารดูดซับนี้กลับไปใช้ใหม่อีกครั้งเพื่อความคุ้มค่า เนื่องจากตัวดูดซับบางชนิดมีราคาแพงและต้องใช้ในปริมาณมาก วิธีในการฟื้นฟูสภาพสามารถทำได้หลายวิธี ทั้งวิธีทางกายภาพและทางเคมี คือ

1) การใช้ความร้อนในการฟื้นฟูสภาพ (thermal regeneration) วิธีนี้จัดเป็นวิธีที่เชื่อกันอยู่มากในปัจจุบัน โดยจะนำสารดูดซับที่หมดสภาพแล้วส่งเข้าเตาเผา ในช่วงของการเผาสารที่ถูกดูดซับที่เป็นสารอินทรีย์ที่อยู่ในรูพรุนและบนพื้นผิว จะระเหยเป็นไอ และถูกเผาไหม้สลายตัวไป ในขั้นตอนการเผาจะต้องมีการควบคุมปริมาณออกซิเจนให้อยู่ในปริมาณที่เหมาะสม ที่จะไปทำลายโมเลกุลของสารอินทรีย์แต่ไม่ไปทำลายพื้นผิวของสารดูดซับ

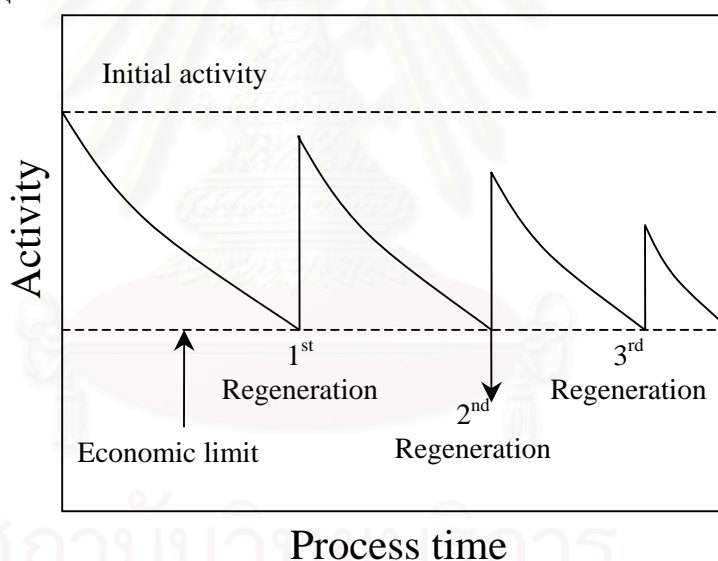
2) การใช้ไอน้ำในการฟื้นฟูสภาพ (thermal regeneration) วิธีนี้นิยมใช้กับตัวถูกดูดซับที่ระเหยเป็นไอได้ง่าย

3) การใช้สารเคมีในการฟื้นฟูสภาพ (chemical regeneration)

- ใช้สารละลายกรดในการฟื้นฟู (acid regeneration) วิธีนี้นิยมใช้กับตัวถูกดูดซับหรือสภาวะที่ใช้ในการดูดซับเป็นเบส

- ใช้สารละลายเบสในการฟื้นฟู (base regeneration) วิธีนี้มักนิยมใช้กับตัวถูกดูดซับหรือสภาวะที่ใช้ในการดูดซับเป็นกรด
- ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ในการฟื้นฟู (organic solvent regeneration) วิธีนี้มักนิยมใช้กับตัวถูกดูดซับที่เป็นสารอินทรีย์

การดูดซับในงานวิจัยนี้เป็นแบบเคมี ทำการฟื้นฟูสภาพสารดูดซับด้วยวิธีการให้ความร้อน สารที่ถูกดูดซับจะคลายตัวออกจากผิวของสารดูดซับแล้วถูกพาออกจากเครื่องดูดซับพร้อมกับก๊าซร้อนที่พ่นผ่านเครื่องดูดซับ โดยในงานวิจัยนี้ใช้อากาศร้อนบ้อนผ่านเข้าไป ไม่เพียงแต่ให้ความร้อนเท่านั้น แต่ยังทำให้เกิดการเผาไหม้ของไฮโดรคาร์บอนที่เกาะติดอยู่บนพื้นผิวของสารดูดซับและทำให้เกิดการถ่ายเทความร้อนเพิ่มขึ้น และมีการไล่ที่พร้อมกับเกิดการคายการดูดซับของสารถูกดูดซับ การลดลงของความสามารถของสารดูดซับและกระบวนการฟื้นฟูสภาพแสดงดังรูปที่ 2.15 เพื่อให้เห็นถึงความพยายามที่จะคืนสภาพสารดูดซับ ซึ่งเห็นได้ว่าการคืนสภาพจะถูกทำขึ้นเมื่อความสามารถในการดูดซับลดลงถึงจุดต่ำสุด เมื่อพิจารณาในเชิงเศรษฐศาสตร์แล้วอาจส่งผลกระทบต่อกับการลงทุน



รูปที่ 2.15 การลดลงของความสามารถของสารดูดซับและกระบวนการฟื้นฟูสภาพ (จตุพร และ นุรักษ์, 2547)

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Cannan (2002) ศึกษาการฟื้นฟูสภาพซีโอไลต์ชนิด A ที่ผ่านการใช้งานในกระบวนการทำแก๊สธรรมชาติให้แห้ง โดยขั้นตอนการฟื้นฟูสภาพเริ่มต้นโดยให้ซีโอไลต์สัมผัสกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นระยะเวลา 1-48 ชั่วโมง อุณหภูมิ 20-100 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นล้าง

ซีโอไลต์ด้วยน้ำสะอาดและทำให้แห้งและให้ความร้อน (calcinations) ที่อุณหภูมิ 500-700 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 1-24 ชั่วโมง จากการศึกษพบว่าประสิทธิภาพของซีโอไลต์ที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยวิธีการดังกล่าวอยู่ระหว่าง 90-95 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับซีโอไลต์ใหม่ นอกจากนี้ยังพบว่าสารละลายไฮดรอกไซด์ที่ใช้ทำหน้าที่ 2 ประการ คือ ช่วยให้การคาร์บอนที่เกาะอยู่บนซีโอไลต์เกิดการเผาไหม้ในขั้นตอนการเผาที่อุณหภูมิสูงได้ง่ายกว่าปกติ และทำให้โลหะอัลคาไลน์ที่อยู่ในสารละลายเกิดการแทรกกลับเข้าไปยังอะตอมอลูมิเนียม ซึ่งเป็นการรักษาลักษณะของซีโอไลต์ที่เสียหายให้ดีขึ้น

McHale (1986) ศึกษาการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ซึ่งมีโลหะแพลทินัมอยู่ในโครงร่าง โดยสาเหตุของการเสื่อมสภาพคือ การเกิดโค้ก (coke) ซึ่งเกาะอยู่บนพื้นผิวโลหะแพลทินัม ขั้นตอนการฟื้นฟูสภาพประกอบด้วย การให้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์สัมผัสกับแก๊สออกซิเจนที่มีน้ำรวมอยู่และควบคุมให้อยู่ในสภาวะออกซิไดซ์เพื่อกำจัดคาร์บอนที่เกาะอยู่ หลังจากนั้นทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์โดยการให้สัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนภายใต้สภาวะรีดิวซ์ จากการศึกษพบว่าภายใต้สภาวะออกซิไดซ์ การใช้แก๊สออกซิเจนที่มีน้ำรวมอยู่ด้วยจะช่วยป้องกันไม่ให้โลหะแพลทินัมที่อยู่ภายในโครงร่างของซีโอไลต์เกิดการหลอมรวมกันเป็นก้อน (agglomeration)

Phatumvanit P. และ Legeros (1997) ศึกษาประสิทธิภาพของถ่านกระดูกในการกำจัดฟลูออไรด์จากน้ำที่มีฟลูออไรด์สูง ซึ่งจุดมุ่งหมายในการทำการทดลอง คือ ศึกษาตัวแปรที่ทำให้เพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดฟลูออไรด์โดยการเผาถ่านกระดูกที่อุณหภูมิ 400 600 และ 800 องศาเซลเซียส เพื่อใช้ในการกำจัดฟลูออไรด์จากน้ำธรรมชาติและทำการฟื้นฟูสภาพถ่านกระดูกหลังการใช้งานแล้วด้วยกรดหรือด่าง ผลการทดลองพบว่าถ่านกระดูกที่เตรียมด้วยอุณหภูมิต่ำ (น้อยกว่า 600 องศาเซลเซียส) และฟื้นฟูสภาพด้วยสารละลายต่างจะให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสูงสุด

Qi Du (2005) ศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดแอมโมเนียออกจากสารละลายที่เป็นของเหลว ด้วยซีโอไลต์ clinoptilolite ในการทดลองแบบแบตช์ ศึกษาผลของปัจจัยดังนี้ ระยะเวลาสัมผัส pH ความเข้มข้นเริ่มต้นของแอมโมเนีย ตามลำดับ ผลที่ได้พบว่า ต้องใช้ระยะเวลาสัมผัสอย่างต่ำ 4 ชั่วโมง ระบบจึงเข้าสู่สมดุล อัตราการกำจัดแอมโมเนียเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 15 นาทีแรก ค่า pH มีผลต่อประสิทธิภาพการกำจัดแอมโมเนีย เนื่องจาก pH มีอิทธิพลต่อคุณสมบัติของ exchanging ion และลักษณะสมบัติของซีโอไลต์ ความสามารถในการกำจัดแอมโมเนียเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นแอมโมเนียเพิ่มขึ้น ในการทดลองแบบคอลัมน์จะเปลี่ยนค่าอัตราการไหลของสารละลาย คำนวณ breakthrough curve และหาภาวะที่เหมาะสมในการฟื้นฟูสภาพ

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าค่าอัตราการไหลของสารละลายส่งผลต่อความจุของการดูดซับ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของ retention time และภาวะที่สามารถฟื้นฟูสภาพได้อย่างสมบูรณ์คือ การฟื้นฟูสภาพซีโอไลต์ ด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 0.5 โมลต่อลิตร ที่มีการปรับค่า pH 11-12 ปริมาตร 15-20 Bv.

Reif et al.(1997) ศึกษาการฟื้นฟูสภาพของซีโอไลต์ชนิด 5A ซึ่งใช้เป็นตัวดูดซับในกระบวนการแยกพาราฟิน (normal paraffin) ออกจากของผสมไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon mixture) โดยใช้ซีโอไลต์ชนิด 5A ดูดซับพาราฟินไว้ จากนั้นนำซีโอไลต์ดังกล่าวไปทำการคายการดูดซับ (desorption) ด้วยไอของแอมโมเนียที่มีน้ำรวมอยู่ ซึ่งภายหลังการคายการดูดซับซีโอไลต์จะเกิดการเสื่อมสภาพ ทำให้ต้องได้รับการฟื้นฟูสภาพเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ ขั้นตอนการฟื้นฟูสภาพทำโดยให้ซีโอไลต์สัมผัสกับน้ำหรือแก๊สที่มีน้ำรวมอยู่ที่อุณหภูมิระหว่าง 25-250 องศาเซลเซียส จากนั้นให้ความร้อนแกซีโอไลต์โดยให้อากาศไหลผ่านที่อุณหภูมิสูงกว่า 350 องศาเซลเซียส ภายหลังการฟื้นฟูสภาพพบว่าความจุของการดูดซับ (adsorption capacity) ของซีโอไลต์มีค่าเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 1.2 เป็นร้อยละ 4.7 โดยน้ำหนัก ความจุของการดูดซับของซีโอไลต์ใหม่เท่ากับร้อยละ 5.2 จากนั้นได้ศึกษาการฟื้นฟูสภาพโดยใช้สารละลายเกลือของโลหะกลุ่ม IIA เช่น แมกนีเซียมหรือแคลเซียมซัลเฟต แมกนีเซียมหรือแคลเซียมคลอไรด์ เป็นต้น หรือการฟื้นฟูสภาพโดยใช้สารละลายของสารประกอบไนโตรเจน เช่น แอมโมเนีย ยูเรีย เป็นต้น ขั้นตอนการฟื้นฟูสภาพประกอบด้วยการนำซีโอไลต์ที่เสื่อมสภาพมาสัมผัสกับสารละลายเกลือหรือสารละลายของสารประกอบไนโตรเจนความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก เป็นระยะเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้นให้ความร้อนโดยให้อากาศไหลผ่านที่อุณหภูมิสูงกว่า 350 องศาเซลเซียส ผลการฟื้นฟูสภาพซีโอไลต์พบว่าความจุของการดูดซับมีค่าเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 1.2 เป็นร้อยละ 5.0 โดยน้ำหนัก

Ward (1997) ศึกษาการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่ม VIII noble metal บนซีโอไลต์ Y ซึ่งใช้ในกระบวนการไฮโดรแครกกิง (hydrocracking) โดยขั้นตอนการฟื้นฟูสภาพประกอบด้วย ขั้นตอนแรก นำตัวเร่งปฏิกิริยามาสัมผัสกับน้ำหรือไอของน้ำและแอมโมเนียที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาฟาเรนไฮต์ ซึ่งน้ำและแอมโมเนียภายในซีโอไลต์เกิดการกำจัดประจุบวก (decationized) เปลี่ยนไปเป็นซีโอไลติกแอมโมเนียมไอออน (zeolitic ammonium ions) ซึ่งส่งผลให้โลหะนอเบิล (noble metal) ที่รวมตัวกันเป็นก้อนเกิดการกระจายตัวใหม่อีกครั้ง (redistribution) ขั้นตอนถัดมาเป็นการทำให้แห้ง และเผาที่อุณหภูมิสูง (calcinations) ระหว่าง 600-850 องศาฟาเรนไฮต์ เพื่อกำจัดแอมโมเนีย ปัจจัยที่สำคัญในขั้นตอนนี้ได้แก่ การควบคุมปริมาณน้ำที่อยู่ในโลหะซีโอไลต์เพื่อป้องกันการหลอมติดกันของโลหะนอเบิล ขั้นตอนถัดไปเป็นการทำดีไฮเดรชันบางส่วน (partial

dehydration) ซึ่งเป็นการกระตุ้นให้เกิดการจัดวางของโลหะโนเบิล และขั้นตอนสุดท้ายเป็นการทำปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) เพื่อเปลี่ยนสารประกอบออกไซด์ของโลหะโนเบิลให้เป็นโลหะโนเบิล

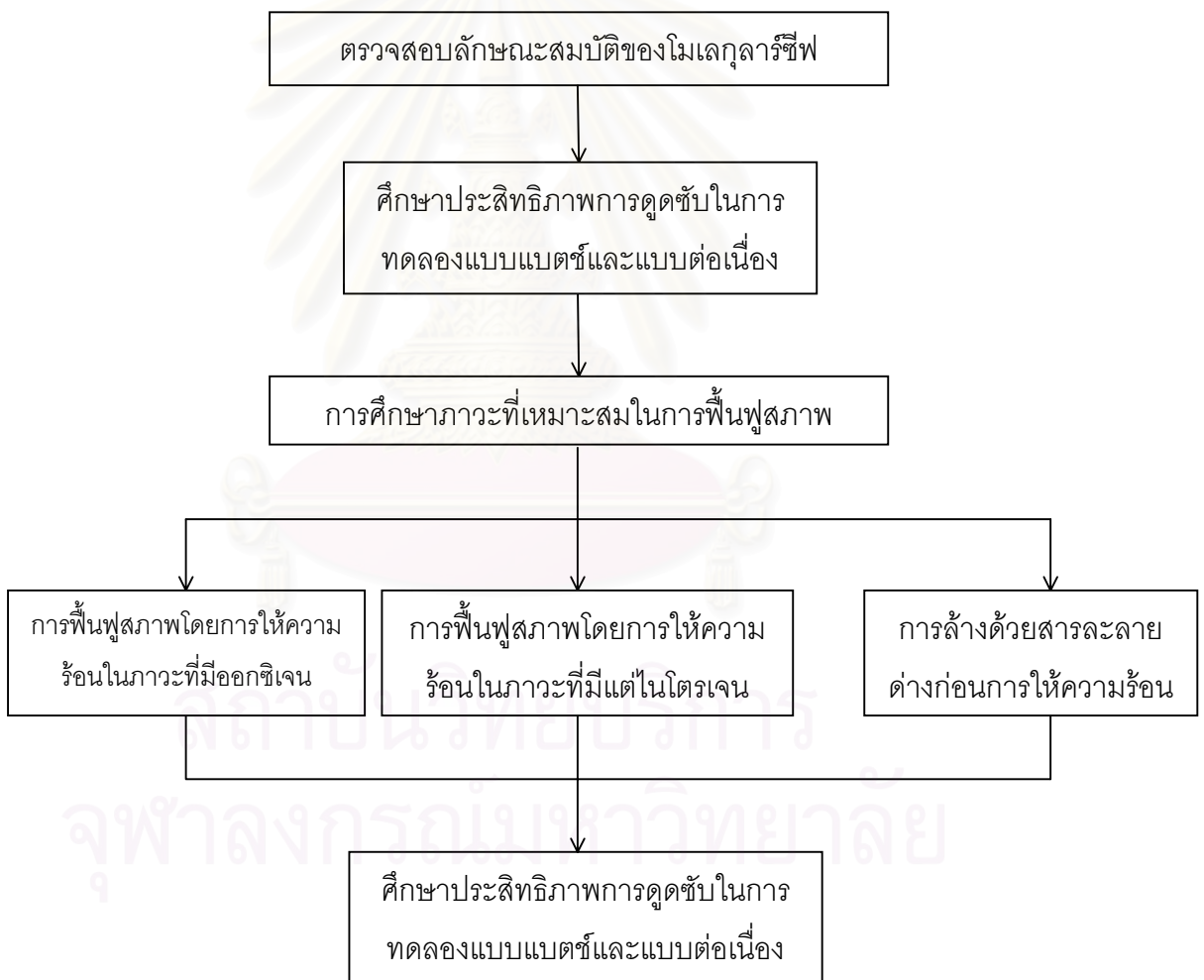
Yamamoto et al.(1978) ศึกษาการฟื้นฟูสภาพซีโอไลต์ที่ผ่านการดูดซับแอมโมเนียจากน้ำเสียชุมชนเพื่อนำซีโอไลต์กลับมาใช้งานใหม่ อาศัยการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยการนำเอาซีโอไลต์มาสัมผัสกับสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตที่มีค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) เท่ากับ 11 การทดลองนำซีโอไลต์หลังจากผ่านการดูดซับสารประเภทแอมโมเนียในน้ำเสียชุมชนที่มีความเข้มข้นสารประเภทแอมโมเนีย 20-30 มิลลิกรัม/ลิตร มาฟื้นฟูสภาพด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.25 N จากนั้นนำซีโอไลต์ที่ฟื้นฟูสภาพแล้วมาใช้งานอีกครั้งและเมื่อเสื่อมสภาพแล้วก็นำมาทำการฟื้นฟูสภาพอีกครั้ง พบว่าเมื่อทำการฟื้นฟูสภาพโดยใช้สารละลายเดิมโดยไม่มีการปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง อย่างเหมาะสมหรือเปลี่ยนใช้ของใหม่ ส่งผลให้ค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายมีค่าลดลง และร้อยละของการกำจัดแอมโมเนียออกจากน้ำเสียหลังจากฟื้นฟูสภาพลดลงเมื่อค่าความเป็นกรด-ด่างมีค่าต่ำกว่า 10 นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาผลของค่าความเป็นกรด-ด่างโดยการรักษาค่าความเป็นกรด-ด่างให้เท่ากับ 11 โดยการเติมโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.25 N พบว่าร้อยละของการกำจัดแอมโมเนียออกจากน้ำเสียเฉลี่ยของซีโอไลต์หลังการฟื้นฟูสภาพมีค่าร้อยละ 80.8 และยังพบว่ากรณีที่ควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่างสูงกว่า 12 จะส่งผลทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์เกิดการเสียหาย

Yan-hua Xu (2002) ศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดอะซิติก ออกจากน้ำดื่มด้วย AI-SZP₁ ในการทดลองแบบแบตช์ ศึกษาผลของปัจจัยดังนี้ ระยะเวลาสัมผัส pH ความเข้มข้นเริ่มต้นของอะซิติก ตามลำดับ ในการทดลองแบบคอลัมน์จะเปลี่ยนค่าอัตราการไหลของสารละลาย คำนวณ breakthrough curve และหาภาวะที่เหมาะสมในการฟื้นฟูสภาพ จากงานวิจัยนี้พบว่ากลไกการดูดซับเป็นแบบ 1st order สามารถเขียนได้ในรูป Freundlich isotherm การดูดซับไม่ขึ้นกับ pH จากการศึกษาค่า pH พบว่า AI-SZP₁ สามารถทำงานได้ในช่วงกว้าง ตั้งแต่ pH 3-10 และเหมาะสมมากในการดูดซับที่มีความเข้มข้นต่ำ การเพิ่มไอออนพบว่าไม่มีผลกระทบต่อประสิทธิภาพการดูดซับของซีโอไลต์ยกเว้นฟอสฟอรัสที่จะมีผลต่อการดูดซับ การฟื้นฟูสภาพสามารถทำได้โดยการคายการดูดซับด้วยสารละลายกรด-เบส และการเพิ่มปริมาณ AI บนพื้นผิวซีโอไลต์ ประสิทธิภาพการทำงานของ AI-SZP₁ ที่ใช้แล้วและผ่านการฟื้นฟูสภาพเท่ากับ 90-95% เมื่อเทียบกับ AI-SZP₁ ใหม่

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อกระบวนการฟื้นฟูสภาพของโมเลกุลารซีฟโดยดำเนินการทดลองภายในห้องปฏิบัติการเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการฟื้นฟูสภาพแบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วนคือ การตรวจสอบลักษณะสมบัติของโมเลกุลารซีฟ การศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการฟื้นฟูสภาพ ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับในการทดลองแบบแบตช์ และแบบต่อเนื่อง ขั้นตอนการวิจัยแสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการวิจัย

3.1 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

1. เครื่องปฏิกรณ์ (reactor) ทำจากคอลัมน์เหล็กไร้สนิม (stainless steel) เส้นผ่านศูนย์กลาง 2 เซนติเมตร ยาว 50 เซนติเมตร และ 3 เซนติเมตร ยาว 100 เซนติเมตร แบ่งเหล็กให้ความร้อน 1000 watt 3 แห่ง อุปกรณ์วัดอุณหภูมิประกอบด้วยเทอร์โมคัปเปิล พร้อมชุดควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) เครื่องปฏิกรณ์สามารถทำงานสูงสุดได้ไม่เกิน 600 องศาเซลเซียส
2. เครื่องวัดอัตราการไหล (mass flow controller)
3. เครื่องอัดอากาศ (compressor)
4. เตาเผาไฟฟ้า (muffle furnace)
5. อ่างควบคุมอุณหภูมิ (water bath) PRODIGY Italiana MILANO
6. ตู้อบความร้อน (oven) Binder ED-115
7. ชุดเครื่องกวนแม่เหล็ก (stirring bar)
8. หม้อดูดความชื้น (desiccators)
9. เครื่องชั่งน้ำหนักความละเอียด 4 ตำแหน่ง (balance) Precisa XT220A
10. เครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้าของสารละลาย (potentiometric titrator)
11. อุปกรณ์การกรองพร้อมกระดาษกรอง Whatman glass microfiber filters (GF/C)
12. ชุดเครื่องแก้ว ประกอบด้วย ปีกเกอร์ ขวดรูปชมพู่ ขวดวัดปริมาตร ปิเปต บิวเรต แบ่งแก้ว ขวดเก็บสาร กระดาษฟิวส์ ถ้วยกระเบื้องทนความร้อน ฯลฯ

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer : XRD)
2. เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence : XRF)
3. เครื่องตรวจสอบพื้นที่ผิวจำเพาะ (Brunauer Emmerett-Teller adsorption : BET)
4. เครื่องสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป (scanning electron microscope : SEM)
5. เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริก/ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอนาลิซิส (thermogravimetric /differential thermal analysis : TG/DTA)
6. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatograph) Agilent 3000A Micro GC ประกอบด้วยดีเทคเตอร์ (detector) แบบ TCD และคอลัมน์แบบ packed column จำนวน 3 ชนิดคือ molecular sieve, Plot-Q และ OV-1 สำหรับวิเคราะห์ห้องค์ประกอบแก๊ส
7. เครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectrophotometer : FTIR)

3.3 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

1. โมเลกุลาร์ชีฟ PCL-100 จากบริษัท ไทยโพลีเอทิลีน จำกัด
2. เสกเซนจากกระบวนการผลิตโพลีเอทิลีน จากบริษัท ไทยโพลีเอทิลีน จำกัด
3. โซเดียมไฮดรอกไซด์ จาก Fluka Chemie A.G., Switzerland
4. อะซิโตน จาก Fisher Chemicals
5. ไอโซออกเทน จาก Fisher Chemicals
6. ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ จาก CARLO ERBA
7. กรดไนตริก จาก Fisher Chemicals
8. โพลีเอทิลีนคลอไรด์ จาก Fisher Chemicals
9. ซิลเวอร์ไนเตรต จาก BHD Laboratory, England
10. โทลูอีน จาก Fisher Chemicals
11. คองโกเรดเปเปอร์ จาก Merck, Germany
12. แก๊สไนโตรเจน จากบริษัท ไทยอินดัสเตรียล แก๊ส จำกัด มหาชน

3.4 การดำเนินงานวิจัย

1. การฟื้นฟูสภาพโดยการให้ความร้อนในบรรยากาศที่มีออกซิเจน
 ภาวะ : โมเลกุลาร์ชีฟ 300 กรัม
 อัตราการไหลของอากาศ 3000 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที
 ระยะเวลาในการฟื้นฟูสภาพ 3 ชั่วโมง
 ตัวแปร คือ อุณหภูมิ 300, 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส
2. การฟื้นฟูสภาพโดยการให้ความร้อนในบรรยากาศที่มีไนโตรเจน
 ภาวะ : โมเลกุลาร์ชีฟ 300 กรัม
 อัตราการไหลของไนโตรเจน 3000 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที
 ระยะเวลาในการฟื้นฟูสภาพ 3 ชั่วโมง
 ตัวแปร คือ อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส
3. การฟื้นฟูสภาพโดยการล้างด้วยสารละลายต่างก่อนการให้ความร้อน
 ภาวะ : ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.25 โมล/ลิตร
 ปริมาณโมเลกุลาร์ชีฟ 50 กรัม
 ปริมาตรสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 500 มิลลิลิตร
 ระยะเวลาสัมผัสกับสารละลายต่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 ชั่วโมง

ตัวแปร คือ อุณหภูมิ 300, 350 และ 400 องศาเซลเซียส

4. การดูดซับในการทดลองแบบแบตช์

4.1 ปริมาณโมเลกุลาร์ซีฟในการทดลองการดูดซับแบบแบตช์

ภาวะ : ปริมาตรเฮกเซน 500 มิลลิลิตร

ความเข้มข้นเริ่มต้นของคลอไรด์ในเฮกเซน 1000 มิลลิกรัม/ลิตร

ระยะเวลาสัมผัสกับคลอไรด์ในเฮกเซน 72 ชั่วโมง

ตัวแปร คือ ปริมาณโมเลกุลาร์ซีฟ 1-50 กรัม

4.2 ระยะเวลาการดูดซับในการทดลองการดูดซับแบบแบตช์

ภาวะ : ปริมาณโมเลกุลาร์ซีฟ 10 กรัม

ปริมาตรเฮกเซน 2500 มิลลิลิตร

ตัวแปร คือ ระยะเวลาสัมผัสกับคลอไรด์ในเฮกเซน 1-72 ชั่วโมง

5. อัตราการไหลในการทดลองการดูดซับแบบต่อเนื่อง

ภาวะ : ปริมาณโมเลกุลาร์ซีฟ 50 และ 300 กรัม

ความเข้มข้นเริ่มต้นของคลอไรด์ในเฮกเซน 1000 มิลลิกรัม/ลิตร

อุณหภูมิในการดำเนินการ 27-30 องศาเซลเซียส

ตัวแปร คือ อัตราอัตราการไหลของเฮกเซน 0.1-5 ลิตร/ชม.

6. อัตราการให้ความร้อนในการทดลองด้วยวิธี Thermogravimetry

ภาวะ : ช่วงอุณหภูมิ 50-800 องศาเซลเซียส

อัตราการไหลของอากาศ 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที

ตัวแปร คือ อัตราการให้ความร้อน 15, 20, 25, 30 และ 35 องศาเซลเซียสต่อนาที

3.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

โมเลกุลาร์ซีฟที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการใช้งานแล้วจนเสื่อมสภาพ ในกระบวนการดูดซับคลอไรด์ออกจากเฮกเซนที่เป็นตัวทำละลายในขั้นตอนการผลิตตะติสต์ของกระบวนการผลิตพอลิเอทิลีน (polyethylene: PE) ซึ่งมีรายละเอียด ดังนี้

โมเลกุลาร์ซีฟ PCL-100 (ชื่อทางการค้า) มีลักษณะเป็นเม็ดกลม สีน้ำตาลอ่อน เส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5-2 มิลลิเมตร ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 ลักษณะของโมเลกุลาร์ซีฟก่อนใช้งาน

โมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการใช้งานไประยะหนึ่งประสิทธิภาพในการดูดซับจะลดลงจนไม่สามารถทำงานได้ มีลักษณะทางกายภาพเป็นสีน้ำตาลเข้มขึ้น การเก็บรักษาตัวดูดซับทำได้โดยนำโมเลกุลาร์ซีฟที่ใส่แล้วบรรจุลงในถุงพลาสติก ทำการปิดผนึกให้มิดชิด เก็บไว้ในหม้อดูดความชื้น อุณหภูมิห้อง และความดันปกติ

3.5.1 วิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของโมเลกุลาร์ซีฟ

- 1) วิเคราะห์โครงสร้างผลึก (crystal structure) ของโมเลกุลาร์ซีฟด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD)
- 2) วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุต่างๆ ในโมเลกุลาร์ซีฟ (elemental analysis) ด้วยเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence: XRF)
- 3) วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของโมเลกุลาร์ซีฟด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยไนโตรเจน (N_2 adsorption)
- 4) วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟด้วยเครื่องสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป (scanning electron microscope : SEM)
- 5) วิเคราะห์คุณสมบัติการดูดซับ ในการทดลองแบบแบตช์ และแบบต่อเนื่อง

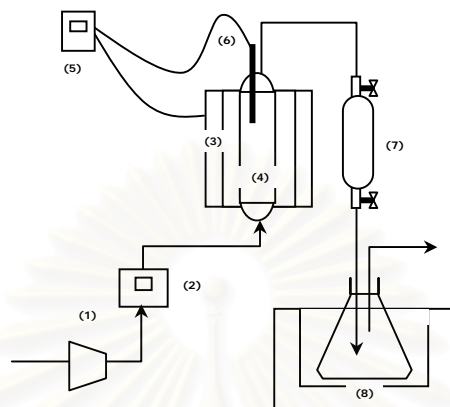
3.5.2 การหาภาวะในการทดลองเบื้องต้น

การหาภาวะในการทดลองเบื้องต้น ทำขึ้นเพื่อประมาณค่าอุณหภูมิเริ่มต้นสำหรับใช้ในการทดลองฟื้นฟูสภาพ การศึกษาทำได้โดยใช้เครื่องเทอร์โมกัลวิเมตริก/ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอนาลิซิส (TG/DTA) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของโมเลกุลาร์ซีฟและการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน ทำการให้ความร้อนกับตัวอย่างของโมเลกุลาร์ซีฟ และค่อยๆ เพิ่มอุณหภูมิอย่างต่อเนื่อง

3.5.3 การทดลองพื้นฟูสภาพโมเลกุลารซีฟ

1) การพื้นฟูสภาพโมเลกุลารซีฟโดยการให้ความร้อนในบรรยากาศที่มีออกซิเจน

1. นำโมเลกุลารซีฟที่เตรียมไว้ซึ่งน้ำหนักประมาณ 300 กรัม (ซึ่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง) ใส่ลงในคอลัมน์เหล็กไร้สนิมที่ล้อมรอบไปด้วยแท่งลวดให้ความร้อน ดังรูปที่ 3.3



- (1) เครื่องวัดอัตราการไหล (2) เครื่องวัดอัตราการไหล
(3) เครื่องให้ความร้อน (4) คอลัมน์พื้นฟูสภาพ
(5) ชุดควบคุมอุณหภูมิ (6) เทอร์โมคัปเปิล
(7) Gas bomb (8) อ่างควบคุมอุณหภูมิ

รูปที่ 3.3 ชุดเครื่องมือการพื้นฟูสภาพโมเลกุลารซีฟด้วยการให้ความร้อน

2. ป้อนอากาศไหลผ่านคอลัมน์ (เข้าทางด้านล่าง ออกด้านบน) และควบคุมอัตราการไหลของอากาศ โดยการปรับมิเตอร์ให้มีค่าคงที่เท่ากับ 3000 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที

3. เปิดสวิตช์เพื่อให้ป้อนกระแสเข้าไปในแท่งลวดให้ความร้อน ตั้งอุณหภูมิ ซึ่งเป็นตัวแปรที่ทำการศึกษาระยะเวลาในการพื้นฟูสภาพ ปิดสวิตช์เพื่อหยุดการให้กระแสแก่แท่งลวดให้ความร้อน ปล่อยให้อากาศไหลผ่านคอลัมน์อีก 1 ชั่วโมง จากนั้นปิดวาล์ว ทิ้งไว้ให้เย็นถึงอุณหภูมิห้อง

4. เมื่อครบระยะเวลาในการพื้นฟูสภาพ ปิดสวิตช์เพื่อหยุดการให้กระแสแก่แท่งลวดให้ความร้อน ปล่อยให้อากาศไหลผ่านคอลัมน์อีก 1 ชั่วโมง จากนั้นปิดวาล์ว ทิ้งไว้ให้เย็นถึงอุณหภูมิห้อง

5. ชั่งน้ำหนักโมเลกุลารซีฟภายหลังการพื้นฟูสภาพและเก็บใส่ขวดแก้ว ปิดฝาให้มิดชิด เก็บไว้ในหม้อดูดความชื้น ที่อุณหภูมิห้อง ความดันปกติ

6. เปลี่ยนแปลงตัวแปรที่ทำการทดลอง ดังตาราง 3.1

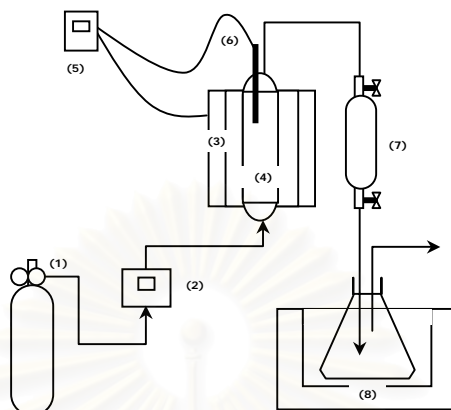
7. นำโมเลกุลารซีฟที่ผ่านการพื้นฟูสภาพ ไปวิเคราะห์คุณสมบัติดังข้อ 3.4.5

ตาราง 3.1 ตัวแปรที่ทำการศึกษสำหรับพื้นฟูสภาพโมเลกุลารซีฟโดยการให้ความร้อนในบรรยากาศที่มีออกซิเจน

ตัวแปรที่ทำการศึกษา	ค่าที่กำหนด
อุณหภูมิที่ใช้ในการพื้นฟูสภาพ (องศาเซลเซียส)	300,400,500,600

2) การฟื้นฟูสภาพโมเลกุลาร์ซีฟโดยการให้ความร้อนในบรรยากาศที่แต่ไนโตรเจน

1. นำโมเลกุลาร์ซีฟที่เตรียมไว้ซึ่งน้ำหนักประมาณ 300 กรัม (ซึ่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง) ใส่ลงในคอลัมน์เหล็กไร้สนิมที่ล้อมรอบไปด้วยแท่งลวดให้ความร้อน ดังรูปที่ 3.4



- | | |
|------------------------|---------------------------|
| (1) แก๊สไนโตรเจน | (2) เครื่องวัดอัตราการไหล |
| (3) เครื่องให้ความร้อน | (4) คอลัมน์ฟื้นฟูสภาพ |
| (5) ชุดควบคุมอุณหภูมิ | (6) เทอร์โมคัปเปิล |
| (7) Gas bomb | (8) อ่างควบคุมอุณหภูมิ |

รูปที่ 3.4 ชุดเครื่องมือการฟื้นฟูสภาพโมเลกุลาร์ซีฟด้วยการให้ความร้อน

2. ปลดปล่อยแก๊สไนโตรเจนผ่านคอลัมน์ (เข้าทางด้านล่าง ออกด้านบน) และควบคุมอัตราการไหลของอากาศ โดยการปรับมิเตอร์ให้มีค่าคงที่เท่ากับ 3000 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที
3. เปิดสวิตช์เพื่อให้ป้อนกระแสเข้าไปในแท่งลวดให้ความร้อน ตั้งอุณหภูมิ ซึ่งเป็นตัวแปรที่ทำการศึกษาโดยเมื่ออุณหภูมิถึงค่าที่กำหนดไว้ จึงนับเป็นเวลาเริ่มต้นของการฟื้นฟูสภาพ
4. เมื่อครบระยะเวลาในการฟื้นฟูสภาพ ปิดสวิตช์เพื่อหยุดการให้กระแสแก่แท่งลวดให้ความร้อนของเครื่อง ปลดปล่อยแก๊สไนโตรเจนไหลผ่านคอลัมน์อีก 1 ชั่วโมง ทั้งไว้ให้เย็นถึงอุณหภูมิต่ำ
5. ชั่งน้ำหนักโมเลกุลาร์ซีฟภายหลังการฟื้นฟูสภาพและเก็บใส่ขวดแก้ว ปิดฝาให้มิดชิด เก็บไว้ในหม้ออูดความชื้น ที่อุณหภูมิห้อง ความดันปกติ
6. เปลี่ยนแปลงตัวแปรที่ทำการทดลอง ดังตาราง 3.2
7. นำโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ ไปวิเคราะห์คุณสมบัติดังข้อ 3.4.5

ตาราง 3.2 ตัวแปรที่ทำการศึกษาสำหรับฟื้นฟูสภาพโมเลกุลาร์ซีฟโดยการให้ความร้อนในบรรยากาศที่แต่ไนโตรเจน

ตัวแปรที่ทำการศึกษา	ค่าที่กำหนด
อุณหภูมิที่ใช้ในการฟื้นฟูสภาพ (องศาเซลเซียส)	400,500,600

3) การฟื้นฟูสภาพโมเลกุลาร์ซีฟด้วยสารละลายเบส

1. นำโมเลกุลาร์ซีฟที่เตรียมไว้ซึ่งน้ำหนักประมาณ 50 กรัม (ซึ่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง) ใส่ลงปิกเกอร์ที่มีสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.25 โมล/ลิตร ปริมาตร 500 มิลลิลิตร กวนช้าตลอดเวลานาน 1 นาที ตั้งทิ้งไว้ 5 นาที

2. ล้างโมเลกุลาร์ซีฟ ด้วยน้ำกลั่น นำไปกรองแยกเอาโมเลกุลาร์ซีฟไปอบให้แห้ง แล้วนำไปบรรจุในคอลัมน์เพื่อให้ความร้อน

3. เปิดสวิตช์เพื่อให้ป้อนกระแสเข้าไปในแท่งหลอดให้ความร้อน ตั้งอุณหภูมิ (อุณหภูมิฟื้นฟูสภาพ) ซึ่งเป็นตัวแปรที่ทำการศึกษาโดยเมื่ออุณหภูมิถึงค่าที่กำหนดไว้ จึงนับเป็นเวลาเริ่มต้นของการฟื้นฟูสภาพ

4. เมื่อครบระยะเวลาในการฟื้นฟูสภาพ ปิดสวิตช์เพื่อหยุดการให้กระแสแก่แท่งหลอดให้ความร้อนของเครื่อง และให้ก๊าซผสมไหลผ่านคอลัมน์อีก 1 ชั่วโมง จากนั้นปิดวาล์ว ทิ้งไว้ให้เย็นถึงอุณหภูมิห้อง

5. ชั่งน้ำหนักโมเลกุลาร์ซีฟภายหลังการฟื้นฟูสภาพและเก็บใส่ขวดแก้ว ปิดฝาให้มิดชิด เก็บไว้ในหม้อดูดความชื้น ที่อุณหภูมิห้อง ความดันปกติ

6. เปลี่ยนแปลงตัวแปรที่ทำการทดลอง ดังตาราง 3.3

7. นำโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพไปวิเคราะห์คุณสมบัติดังข้อ 3.5.4

ตาราง 3.3 ตัวแปรที่ทำการศึกษสำหรับฟื้นฟูสภาพโมเลกุลาร์ซีฟโดยการล้างด้วยสารละลายเบสก่อนการให้ความร้อน

ตัวแปรที่ทำการศึกษา	ค่าที่กำหนด
อุณหภูมิที่ใช้ในการฟื้นฟูสภาพ (องศาเซลเซียส)	300,350,400

3.5.4 วิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ

- 1) วิเคราะห์โครงสร้างของโมเลกุลาร์ซีฟด้วยเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer: XRD)
- 2) วิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของโมเลกุลาร์ซีฟด้วยเครื่องเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence: XRF)
- 3) วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของโมเลกุลาร์ซีฟด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยไนโตรเจน (N_2 adsorption)

- 4) วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟด้วยเครื่องสแกนนิ่งอิเล็กตรอน ไมโครสโคป (scanning electron microscope : SEM)
- 5) วิเคราะห์คุณสมบัติการดูดซับ ในการทดลองแบบแบดซ์ และแบบต่อเนื่อง

3.5.5 การทดลองแบบแบดซ์

- 1) ผลของปริมาณตัวดูดซับในการทดลองแบบแบดซ์

นำโมเลกุลาร์ซีฟใหม่มาทดสอบความสามารถในการดูดซับ โดยกำหนดปริมาตรเฮกเซน 2500 มิลลิลิตร ความเข้มข้นเริ่มต้นของคลอไรด์ในเฮกเซน 1000 มิลลิกรัม/ลิตร ระยะเวลาสัมผัสกับคลอไรด์ในเฮกเซน 72 ชั่วโมง

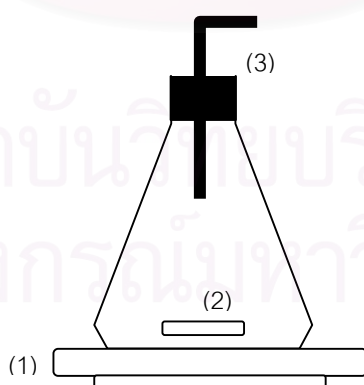
ตาราง 3.4 ตัวแปรที่ทำการศึกษาผลของปริมาณตัวดูดซับในการทดลองแบบแบดซ์

ตัวแปรที่ทำการศึกษา	ค่าที่กำหนด
ปริมาณโมเลกุลาร์ซีฟ (กรัม)	1, 6.25, 12.5, 25, 50

- 2) ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับของโมเลกุลาร์ซีฟที่ใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพ

นำโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพในภาวะต่างๆ มาทดสอบความสามารถในการดูดซับ และหาระยะเวลาที่ระบบเข้าสู่สมดุล

แช่โมเลกุลาร์ซีฟ 10 กรัม ลงในเฮกเซน 2500 มิลลิลิตร (ปริมาณคลอไรด์ 1000 มิลลิกรัม/ลิตร) กวนตลอดเวลา ทำการเก็บเฮกเซน ครั้งละ 25 มิลลิลิตร ทุกๆ 1 ชั่วโมง ตรวจหาปริมาณคลอไรด์ ด้วย potentiometric titration (UOP method 588-94)



- (1) Stirrer bar (2) Magnetic bar
(3) จุกยาง และท่อ นำก๊าซ

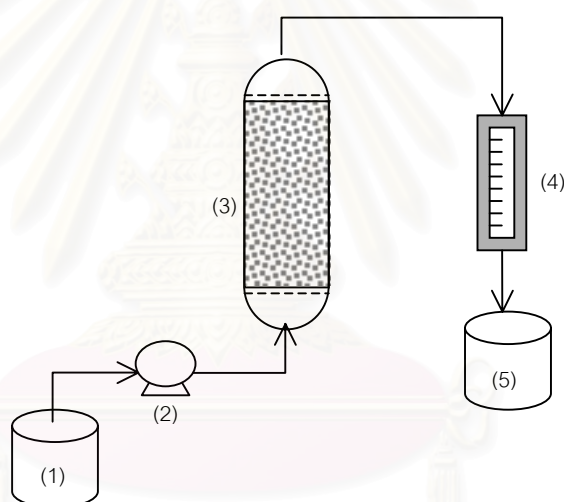
รูปที่ 3.5 ชุดเครื่องมือทดสอบความสามารถในการดูดซับแบบแบดซ์

3.5.6 การทดลองแบบต่อเนื่อง

ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับของโมเลกุลาร์ซีฟที่ใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพ นำโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพในภาวะต่างๆ มาทดสอบความสามารถในการดูดซับ และระยะเวลาที่สมดุลทำการติดตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.6 บรรจุโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ 300 กรัมลงในคอลัมน์ ขนาด 3 เซนติเมตร ยาว 100 เซนติเมตร ป้อนเฮกเซนเข้าสู่คอลัมน์ทางด้านล่างโดยกำหนดให้มีค่า ระยะเวลาสัมผัส เท่ากับ 10, 50 และ 100 นาที ตามลำดับ และตรวจหาปริมาณคลอไรด์ในเฮกเซนด้วย potentiometric titration (UOP method 588-94)

ตาราง 3.5 ตัวแปรที่ทำการศึกษาค่าผลของระยะเวลาสัมผัส ในการทดลองแบบต่อเนื่อง

ตัวแปรที่ทำการศึกษา	ค่าที่กำหนด
ระยะเวลาสัมผัส (นาที)	10, 50, 100



- (1) แท็งก์บรรจุเฮกเซนก่อนปั๊ม
- (2) ปั๊ม
- (3) หอดูดซับ
- (4) เครื่องวัดอัตราการไหล
- (5) แท็งก์บรรจุเฮกเซนหลังปั๊ม

รูปที่ 3.6 ชุดเครื่องมือทดสอบความสามารถในการดูดซับแบบต่อเนื่อง

3.5.7 ศึกษาผลของอัตราการให้ความร้อนในการทดลองด้วยวิธี Thermogravimetry

การศึกษาทำได้โดยใช้เครื่องเทอร์โมแกลวิเมตริก/ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอนาลิซิส (TG/DTA) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของโมเลกุลาร์ซีฟและการเปลี่ยนแปลง

ทางความร้อน เมื่อทำการให้ความร้อนกับตัวอย่างของโมเลกุลาร์ซีฟภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจนเข้มข้น 21% โดยปริมาตร และค่อยๆ เพิ่มอุณหภูมิอย่างต่อเนื่อง ทดสอบการให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 50-800 องศาเซลเซียส โดยกำหนดอัตราการไหลของอากาศ 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที่ และศึกษาผลของอัตราการให้ความร้อน

ตาราง 3.6 ตัวแปรที่ทำการศึกษาผลอัตราการให้ความร้อนในการทดลองด้วยวิธี Thermogravimetry

ตัวแปรที่ทำการศึกษา	ค่าที่กำหนด
อัตราการให้ความร้อน (องศาเซลเซียสต่อนาที)	15, 20, 25, 30, 35

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

4.1 การตรวจสอบลักษณะสมบัติของโมเลกุลาร์ซีฟ

โมเลกุลาร์ซีฟที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นโมเลกุลาร์ซีฟที่ใช้ในกระบวนการดูดซับคลอไรด์ออกจากเฮกเซนที่เป็นตัวทำละลายในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของกระบวนการผลิตพอลิเอทิลีน (polyethylene: PE) ซึ่งมีรายละเอียด ดังนี้

1) โมเลกุลาร์ซีฟ PCL-100 (ชื่อทางการค้า)

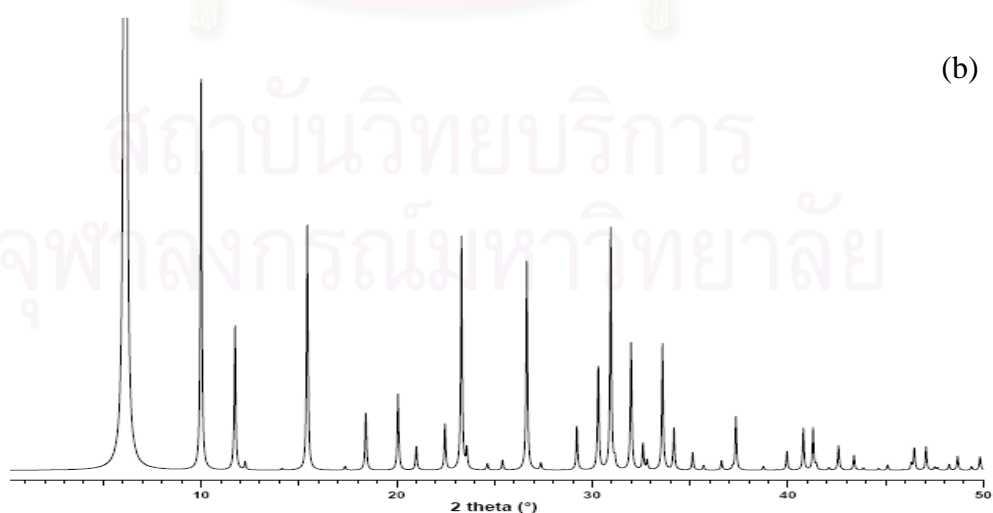
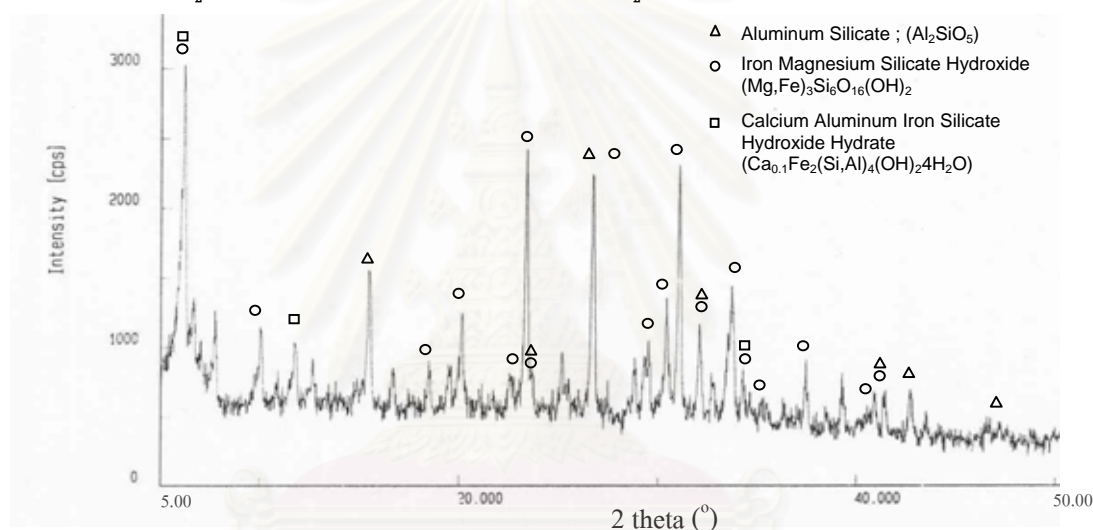
โมเลกุลาร์ซีฟ PCL-100 มีลักษณะเป็นเม็ดกลม สีครีมเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5-2 มิลลิเมตร นำโมเลกุลาร์ซีฟ PCL-100 นี้ไปใช้ในกระบวนการดูดซับคลอไรด์ในเฮกเซน เมื่อผ่านการใช้งานในกระบวนการแล้วลักษณะสีของโมเลกุลาร์ซีฟจะเปลี่ยนไปเป็นสีเทา ส่วนลักษณะอื่นๆ ที่สามารถมองเห็นด้วยตาเปล่า ไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก ลักษณะของโมเลกุลาร์ซีฟที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน และโมเลกุลาร์ซีฟผ่านการใช้งานแล้ว แสดงดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ลักษณะของโมเลกุลาร์ซีฟ PCL-100 (a) โมเลกุลาร์ซีฟยังไม่ผ่านการใช้งาน (b) โมเลกุลาร์ซีฟผ่านการใช้งานแล้ว

2) การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก (crystal structure) ของโมเลกุลาร์ซีฟด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction: XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอกซ์ที่ทราบความยาวคลื่นไปกระทบชิ้นงาน และเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุมต่างๆกัน โดยมีตัวตีเทคเตอร์เป็นตัวรับข้อมูล เนื่องจากสารประกอบและธาตุที่มีส่วนผสมหรือโครงสร้างต่างกันจะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนที่มุมที่มีองศาต่างกัน ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆ ได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถนำมาหาปริมาณคร่าวๆ ของปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึกและความเค้นของสารประกอบในสารตัวอย่างได้อีกด้วยเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของโมเลกุลาร์ซีฟและซีโอไลต์ฟูจาไซต์ (FAU) ชนิด Na-X แสดงผลดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (a) โมเลกุลาร์ซีฟ PCL-100 (b) ซีโอไลต์ฟูจาไซต์ (FAU) ชนิด Na-X (ที่มา: M.M.J. Treacy and Higgins)

จากการพิจารณารูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของตัวอย่างโมเลกุลาร์ซีฟ พบว่าสารตัวอย่างดังกล่าวปรากฏเส้นพีคที่มีความคมซึ่งเป็นลักษณะของความเป็นผลึก (crystalline) และเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับรูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของซีโอไลต์ฟูจาไซต์ชนิด Na-X (ที่มา: M.M.J. Treacy and Higgins) รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันหลักของสารทั้งคู่เกิดขึ้นตามแนวแกนอน (2 theta) ที่ตำแหน่งเดียวกัน ดังนั้นจึงสามารถบอกได้ว่าสารตัวอย่างมีความเป็นซีโอไลต์ในกลุ่มฟูจาไซต์ชนิด Na-X เมื่อพิจารณาโดยละเอียดพบว่ามีพีคอื่นเล็กๆ ปรากฏขึ้นด้วย แสดงให้เห็นว่านอกจากซีโอไลต์อยู่แล้วยังมีสารอื่นรวมอยู่ในองค์ประกอบอีกด้วย

3) การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุต่างๆ ในโมเลกุลาร์ซีฟ (elemental analysis) ด้วยเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence: XRF)

เทคนิค X-Ray Fluorescence Spectrometry เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการของการที่เมื่อรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานสูงไปกระทบชิ้นงานทำให้ชิ้นงานเกิดการปล่อย photon ออกมา (fluoresced) เนื่องจาก photon ที่ถูกปล่อยออกมากจากธาตุต่างชนิดในชิ้นงานจะมีความยาวคลื่นและพลังงานต่างกัน และเนื่องจากปริมาณของ photon ที่เปล่งออกมาขึ้นอยู่กับปริมาณของธาตุนั้นในสารนั้นๆ ข้อมูลนี้จึงสามารถนำมาวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุและธาตุองค์ประกอบในสารตัวอย่างได้ องค์ประกอบของธาตุต่างๆ ในโมเลกุลาร์ซีฟ แสดงผลดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของโมเลกุลาร์ซีฟที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน

ธาตุ	สารประกอบ	ปริมาณ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	
		ครั้งที่1	ครั้งที่2
Na	Na ₂ O	22.642	19.3
Mg	Mg ₂ O	3.931	2.79
Al	Al ₂ O ₃	22.929	27.4
Si	SiO ₂	47.631	48.1
P	P ₂ O ₅	0.157	-
S	SO ₃	0.162	-
Cl	Cl	0.186	0.189
K	K ₂ O	0.388	0.324
Ca	CaO	0.65	0.647
Ti	TiO ₂	0.166	0.136
Fe	Fe ₂ O ₃	1.159	0.795

จากผลการวิเคราะห์โมเลกุลาร์ซีฟด้วยเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันและเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ ดังรูปที่ 4.2 และตาราง 4.1 พบว่าองค์ประกอบหลักของโมเลกุลาร์ซีฟ คือ โซเดียม อลูมินา และซิลิกา จากการคำนวณอัตราส่วนโดยโมลของ Si/Al มีค่าเท่ากับ 3.63:1 ใช้เป็นดัชนีสำหรับแบ่งชนิดของซีโอไลต์ได้

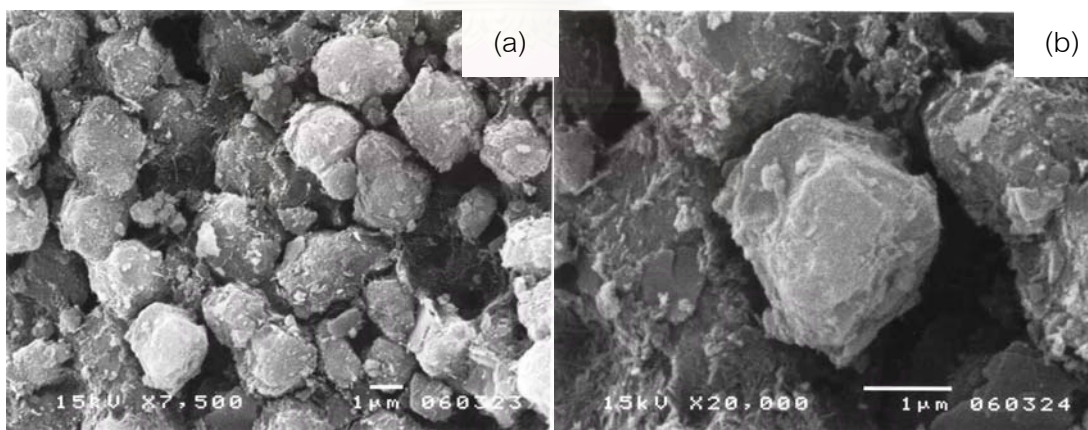
4) การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของโมเลกุลาร์ซีฟด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยไนโตรเจน (N_2 adsorption)

ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวจำเพาะของโมเลกุลาร์ซีฟที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน

Sample types	PCL-100
Multipoint BET surface area (m^2/g)	515.57
Pore specific volume (cm^3/g)	0.3814
Median pore width** (\AA)	6.94
Average pore width (\AA)	23.40

** Horvath-Kawazoe pore sizes

5) วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟด้วยเครื่องสแกนิงอิเล็กตรอนไมโครสโคป (scanning electron microscope : SEM)



รูปที่ 4.3 พื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน

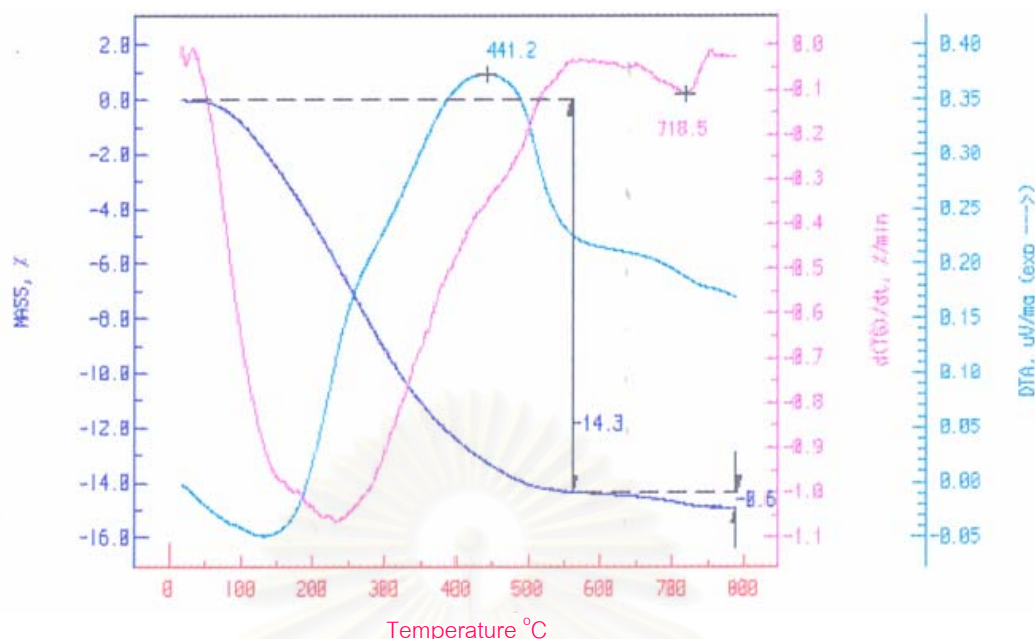
(a) กำลังขยาย 7500 เท่า (b) กำลังขยาย 20000 เท่า

ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของโมเลกุลาร์ซีฟด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยไนโตรเจน (N_2 adsorption) ผลแสดงดังตารางที่ 4.2 เมื่อนำมาวิเคราะห์ร่วมกับผลของรูปแบบเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ และลักษณะพื้นผิว รูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟด้วยเครื่องสแกน

นึ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป สรุปลงนี้ จากการพิจารณาลักษณะพื้นผิวด้วยสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปมีลักษณะเป็นผลึก มีเหลี่ยม มีมุม ซึ่งสอดคล้องกันกับรูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันแสดงให้เห็นว่าสารตัวอย่างดังกล่าวมีลักษณะของความเป็นผลึก (crystalline) และเมื่อเปรียบเทียบรูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของโมเลกุลาร์ซีฟที่ใช้ในงานวิจัยนี้กับซีโอไลต์ชนิดเอกซ์แล้วมีความคล้ายคลึงกัน ดังจะเห็นได้จากตำแหน่งการเกิดพีคเกิดที่ตำแหน่งเดียวกัน ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบจากเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์บอกได้ว่าองค์ประกอบหลักคือ โซเดียม อลูมินา และซิลิกา เปรียบเทียบอัตราส่วนโดยโมลของ Si/Al เท่ากัน 3.63:1 อยู่ในช่วงเดียวกับซีโอไลต์ชนิดเอกซ์ซึ่งเป็นซีโอไลต์ในกลุ่มฟูจาไซต์ จากผลของขนาดช่องเปิดรูพรุนอยู่ในช่วงเดียวกับขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ 12-ring ซึ่งก็เป็นลักษณะของซีโอไลต์ในกลุ่มฟูจาไซต์ อีกเช่นกัน จากผลการวิเคราะห์ทั้งหมดจึงสามารถสรุปได้ว่าโมเลกุลาร์ซีฟนี้มีลักษณะของความเป็นซีโอไลต์ฟูจาไซต์ชนิดเอกซ์ ที่มีสูตรคือ $[Na_{88}(H_2O)] [Si_{104}Al_{88}O_{384}]$ แต่จากผลการวิเคราะห์รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันโดยละเอียดพบว่ามีพีคเล็กๆ ปรากฏอยู่ในตำแหน่งที่นอกเหนือจากตำแหน่งของซีโอไลต์เอกซ์ พีคเหล่านั้นเป็นพีคของสารที่อยู่ในรูปตัวประสานหรือสารเติมแต่งภายในโครงสร้างของโมเลกุลาร์ซีฟซึ่งมีปริมาณไม่มาก และเมื่อพิจารณาธาตุองค์ประกอบที่พบนอกเหนือจากธาตุที่เป็นองค์ประกอบของซีโอไลต์เอกซ์ คือ Ca, Mg, P, S, K, Ti, Fe ตัวประสานที่ใช้ในปัจจุบันส่วนใหญ่จะเป็นสารประกอบอนินทรีย์ เช่น ดินเหนียว (clay) และเมื่อพิจารณาร่วมกับผลวิเคราะห์ธาตุแล้วมีความเป็นไปได้ว่าตัวประสานหรือสารเติมแต่งในโมเลกุลาร์ซีฟนี้ คือ ดินเหนียว (clay) รวมอยู่ในโครงสร้างด้วยเพื่อวัตถุประสงค์ของการใช้งาน และเพื่อช่วยในการขึ้นรูป ทำให้โมเลกุลาร์ซีฟนี้อยู่ในรูปของเฟสผสม (mixture phase) ของซีโอไลต์กับตัวประสาน หรือสารประกอบอนินทรีย์

4.2 การหาภาวะในการทดลองเบื้องต้น

เทอร์โมกัลลิเมตริก/ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอนาลิซิส (thermal gravimetric/differential thermal analysis: TG/DTA) เป็นเครื่องมือวิเคราะห์เชิงความร้อน โดยวัดออกมาในรูปของอุณหภูมิที่ต่างกันระหว่างสารตัวอย่างกับสารอ้างอิงในระหว่างให้ความร้อนอุณหภูมิของตัวอย่างเปลี่ยนแปลงในลักษณะการดูด (Endothermic) หรือการคายความร้อน (Exothermic) เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานภายใน (Enthalpic transition) เช่น จากการเปลี่ยนเฟส การละลาย การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก การเดือด การเผาไหม้ การระเหย การคายน้ำ การแตกตัว กระบวนการออกซิเดชัน รีดักชัน และปฏิกิริยาเคมีต่าง ๆ การหาภาวะในการทดลองเบื้องต้นด้วยเครื่องเทอร์โมกัลลิเมตริก/ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอนาลิซิส (thermal gravimetric/differential thermal analysis: TG/DTA) ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.4



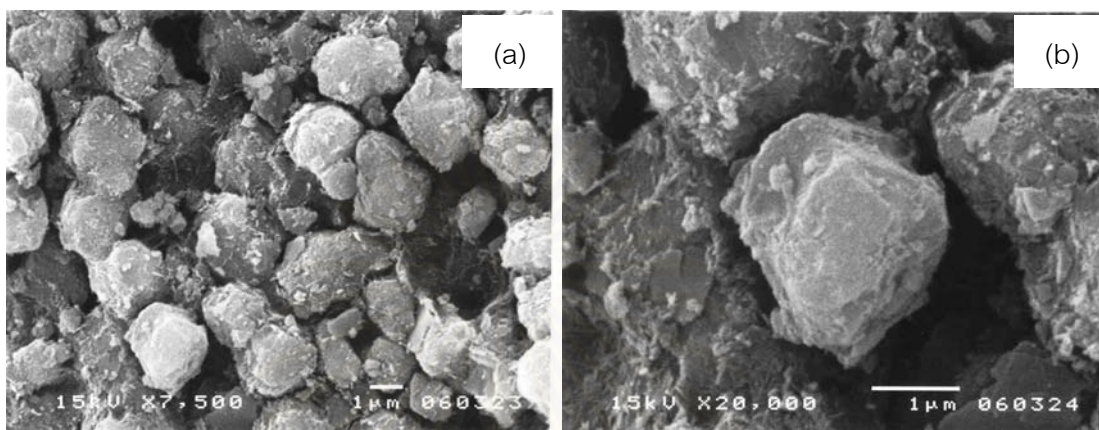
รูปที่ 4.4 TG/DTA ของไมเลกุลาร์ซีฟ

เส้นโค้งแสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (%wt) ในรูปที่ 4.4 แสดงให้เห็นว่าไมเลกุลาร์ซีฟ ที่ใช้แล้วมีการสูญเสียน้ำหนักอย่างต่อเนื่อง 3 ช่วง คือช่วงแรกอุณหภูมิ 0-30 องศาเซลเซียส ช่วงที่สอง 30-550 องศาเซลเซียส และช่วงที่สามอุณหภูมิ 550-800 องศาเซลเซียส โดยที่ในช่วงแรกเป็นช่วงของการเริ่มให้ความร้อนการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเกิดขึ้นไม่มาก ในช่วงที่สองเป็นการสูญเสีย น้ำหนักเนื่องจากการระเหยของตัวทำละลายที่ถูกดูดซับในไมเลกุลาร์ซีฟและเผาไหม้ของ ไฮโดรคาร์บอนที่เกาะอยู่โครงสร้างของไมเลกุลาร์ซีฟ และในช่วงที่สามน้ำหนักที่หายไปเกิดจาก การเผาไหม้บางส่วนขององค์ประกอบไมเลกุลาร์ซีฟ เกิดการสูญเสียน้ำในไมเลกุลของไมเลกุลาร์ ซีฟเองซึ่งการสูญเสียน้ำในไมเลกุลของไมเลกุลาร์ซีฟนี้เรียกว่า dehydroxylation หรือการสูญเสีย หมู่ไฮดรอกซิลในไมเลกุลและเมื่อพิจารณาอัตราการเปลี่ยนแปลงความร้อนจากเส้นโค้ง DTA พบ ว่าอัตราการเปลี่ยนแปลงเป็นแบบดูดความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 30- 150 องศาเซลเซียส และการ เปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิมีค่าสูงขึ้นแบบคายความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 150- 550 องศาเซลเซียส และมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 441.2 องศาเซลเซียส และเมื่อพิจารณาเส้นโค้ง d(TG)/dt พบว่ามีช่วง การเปลี่ยนแปลง 3 ช่วง คือ ช่วงอุณหภูมิ 30-50 องศาเซลเซียส, 50-550 องศาเซลเซียส และ 650- 750 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับผลของเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (%wt) เมื่อพิจารณาจากผลการ ทดลอง ภาวะที่ควรใช้ในการฟื้นฟูสภาพไมเลกุลาร์ซีฟ เบื้องต้นให้อุณหภูมิในช่วง 300-600 องศา เซลเซียส เนื่องจากเป็นช่วงที่มีการเผาไหม้ของไฮโดรคาร์บอน และน้ำ และเป็นช่วงที่ไม่ทำให้สาร ประกอบที่รวมอยู่ในโครงสร้างของไมเลกุลาร์ซีฟเกิดการสลายตัว

4.3 ผลของการฟื้นฟูสภาพต่อลักษณะโมเลกุลาร์ซีฟ

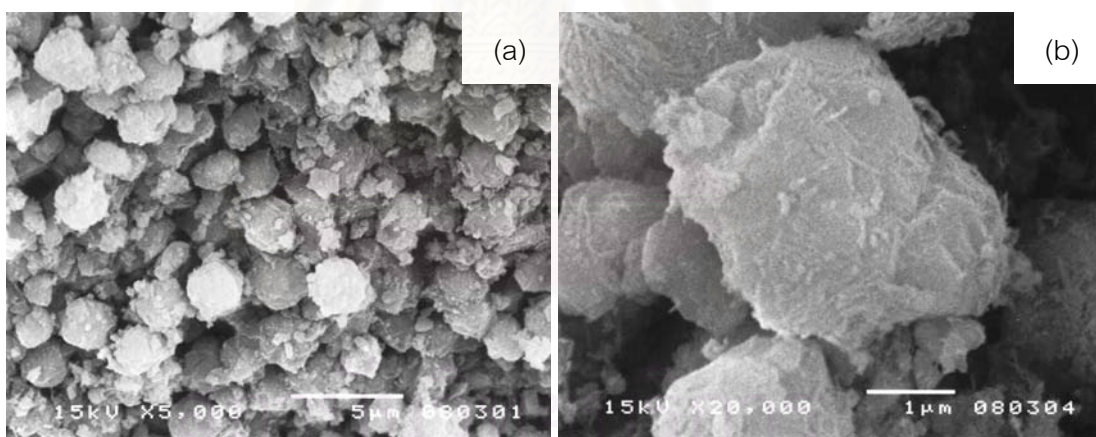
4.3.1 การฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อน ภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจน

1) วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟด้วยเครื่องสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป (scanning electron microscope : SEM)

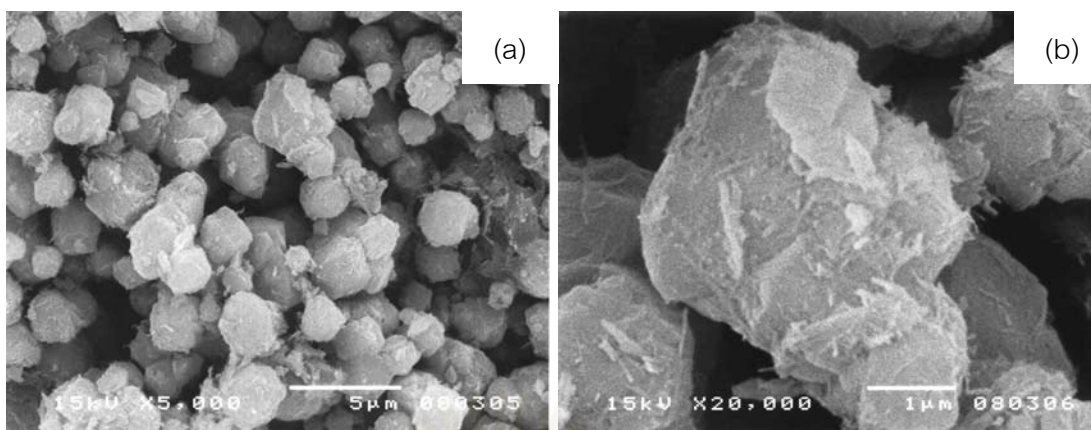


รูปที่ 4.5 พื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟก่อนใช้งาน

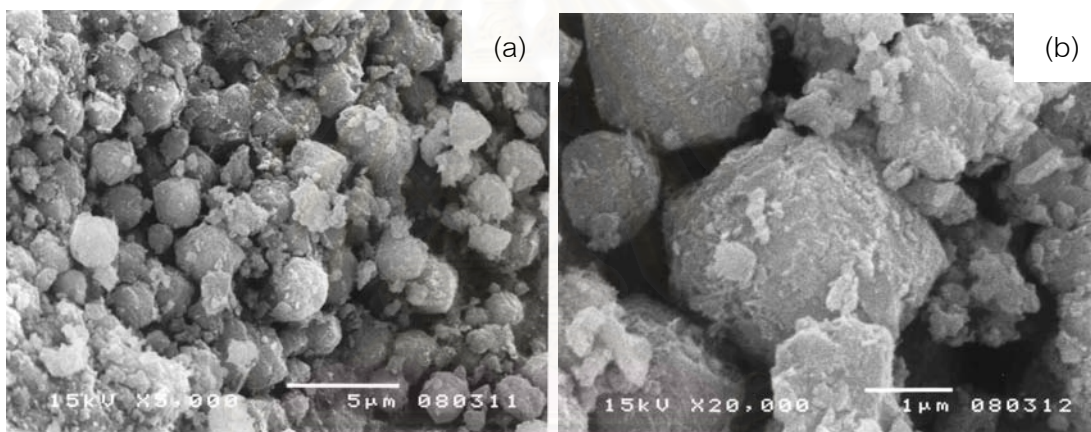
(a) กำลังขยาย 7500 เท่า (b) กำลังขยาย 20000 เท่า



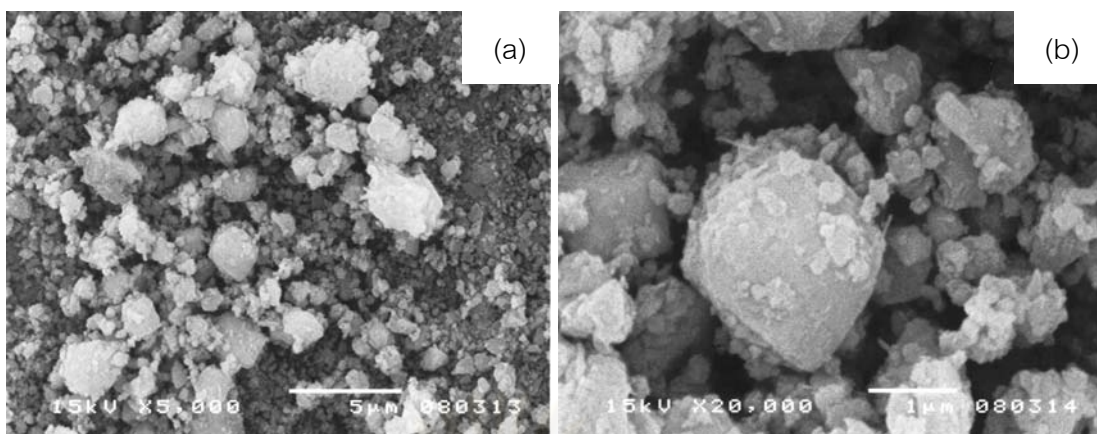
รูปที่ 4.6 พื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจน 21% โดยปริมาตร (a) กำลังขยาย 5000 เท่า (b) กำลังขยาย 20000 เท่า



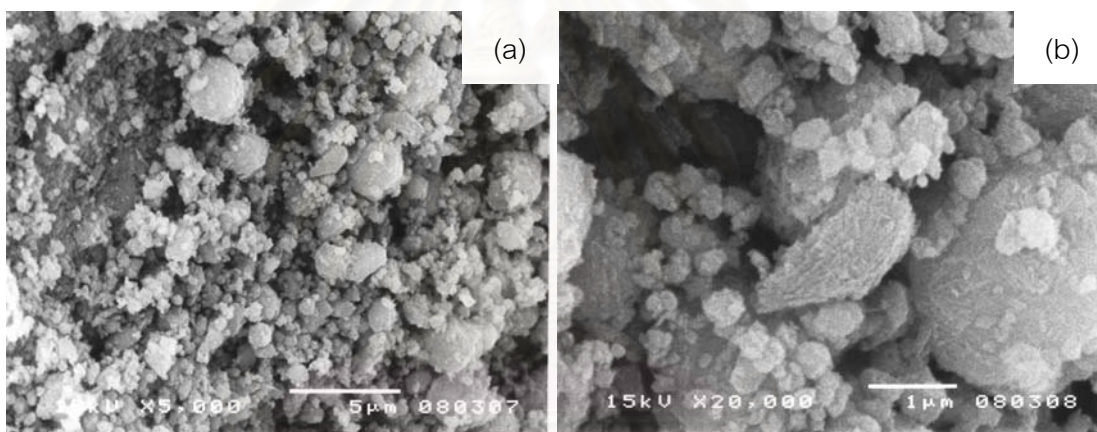
รูปที่ 4.7 พื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจน 21% โดยปริมาตร (a) กำลังขยาย 5000 เท่า (b) กำลังขยาย 20000 เท่า



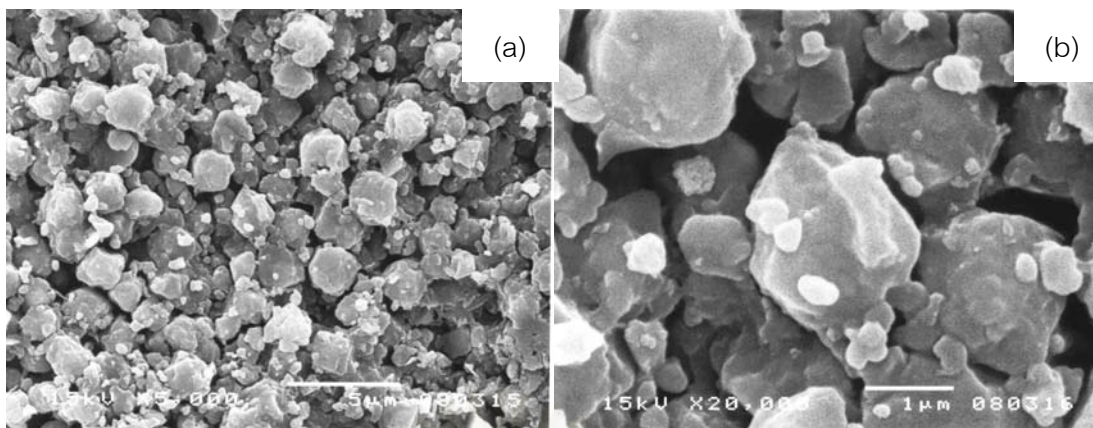
รูปที่ 4.8 พื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจน 21% โดยปริมาตร (a) กำลังขยาย 5000 เท่า (b) กำลังขยาย 20000 เท่า



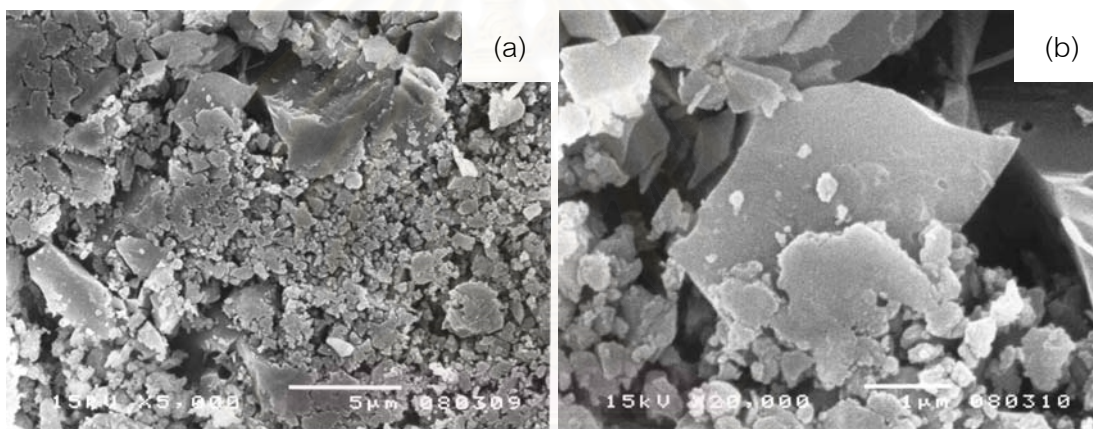
รูปที่ 4.9 พื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจน 21% โดยปริมาตร (a) กำลังขยาย 5000 เท่า (b) กำลังขยาย 20000 เท่า



รูปที่ 4.10 พื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจน 21% โดยปริมาตร (a) กำลังขยาย 5000 เท่า (b) กำลังขยาย 20000 เท่า



รูปที่ 4.11 พื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจน 21% โดยปริมาตร (a) กำลังขยาย 5000 เท่า (b) กำลังขยาย 20000 เท่า



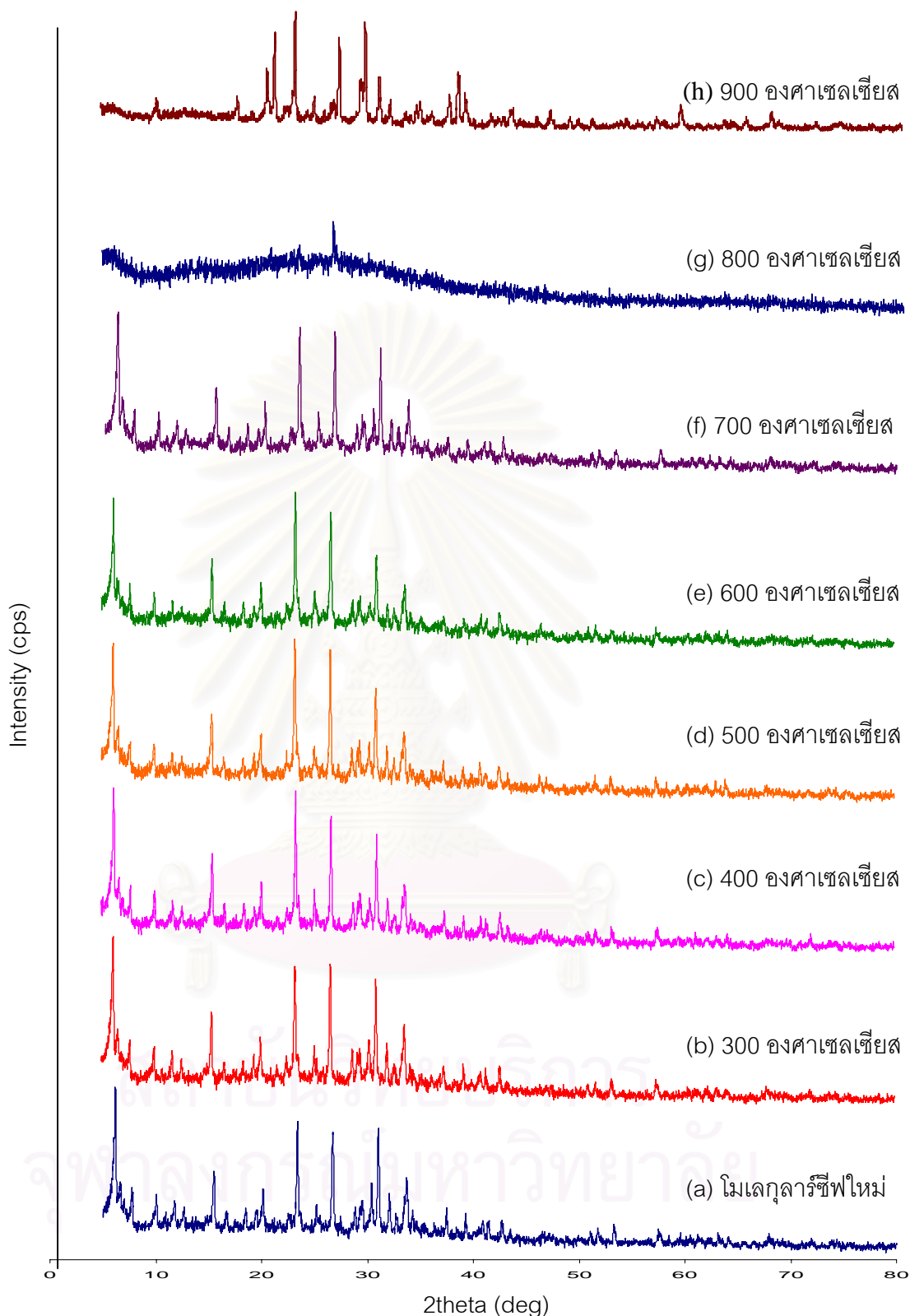
รูปที่ 4.12 พื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจน 21% โดยปริมาตร (a) กำลังขยาย 5000 เท่า (b) กำลังขยาย 20000 เท่า

จากการพิจารณาผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและรูปร่างผลึกด้วยเครื่องสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป รูปที่ 4.5-4.12 แสดงลักษณะพื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 300-900 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับโมเลกุลาร์ซีฟที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน พบว่าลักษณะพื้นผิวของโมเลกุลาร์ซีฟใหม่และโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300-400 องศาเซลเซียสมีลักษณะคล้ายคลึงกัน ไม่สามารถแยกความแตกต่างได้อย่างชัดเจน และเมื่อพิจารณาพื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจนที่อุณหภูมิ 500-700

องศาเซลเซียส จะเห็นการเปลี่ยนแปลงของพื้นผิวคือ พื้นผิวมีการหลอม ลักษณะโครงสร้างที่เป็นเม็ดที่มีเหลี่ยมมีมุมเริ่มกลมมน และมีการแตกเป็นชิ้นเล็กๆบางส่วน ทั้งนี้เนื่องจากโมเลกุลาร์ซีฟเป็นสารผสม (mixture of phases) ระหว่างซีโอไลต์กับตัวประสานอื่นๆ ที่เป็นสารอนินทรีย์ ที่เกิดการหลอมหรือเกิดความเสียหายของโครงสร้างได้ในช่วงอุณหภูมิ 500-700 องศาเซลเซียส พื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจนที่อุณหภูมิ 800-900 องศาเซลเซียส มีการเปลี่ยนรูปลักษณะเป็นเกล็ดและผลึกหลอมอย่างชัดเจน ซึ่งเป็นลักษณะของการเปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิสูง

2) การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก (crystal structure) ของโมเลกุลาร์ซีฟด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction: XRD)

จากการพิจารณารูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของโมเลกุลาร์ซีฟที่ยังไม่ผ่านการใช้งานและโมเลกุลาร์ซีฟที่ใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300-900 องศาเซลเซียส โดยงานวิจัยนี้พิจารณาตำแหน่งที่ปรากฏพีคตามแนวแกนนอน (2 theta) ในช่วง 5 ถึง 80 องศา พบว่าตำแหน่งการเกิดพีคของโมเลกุลาร์ซีฟที่ยังไม่ผ่านการใช้งานและโมเลกุลาร์ซีฟที่ใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจนที่อุณหภูมิ 300-700 องศาเซลเซียส ไม่แตกต่างกัน จะต่างกันที่ความสูงของกราฟ (intensity) เพียงเล็กน้อย และเมื่อพิจารณารูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการใช้งานและฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 700-900 องศาเซลเซียส พบว่าโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการใช้งานและฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โมเลกุลาร์ซีฟเริ่มมีการเปลี่ยนเฟสมีลักษณะของแข็งอสัณฐาน (amorphous) สังเกตได้จากลักษณะของพีคมีลักษณะไม่เด่นชัด และยอดพีคไม่แหลมคม โมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เกิดการ recrystallisation หรือการเกิดผลึกใหม่ซึ่งจากการวิเคราะห์พบว่ารูปผลึกของส่วนหนึ่งเปลี่ยนเฟสไปอยู่ในรูปของ quartz ซึ่งถือว่าเป็นรูปแบบที่เสถียรที่สุดและจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของโมเลกุลาร์ซีฟที่ยังไม่ผ่านการใช้งานและโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 300-900 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 เอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของโมเลกุลารี่ฟ (a) โมเลกุลารี่ฟ PCL-100 ใหม่ (b), (c), (d), (e), (f), (g) และ (h) โมเลกุลารี่ฟใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพที่อุณหภูมิ 300, 400, 500, 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

3) การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของโมเลกุลาร์ซีฟด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยไนโตรเจน

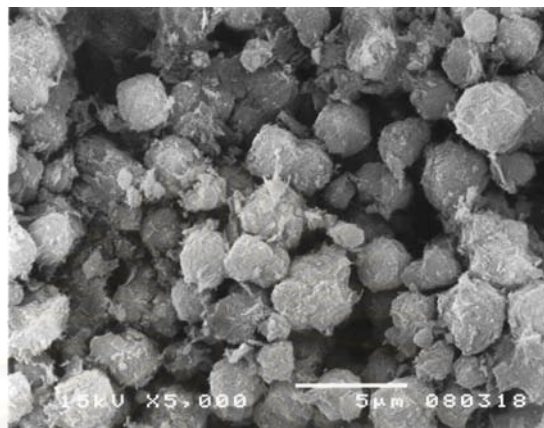
ตารางที่ 4.3 พื้นที่ผิวจำเพาะ ของโมเลกุลาร์ซีฟใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300-900 องศาเซลเซียส

ตัวอย่างโมเลกุลาร์ซีฟ	พื้นที่ผิว BET (m ² /g)	ปริมาตรรูพรุน (cm ³ /g)	ขนาดรูพรุน (Å)
โมเลกุลาร์ซีฟยังไม่ผ่านการใช้งาน	515.57	0.30	23.41
ใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพครั้งที่ 1			
ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 °C	508.53	0.31	24.64
ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C	484.62	0.32	25.23
ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 °C	471.15	0.30	25.50
ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 600 °C	434.81	0.29	26.22
ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 700 °C	356.56	0.23	26.15
ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 800 °C	12.86	0.012	36.47
ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 900 °C	11.73	0.007	24.84
ใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพครั้งที่ 2			
ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 °C	485.21	0.29	23.75
ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C	470.20	0.29	24.98
ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 °C	456.37	0.29	25.64
ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 600 °C	322.75	0.21	26.15

ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน ขนาดรูพรุน ของโมเลกุลาร์ซีฟด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยไนโตรเจนของโมเลกุลาร์ซีฟใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300-900 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบกับโมเลกุลาร์ซีฟที่ยังไม่ผ่านการใช้งานพบว่าค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน ของโมเลกุลาร์ซีฟใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300-500 องศาเซลเซียส อยู่ในช่วงของค่าต่ำสุดและค่าสูงสุดที่ยอมรับได้ โดยช่วงการยอมรับมีค่าเท่ากับร้อยละ 10 ของค่าเฉลี่ยของผลการวิเคราะห์โมเลกุลาร์ซีฟที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน โมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส อยู่นอกช่วงของค่าต่ำสุดและค่าสูงสุดที่ยอมรับได้ ถึงแม้ว่าค่าปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน จะอยู่ในช่วงของค่าต่ำสุดและค่าสูงสุดที่ยอมรับได้ก็ตาม แต่ก็ถือว่ามีโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพภายใต้เงื่อนไขดังกล่าวมีความแตกต่างกับโมเลกุลาร์ซีฟยังไม่ผ่านการใช้งาน

4.3.2 การฟื้นฟูสภาพโดยการล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

- 1) วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟด้วยเครื่องสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป (scanning electron microscope : SEM)

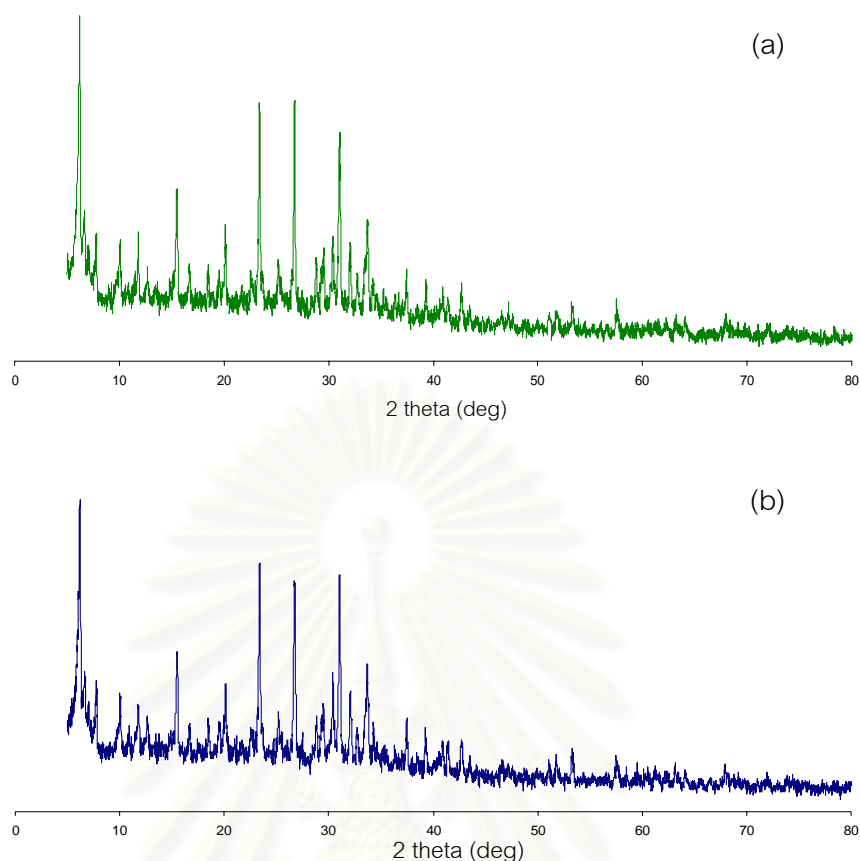


รูปที่ 4.14 พื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟหลังจากใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

จากการพิจารณาผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและรูปร่างผลึกด้วยสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป ดังรูปที่ 4.14 แสดงลักษณะพื้นผิวและรูปร่างผลึกของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เปรียบเทียบกับโมเลกุลาร์ซีฟที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน พบว่าลักษณะพื้นผิวของโมเลกุลาร์ซีฟใหม่และโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพมีลักษณะไม่แตกต่างกัน

- 2) การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก (crystal structure) ของโมเลกุลาร์ซีฟด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction: XRD)

จากการพิจารณารูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของโมเลกุลาร์ซีฟที่ยังไม่ผ่านการใช้งานและโมเลกุลาร์ซีฟที่ใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังรูปที่ 4.15 พบว่าตำแหน่งการเกิดพีคไม่มีการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม จะต่างที่ความสูงของกราฟ (intensity) เพียงเล็กน้อย เอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันสเปคตรัมของโมเลกุลาร์ซีฟที่ยังไม่ผ่านการใช้งานและโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ แสดงดังรูปที่ 4.15



รูปที่ 4.15 เอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของโมเลกุลารซีฟ (a) โมเลกุลารซีฟใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการล้างด้วยสารละลายไฮดรอกไซด์ (b) โมเลกุลารซีฟที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน

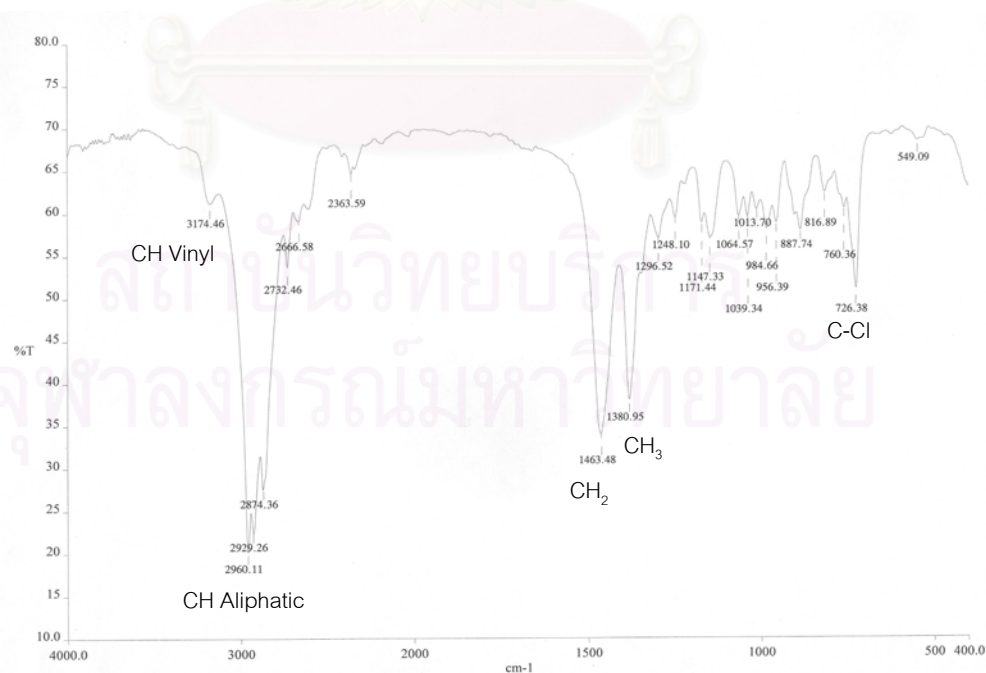
3) การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของโมเลกุลารซีฟด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยไนโตรเจน ตารางที่ 4.4 พื้นที่ผิวจำเพาะ ของโมเลกุลารซีฟใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการล้างด้วยสารละลายไฮดรอกไซด์

ตัวอย่างโมเลกุลารซีฟ	พื้นที่ผิว BET (m^2/g)	ปริมาตรรูพรุน (cm^3/g)	ขนาดรูพรุน (\AA)
โมเลกุลารซีฟยังไม่ผ่านการใช้งาน	515.57	0.30	23.41
ใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการ ล้างด้วยสารละลายไฮดรอกไซด์			
ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $300\text{ }^\circ\text{C}$	490.47	0.33	23.74
ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $350\text{ }^\circ\text{C}$	484.37	0.30	24.99
ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $400\text{ }^\circ\text{C}$	488.83	0.29	23.84

ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน ขนาดรูพรุน ของโมเลกุลาร์ซีฟด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยไนโตรเจนของโมเลกุลาร์ซีฟใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เมื่อเปรียบเทียบกับโมเลกุลาร์ซีฟที่ยังไม่ผ่านการใช้งานพบว่า ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน ของโมเลกุลาร์ซีฟใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300-400 องศาเซลเซียส อยู่ในช่วงของค่าต่ำสุดและค่าสูงสุดที่ยอมรับได้ โดยช่วงการยอมรับมีค่าเท่ากับร้อยละ 10 ของค่าเฉลี่ยของผลการวิเคราะห์โมเลกุลาร์ซีฟที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน

4.4 ผลการฟื้นฟูสภาพต่อความสามารถในการดูดซับคลอไรด์ออกจากแฮกเซน และ จำนวนครั้งในการฟื้นฟูสภาพ

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคสำหรับหาหรือพิสูจน์เกี่ยวกับโครงสร้างของสารอินทรีย์ เช่น หามุมฟังก์ชันต่างๆ ซึ่งจะปรากฏออกมาที่ตำแหน่งต่างๆ กัน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงใช้เทคนิคทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีในการวิเคราะห์ของผสมไฮโดรคาร์บอนและสารในกลุ่มใกล้เคียงในแฮกเซนที่นำมาวิเคราะห์ซึ่งเป็นแฮกเซนที่ใช้เป็นตัวทำละลายในกระบวนการผลิตโพลีเอทิลีน (polyethylene: PE) หลังจากผ่านกระบวนการแล้วจะมีปริมาณคลอไรด์เจือปนอยู่มาก คลอไรด์จะอยู่ในรูปของสารประกอบ หรือคลอไรด์อิสระ จำเป็นต้องมีการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ ผลการวิเคราะห์หามุมฟังก์ชันของสารประกอบที่ผสมอยู่ในแฮกเซนแสดงดังรูปที่ 4.16

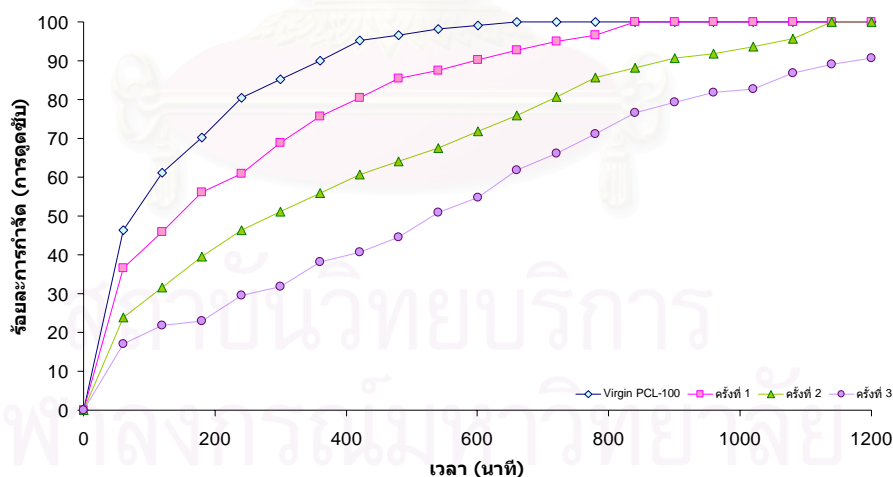


รูปที่ 4.16 ผลการวิเคราะห์หามุมฟังก์ชันของสารประกอบที่ผสมอยู่ในแฮกเซนด้วยเทคนิคทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

จากข้อมูลของสารประกอบพวกไฮโดรคาร์บอนลักษณะสเปกตรัมจะเป็นแบบง่ายๆ มีพีคเพียง 2-3 พีคเท่านั้น คือ C-H stretching จะมีพีคที่ประมาณ 3000 cm^{-1} พวก alkane จะมีพีคทางขวาของ 3000 cm^{-1} ปรากฏด้วย แต่ถ้าสารนั้นมี vinylic, aromatic, acetylenic หรือ cyclopropyl hydrogens (=C-H stretching) จะมีพีคของ CH อยู่ทางซ้ายของ 3000 cm^{-1} , CH_2 -methylene group จะมีพีคอยู่ที่ประมาณ 1450 cm^{-1} , CH_3 -methyl group จะมีพีคอยู่ที่ประมาณ 1375 cm^{-1} , สารคลอไรด์ (chlorides) C-Cl stretching ถ้าเป็น aliphatic chlorides จะให้พีคเข้มที่ $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ ถ้าเป็น multiple substitution ที่ C อะตอมเดียวกัน จะทำให้ความเข้มเพิ่มขึ้น และพีคอาจเคลื่อนไปทางซ้ายของสเปกตรัม จากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารประกอบที่ผสมอยู่ในเฮกเซนด้วยเทคนิคทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ผลแสดงดังรูปที่ 4.16 พบว่าปรากฏพีคในช่วง $2500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นพีคของไฮโดรคาร์บอน (-CH aliphatic) $1380, 1460\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CH}_2, -\text{CH}_3$) และ $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ (C-Cl chloro-) คลอไรด์ในเฮกเซนนี้ส่วนหนึ่งเป็นสารประกอบคลอโร (chlorinated hydrocarbon) ดังนั้นสมมติฐานที่ตั้งไว้ในเรื่องของการเผาไล่ด้วยความร้อนในภาวะที่มีออกซิเจนจึงสามารถทำได้ ทั้งนี้สิ่งที่ได้จากการให้ความร้อนคือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และแก๊สคลอรีน

4.4.1 ผลของความสามารถในการดูดซับคลอไรด์ออกจากเฮกเซนในการทดลองแบบแบตช์

ความสามารถในการดูดซับคลอไรด์ออกจากเฮกเซนที่อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียสของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจน แสดงผลดังรูป 4.17-4.20



รูปที่ 4.17 ความสามารถในการกำจัดคลอไรด์ออกจากเฮกเซน เมื่อใช้โมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

จากการพิจารณาความสามารถในการดูดซับของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ดังรูป 4.17 การดูดซับของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยภาวะอื่นๆ แสดงในภาคผนวก ข การดูดซับเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วในช่วงแรกการดูดซับเกิดขึ้นเรื่อยๆ จนกระทั่งเข้าสู่ภาวะสมดุล เมื่อนำโมเลกุลาร์ซีฟที่อิ่มตัวแล้วไปทำการฟื้นฟูสภาพ พบว่าสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ สมดุลการดูดซับโดยพิจารณาจากความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(C_i/C_0)$ กับ เวลา(ชั่วโมง) สรุปเป็นตารางแสดงดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ค่าคงที่ของการดูดซับของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300-600 องศาเซลเซียส ในภาวะที่มีออกซิเจน 21% โดยปริมาตร

ตัวอย่าง	ภาวะการฟื้นฟูสภาพ	ค่าคงที่การดูดซับ (k)	R ²	ร้อยละการกำจัด
โมเลกุลาร์ซีฟใหม่	-	0.440	0.985	99.02
ผ่านการฟื้นฟูสภาพแล้วใช้งาน ครั้งที่ 1				
	ให้ความร้อนที่ 300 °C	0.239	0.988	90.24
	ให้ความร้อนที่ 400 °C	0.308	0.997	95.09
	ให้ความร้อนที่ 500 °C	0.234	0.989	91.41
	ให้ความร้อนที่ 600 °C	0.198	0.983	84.49
ผ่านการฟื้นฟูสภาพแล้วใช้งาน ครั้งที่ 2				
	ให้ความร้อนที่ 300 °C	0.158	0.968	71.80
	ให้ความร้อนที่ 400 °C	0.203	0.985	87.04
	ให้ความร้อนที่ 500 °C	0.158	0.996	79.67
	ให้ความร้อนที่ 600 °C	0.130	0.975	65.07
ผ่านการฟื้นฟูสภาพแล้วใช้งาน ครั้งที่ 3				
	ให้ความร้อนที่ 300 °C	0.114	0.963	61.74
	ให้ความร้อนที่ 400 °C	0.121	0.994	67.96
	ให้ความร้อนที่ 500 °C	0.110	0.987	60.73
	ให้ความร้อนที่ 600 °C	0.107	0.988	57.85

** ร้อยละการกำจัด พิจารณาที่ระยะเวลาการดูดซับ 10 ชั่วโมง

การพิจารณาภาวะที่เหมาะสมจะพิจารณาค่าคงที่การดูดซับควบคู่ไปกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างและพื้นที่ผิวจำเพาะ และรูปทรงพื้นผิวของโมเลกุลาร์ซีฟ อุณหภูมิที่เหมาะสมในการฟื้นฟูสภาพคือ 400 องศาเซลเซียส เนื่องจากเมื่อมีการนำไปใช้แล้วให้ค่าคงที่การดูดซับมากกว่าโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพที่อุณหภูมิต่ำอื่น การให้ความร้อนที่ 400 องศาเซลเซียส เป็นช่วงที่

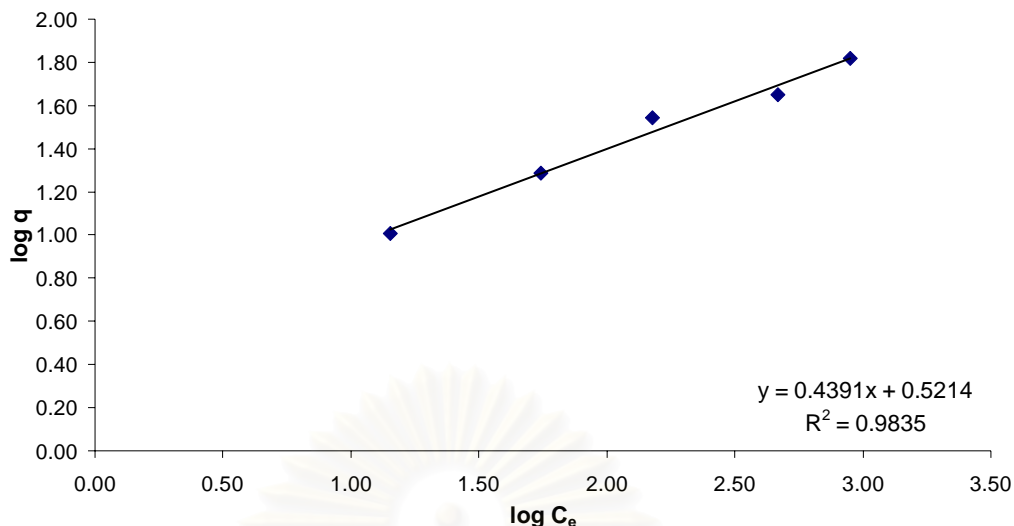
เกิดการเผาไหม้ของไฮโดรคาร์บอน และคลอรีเนเตดไฮโดรคาร์บอนได้สมบูรณ์ และการให้ความร้อนด้วยอุณหภูมิที่สูงเกินไปจะไปทำลายโครงสร้างของโมเลกุลาร์ซีฟให้เกิดความเสียหายให้ประสิทธิภาพการทำงานเกิดได้ไม่ดี การฟื้นฟูสภาพโดยการล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ให้ค่าการดูดซับค่อนข้างดีเมื่อเทียบกับการให้ความร้อนเพียงอย่างเดียวทั้งนี้เนื่องจากสารละลายเบสจะช่วยในการแลกเปลี่ยนไอออนที่เกาะติดอยู่ในโมเลกุลาร์ซีฟ ที่ไม่สามารถกำจัดได้ด้วยการให้ความร้อน ทำให้การเผาไหม้เกิดได้ง่ายขึ้น ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(C_t/C_0)$ กับเวลา (ชั่วโมง) ซึ่งความชัน (slope) เท่ากับค่าคงที่การดูดซับ (k) สรุปเป็นตารางแสดงดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ค่าคงที่ของการดูดซับของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูโดยการล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ล้างด้วยน้ำกลั่น แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300-400 องศาเซลเซียส

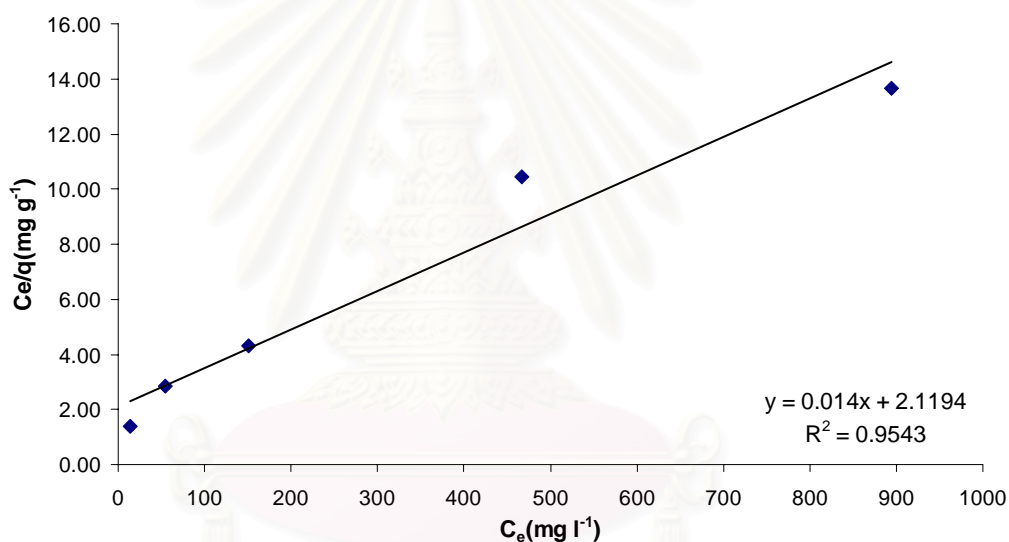
ตัวอย่าง	ภาวะการฟื้นฟูสภาพ	ค่าคงที่การดูดซับ (k)	R^2	ร้อยละการกำจัด
โมเลกุลาร์ซีฟใหม่	-	0.440	0.985	99.02
ผ่านการฟื้นฟูสภาพแล้วใช้งาน ครั้งที่ 1				
	ให้ความร้อนที่ 300 °C	0.290	0.991	93.56
	ให้ความร้อนที่ 350 °C	0.285	0.975	94.54
	ให้ความร้อนที่ 400 °C	0.311	0.992	95.02
ผ่านการฟื้นฟูสภาพแล้วใช้งาน ครั้งที่ 2				
	ให้ความร้อนที่ 300 °C	0.206	0.966	83.83
	ให้ความร้อนที่ 350 °C	0.233	0.964	87.80
	ให้ความร้อนที่ 400 °C	0.235	0.952	87.12
ผ่านการฟื้นฟูสภาพแล้วใช้งาน ครั้งที่ 3				
	ให้ความร้อนที่ 300 °C	0.119	0.990	66.24
	ให้ความร้อนที่ 350 °C	0.122	0.991	67.02
	ให้ความร้อนที่ 400 °C	0.125	0.983	66.44

**ร้อยละการกำจัด พิจารณาที่ระยะเวลาการดูดซับ 10 ชั่วโมง

การแสดงผลปริมาณสารที่ถูกดูดซับหรือตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับต่อหน่วยของสารดูดซับในแง่ของความเข้มข้นของสารละลายที่สภาวะสมดุลที่อุณหภูมิคงที่เรียกว่า ไอโซเทอมของการดูดซับ (adsorption isotherm) จากการทดลองสามารถเขียนไอโซเทอมการดูดซับได้ทั้งสองแบบ คือ ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงมัวร์ (Langmuir adsorption isotherm) และไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดิช (Freundlich adsorption isotherm) รูปที่ 4.18 และ 4.19 เป็นการแสดงไอโซเทอมของการดูดซับคลอไรด์ในแฮกเซนด้วยโมเลกุลาร์ซีฟใหม่



รูปที่ 4.18 Freundlich Adsorption Isotherm



รูปที่ 4.19 Langmuir Adsorption Isotherm

จากรูปที่ 4.18 และ 4.19 เป็นการแสดงไอโซเทอมของการดูดซับคลอไรด์ จากกราฟสามารถหาโมเดลของฟรอนดิช และแลงเมียร์ ดังนี้

$$\text{ฟรอนดิชโมเดล} \quad q = 1.684C_e^{0.44}$$

แลงเมียร์โมเดล

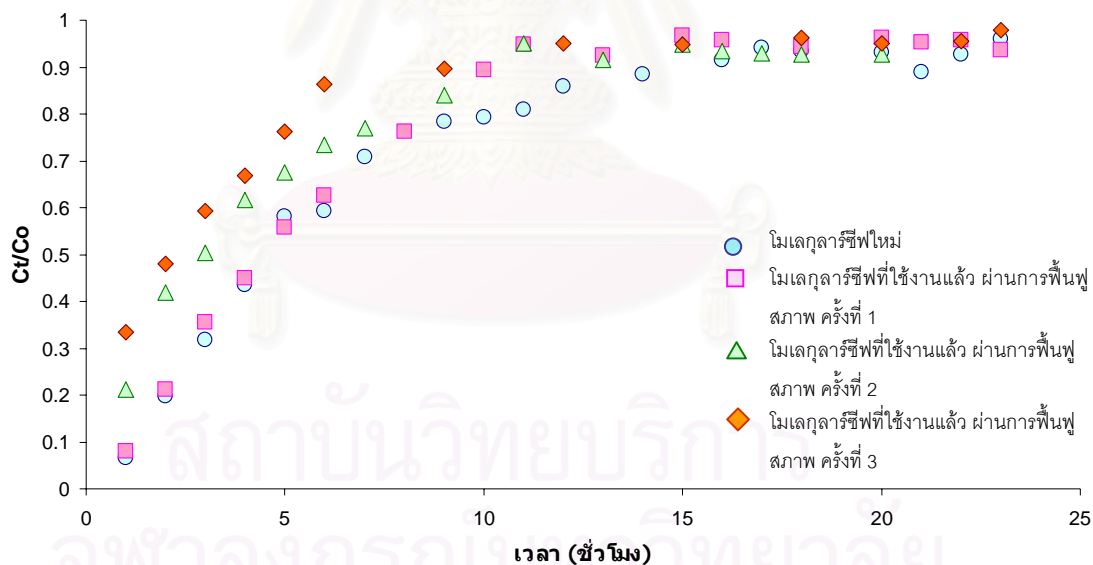
$$q_e = \frac{0.471C_e}{1 + 0.0066C_e}$$

จากการพิจารณาพบว่าในการทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับคลอไรด์ในเฮกเซนด้วยโมเลกุลาร์ซีฟนั้นสามารถเขียนไอโซเทอมการดูดซับได้ทั้งสองแบบทั้งนี้เนื่องจากการดูดซับโมเลกุลของสารถูกดูดซับบนพื้นผิวของโมเลกุลาร์ซีฟมีทั้งการดูดซับทางกายภาพและทางเคมี แต่การใช้ไอโซเทอมของฟรอนดิชจะมีความเหมาะสมมากกว่า (พิจารณาจากค่า R²) ไอโซเทอมของฟรอนดิชนี้ใช้

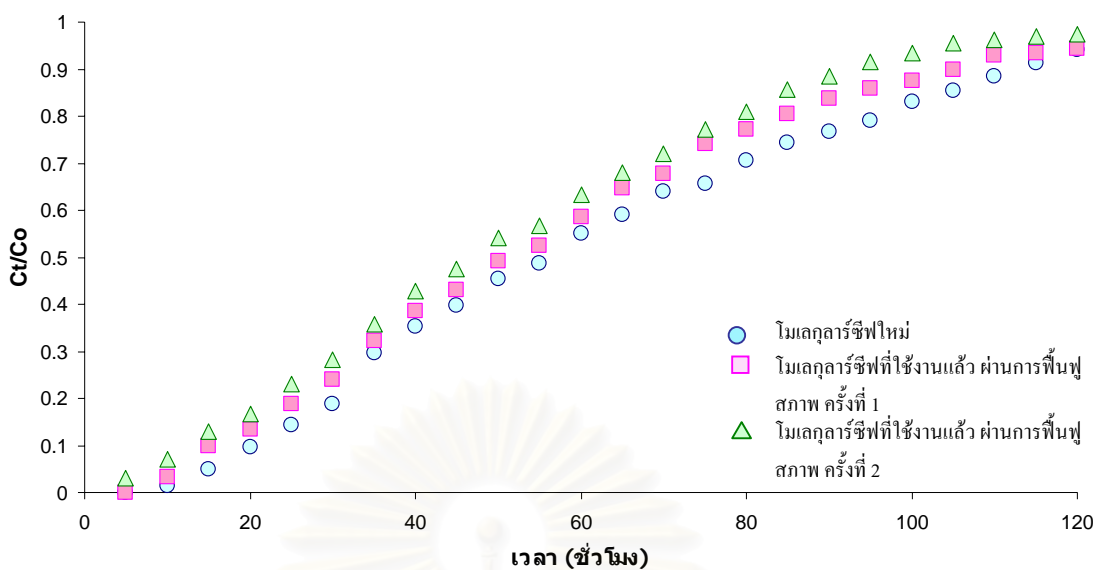
กับการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ และจากไอโซเทอมดังกล่าวสามารถอธิบายกลไกการดูดซับของโมเลกุลาร์ซีฟได้ ซึ่งแบ่งเป็นสองช่วงคือในช่วงแรกเป็นการดูดซับทางเคมีบนพื้นผิวของโมเลกุลาร์ซีฟแบบชั้นเดียว (monolayer) และเมื่อการดูดซับบนพื้นผิวในชั้นแรกเกิดขึ้นจนเต็ม การดูดซับในชั้นต่อไปเป็นการดูดซับด้วยแรงอ่อนๆ ขณะเดียวกันก็เกิดการเติมเต็มภายในรูพรุน (pore filling) ซึ่งอยู่ในรูปแบบของการดูดซับทางกายภาพ ดังนั้นเราจึงสามารถเขียนให้อยู่ในรูปของฟรอนติชไอโซเทอม

4.4.2 ผลของความสามารถในการดูดซับคลอไรด์ออกจากเฮกเซนในการทดลองแบบต่อเนื่อง

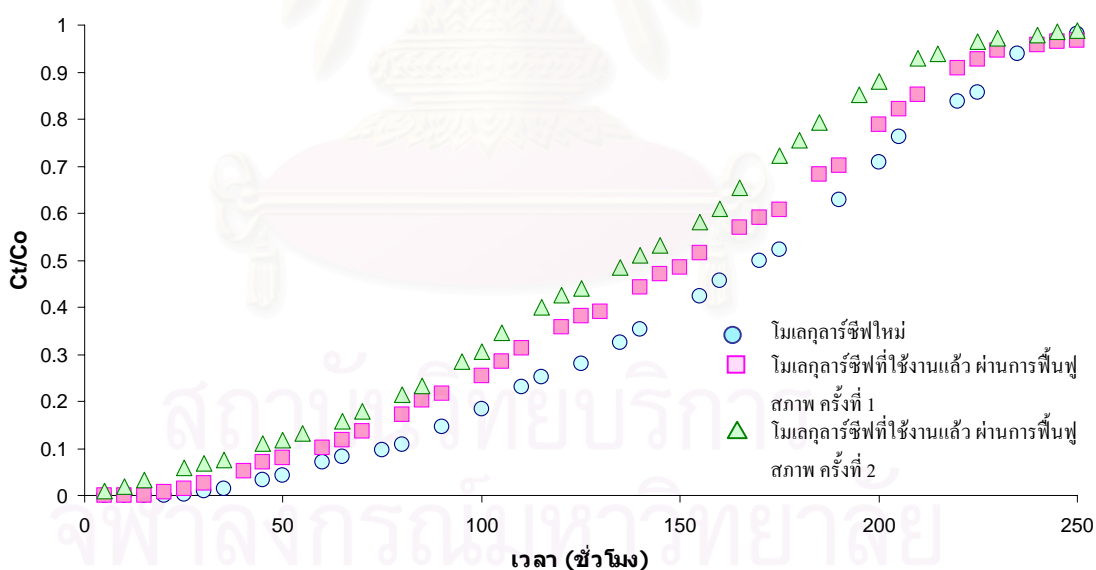
การศึกษาความสามารถการดูดซับของโมเลกุลาร์ซีฟใหม่เปรียบเทียบกับโมเลกุลาร์ซีฟที่ใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพในการทดลองแบบต่อเนื่อง ในงานวิจัยนี้ทำโดยการแปรค่าอัตราการไหลของเฮกเซนแล้ววิเคราะห์ความเข้มข้นของคลอไรด์ขาออกเทียบกับความเข้มข้นคลอไรด์เริ่มต้น รูปที่ 4.20, 4.21 และ 4.22 แสดงความเข้มข้นคลอไรด์ขาออกเทียบกับความเข้มข้นคลอไรด์เริ่มต้น ในการทดลองแบบคอลัมน์ โดยการดูดซับด้วยโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ในภาวะที่มีออกซิเจน ส่วนการดูดซับด้วยโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพที่ภาวะอื่นๆ แสดงในภาคผนวก ข



รูปที่ 4.20 ความเข้มข้นคลอไรด์ขาออกเทียบกับความเข้มข้นคลอไรด์เริ่มต้น ณ เวลาต่างๆ ในการทดลองแบบคอลัมน์ (อัตราการไหลเฮกเซน 1 ลิตร/ชั่วโมง) โดยการดูดซับด้วยโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ในภาวะที่มีออกซิเจน



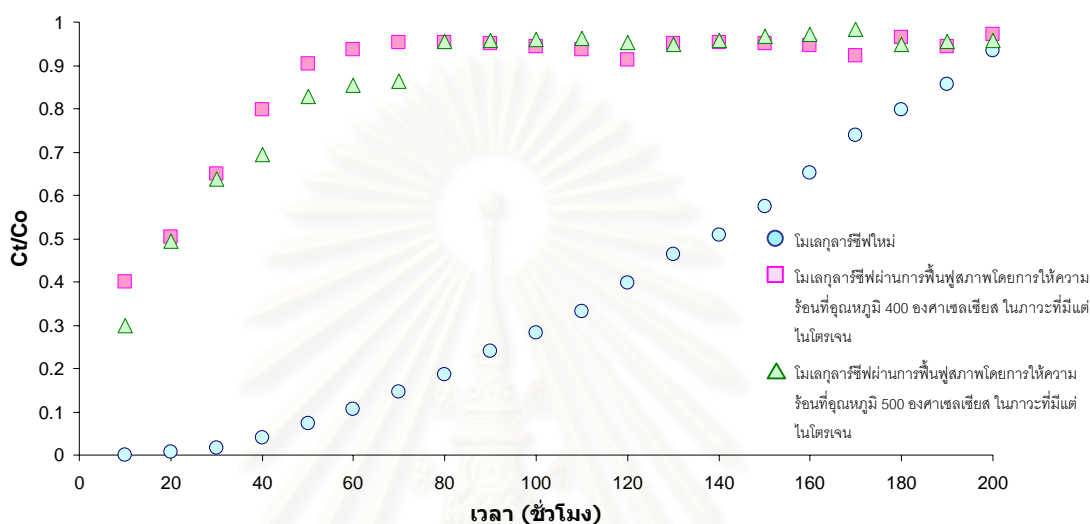
รูปที่ 4.21 ความเข้มข้นคลอไรด์ขาออกเทียบกับความเข้มข้นคลอไรด์เริ่มต้น ณ เวลาต่างๆ ในการทดลองแบบคอลัมน์ (อัตราการไหลเฮกเซน 0.23 ลิตร/ชั่วโมง) โดยการดูดซับด้วยโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ในภาวะที่มีออกซิเจน



รูปที่ 4.22 ความเข้มข้นคลอไรด์ขาออกเทียบกับความเข้มข้นคลอไรด์เริ่มต้น ณ เวลาต่างๆ ในการทดลองแบบคอลัมน์ (อัตราการไหลเฮกเซน 0.1 ลิตร/ชั่วโมง) โดยการดูดซับด้วยโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ในภาวะที่มีออกซิเจน

จากการพิจารณารูปที่ 4.20, 4.21 และ 4.22 พบว่า เมื่อมีการเพิ่มระยะเวลาสัมผัส (ลดอัตราการไหล) ของเฮกเซนแนวเส้นโค้งเป็นรูปตัว S (S shape) ตามทฤษฎี ทั้งนี้เนื่องจากอัตราเร็ว

ของของไหลมีผลต่อการดูดซับ เมื่ออัตราเร็วของของไหล (เฮกเซน) มาก ระยะเวลาที่โมเลกุลาร์ซีฟสัมผัสคลอไรด์น้อย ทำให้ความเข้มข้นของคลอไรด์ที่ออกมามีค่าสูง ในทางกลับกันเมื่อลดอัตราเร็วของเฮกเซน ระยะเวลาที่โมเลกุลาร์ซีฟสัมผัสคลอไรด์มากขึ้นทำให้ความเข้มข้นของคลอไรด์ที่ออกมามีค่าต่ำ นอกจากนี้การที่ของไหลมีอัตราเร็วสูงๆ จะมีแรงสวนหนึ่งที่เป็นแรงขับให้ของไหลไหลออกจากหลอดดูดซับโดยที่ไม่ทันเกิดการดูดซับหรือการแลกเปลี่ยนไอออน



รูปที่ 4.23 ความเข้มข้นคลอไรด์ขาออกเทียบกับความเข้มข้นคลอไรด์เริ่มต้น ณ เวลาต่างๆ ในการทดลองแบบคอลัมน์ (อัตราการไหลเฮกเซน 0.1 ลิตร/ชม.) โดยการดูดซับด้วยโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการให้ความร้อนในภาวะที่มีแต่ไนโตรเจน

จากการพิจารณาแนวเส้นโค้งของกราฟที่ได้จากการทดลองดังรูปที่ 4.20-4.23 พบว่าโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนในภาวะที่มีออกซิเจนให้ผลการดูดซับดีกว่าโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนในภาวะที่มีแต่ไนโตรเจน ทั้งนี้เนื่องจากการให้ความร้อนในภาวะที่มีแต่ไนโตรเจนไม่สามารถกำจัดโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนที่ถูกดูดซับอยู่ออกจากโมเลกุลาร์ซีฟได้อย่างสมบูรณ์ถึงแม้ว่าสารประกอบอินทรีย์บางส่วนจะเกิดการสลายตัวแบบไพโรไลซิส (pyrolysis) ส่วนการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนในภาวะที่มีออกซิเจนเพียงพอสามารถกำจัดโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนได้สมบูรณ์ขึ้นโดยจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) ให้คลอไรด์ที่อยู่ในรูปของสารประกอบถูกออกซิไดส์กลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และแก๊สคลอรีน เมื่อการกำจัดสารถูกดูดซับเก่าออกได้มากทำให้โมเลกุลาร์ซีฟ กลับมาดูดซับสารถูกดูดซับใหม่ได้อย่างมีประสิทธิภาพ จากผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการฟื้นฟูสภาพด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียวโดยปราศจากออกซิเจนไม่สามารถไล่สารที่ถูกดูดซับอยู่บนโมเลกุลาร์ซีฟให้หลุดออกไปได้

ตารางที่ 4.7 ความจุการดูดซับคลอไรด์ของโมเลกุลาร์ซีฟในการทดลองแบบแบตช์และแบบต่อเนื่อง

ตัวดูดซับ	ความจุการดูดซับ (มก./กรัม)	
	แบบแบตช์	แบบต่อเนื่อง
PCL-100	228	261.25

จากการทดลองพบว่าค่าความจุการดูดซับในการทดลองแบบต่อเนื่องมีค่ามากกว่าการทดลองแบบแบตช์ ทั้งนี้เนื่องจากการทดลองแบบต่อเนื่องมีเกรเดียนความเข้มข้นของสารดูดซับรอบๆ สารดูดซับค่อนข้างคงที่ในทุกๆ ช่วงเวลา ทำให้การดูดซับเกิดขึ้นได้ดี และในการทดลองแบบแบตช์เกรเดียนของความเข้มข้นจะลดลงเมื่อเวลาผ่านไปทำให้ได้ประสิทธิภาพการดูดซับน้อยกว่า

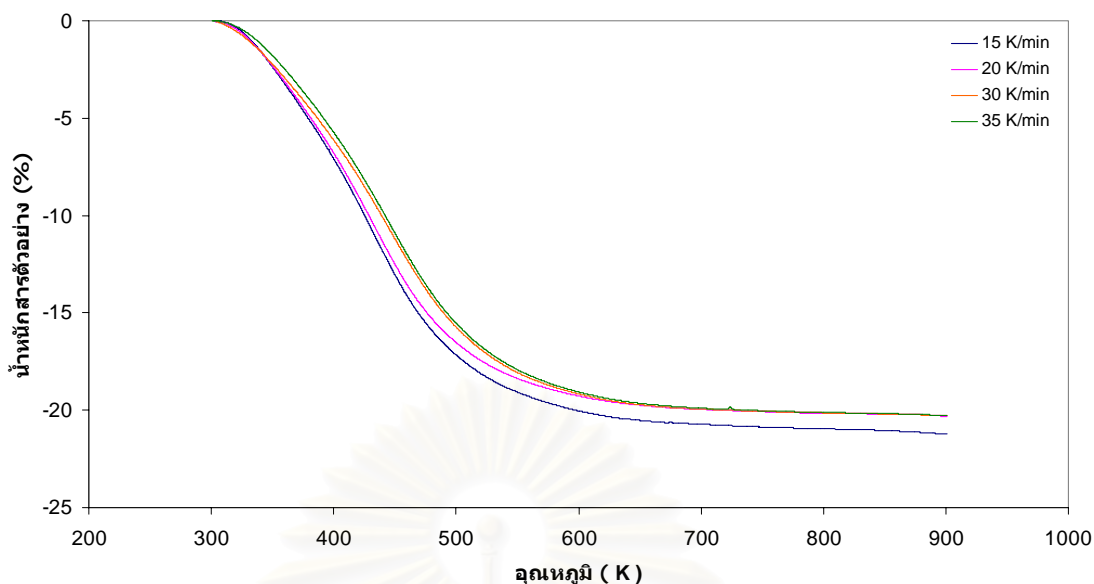
ตารางที่ 4.8 ความจุการดูดซับคลอไรด์ของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ

สภาวะในการฟื้นฟูสภาพ	ความจุการดูดซับ (มก./กรัม)		
	300°C	400°C	500°C
การให้ความร้อนในภาวะที่มีออกซิเจน 21% ใช้ครั้งที่ 1	253.75	255.50	245.52
การให้ความร้อนในภาวะที่มีออกซิเจน 21% ใช้ครั้งที่ 2	233.68	235.29	222.86
การให้ความร้อนในภาวะที่มีแต่ไนโตรเจน	-	65.86	106.13

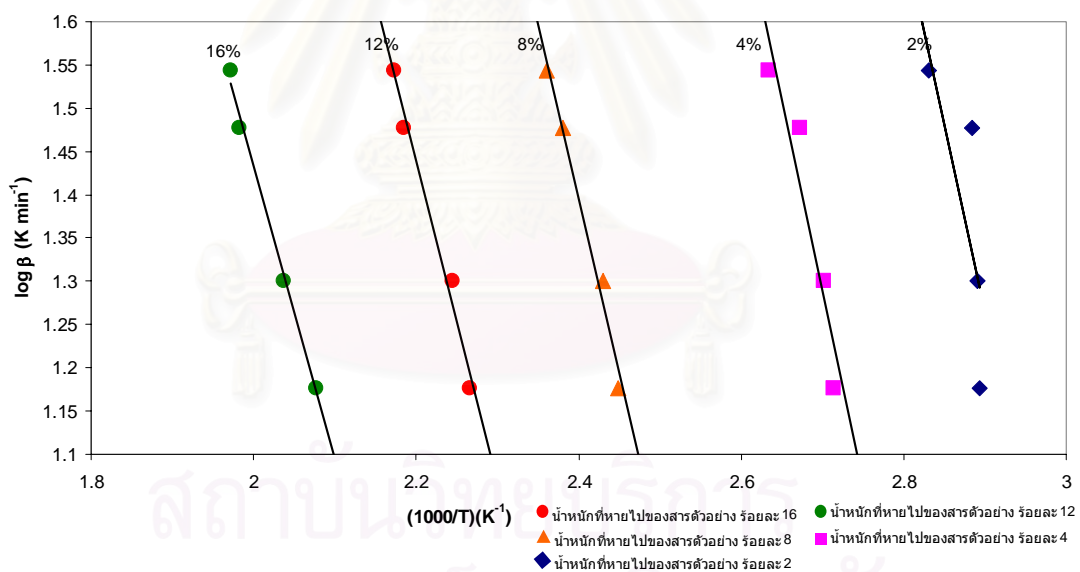
จากการทดลองพบว่าการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนในภาวะที่มีออกซิเจนให้ผลการฟื้นฟูสภาพได้ดีกว่าการให้ความร้อนในภาวะที่มีแต่ไนโตรเจน ทั้งนี้เนื่องจากการให้ความร้อนในภาวะที่มีแต่ไนโตรเจนไม่สามารถกำจัดโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนที่ถูกดูดซับอยู่อกจากโมเลกุลาร์ซีฟได้อย่างสมบูรณ์ ส่วนการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนในภาวะที่มีออกซิเจนสามารถกำจัดโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนได้สมบูรณ์ขึ้น

4.5 การศึกษาจลนพลศาสตร์ด้วย Thermogravimetry

จากการศึกษาโดยใช้เครื่องเทอร์โมกัลวิเมตริก/ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอนาลิซิส (Thermal Gravimetric/Differential Thermal Analysis: TG/DTA) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของโมเลกุลาร์ซีฟและการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน เมื่อทำการให้ความร้อนกับตัวอย่าง โดยการเพิ่มอุณหภูมิอย่างต่อเนื่อง ในช่วงอุณหภูมิ 50-800 องศาเซลเซียส กำหนดอัตราการไหลของอากาศ 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที และผลการศึกษาเป็นไปตามรูปที่ 4.24



รูปที่ 4.24 การสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการให้ความร้อน ในการศึกษาด้วยเทอร์โมแกัลวิเมตริก/ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอานาลิซิส



รูปที่ 4.25 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\log \beta$ กับ $(1000/T)(K^{-1})$

จากการศึกษาการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการให้ความร้อน ในการศึกษาด้วยเทอร์โมแกัลวิเมตริก/ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอานาลิซิส และหาความสัมพันธ์ระหว่าง $\log \beta$ กับ $(1000/T)(K^{-1})$ ดังรูปที่ 4.25 สามารถคำนวณค่า E (activation energy) ของการฟื้นฟูสภาพได้จากสมการ

$$E \cong -18.2 \frac{\partial \log \beta}{\partial (1/T)}$$

(ที่มา : Fernandes, 1995)

จากความสัมพันธ์ระหว่าง $\log \beta$ กับ $(1000/T)(K^{-1})$ คำนวณค่า E (activation energy) ได้เท่ากับ 61.51 kJ/mol ค่า E หรือพลังงานก่อกัมมันต์นี้เป็นข้อมูลเบื้องต้นที่จะนำไปสู่การคำนวณพลังงานที่ต้องใช้ในการฟื้นฟูสภาพโมเลกุลาร์ซีฟ

4.6 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ขาออกหลังกระบวนการฟื้นฟูสภาพ

การศึกษาองค์ประกอบแก๊สขาออกจากเทอร์โมกัลวมิเตอร์ โดยการเพิ่มอุณหภูมิแบ่งออกเป็น 5 ช่วง ใช้ตัวอย่างโมเลกุลาร์ซีฟ 11.95 มิลลิกรัม อัตราการไหลของอากาศ 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที และตรวจสอบปริมาณแก๊สขาออกด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี องค์ประกอบแก๊สขาออกจากเทอร์โมกัลวมิเตอร์ แสดงดังตาราง 4.9

ตาราง 4.9 องค์ประกอบแก๊สขาออกหลังการให้ความร้อน

ช่วงอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ระยะเวลาที่คงอุณหภูมิ (นาที)	ปริมาณ CO ₂ (%v)
50-300	3	0.0333
300-400	5	0.0883
400-500	5	0.0157
500-600	5	0.0209
600-800	3	0.0226

จากการศึกษาองค์ประกอบแก๊สขาออกหลังการเผาไหม้ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี พบว่าแก๊สที่ออกมาคือ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากข้อจำกัดด้านการทำงานของเครื่องทำให้ไม่สามารถตรวจวัดปริมาณคลอไรด์ควบคู่กันไปด้วย ดังนั้นการวิเคราะห์ปริมาณการคายการดูดซับคลอไรด์ จึงวิเคราะห์ออกมาในรูปของปริมาณคลอไรด์ทั้งหมดที่ถูกขับออกมาหลังการฟื้นฟูสภาพโมเลกุลาร์ซีฟโดยการผ่านแก๊สร้อนที่ออกจากกระบวนการลงในน้ำ ให้น้ำเป็นตัวจับคลอไรด์ แล้ววัดปริมาณคลอไรด์ที่อยู่ในรูปของคลอไรด์ที่ละลายน้ำ เมื่อวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์เท่ากับ 0.0053 โมล/ลิตร (จากโมเลกุลาร์ซีฟ 300 กรัม) แสดงให้เห็นว่าการฟื้นฟูสภาพโดยการให้ความร้อนในภาวะที่มีออกซิเจนสามารถกำจัดคลอไรด์ที่เกาะอยู่บนโครงสร้างของโมเลกุลาร์ซีฟได้ แต่เนื่องจากปริมาณคลอไรด์ที่ตรวจวัดได้มีค่าน้อยทั้งนี้เนื่องจากการจับคลอไรด์ขาออกทำโดยการปล่อยอากาศร้อนที่ออกจากคอลัมน์ลงในน้ำ ระยะเวลาที่ฟองอากาศจะสัมผัสกับน้ำมีน้อย ทำให้การละลายของคลอไรด์เกิดได้น้อย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการฟื้นฟูสภาพโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการใช้งานในกระบวนการดูดซับคลอไรด์ออกจากเฮกเซน สามารถสรุปผลได้ดังนี้

5.1.1 การตรวจสอบลักษณะสมบัติของโมเลกุลาร์ซีฟ

โมเลกุลาร์ซีฟที่นำมาศึกษาเป็นสารผสม (mixture phase) ของซีโอไลต์ชนิดเอกซ์ กับสารอนินทรีย์ เช่น ดินเหนียว (clay) องค์ประกอบหลักของโมเลกุลาร์ซีฟ คือ โซเดียม อลูมินา และซิลิกา อัตราส่วน Si/Al มีค่าเท่ากับ 3.63:1

5.1.2 การหาภาวะที่เหมาะสมในการฟื้นฟูสภาพ

การเลือกภาวะในการฟื้นฟูสภาพจะพิจารณาจากลักษณะสมบัติของโมเลกุลาร์ซีฟ และประสิทธิภาพการทำงานหลังการฟื้นฟูสภาพเปรียบเทียบกับโมเลกุลาร์ซีฟใหม่ ในการหาภาวะเบื้องต้นในการฟื้นฟูสภาพคร่าวๆ โดยการศึกษาด้วยเทอร์โมกัลวิเมตริก/ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอนาลิซิส พิจารณาค่าการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (%wt) ร่วมกับลักษณะสมบัติของโมเลกุลาร์ซีฟ สามารถกำหนดภาวะเบื้องต้นในการให้ความร้อนได้คือ 300-600 องศาเซลเซียส เนื่องจากเป็นช่วงที่มีการเผาไหม้ของไฮโดรคาร์บอน และน้ำ เป็นช่วงที่ไม่ทำให้สารประกอบที่รวมอยู่ในโครงสร้างของโมเลกุลาร์ซีฟเกิดการหลอม และโมเลกุลาร์ซีฟยังไม่มีการเปลี่ยนแปลง ดังที่จะเห็นได้จากรูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการใช้งานและฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300-600 องศาเซลเซียส รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันไม่มีความแตกต่างกันมากนัก แต่การฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 700-900 องศาเซลเซียส โมเลกุลาร์ซีฟเริ่มมีการเปลี่ยนแปลง มีลักษณะของแข็งอสัณฐาน (amorphous) ลักษณะของพีคจะเปลี่ยนแปลงไปจากต้นแบบ ดังนั้นจึงควรหลีกเลี่ยงการฟื้นฟูสภาพในช่วงอุณหภูมิสูงเกินไปเพราะจะทำให้โครงสร้างโมเลกุลาร์ซีฟเกิดความเสียหาย โมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนในภาวะที่มีออกซิเจนให้ผลการดูดซับดีกว่าการให้ความร้อนในภาวะที่มีแต่ไนโตรเจน ทั้งนี้เนื่องจากการให้ความร้อนในภาวะที่มีแต่ไนโตรเจนไม่สามารถกำจัดโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนที่ถูกดูดซับอยู่ออกจากโมเลกุลาร์ซีฟได้อย่างสมบูรณ์ ส่วนการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนในภาวะที่มีออกซิเจนสามารถกำจัดโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนได้สมบูรณ์ขึ้นเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เมื่อ

การกำจัดสารถูกดูดซับเก่าออกได้มากทำให้โมเลกุลาร์ซีฟกลับมาดูดซับสารถูกดูดซับใหม่ได้อย่างมีประสิทธิภาพ อุณหภูมิที่เหมาะสมในการฟื้นฟูสภาพคือ 400 องศาเซลเซียส เนื่องจากเมื่อมีการนำไปใช้แล้วให้ค่าคงที่การดูดซับมากกว่าโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพที่อุณหภูมิอื่น มีพื้นที่ผิว ปริมาตร และขนาดรูพรุนอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ การให้ความร้อนที่ 400 องศาเซลเซียส เป็นช่วงที่เกิดการเผาไหม้ของไฮโดรคาร์บอน และคลอรีเนเตดไฮโดรคาร์บอนได้สมบูรณ์ และการให้ความร้อนด้วยอุณหภูมิที่สูงเกินไปจะไปทำลายโครงสร้างของโมเลกุลาร์ซีฟให้เกิดความเสียหายทำให้ประสิทธิภาพการทำงานเกิดได้ไม่ดี โมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ให้ค่าการดูดซับค่อนข้างดีเมื่อเทียบกับการให้ความร้อนเพียงอย่างเดียวทั้งนี้เนื่องจากสารละลายเบสจะช่วยในการแลกเปลี่ยนไอออนที่เกาะติดอยู่ในโมเลกุลาร์ซีฟและสารอนินทรีย์บางชนิดที่ไม่สามารถกำจัดได้ด้วยการให้ความร้อน ทำให้การเผาไหม้เกิดได้ง่ายขึ้น อีกทั้งอะตอมของโซเดียมยังมีส่วนช่วยในการเข้าไปเสริมโครงสร้างส่วนที่เสียหายให้กลับดีขึ้น การฟื้นฟูสภาพด้วยวิธีการให้ความร้อนในภาวะที่มีออกซิเจนอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ระยะเวลาการฟื้นฟูสภาพ 3 ชั่วโมง จำนวนครั้งที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้เมื่อทำเท่ากับ 3 ครั้ง

5.1.3 การทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับ

เฮกเซนที่นำมาวิเคราะห์เป็นเฮกเซนที่ใช้เป็นตัวทำละลายในกระบวนการผลิตพอลิเมอร์ หลังจากผ่านกระบวนการแล้วจะมีปริมาณคลอไรด์เจือปนอยู่มาก จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีพบว่า คลอไรด์ในเฮกเซนนี้ไม่ได้มีแค่คลอไรด์อิสระเพียงอย่างเดียว แต่ยังมีส่วนหนึ่งที่อยู่ในรูปของสารประกอบ (chlorinated hydrocarbon) ดังนั้นสมมติฐานที่ตั้งไว้ในเรื่องของการเผาไล่ด้วยความร้อนในภาวะที่มีออกซิเจนจึงสามารถทำได้

ในการทดลองแบบแบดซ์สมดุลการดูดซับเป็นแบบ 1st order ไอโซเทอมการดูดซับสามารถเขียนทั้งสองแบบ คือ ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงมัวร์ (Langmuir adsorption isotherm) และ ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดิช (Freundlich adsorption isotherm) ในการทดลองแบบต่อเนื่อง เมื่อมีการเพิ่มระยะเวลาสัมผัส (ลดอัตราการไหล) ของเฮกเซนแนวเส้นโค้งของความเข้มข้นจะมีความชันลดลง ทั้งนี้เนื่องจากอัตราเร็วของของไหลมีผลต่อการดูดซับ เมื่ออัตราเร็วของเฮกเซนมาก ระยะเวลาที่โมเลกุลาร์ซีฟสัมผัสกับคลอไรด์ในเฮกเซนน้อย ทำให้ความเข้มข้นของคลอไรด์ที่ออกมา มีค่าสูง ในทางกลับกันเมื่อลดอัตราเร็วของเฮกเซน ระยะเวลาที่โมเลกุลาร์ซีฟสัมผัสคลอไรด์มากขึ้น ทำให้ความเข้มข้นของคลอไรด์ที่ออกมา มีค่าต่ำ นอกจากนี้การที่ของไหลมีอัตราเร็วสูงๆ จะมีส่วนหนึ่งที่เป็นแรงขับให้ของไหลไหลออกจากหลอดดูดซับโดยที่ไม่ทันเกิดการดูดซับหรือการแลกเปลี่ยนไอออน ค่าความจุการดูดซับในการทดลองแบบต่อเนื่องมีค่ามากกว่าการทดลองแบบแบดซ์ ทั้งนี้เนื่องจากการทดลองแบบต่อเนื่องมีเกรเดียนความเข้มข้นของสารถูกดูดซับรอบๆ สาร

ดูดซับค่อนข้างคงที่ในทุกๆ ช่วงเวลา ทำให้การดูดซับเกิดขึ้นได้ดี และในการทดลองแบบแบดจ์เกอร์ เดียนของความเข้มข้นจะลดลงเมื่อเวลาผ่านไปทำให้ได้ประสิทธิภาพการดูดซับน้อยกว่า

5.2 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัยนี้

งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นถึงผลในการฟื้นฟูสภาพของตัวดูดซับโมเลกุลาร์ซีฟซึ่งเป็นตัวดูดซับที่ใช้ในกระบวนการดูดซับคลอไรด์ออกจากเฮกเซน ที่เป็นตัวทำละลายในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของกระบวนการผลิตพอลิเอทิลีน (polyethylene; PE) โดยวิธีการฟื้นฟูสภาพที่แตกต่างกันให้ผลการฟื้นฟูสภาพไม่เหมือนกัน จากข้อมูลที่ได้จากงานวิจัยนี้ได้แสดงให้เห็นถึงข้อเด่นและข้อด้อยของแต่ละวิธี นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้จากงานวิจัยดังกล่าวยังมีประโยชน์สำหรับเป็นข้อมูลเบื้องต้นเพื่อเป็นแนวทางในการศึกษาเพิ่มเติม หรือการขยายขนาดเชิงอุตสาหกรรมอีกด้วย

5.3 ข้อเสนอแนะ

1. ควรศึกษาความเป็นไปได้ทางเศรษฐศาสตร์และเชิงพาณิชย์สำหรับกระบวนการฟื้นฟูสภาพตัวดูดซับ รวมทั้งศึกษาการนำมาใช้ได้จริง และการขยายขนาดให้ใหญ่ขึ้น
2. ควรศึกษาผลของปริมาณออกซิเจนในการฟื้นฟูสภาพ เนื่องจากปริมาณออกซิเจนที่มากจะมีผลให้เกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้อย่างรุนแรง ดังนั้นในการฟื้นฟูสภาพโดยการให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจนจึงจำเป็นต้องมีการควบคุมปริมาณออกซิเจนอย่างเหมาะสม
3. ควรศึกษากลไกการคายของโมเลกุลคลอไรด์บนโมเลกุลาร์ซีฟขณะฟื้นฟูสภาพที่ภาวะต่างๆ และปริมาณคลอไรด์สะสมบนพื้นผิวของโมเลกุลาร์ซีฟหลังการฟื้นฟูสภาพ
4. ควรศึกษาคุณสมบัติการดูดซับคลอไรด์ในเฮกเซนด้วยตัวดูดซับชนิดอื่นๆ และทดสอบการฟื้นฟูสภาพตัวดูดซับเหล่านั้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

- เกรียงศักดิ์ อุดมสินโรจน์. การบำบัดน้ำเสีย พิมพ์ครั้งที่ 2, กรุงเทพมหานคร : มหาวิทยาลัยรังสิต, 2546.
- จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. การเร่งปฏิกิริยา พื้นฐานและการประยุกต์. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.
- จำรัส ลิ้มตระกูล. เคมีของซีโอไลต์. วารสารวิทยาศาสตร์. ปีที่51 ฉบับที่6 (พฤศจิกายน-ธันวาคม 2540): 420-423.
- แดน อินทร์มา. พลศาสตร์การดูดซับความชื้นจากอะซิโตนโดยสารดูดซับโมเลกุลาร์ซีฟชนิดสามเอในหลอดดูดซับ. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2539.
- แมน อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. กรุงเทพมหานคร : ชวนชมการพิมพ์, 2535.
- เล็ก สีคง. วัสดุวิศวกรรมและอุตสาหกรรม. สงขลา : มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, 2540.
- เลิศ รักสันติชาติ. การฟื้นฟูสภาพซีโอไลต์ชนิดเอกซ์ที่ใช้แล้วสำหรับดูดซับเอทีลินไคคอลล. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545. หน้า 3-20.
- วารุณี ศุภเสวตหิรัญ. การคืนสภาพถ่านกัมมันต์ที่ใช้แล้ว. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2542.
- วิทยา เรื่องพรพิสุทธิ์. คะตะไลซิสแบบเฮเทอโรโรจีเนียส หลักทฤษฎี & การประยุกต์. กรุงเทพมหานคร: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2534.
- สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม. มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมถ่านกัมมันต์ (มอก.900-2532). กระทรวงอุตสาหกรรม, 2532.

ภาษาอังกฤษ

- Alan Dyer. An Introduction to Zeolite Molecular Sieve. 1st ed. India : John Wiley & Son Ltd. 1988.
- ASTM Standard. Total Chloride in Petroleum Distillates by Colorimeter. UOP Method 395-95. United States: 1995.

- ASTM Standard. Surface Area, Pore Volume and Pore Diameter of Porous Substance by Nitrogen Adsorption. UOP Method 425-86. United States: 1986.
- ASTM Standard. Total Inorganic and Organic Chloride in Hydrocarbons by Potentiometric Titration. UOP Method 588-94. United States:1994.
- ASTM Standard. Total Chloride in Petroleum Distillates by Microcoulometry. UOP Method 779-92. United States: 1992.
- ASTM Standard, Surface Area of Fresh and Regenerated Catalyst. UOP Method 944-96. United States: 1996.
- Bond, B.C. Heterogeneous Catalysis Principles and Applications. 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1987.
- Bruce, C. Gates. Catalytic Chemistry. New York: John Wiley and Sons, 1991.
- Cannan, T.R. Regeneration of Spent Zeolite Compositions. U.S. Patent 6,362,122. United States: 2002.
- Charles N., Satterfield. Heterogeneous Catalysis in Practice. New York: McGraw-Hill Book, 1980.
- Charles N.S. Chemical Engineering Series Heterogeneous Catalyst in Practice. New York: McGraw-Hill, 1996.
- E.M. Flanigen. Molecular Sieve. ACS Symposium. Series No. 121, 1973, p119.
- Eckenfelder, W.W., Jr. Application of Adsorption to Wastewater Treatment. Enviro press, 1981.
- Farrauto, R.J. and Bartholomew. Fundamentals of industrial catalytic process. London: Blackie Academic & Professional, 1997.
- Fernandes g.J., Jr., Araujo A.S. Kinetic study of H-Y zeolite regeneration by Thermogravimetry. Thermochimica Acta 255 (1995) 273-280.
- Fogler, H. Scott. Elements of Chemical Reaction Engineering. 2nd ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1992.
- Jansen, J.C., Stocker, M., H.G., and Weithamp , J., eds. Advanced Zeolite Science and Applications. Studies in Surface Science and Catalysis. Vol.85. Elsevier Science, 1994.

- J.V. Smith, Zeolite Chemistry and Catalysis. J.A. Rabo Ed. ACS Monograph 171, 1976.
- McCabe, W.L., Smith, J.C., and Harriott, P. Unit Operations of Chemical Engineering. 5th ed. Singapore: Mcgraw-Hill Inc, 1993.
- McHale, W.D. Regeneration of Platinum-containing Zeolite Catalysts which includes Oxidation of Coke in the Presence of Water. U.S. Patent 4,600,700. United States: 1986.
- M.M.J. Treacy, J.B. Higgins. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites: Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association. Fourth Revised Edition. ELSEVIER, 2001
- Phatumvanit P., Legeros R.Z. Characteristics of Bone Char Related to Efficacy of Fluoride Removal from Highly Fluoride Water. Fluride 30(4): 207-218. 1997.
- Qi Du, Shijun, L., Zhonghong, C., Yuqiu, W. Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite. Separation and Purification Technology 44 (2005): 229-234.
- Reif. Methods for Reactivating Zeolites. U.S. Patent 4,043,938. United States: 1997.
- R.M. Barrer, Zeolite Structures, Proceeding of the 5 th International Conference on Zeolites, Naples: 1986
- Robert, E., Treybal. Mass-Transfer Operations. 3rd ed. Singapore: Mcgraw-Hill Inc, 1981.
- Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. Adsorption by powders & porous solids: principles, methodology and applications. San Diego: Calif Academic Press, 1999.
- Ruthven, M.D. Adsorption. Encyclopedia of Separation Technology. Vol 1. New York: John Wiley & Son, 1997.
- Szostak R. Molecular sieves principles of synthesis and identification. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.
- T.E. Whyte and R.A. Dalla Betta. Zeolite Advance in the Chemical and Fuel. A Technical Perspective. J. Catal. Rev. Sci. Eng., 1982(24-4), p 567.

Ward, J.W. Rejuvenation of supported group VIII metal catalysts. U.S. Patent 4,002,575. United States: 1977.

Yamamoto. Reclaiming process for Zeolite Served for Adsorbing Ammoniacal Nitrogen Contained in Sewage. U.S. Patent 4,122,007. United States: 1978.

Yan-hua Xu, Tsunenori, N., Akira O. Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. Journal of Hazardous Materials B92 (2002): 275–287.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

สูตรการคำนวณ

1. ร้อยละการกำจัด =
$$\frac{\text{ความเข้มข้นเริ่มต้น} - \text{ความเข้มข้นที่เหลือ}}{\text{ความเข้มข้นเริ่มต้น}} \times 100$$
2. ความสามารถในการดูดซับ (มิลลิกรัม/กรัม) =
$$\frac{[\text{ปริมาณเริ่มต้น(มก./ล.)} - \text{ปริมาณที่เหลือ(มก./ล.)}] \times \text{ปริมาณน้ำตัวอย่าง(มล.)}}{\text{ปริมาณตัวดูดซับ(ก.)} \times 1000}$$
3. ความสามารถในการดูดซับในการทดลองแบบต่อเนื่อง (มิลลิกรัม/กรัม) =
$$\frac{\text{พื้นที่เหนือเส้นกราฟ (ล.)} \times \text{ความเข้มข้นเริ่มต้น(มก./ล.)}}{\text{ปริมาณตัวดูดซับ(ก.)}}$$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

คุณสมบัติของโมเลกุลาร์ซีฟ PCL-100

ชื่อทางการค้า(Product name)	Molsiv Adsorbents PCL-100 8x12										
องค์ประกอบ (Compositions)	<table border="0"> <tr> <td>Silicon oxide</td> <td><60</td> </tr> <tr> <td>Aluminum oxide</td> <td><40</td> </tr> <tr> <td>Sodium oxide</td> <td><20</td> </tr> <tr> <td>Magnesium oxide</td> <td><5</td> </tr> <tr> <td>Quartz</td> <td><3</td> </tr> </table>	Silicon oxide	<60	Aluminum oxide	<40	Sodium oxide	<20	Magnesium oxide	<5	Quartz	<3
Silicon oxide	<60										
Aluminum oxide	<40										
Sodium oxide	<20										
Magnesium oxide	<5										
Quartz	<3										
ลักษณะสีและกลิ่น (Appearance Colour and Odor)	เป็นเม็ดกลม เส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5-2 มิลลิเมตร สีครีม ไม่มีกลิ่น										
จุดเดือด (Boiling Point)	-										
จุดหลอมเหลว (Melting Point)	-										
ความหนาแน่น (Density)	-										
การละลายน้ำ (Solubility in Water)	ไม่ละลายน้ำ										
ความถ่วงจำเพาะ (Specific Gravity)	-										
ความเป็นกรดต่าง (pH-Value)	-										
เสถียรภาพ (Stability)	ปกติมีความเสถียร										
สภาวะที่ต้องหลีกเลี่ยง (Conditions to Avoid)	ความร้อน แหล่งเชื้อเพลิง ประกายไฟและกระแสไฟฟ้าสถิต										
การกัดกร่อนของสารเคมี (Corrosiveness)	ไม่กัดกร่อนโลหะ										

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คุณสมบัติของเฮกเซน หรือ นอร์มัลเฮกเซน

ชื่อทางเคมี (Chemical Name)	n-HEXANE (เอ็น-เฮกเซน หรือ นอร์มัลเฮกเซน)	
สูตรทางเคมี (Formula)	C_6H_{14} หรือ $CH_3(CH_2)_4CH_3$	
น้ำหนักโมเลกุล (Molecular Weight)	86.2	
ลักษณะสีและกลิ่น (Appearance Color and Odor)	เป็นของเหลวใส ไม่มีสี มีกลิ่นคล้ายปิโตรเลียม	
จุดเดือด (Boiling Point)	69 องศาเซลเซียส	
จุดหลอมเหลว (Melting Point)	- 95 องศาเซลเซียส	
ความดันไอ (Vapor Pressure)	124 มิลลิเมตรปรอท ที่ 20 องศาเซลเซียส	
ความหนาแน่นไอ (Vapor Density)	2.97	
อัตราการระเหย (Evaporating Rate)	20 % ที่ 25 องศาเซลเซียส	
การละลายน้ำ (Solubility in Water)	ไม่ละลายน้ำ แต่ละลายได้บ้างในสารทำละลายอินทรีย์	
ความถ่วงจำเพาะ (Specific Gravity)	0.66 ที่ 20 องศาเซลเซียส	
ความเป็นกรดต่าง (pH-Value)	***	
คุณสมบัติอื่นๆ (Other properties)	ระดับที่รับกลิ่นของสารเคมีนี้คือ ที่ความเข้มข้น 64 - 244 ppm ซึ่งเป็นระดับที่เกินค่ามาตรฐานที่อนุญาตให้มีได้ในบรรยากาศการทำงาน (50 ppm)	
จุดวาบไฟ (Flash Point)	- 21.7 องศาเซลเซียส	
ขีดจำกัดการติดไฟ (Flammable limits) - ค่าต่ำสุด (LEL)	1.1	
	- ค่าสูงสุด (UEL) 7.5	
อุณหภูมิสามารถติดไฟได้เอง (Autoignition Temperature)	225 องศาเซลเซียส	
เสถียรภาพ (Stability)	ปกติมีความเสถียร	
สภาวะที่ต้องหลีกเลี่ยง (Conditions to Avoid)	ความร้อน แหล่งเชื้อเพลิง ประกายไฟและกระแสไฟฟ้าสถิต	
สารที่ต้องหลีกเลี่ยง (Materials to Avoid)	สารออกซิไดซิ่งเอจันท์อย่างแรง เช่น เปอร์ออกไซด์ในไตรท เปอร์คลอเรท เปอร์แมงกาเนต เป็นต้น	
การเกิดปฏิกิริยาเคมี (Chemical Reactivity)	ทำปฏิกิริยารุนแรงกับสารข้างต้น	
การกัดกร่อนของสารเคมี (Corrosiveness)	ไม่กัดกร่อนโลหะ	

คุณสมบัติของคลอรีน

ชื่อทางเคมี (Chemical Name)	CHLORINE (คลอรีน)
สูตรทางเคมี (Formula)	Cl ₂
น้ำหนักโมเลกุล (Molecular Weight)	70.906
ลักษณะสีและกลิ่น (Appearance Color and Odor)	เป็นแก๊สสีเขียวตองอ่อน มีกลิ่นฉุน ระคายเคืองจมูก มักถูกใช้ในรูปสารละลาย
จุดเดือด (Boiling Point)	35 องศาเซลเซียส
จุดหลอมเหลว (Melting Point)	- 101 องศาเซลเซียส
ความดันไอ (Vapor Pressure)	6.3 ความดันบรรยากาศ ที่ 20 องศาเซลเซียส
ความหนาแน่นไอ (Vapor Density)	2.5
อัตราการระเหย (Evaporating Rate)	***
การละลายน้ำ (Solubility in Water)	ละลายน้ำได้เล็กน้อย ละลายได้ดีในด่าง
ความถ่วงจำเพาะ (Specific Gravity)	3.214
ความเป็นกรดต่าง (pH-Value)	***
คุณสมบัติอื่น ๆ (Other properties)	***
จุดวาบไฟ (Flash Point)	*** (เป็นสารไม่ติดไฟ)
ขีดจำกัดการติดไฟ (Flammable limits) - ค่าต่ำสุด (LEL)	***
- ค่าสูงสุด (UEL)	***
อุณหภูมิสามารถติดไฟได้เอง (Autoignition Temperature)	***
เสถียรภาพ (Stability)	มีความเสถียร
สภาวะที่ต้องหลีกเลี่ยง (Conditions to Avoid)	แหล่งความร้อนสูง
สารที่ต้องหลีกเลี่ยง (Materials to Avoid)	วัสดุติดไฟ สารรีดิวซิงเอเจนท์ สารอินทรีย์ โลหะ น้ำ สารประกอบของไนโตรเจน ฟอสฟอรัส โบรอน ซิลิกอน
การเกิดปฏิกิริยาเคมี (Chemical Reactivity)	ทำปฏิกิริยากับน้ำให้กรดไฮโดรคลอริกและทำ ปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์ให้แก๊สฟอส จีนและทำปฏิกิริยารุนแรงกับสารข้างต้น
การกัดกร่อนของสารเคมี (Corrosiveness)	เมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำให้กรดไฮโดรคลอริกซึ่งมี ฤทธิ์กัดกร่อน

ภาคผนวก ค

วิธีการเปรียบเทียบพื้นที่ผิว ปริมาตรรูปทูน และขนาดรูปทูนของซีไอไลต์

การบ่งชี้ประสิทธิภาพของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยพิจารณาจากผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูปทูน และขนาดรูปทูน ด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยไนโตรเจน ทำได้โดยการเปรียบเทียบพื้นที่ผิว ปริมาตรรูปทูน และขนาดรูปทูนระหว่างโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพแล้วและโมเลกุลาร์ซีฟที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน ดังนี้

- ถ้าผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูปทูน และขนาดรูปทูนของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพแล้ว มีค่าอยู่ระหว่างช่วงการยอมรับ ถือว่าโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ ไม่แตกต่างจากโมเลกุลาร์ซีฟที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน

- ถ้าผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูปทูน และขนาดรูปทูนของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพแล้ว มีค่าอยู่นอกช่วงการยอมรับ ถือว่าโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ แตกต่างจากโมเลกุลาร์ซีฟที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน

โดยช่วงการยอมรับมีค่าเท่ากับ 10% ของค่าเฉลี่ยของผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูปทูน และขนาดรูปทูนของโมเลกุลาร์ซีฟที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน

ภาคผนวก ง

การวิเคราะห์ปริมาณคลอไรด์ในไฮโดรคาร์บอน

UOP Method 588-94

สารเคมีที่ใช้

1. โซเดียมไฮดรอกไซด์
2. อะซิโตน
3. ไอโซออกเทน
4. ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์
5. กรดไนตริก
6. โปแตสเซียมคลอไรด์
7. ซิลเวอร์ไนเตรต
8. โทลูอีน
9. คองโกเรดเปเปอร์
10. โซเดียมไบไฟนิล

สารเคมีที่ต้องเตรียม

1. กรดไนตริก 5 โมล/ลิตร
2. ซิลเวอร์ไนเตรต 0.1 โมล/ลิตร
3. ซิลเวอร์ไนเตรต 0.01 โมล/ลิตร

การเตรียมอิเล็กโทรด

1. ทำความสะอาดขั้วขั้วซิลเวอร์อิเล็กโทรดด้วยดีเทอร์เจน จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่น แล้วซับเบาๆ ด้วยกระดาษทิชชูให้แห้ง
2. ตรวจสอบดูว่าขั้วอิเล็กโทรดมีตะกอนหรือคราบใดติดอยู่หรือไม่ ถ้ายังมีอยู่ให้ขัดออก แล้วล้างใหม่ด้วยน้ำกลั่นอีกครั้ง

เนื่องจากการตรวจสอบคลอไรด์ แห่งอิเล็กโทรดจะมีการสัมผัสกับคลอไรด์ในรูปของซิลเวอร์คลอไรด์ทำให้บนอิเล็กโทรดอาจมีการสะสมหรือเกาะติดของซิลเวอร์คลอไรด์ ดังนั้นจึงต้องทำความสะอาดทุกครั้งก่อนทำการไตเตรต เพื่อความแม่นยำของผลการทดลอง

วิธีทำ

1. เติมโพลูอิน 50 มิลลิลิตร ลงในกรวยแยก พร้อมกับสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ ปริมาณคลอไรด์ ปริมาตรดังตาราง

Table 1

Expected Halide Concentration	Sample Size, g	Molarity of Silver Nitrate
1-5 mass-ppm	50-100	0.01
5-10 mass-ppm	25-35	0.01
0.5-10 mass-%	3-5	0.1
10-50 mass-%	18-20*	0.1

* See Sample Dilution, Step 9.

2. เติมไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ 5 มิลลิลิตร, น้ำกลั่น 20 มิลลิลิตร, กรดเนตริกเข้มข้น 5 โมล/ลิตร 10 มิลลิลิตร, โซเดียมไบไฟนิล 1 vial เขย่าประมาณ 3 นาที ตั้งทิ้งไว้จนสารเกิดการแยกชั้น
3. ปล่อยสารละลายที่แยกอยู่ในชั้นล่างออกมาเก็บไว้ในกรวยแยกอีกอันที่มีไอโซออกเทน 50 มิลลิลิตร เขย่าประมาณ 3 นาที ตั้งทิ้งไว้จนสารเกิดการแยกชั้น
4. ปล่อยสารละลายในชั้นตอนที่ 4 ที่แยกอยู่ในชั้นล่างออกมาเก็บไว้ในบีกเกอร์
5. เติมน้ำกลั่นลงในกรวยแยกชั้นตอนที่ 3 พร้อมกับเติมกรดเนตริกเข้มข้น 5 โมล/ลิตร 3-5 หยด เพื่อสกัดอีกครั้ง
6. ปล่อยสารละลายที่แยกอยู่ในชั้นล่างออกมาเก็บไว้ในกรวยแยกอันที่มีไอโซออกเทน เขย่าประมาณ 3 นาที ตั้งทิ้งไว้จนสารเกิดการแยกชั้น
7. ปล่อยสารละลายชั้นล่างออกมาเก็บไว้ในบีกเกอร์
8. ทดสอบสารละลายในบีกเกอร์ด้วยคองโกเรดเปเปอร์ ให้ได้สีฟ้า (ถ้าไม่เป็นสีฟ้า ให้เติมกรดเนตริคจนคองโกเรดเปเปอร์เปลี่ยนเป็นสีฟ้า)
9. นำสารละลายในบีกเกอร์ไปตั้งบนอ่างน้ำร้อนเพื่อระเหยตัวทำละลายบางส่วนออก จนกระทั่งเหลือสารละลายในบีกเกอร์ ประมาณ 25 มิลลิลิตร แล้วทำให้เย็น
10. เติมอะซิโตน 100 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปไตเตรตด้วยสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตโดยวัดค่าการนำไฟฟ้า บันทึกปริมาตรสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตที่ใช้จนถึงจุดยุติคำนวณปริมาณคลอไรด์ทั้งหมดได้

$$\text{Chloride, mass-ppm} = \frac{35,453(CQ - DT)Z}{W}$$

โดยที่ :

C = ปริมาตรของซิลเวอร์ไนเตรตที่ใช้ไตเตรตเพื่อให้สารตัวอย่างเข้าสู่จุดยุติ, มิลลิลิตร

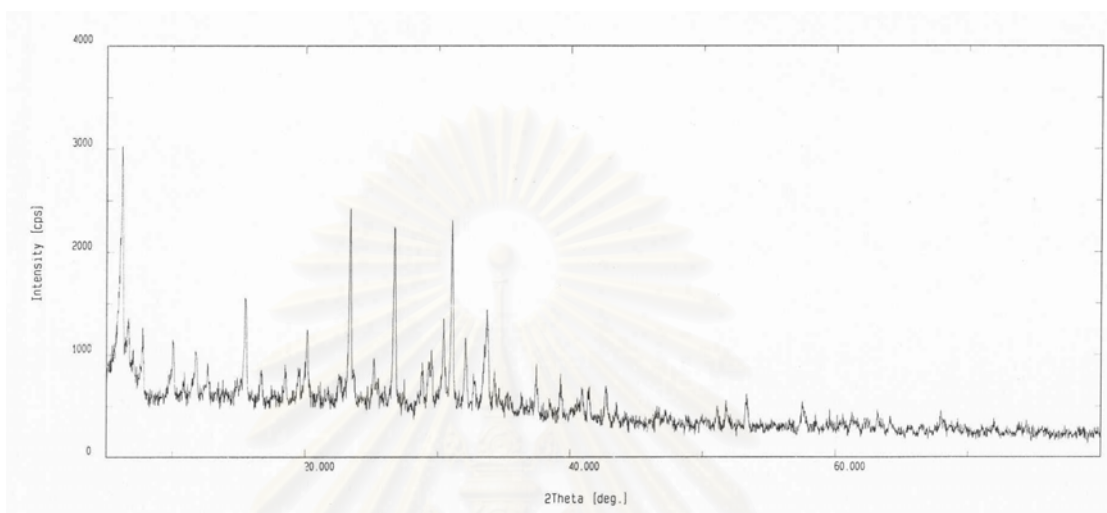
- D = ปริมาตรของซีลเวอร์ในเตรตที่ใช้ไตเตรตเพื่อให้สารตัวอย่าง (ปราศจากคลอไรด์) เข้าสู่จุดยุติ, มิลลิลิตร
- Q = ความเข้มข้นของซีลเวอร์ในเตรตที่ใช้ไตเตรต, โมลต่อลิตร
- T = ความเข้มข้นสารละลายซีลเวอร์ในเตรตที่ใช้ไตเตรต blank, moles/liter
- W = ปริมาณสารตัวอย่าง, กรัม
- Z = Dilute factor (ในกรณีที่สารตัวอย่างมีความหนืดมากๆ) ถ้าไม่มีการทำให้เจือจาง Dilute factor จะเท่ากับ 1



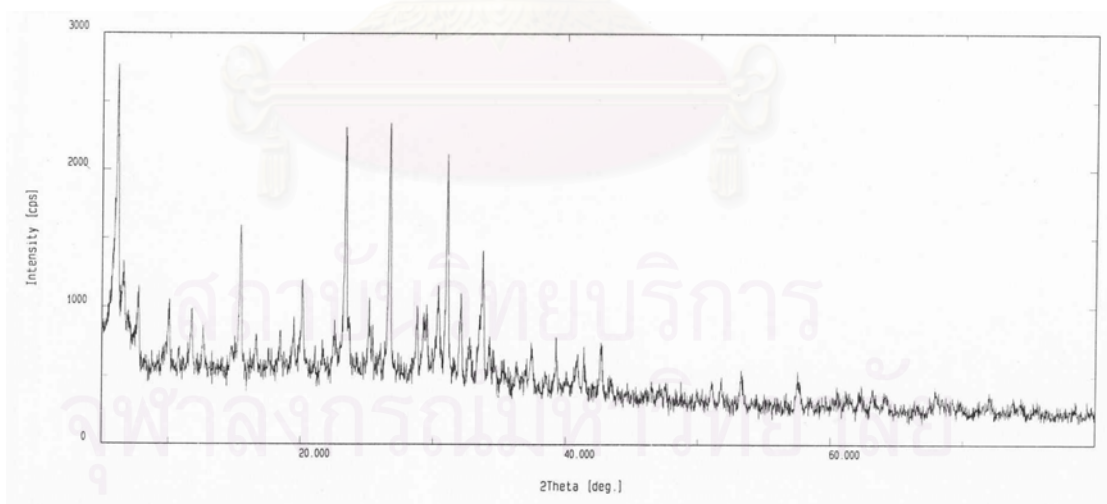
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก จ

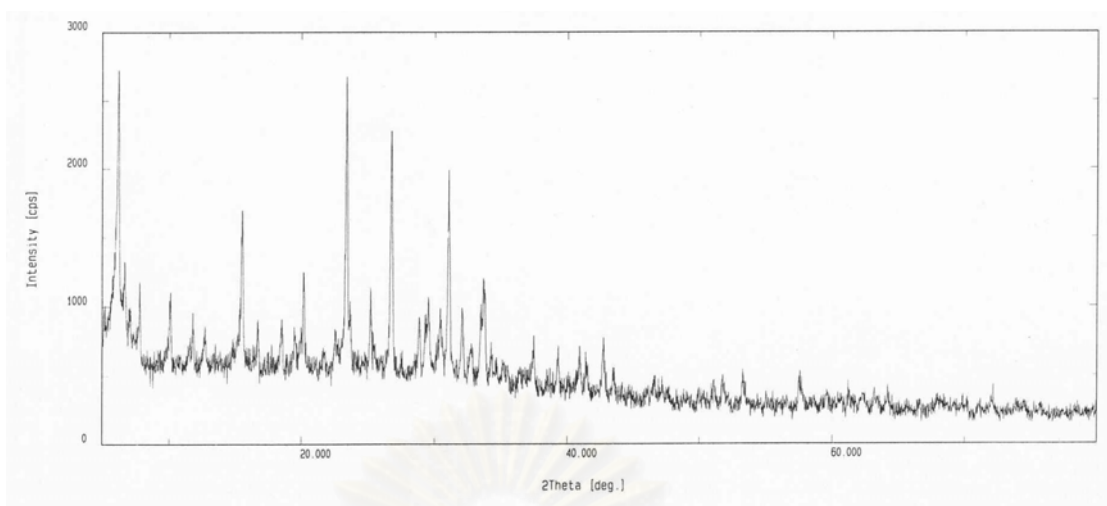
เอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของโมเลกุลาร์ซีฟ



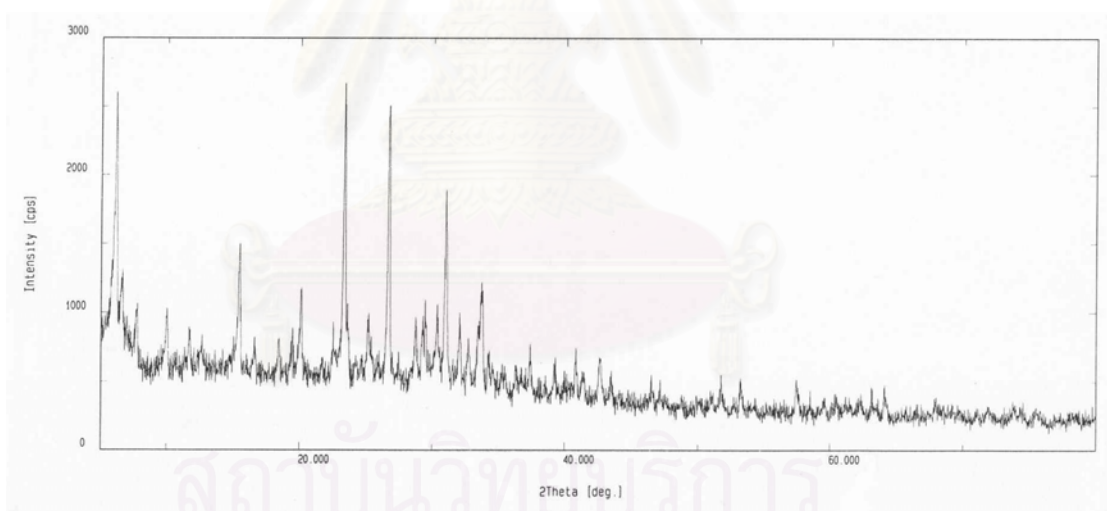
รูป จ1 ผลการวิเคราะห์เอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของโมเลกุลาร์ซีฟที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน



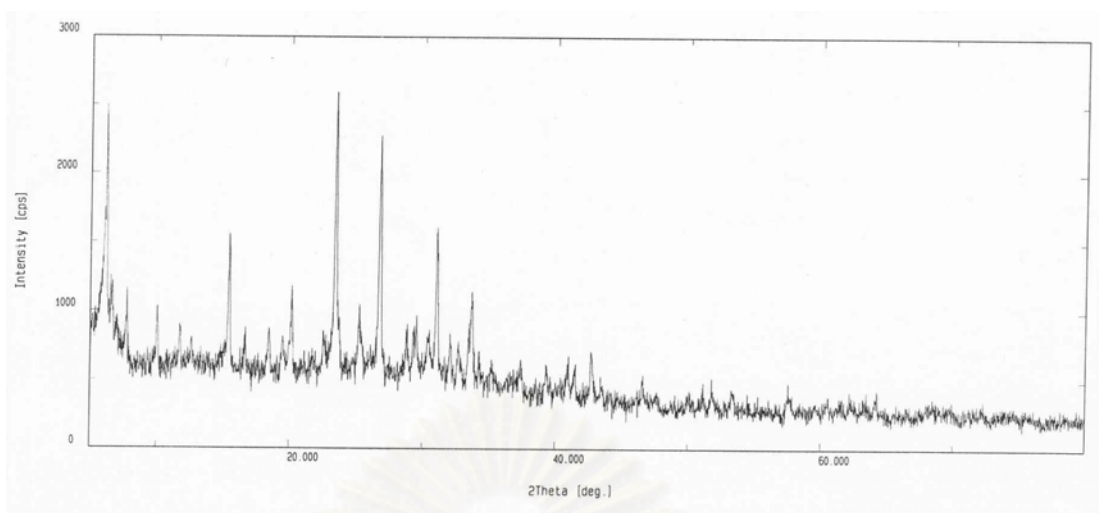
รูป จ2 ผลการวิเคราะห์เอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจน 21% โดยปริมาตร



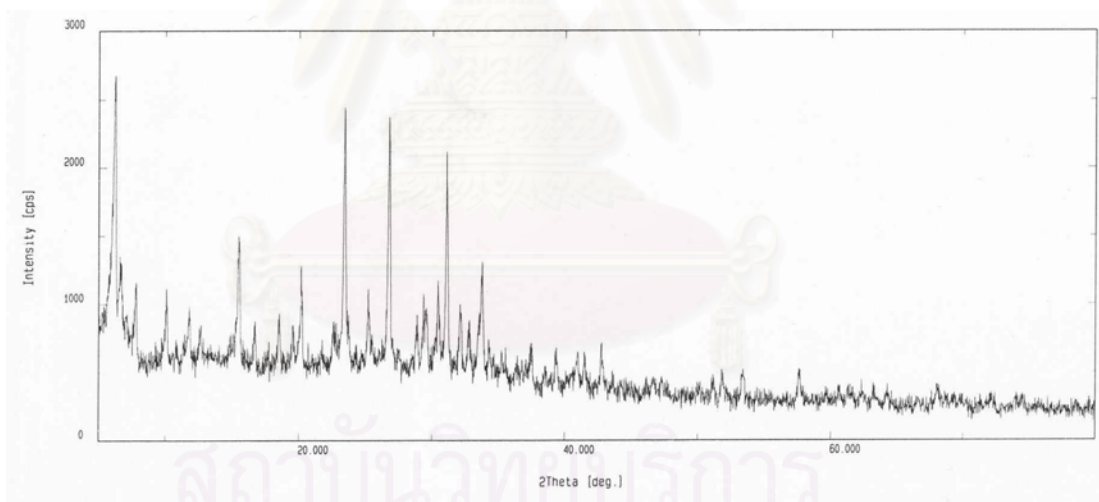
รูป ๑3 ผลการวิเคราะห์เอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจน 21% โดยปริมาตร



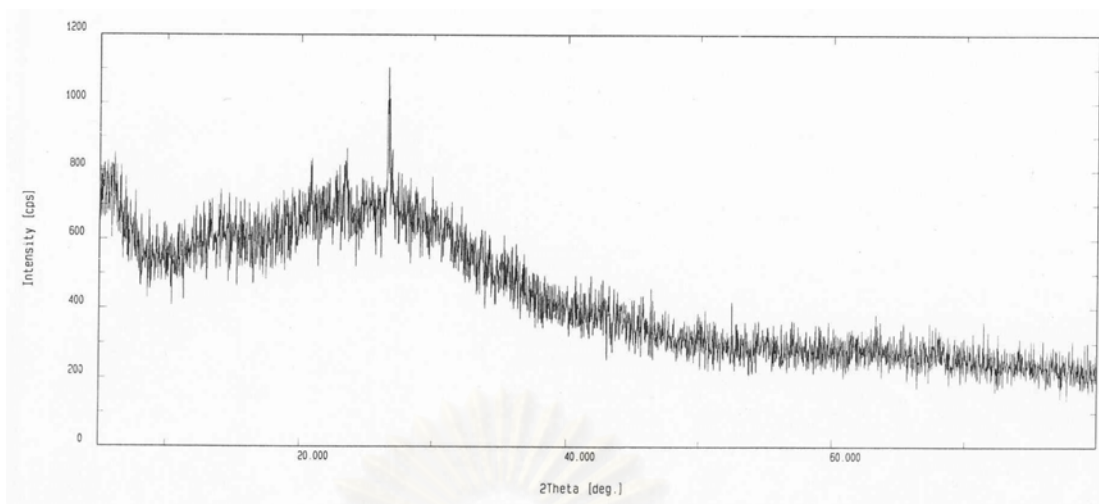
รูป ๑4 ผลการวิเคราะห์เอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจน 21% โดยปริมาตร



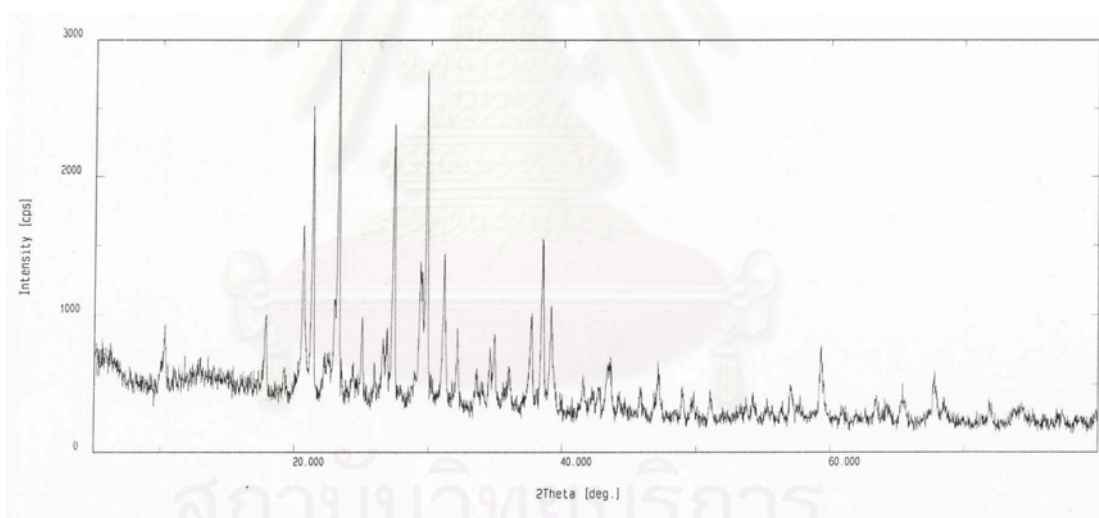
รูป ๑5 ผลการวิเคราะห์เอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจน 21% โดยปริมาตร



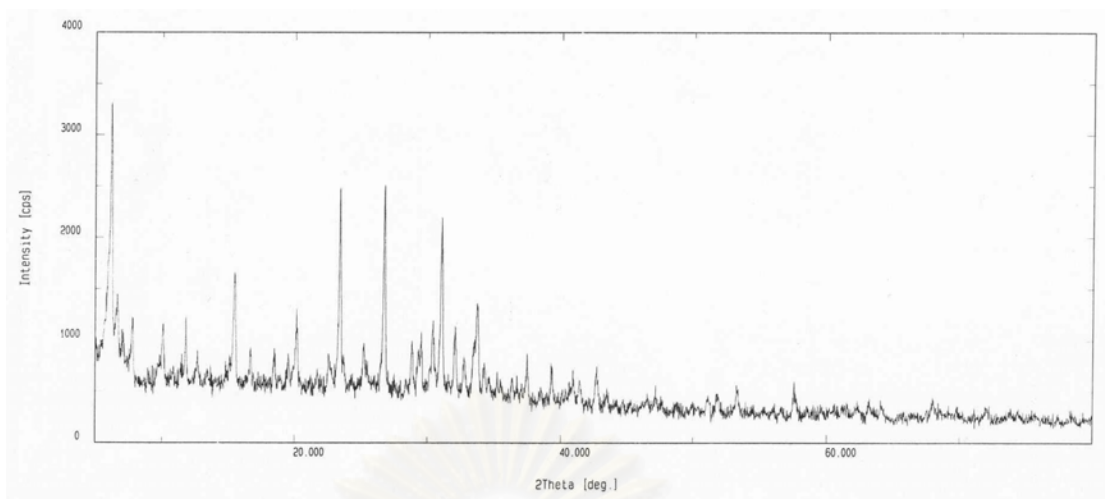
รูป ๑6 ผลการวิเคราะห์เอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของโมเลกุลาร์ซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจน 21% โดยปริมาตร



รูป ๑7 ผลการวิเคราะห์เอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของโมเลกุลารซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจน 21% โดยปริมาตร



รูป ๑8 ผลการวิเคราะห์เอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของโมเลกุลารซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจน 21% โดยปริมาตร

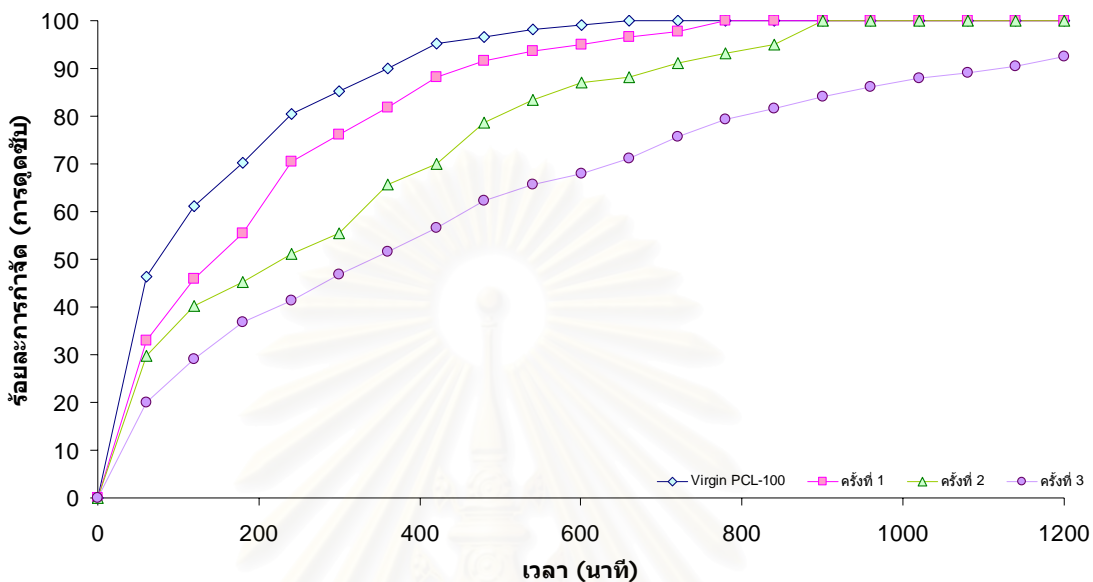


รูป ๑๑ ผลการวิเคราะห์เอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของโมเลกุลารซีฟหลังใช้งานแล้วผ่านการฟื้นฟูสภาพ
ล้างด้วยสารละลายไฮโดรอกไซด์ แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ภายใต้
บรรยากาศที่มีออกซิเจน 21% โดยปริมาตร

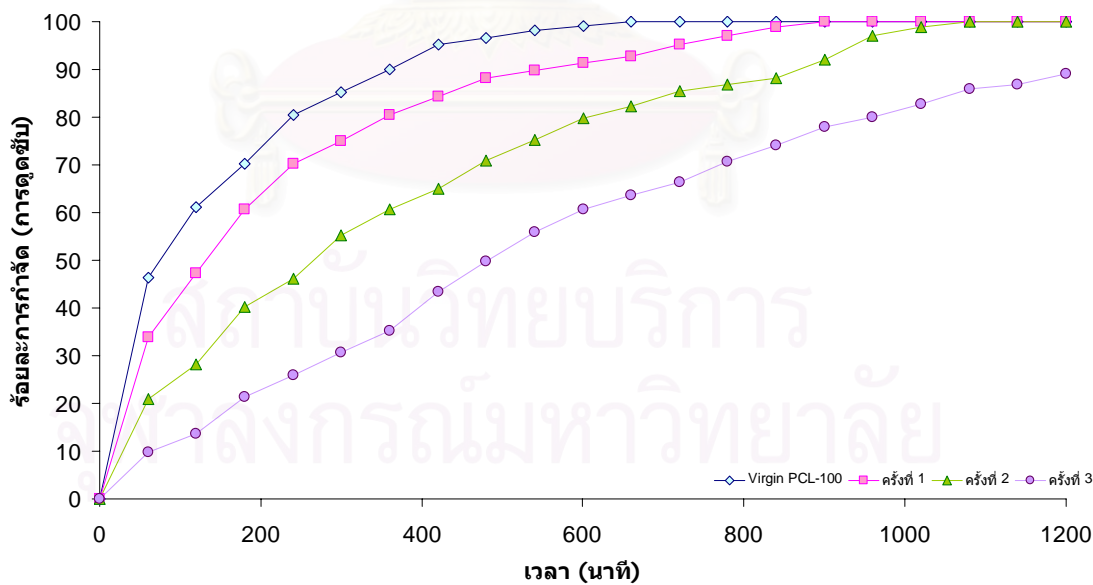
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก จ

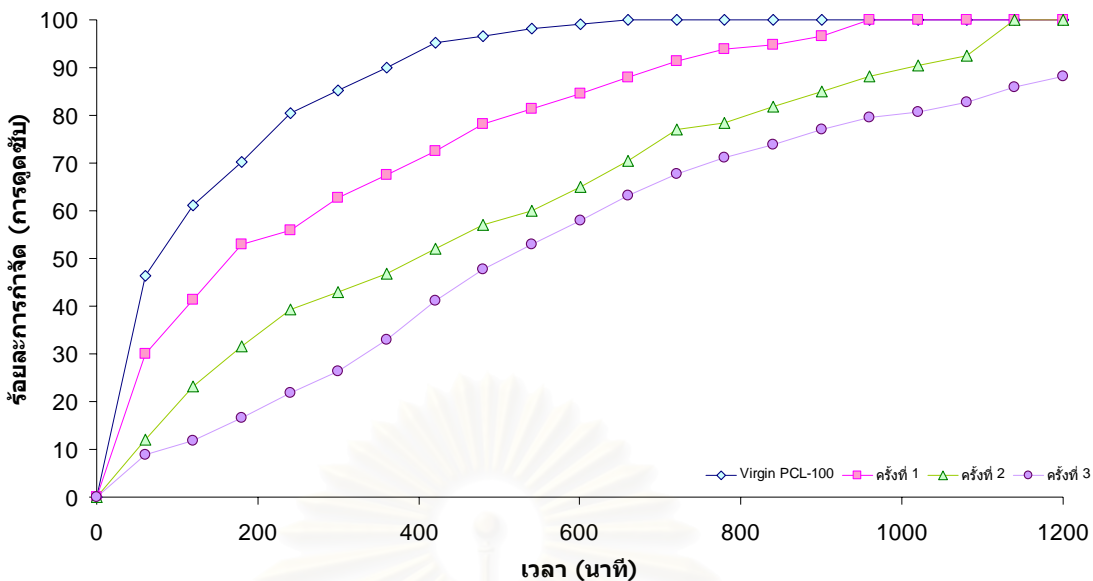
ความสามารถในการกำจัดคลอไรด์ออกจากเฮกเซน



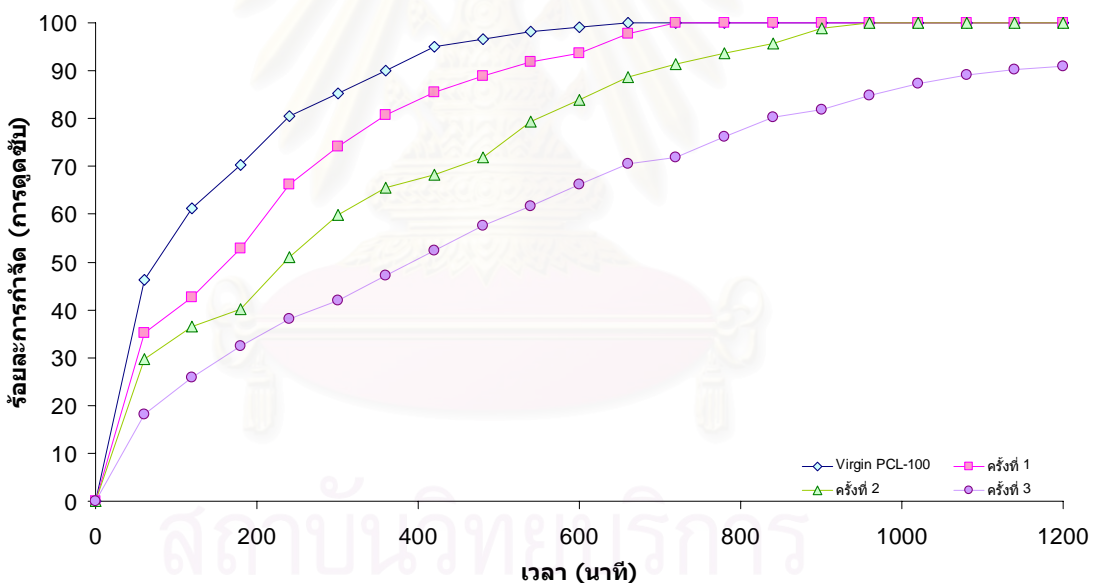
รูป ๑1 ความสามารถในการกำจัดคลอไรด์ออกจากเฮกเซนเมื่อใช้โมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการให้ความร้อนที่ 400 องศาเซลเซียส



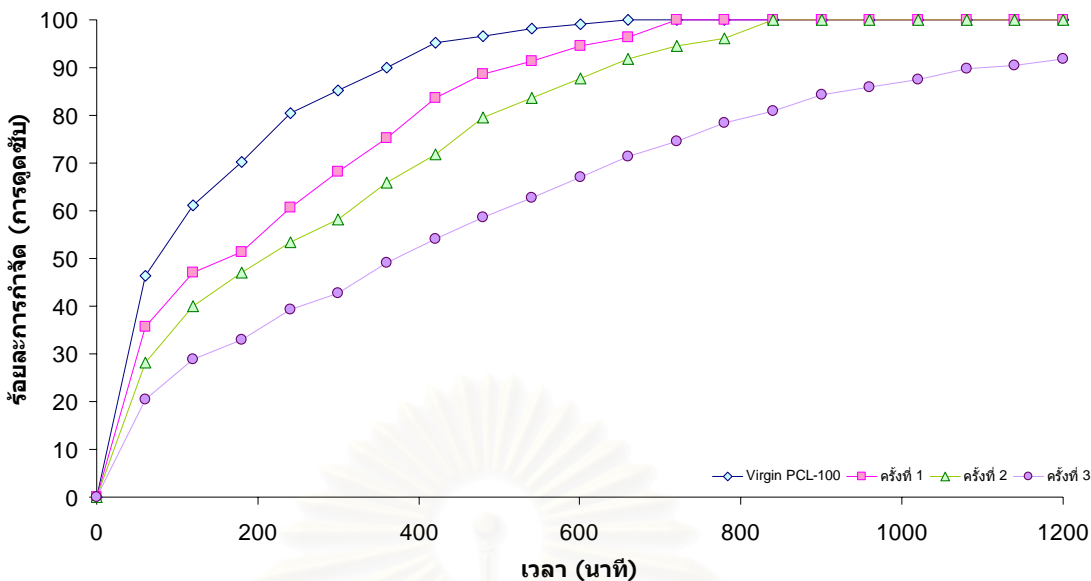
รูป ๑2 ความสามารถในการกำจัดคลอไรด์ออกจากเฮกเซนเมื่อใช้โมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการให้ความร้อนที่ 500 องศาเซลเซียส



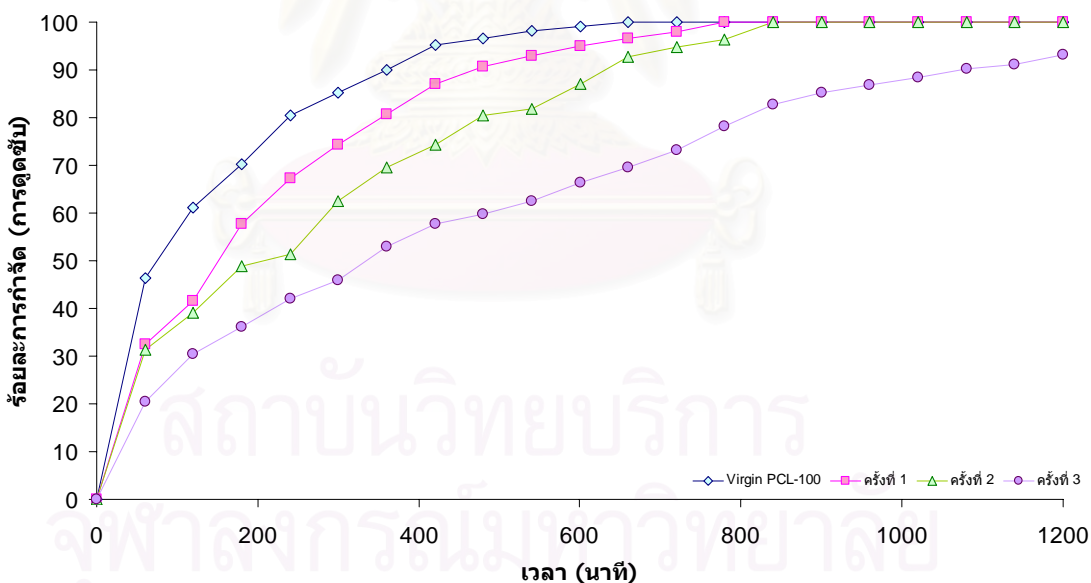
รูป ๓3 ความสามารถในการกำจัดคลอไรด์ออกจากเฮกเซนเมื่อใช้โมเลกุลารซีฟี่ที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการให้ความร้อนที่ 600 องศาเซลเซียส



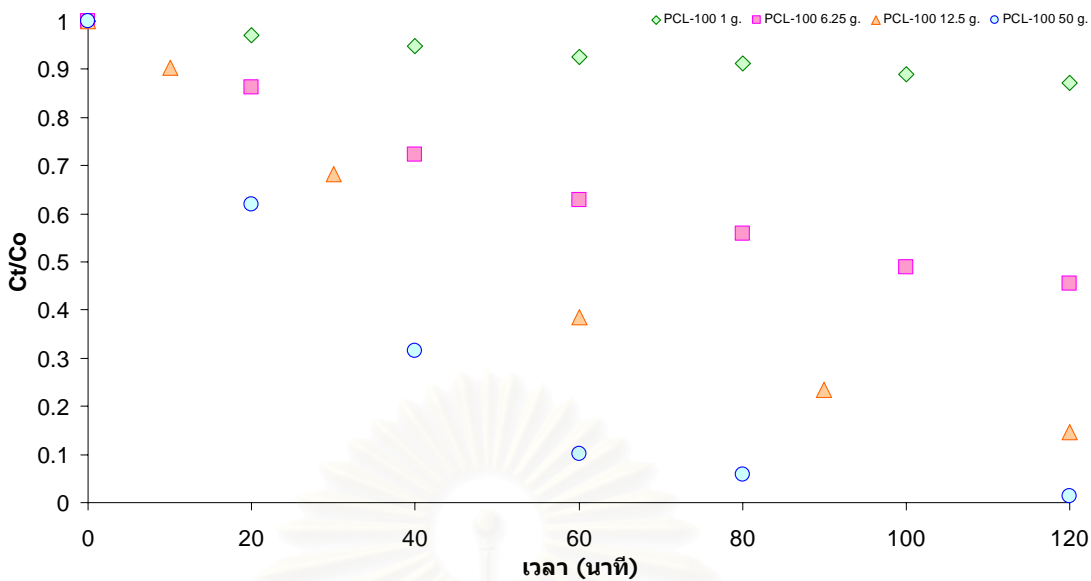
รูป ๓4 ความสามารถในการกำจัดคลอไรด์ออกจากเฮกเซนเมื่อใช้โมเลกุลารซีฟี่ที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.25 โมล/ลิตร ก่อนการให้ความร้อนที่ 300 องศาเซลเซียส



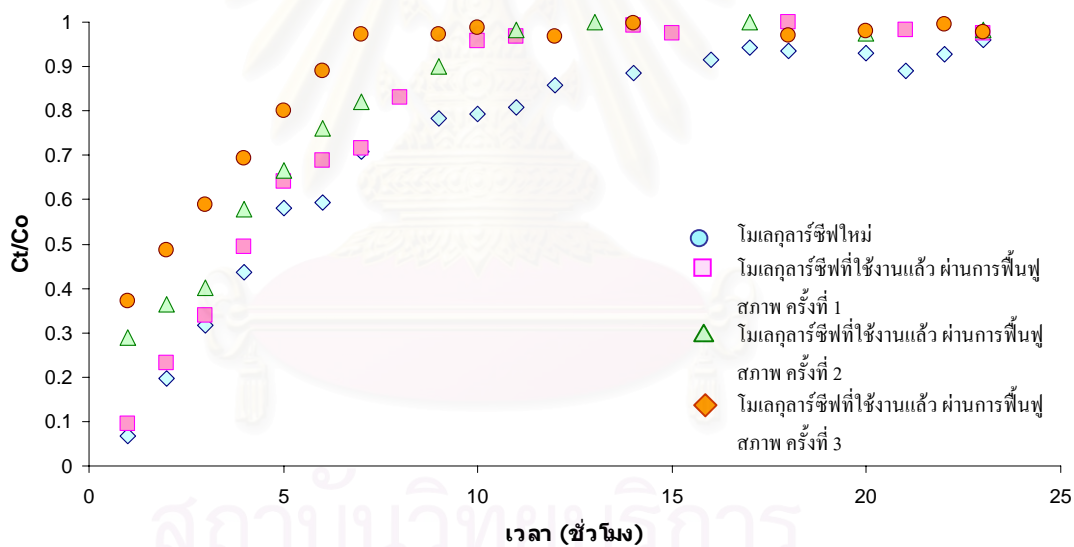
รูป ๕5 ความสามารถในการกำจัดคลอไรด์ออกจากเฮกเซนเมื่อใช้โมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการล้างด้วยสารละลายไซเตียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.25 โมล/ลิตร ก่อนการให้ความร้อนที่ 350 องศาเซลเซียส



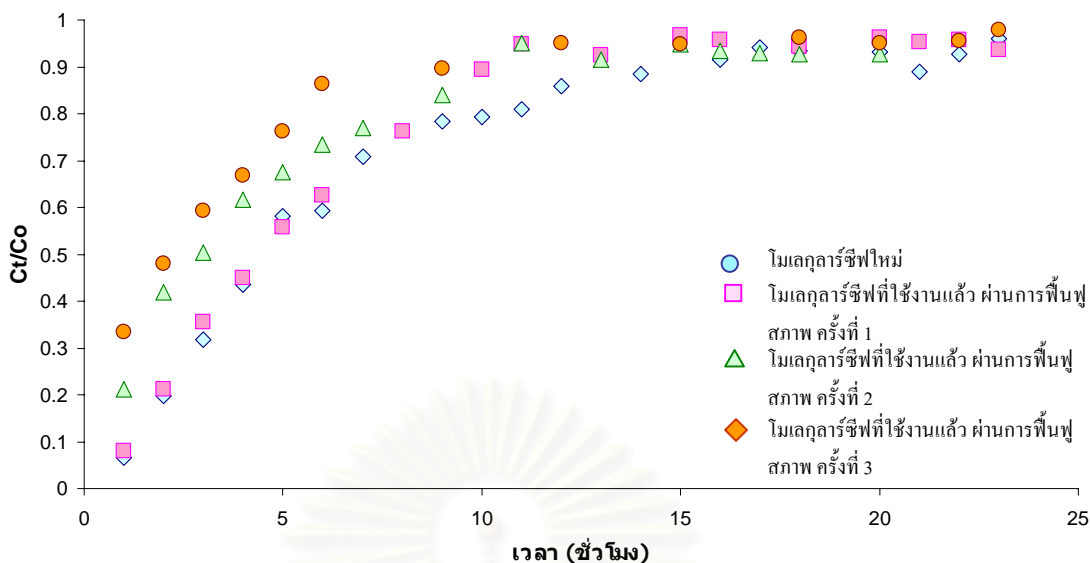
รูป ๕6 ความสามารถในการกำจัดที่คลอไรด์ออกจากเฮกเซนเมื่อใช้โมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการล้างด้วยสารละลายไซเตียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.25 โมล/ลิตร ก่อนการให้ความร้อนที่ 400 องศาเซลเซียส



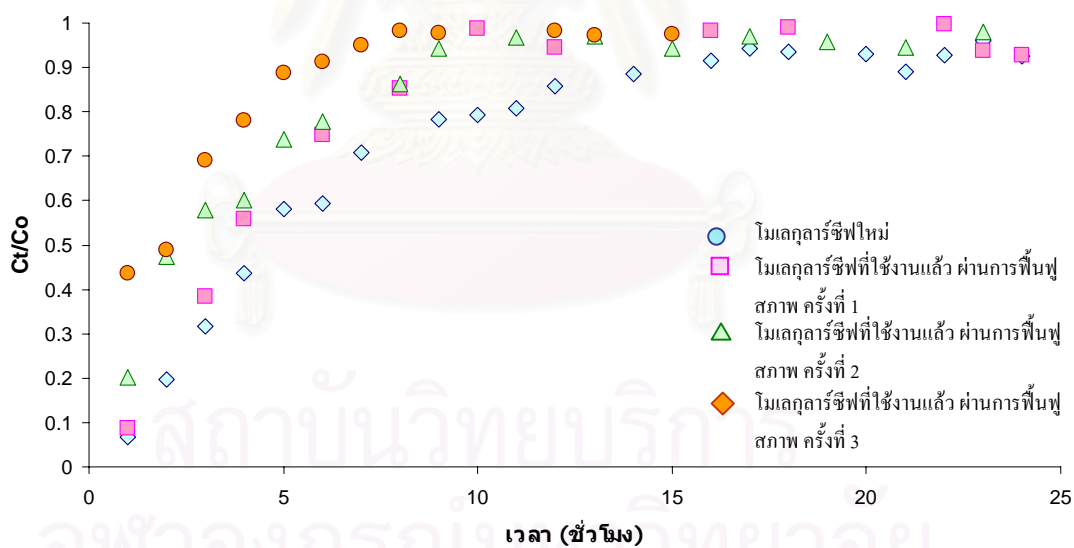
รูป ๗7 สมดุลการดูดซับคลอไรด์ในเฮกเซนด้วยโมเลกุลาร์ซีฟ



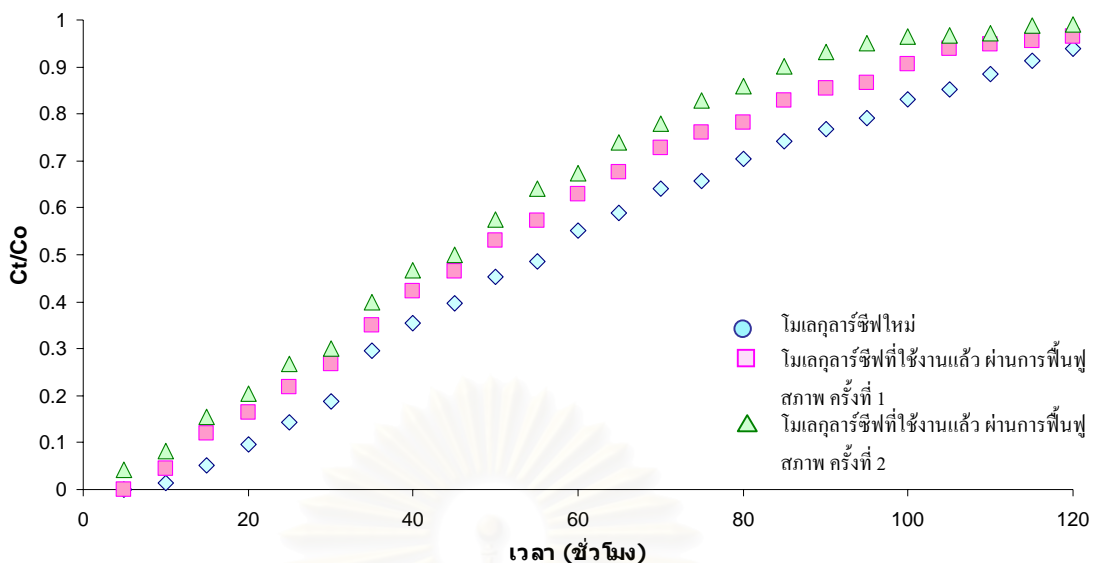
รูป ๗8 ความเข้มข้นคลอไรด์ขาออกเทียบกับความเข้มข้นคลอไรด์เริ่มต้น ณ เวลาต่างๆ ในการทดลองแบบคอลัมน์ (อัตราการไหลเฮกเซน 1 ลิตร/ชม.) โดยการดูดซับด้วยโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ในภาวะที่มีออกซิเจน



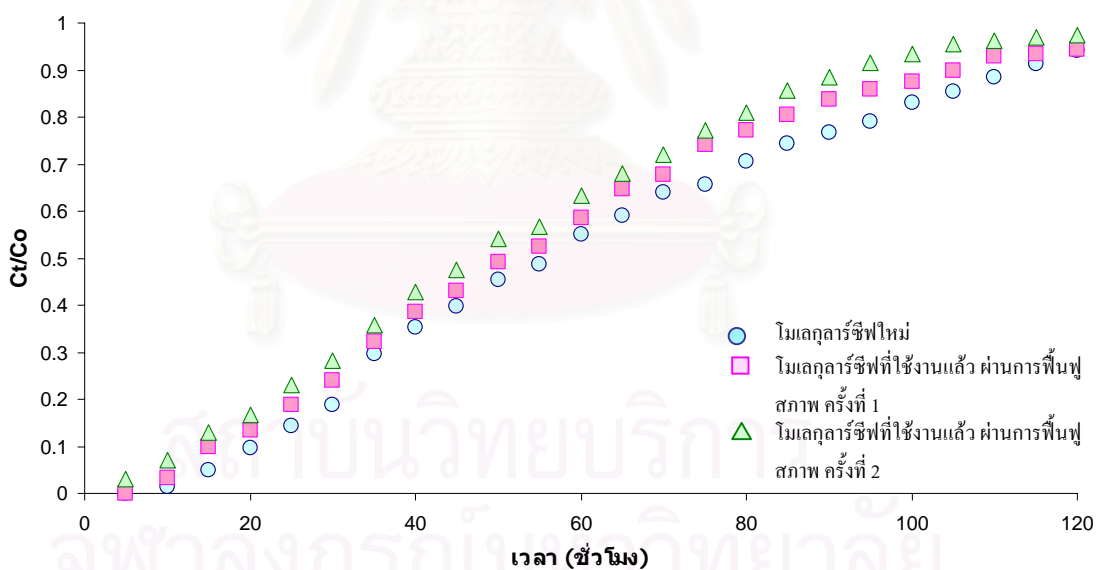
รูป ๙ ความเข้มข้นคลอไรด์ขาออกเทียบกับความเข้มข้นคลอไรด์เริ่มต้น ณ เวลาต่างๆ ในการทดลองแบบคอลัมน์ (อัตราการไหลเฮกเซน 1 ลิตร/ชม.) โดยการดูดซับด้วยโมเลกูลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ในภาวะที่มีออกซิเจน



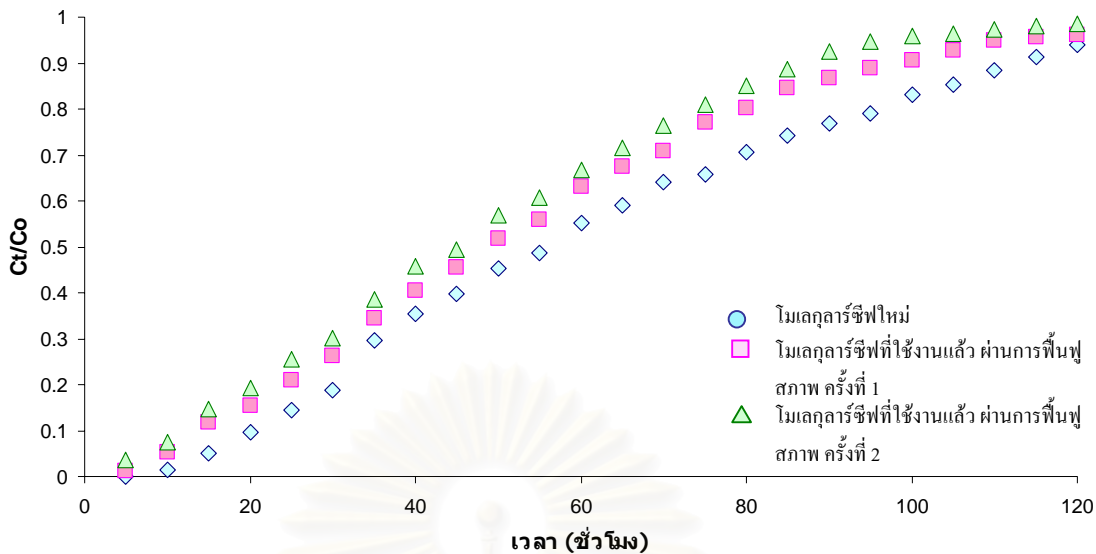
รูป ๑๐ ความเข้มข้นคลอไรด์ขาออกเทียบกับความเข้มข้นคลอไรด์เริ่มต้น ณ เวลาต่างๆ ในการทดลองแบบคอลัมน์ (อัตราการไหลเฮกเซน 1 ลิตร/ชม.) โดยการดูดซับด้วยโมเลกูลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ในภาวะที่มีออกซิเจน



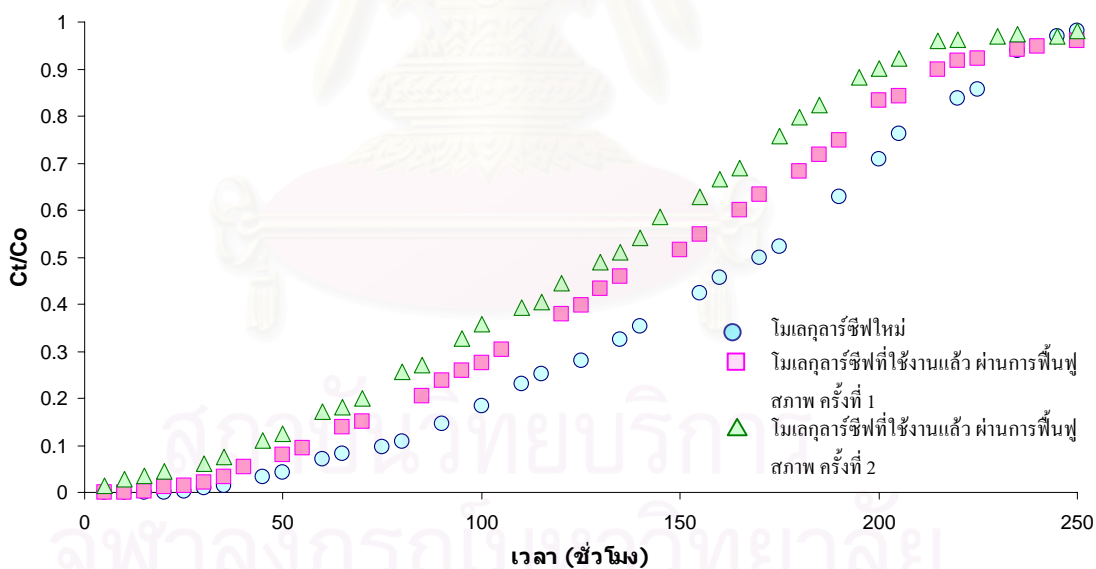
รูป ๑11 ความเข้มข้นคลอไรด์ขาออกเทียบกับความเข้มข้นคลอไรด์เริ่มต้น ณ เวลาต่างๆ ในการทดลองแบบคอลัมน์ (อัตราการไหลเฮกเซน 0.23 ลิตร/ชม.) โดยการดูดซับด้วยโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ในภาวะที่มีออกซิเจน



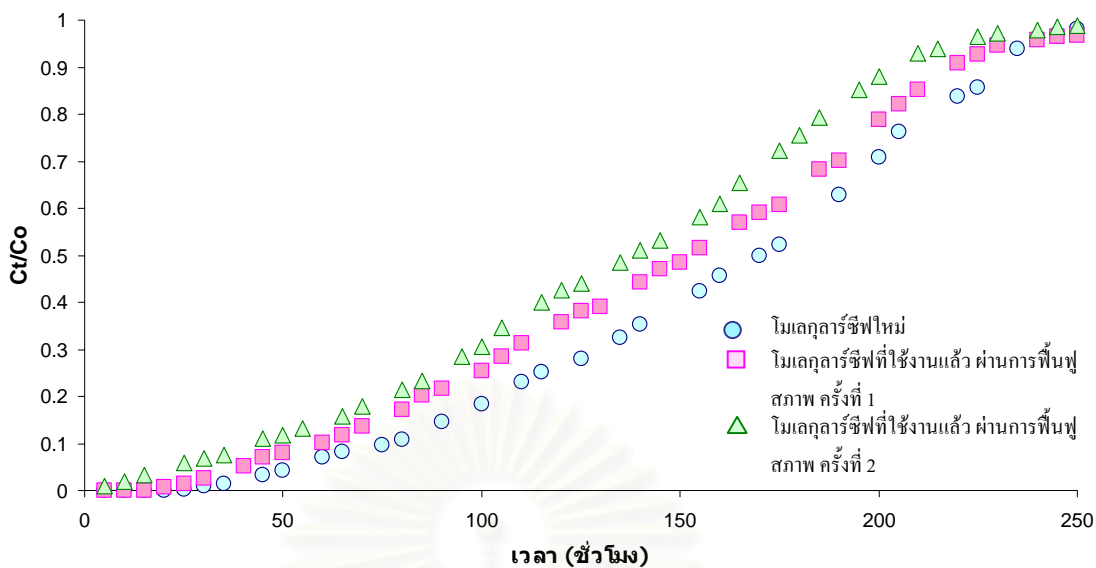
รูป ๑12 ความเข้มข้นคลอไรด์ขาออกเทียบกับความเข้มข้นคลอไรด์เริ่มต้น ณ เวลาต่างๆ ในการทดลองแบบคอลัมน์ (อัตราการไหลเฮกเซน 0.23 ลิตร/ชม.) โดยการดูดซับด้วยโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ในภาวะที่มีออกซิเจน



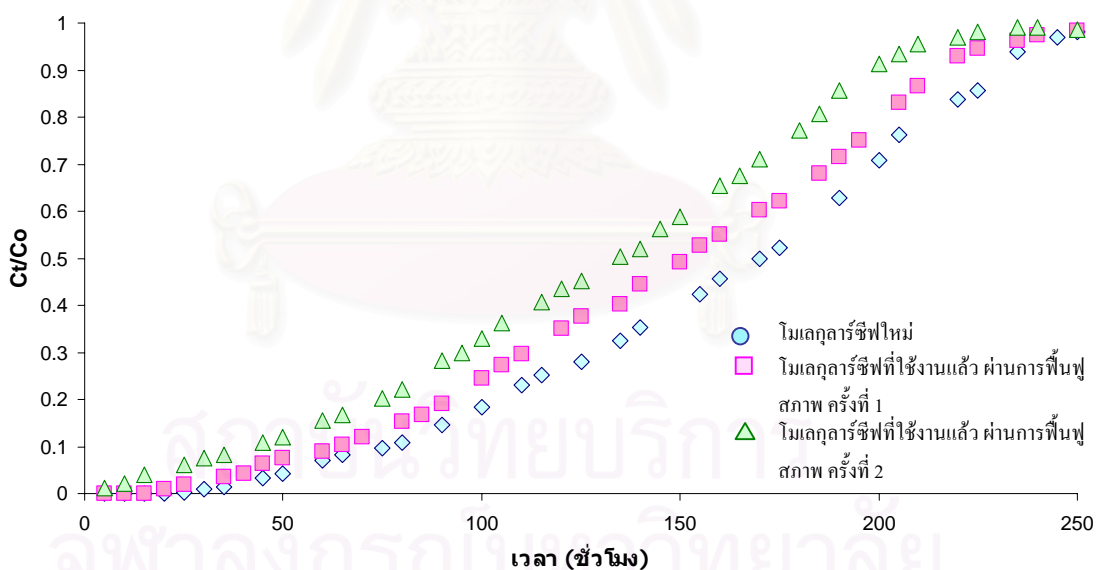
รูป ๑3 ความเข้มข้นคลอไรด์ขาออกเทียบกับความเข้มข้นคลอไรด์เริ่มต้น ณ เวลาต่างๆ ในการทดลองแบบคอลัมน์ (อัตราการไหลเฮกเซน 0.23 ลิตร/ชม.) โดยการดูดซับด้วยโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ในภาวะที่มีออกซิเจน



รูป ๑4 ความเข้มข้นคลอไรด์ขาออกเทียบกับความเข้มข้นคลอไรด์เริ่มต้น ณ เวลาต่างๆ ในการทดลองแบบคอลัมน์ (อัตราการไหลเฮกเซน 0.1 ลิตร/ชม.) โดยการดูดซับด้วยโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ในภาวะที่มีออกซิเจน



รูป ๑15 ความเข้มข้นคลอไรด์ขาออกเทียบกับความเข้มข้นคลอไรด์เริ่มต้น ณ เวลาต่างๆ ในการทดลองแบบคอลัมน์ (อัตราการไหลเฮกเซน 0.1 ลิตร/ชม.) โดยการดูดซับด้วยโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ในภาวะที่มีออกซิเจน



รูป ๑16 ความเข้มข้นคลอไรด์ขาออกเทียบกับความเข้มข้นคลอไรด์เริ่มต้น ณ เวลาต่างๆ ในการทดลองแบบคอลัมน์ (อัตราการไหลเฮกเซน 0.1 ลิตร/ชม.) โดยการดูดซับด้วยโมเลกุลาร์ซีฟที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ในภาวะที่มีออกซิเจน

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวสุภาภรณ์ คางคำ เกิดวันที่ 30 พฤศจิกายน 2524 ที่จังหวัดพิษณุโลก สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2546 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2547



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย