



บทที่ 1

บทนำ

แก๊สธรรมชาติจากแหล่งแก๊สในอ่าวไทย ซึ่งประกอบด้วย สารประกอบไฮโดรคาร์บอนมวล โมเลกุลต่ำ เช่น มีเทน อีเทน โพรเพน และบิวเทน ประมาณร้อยละ 67, 9, 5 และ 2 ตามลำดับ ถูกนำมาใช้เพื่อให้เกิดประโยชน์มากขึ้น นอกจากการใช้เป็นเชื้อเพลิง โดยการแยกแต่ละองค์ประกอบ เพื่อเปลี่ยนให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าเพิ่มขึ้น เช่น การเปลี่ยนอีเทนเป็นเอทิลีน และโพรเพนเป็น โพรพิลีน ซึ่งทั้งเอทิลีน และโพรพิลีน เป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี โดยเฉพาะอย่างยิ่งในประเทศไทย เป็นต้น[1] ซึ่งการแยกองค์ประกอบต่างๆในแก๊สธรรมชาติ โดยทั่วไปสามารถทำได้โดยการกลั่นแยกที่สภาวะโครโอจีนิก (cryogenic distillation) ซึ่งกระบวนการดังกล่าว จำเป็นต้องผ่านขั้นตอนควบแน่นแก๊สธรรมชาติ ซึ่งต้องดำเนินการภายใต้อุณหภูมิต่ำมาก แล้วจึงกลั่นแยก ลำดับส่วนภายใต้อุณหภูมิ และความดันที่เหมาะสมสำหรับแต่ละองค์ประกอบ นอกจากนี้ อุณหภูมิของผลิตภัณฑ์ที่แยกแล้ว ยังคงต่ำกว่าอุณหภูมิที่เหมาะสม สำหรับกระบวนการผลิตวัตถุดิบสำหรับ อุตสาหกรรมปิโตรเคมี นั่นคือ อุณหภูมิของอีเทน และโพรเพน ต่ำกว่าอุณหภูมิสำหรับการผลิตเป็น เอทิลีน และโพรพิลีน ตามลำดับ[2] ซึ่งเป็นผลให้อุณหภูมิในกระบวนการแยกแก๊สธรรมชาติ เปลี่ยนแปลงขึ้น-ลง ในช่วงกว้าง จึงควรพิจารณาหากระบวนการแยกอื่นๆ ที่สามารถแยกแก๊สธรรมชาติได้ ภายใต้สภาวะอุณหภูมิที่ใกล้เคียงกับ สภาวะของการผลิตสารประกอบโอเลฟิน สำหรับอุตสาหกรรม ปิโตรเคมี

การประยุกต์ใช้การดูดซับสำหรับการแยกแก๊สผสมนับเป็นทางเลือกทางหนึ่ง ซึ่งมีขึ้นกับสมดุล การดูดซับ หรืออัตราการดูดซับของแก๊สแต่ละชนิด ด้วยตัวดูดซับชนิดเดียวกัน [3] ในอุตสาหกรรม กระบวนการแยกแก๊สผสมโดยอาศัยหลักการดังกล่าว ได้แก่ การแยกอากาศเพื่อผลิตแก๊สออกซิเจน

ด้วยตัวดูดซับซีโอไลต์ ซึ่งขึ้นกับสมดุลการดูดซับ หรือแก๊สไนโตรเจนด้วยตัวดูดซับชนิดคาร์บอน โมเลกุลาร์ซีฟ (CMS) ซึ่งขึ้นกับอัตราการดูดซับ [4] การกำจัดสารเจือปนในแก๊สไฮโดรเจน เป็นต้น [5,6] นอกจากนี้ กระบวนการดูดซับอาจดำเนินการภายใต้สภาวะอุณหภูมิที่ค่อนข้างสูงได้ เพื่อหลีกเลี่ยงสภาวะที่แก๊สบางชนิดอาจควบแน่นได้ในระหว่างการแยก ซึ่งเป็นข้อได้เปรียบของกระบวนการแยกแก๊สผสมโดยการดูดซับ [7] ดังนั้น การประยุกต์ใช้การดูดซับสำหรับการแยกแก๊สธรรมชาติ จึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่มีความเป็นไปได้

โดยทั่วไป การดูดซับเป็นการใช้ประโยชน์พื้นผิวของตัวดูดซับ ดังนั้น ตัวดูดซับจึงมีรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการดูดซับ อย่างไรก็ตาม แม้จะมีตัวดูดซับที่มีคุณสมบัติเฉพาะอยู่หลายชนิดที่เหมาะสม สำหรับการดูดซับแก๊สไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆ เช่น ถ่านกัมมันต์ อลูมินา ซิลิกาเจล หรือซีโอไลต์ เป็นต้น [8, 9, 10, 11] ซีโอไลต์มีลักษณะเด่นที่สุด เนื่องจากโครงสร้างที่เป็นผลึกที่มีรูพรุนขนาดสม่ำเสมอ และการควบคุมขนาดรูพรุนในกระบวนการสังเคราะห์ทำได้ง่ายกว่าตัวดูดซับชนิดอื่นๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ถ่านกัมมันต์ ซึ่งมีพื้นที่ผิวการดูดซับมาก ซีโอไลต์จึงเหมาะสำหรับการเลือกดูดซับโมเลกุลที่มีขนาดต่างๆ ซึ่งอาจขึ้นกับสมดุลการดูดซับ หรืออัตราการดูดซับของแต่ละองค์ประกอบ เพื่อการแยกแก๊สไฮโดรคาร์บอนผสม นอกจากนี้ ซีโอไลต์ยังมีหลายชนิด ซึ่งมีคุณสมบัติของพื้นผิวที่แตกต่างกันสำหรับการดูดซับ ซึ่งขึ้นกับ สัดส่วนอะตอมซิลิกอน ต่ออะตอมอลูมิเนียมที่เป็นองค์ประกอบหลักของผลึก โดยมีผลต่อลักษณะความเป็นขั้วของพื้นผิวของผลึกซีโอไลต์ นั่นคือ ความเป็นขั้วของพื้นผิวจะลดลง เมื่อสัดส่วนของอะตอมซิลิกอน ต่ออะตอมอลูมิเนียมเพิ่มขึ้น [12, 13]

สำหรับการออกแบบระบบการดูดซับ ข้อมูลสมดุลการดูดซับ และอัตราการดูดซับของแต่ละองค์ประกอบบนตัวดูดซับที่เลือกไว้ เป็นดัชนีสำคัญในการเลือกตัวดูดซับที่เหมาะสม สมดุลการดูดซับอาจวัดได้โดยตรงจาก ปริมาณขององค์ประกอบหนึ่งที่ถูกดูดซับไว้ ที่สมดุลกับปริมาณ หรือความเข้มข้นขององค์ประกอบดังกล่าวที่อยู่ในวัฏภาคแก๊สในระบบปิดโดยวิธีเชิงปริมาตร ซึ่ง Danner และ Choi (1974) [14]; Hyun และ Danner (1982a) [15]; Valenzuela และ Mayers(1989) [16] ใช้วิธีการดังกล่าวนี้ วัดสมดุลการดูดซับของแก๊สองค์ประกอบเดียว และแก๊สผสมสององค์ประกอบของ อัลเคน และอัลคีน บนซีโอไลต์ NaX นอกจากนี้ ข้อมูลสมดุล และอัตราการดูดซับ อาจวัดได้โดย

วิธีโครมาโทกราฟี (chromatographic method) โดยการวิเคราะห์โครมาโทแกรมแบบถ่วงน้ำหนัก (moment analysis) ซึ่ง Danner, Nicoletti และ Al-Ameeri (1980) [17]; Hyun และ Danner (1982b) [18] ใช้วิธีโครมาโทกราฟี วัดสมมูลการดูดซับ และคำนวณหาค่าคงที่สมมูลของการดูดซับ แก๊สฮีเทน และเอทธิลิน บนซีโอไลต์ NaX Hufton และ Danner (1991) [20], (1993) [21] วัดสมมูลการดูดซับ และคำนวณหาค่าคงที่สมมูลของการดูดซับอัลเคน บนซิลิกาไลต์ Schneider และ Smith (1968) [22]; Kershenbaum และ Kohler (1984) [23] เลือกใช้วิธีโครมาโทกราฟีเช่นเดียวกัน สำหรับการวัดค่าคงที่สมมูล ซึ่งอยู่ในช่วงของสมมูลการดูดซับเชิงเส้น และอัตราการดูดซับแก๊สฮีเทน โพรเพน และนอมัลบิวเทน บนซิลิกาเจล และอลูมินา ตามลำดับ

นอกจากนี้ สมมูลการดูดซับแก๊สสององค์ประกอบเดียวที่มีความเข้มข้นสูง อาจวัดได้ด้วยการไหล ผ่านทะเลหอดูดซับของแก๊สถูกดูดซับ (breakthrough technique) ซึ่งข้อมูลสมมูลการดูดซับ สามารถวิเคราะห์ได้จากเส้นโค้งไหลผ่านทะเล (breakthrough curve) โดยการดูลมมวลสารรอบหอดูดซับ [24] ซึ่ง Foeth และผู้ร่วมงาน (1996) [25] วัดสมมูลการดูดซับโดยวิธีดังกล่าว พบว่า ให้ผลสอดคล้องกับข้อมูลสมมูล ซึ่งวัดได้โดยวิธีเชิงปริมาตร และวิธีเชิงน้ำหนัก (gravimetric method) สมมูลการดูดซับอาจวัดได้โดยการวิเคราะห์เส้นโค้งการคายการดูดซับ (desorption curve) ซึ่ง Miyabe และ Suzuki (1991) [26] พบว่า วิธีนี้จะได้รับผลกระทบของอัตราการถ่ายเทมวลสารด้วย ในทำนองเดียวกัน Malek และ Farooq (1996) [27] เสนอวิธีวัดสมมูลการดูดซับ โดยการคายการดูดซับแบบอัตราการไหลคงที่ ภายใต้ภาวะสมมูล (constant flow equilibrium desorption (CFED) method)

ตัวดูดซับทางการค้าที่ใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ จำเป็นต้องเติมสารยึดเกาะ เพื่อเพิ่มคุณสมบัติทางกล เช่น ความแข็ง เป็นต้น และเพื่อแปรรูปเป็นเม็ดที่มีขนาดพอเหมาะ ซึ่งสารยึดเกาะดังกล่าวไม่ควรดูดซับแก๊สใดๆเลย [28] Kondis และ Dranoff (1971) [29] ศึกษาเปรียบเทียบการดูดซับแก๊สฮีเทนบนอนุภาคผลึก ซีโอไลต์ NaA และซีโอไลต์ NaA ที่แปรรูปเป็นเม็ดโดยเติมสารยึดเกาะ ด้วยวิธีเชิงน้ำหนัก โดยใช้เครื่องชั่งสองแขน ที่มีความแม่นยำสูงในระบบปิด ในขณะเดียวกัน Ruthven และ Loughlin (1971) [30] ศึกษาเปรียบเทียบการดูดซับแก๊ส นอมัลบิวเทน บนอนุภาคผลึกซีโอไลต์ CaA และซีโอไลต์ CaA ที่แปรรูปเป็นเม็ดโดยเติมสารยึดเกาะ ด้วยวิธีการเดียวกัน พบว่า สารยึดเกาะไม่มีผลกระทบต่อสมมูลการดูดซับ โดยสมมูลของการดูดซับด้วยอนุภาคผลึกซีโอไลต์ และการดูดซับด้วย

ซีโอไลต์ที่แปรรูปเป็นเม็ด ไม่มีความแตกต่างกัน

สำหรับการดูดซับบนตัวดูดซับที่พื้นผิวมีลักษณะเป็นขั้ว เช่น ซีโอไลต์ นอกจากแรงดึงดูดระหว่างมวลแล้ว การดูดซับเกิดขึ้นด้วยอิทธิพลของแรงดึงดูดเนื่องจากแรงไฟฟ้าสถิตย์บนพื้นผิวของตัวดูดซับ นั่นคือ ความเป็นขั้วของพื้นผิวของตัวดูดซับ สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดความมีขั้วเกิดขึ้นบนโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับ ซึ่งขึ้นกับคุณสมบัติการถูกเหนี่ยวนำทางไฟฟ้า (polarizability) ของสารประกอบนั้นๆ [31, 32] ซึ่ง Barrer (1966) [33] ศึกษาอิทธิพลของคุณสมบัติด้านความสามารถในการถูกเหนี่ยวนำทางไฟฟ้าจนแสดงลักษณะความเป็นขั้ว สำหรับโมเลกุลของสารที่ไม่มีขั้วชนิดต่างๆ ที่มีต่อการดึงดูดโมเลกุล เนื่องจากไฟฟ้าสถิตย์บนพื้นผิวของตัวดูดซับ โดยพิจารณาปริมาณความร้อนของการดูดซับบนตัวดูดซับที่มีขั้วชนิดต่างๆ ซึ่งมักสูงกว่าการดูดซับที่เกิดขึ้นจากแรงดึงดูดระหว่างมวลเพียงอย่างเดียว

ในปรากฏการณ์การดูดซับ โมเลกุลของสารมักถูกดูดซับบนตำแหน่งที่มีความเหมาะสมบนพื้นผิวของตัวดูดซับแต่ละชนิด ซึ่ง Barthomeuf (1992) [34] ศึกษาตำแหน่งการดูดซับโมเลกุลของสารไม่มีขั้ว บนซีโอไลต์ NaA, NaX และ NaY ด้วยการตรวจสอบการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน ณ สภาวะอุณหภูมิ 77 องศาเคลวิน โดยใช้เทคนิคการพิจารณาสเปกตรัมของการสะท้อนของแสงอินฟราเรด (IR diffuse reflectance spectroscopy) ซึ่งการดูดซับเกิดขึ้น ณ ตำแหน่งประจุไฟฟ้าที่เกิดจากอะตอมอลูมิเนียมซึ่งเป็นองค์ประกอบของผลึก เรียกว่า “ตำแหน่งไอออนบวก” โดยสัดส่วนของตำแหน่งดูดซับดังกล่าวในผลึกซีโอไลต์แต่ละชนิด ขึ้นกับสัดส่วนของอะตอมซิลิกอน ต่ออะตอมอลูมิเนียม ที่เป็นองค์ประกอบหลักของผลึกซีโอไลต์ ดังนั้น ซีโอไลต์แต่ละชนิดจึงมีความหนาแน่นของตำแหน่งสำหรับการดูดซับสารประกอบแต่ละชนิดแตกต่างกัน [31]

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อ

1. หาไอโซเทิร์มการดูดซับของแก๊สมีเทน อีเทน และโพรเพน บนตัวดูดซับซีโอไลต์ทางการค้าชนิด NaA, ชนิด NaX และชนิด NaY ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิมบรรยากาศปกติ
2. หาค่าคงที่สมดุลการดูดซับของแบบจำลองสมดุลการดูดซับที่เหมาะสม
3. หาปริมาณความร้อนของการดูดซับ