

บทที่ 2

ทฤษฎีการดูดซับแก๊ส

การดูดซับเป็นการใช้ประโยชน์บนพื้นผิวของของแข็ง ที่เรียกว่า “ตัวดูดซับ” โดยโมเลกุลของแก๊สจะเกาะติดบนพื้นผิว และปลดปล่อยพลังงานออกมา ซึ่งการเกาะติดบนพื้นผิวดังกล่าว สามารถจำแนก เป็นการเกาะติดด้วยแรงทางกายภาพ หรือด้วยพันธะเคมี ขึ้นกับคุณสมบัติของแก๊สที่ถูกดูดซับ และคุณสมบัติของพื้นผิวตัวดูดซับ ซึ่งแรงทางกายภาพ ได้แก่ แรงดึงดูดระหว่างมวลหรือระหว่างโมเลกุล แรงดึงดูดระหว่างขั้ว สำหรับกรณีที่ไม่ใช่แก๊สที่ถูกดูดซับและพื้นผิวตัวดูดซับมีความเป็นขั้ว โดยทั่วไป การดูดซับด้วยแรงทางกายภาพ เรียกว่า “การดูดซับเชิงกายภาพ (physical adsorption)” ซึ่งความสามารถในการดูดซับจะลดลงเมื่ออุณหภูมิของระบบเพิ่มขึ้น ในขณะที่ การดูดซับเนื่องจากพันธะเคมี ซึ่งเป็นการใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน เรียกว่า “การดูดซับเชิงเคมี (chemisorption)” [30] อย่างไรก็ตาม ในการประยุกต์ใช้การดูดซับสำหรับการแยกแก๊สผสม โดยไม่เกิดปฏิกิริยาเคมี มักพิจารณาให้เป็นเพียงการดูดซับเชิงกายภาพเท่านั้น ซึ่งอาจเป็นการแยกสารเจือปนออกเพื่อให้บริสุทธิ์ยิ่งขึ้น หรือเป็นการแยกแก๊สผสมออกจากกัน โดยเลือกใช้ลักษณะความแตกต่างของสมมูลการดูดซับ และอัตราการดูดซับของแต่ละองค์ประกอบ กับตัวดูดซับที่เลือกไว้ ซึ่งกรณีที่สมมูลการดูดซับมีความใกล้เคียงกัน การแยกแก๊สผสมโดยตัวดูดซับชนิดนั้น ยังคงสามารถทำได้ ถ้าอัตราการดูดซับของแต่ละองค์ประกอบ มีความแตกต่างกัน ซึ่งเป็นข้อได้เปรียบของกระบวนการแยกแก๊สผสมโดยการดูดซับ และกรณีที่ทั้งสมมูล และอัตราการดูดซับ โดยใช้ตัวดูดซับชนิดนั้นมีลักษณะใกล้เคียงกัน ยังสามารถเลือกตัวดูดซับชนิดอื่น ๆ ที่มีลักษณะความแตกต่างของสมมูลการดูดซับ และ/หรืออัตราการดูดซับอย่างใดอย่างหนึ่งได้ [28]

โดยทั่วไป พื้นที่ผิวจำเพาะ และการกระจายขนาดของรูพรุน มักประเมินจากจากสมการดูดซับแก๊สไนโตรเจน ในช่วงความดันต่ำกว่าความดันบรรยากาศ ภายใต้สภาวะอุณหภูมิ 77 องศาเซลเซียส หรือที่รู้จักกันในชื่อ “วิธี BET” พื้นที่ผิวของตัวดูดซับคำนวณจากปริมาณการดูดซับแก๊สไนโตรเจน โดยทราบขนาดโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจน ณ สภาวะดังกล่าว และจำเป็นต้องกำหนดลักษณะการดูดซับว่า เป็นการดูดซับเพียง “ชั้นเดียว” หรือ “หลายชั้น” ในขณะที่การกระจายขนาดของรูพรุน คำนวณได้โดยสมมติฐานการควบแน่นในท่อแคปิลลารีของตัวดูดซับ (capillary condensation) [32,35]

2.1 ตัวดูดซับในอุตสาหกรรม

การเลือกใช้ตัวดูดซับสำหรับการแยกของผสม จำเป็นต้องพิจารณาคุณสมบัติเฉพาะของตัวดูดซับแต่ละชนิด ซึ่งมีลักษณะแตกต่างกัน เพื่อให้สามารถแยกได้อย่างเหมาะสม ตัวดูดซับที่ใช้ในอุตสาหกรรมที่จะกล่าวถึงโดยสังเขปต่อไปนี้มีลักษณะแตกต่างกันทั้งกรรมวิธีการเตรียม คุณสมบัติ และการประยุกต์ใช้งานจนถึงปัจจุบันนี้

2.1.1 ถ่านกัมมันต์

วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตถ่านกัมมันต์ (activated carbon) มีองค์ประกอบหลักเป็นธาตุคาร์บอน เช่น วัสดุจากการเกษตร ถ่านโค้ก ถ่านหิน เป็นต้น กรรมวิธีการผลิตประกอบด้วย การเผาไล่องค์ประกอบที่ระเหยง่าย ณ สภาวะอุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศที่ไม่มีออกซิเจน ถ่านที่ได้จากการเผาแล้ว มีรูพรุน หรือพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น จึงต้องมีขั้นตอนการเพิ่มพื้นที่ผิว โดยให้เกิดปฏิกิริยาเคมีกับแก๊สออกซิไดซ์บางชนิด เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ หรือไอน้ำ เป็นต้น ถ่านกัมมันต์ที่ได้มักมีพื้นที่ผิวจำเพาะในช่วง 300-2,500 ตารางเมตรต่อกรัม [28] และพื้นที่ผิวถ่านกัมมันต์ที่ได้มักเป็นลักษณะไม่มีขั้ว จึงเหมาะสำหรับการดูดซับสารประกอบที่ไม่มีความเป็นขั้ว โดยมากใช้ดูดซับไอของสารประกอบอินทรีย์ในแก๊ส หรืออากาศ หรือใช้ดูดซับสารประกอบอินทรีย์ที่เจือปนในน้ำ นอกจากนี้ ถ่านกัมมันต์อาจผลิตให้มีรูพรุนขนาดเล็กเทียบเท่ากับขนาดโมเลกุลของสารบางชนิด และมีขนาดสม่ำเสมอได้ โดยปกติมักอยู่ในช่วง 4-9 อังสตรอม (Å) และเรียกถ่านกัมมันต์ประเภทนี้ว่า “คาร์บอนโมเลกุลาร์ซีฟ (Carbon Molecular Sieve)” ซึ่งมักใช้

แยกแก๊สผสมด้วยอัตราการดูดซับ ถ้าแก๊สผสมเหล่านั้นถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์ชนิดนี้ได้ [30]

2.1.2 อลูมินา

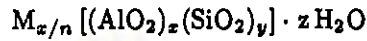
อลูมินา (Alumina) ผลิตจากสารประกอบอลูมินัม ไฮดรอกไซด์ ($Al(OH)_3$) ซึ่งเกิดขึ้นตามธรรมชาติ โดยการเผาไหม้โมเลกุลของน้ำออกจากสารประกอบ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ณ ความดันบรรยากาศ เพื่อให้เกิดผลึกอลูมินา ซึ่งมีพื้นที่ผิวประมาณ 250 ตารางเมตรต่อกรัม หรืออาจเผาไหม้ที่อุณหภูมิ 400–800 องศาเซลเซียส ในช่วงเวลาสั้นๆ เพื่อให้ได้อลูมินาที่มีพื้นที่ผิวประมาณ 300–350 ตารางเมตรต่อกรัม และรูพรุนมักมีขนาดใหญ่กว่า 50 อังสตรอม นอกจากนี้ พื้นที่ผิวมีลักษณะความเป็นขั้วสูง จึงเหมาะสำหรับการดูดซับโมเลกุลที่มีขั้ว เช่น ไอน้ำ เป็นต้น [28]

2.1.3 ซิลิกาเจล

ซิลิกาเจล (Silica Gel) สังเคราะห์จากปฏิกิริยาเคมีระหว่าง สารประกอบโซเดียมซิลิเกต (sodium silicate) และกรดกำมะถัน (H_2SO_4) หรือกรดเกลือ (HCL) ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ ผลึกซิลิกาที่รวมโมเลกุลน้ำด้วย หรือ ไฮโดรซอล (hydrosol, $SiO_2 \cdot nH_2O$) ซึ่งมีลักษณะคล้ายเจล เมื่ออบให้แห้งจะได้ผลึกของซิลิกาเจล คุณสมบัติของผลึกซิลิกาเจล ขึ้นกับ ความเข้มข้นของซิลิกา อุณหภูมิ และความเป็นกรดต่างในกระบวนการผลิต ดังนั้น ผลึกซิลิกาเจลจึงแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ ซิลิกาเจลชนิดธรรมดาที่มีพื้นที่ผิวประมาณ 750–850 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยประมาณ 22–26 อังสตรอม และซิลิกาเจลชนิดที่มีความหนาแน่นต่ำ ซึ่งมีพื้นที่ผิวประมาณ 300–350 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยประมาณ 100–150 อังสตรอม เนื่องจากลักษณะพื้นที่ผิวที่มีขั้ว ซิลิกาเจลจึงสามารถดูดซับโมเลกุลที่มีขั้วได้ดี เช่นเดียวกับอลูมินา แต่ความสามารถในการดูดซับจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังนั้น จึงนิยมใช้ดูดความชื้นที่ช่วงอุณหภูมิปกติ หรือสูงกว่าเล็กน้อย ในขณะเดียวกัน พลังงานของการดูดซับโมเลกุลของน้ำ ใกล้เคียงกับปริมาณความร้อนแฝงของการควบแน่นไอน้ำที่สภาวะเดียวกัน จึงสามารถนำซิลิกาเจลกลับมาใช้ใหม่ได้ง่าย โดยการอบไล่โมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซับไว้ ณ อุณหภูมิประมาณ 150 องศาเซลเซียส [28]

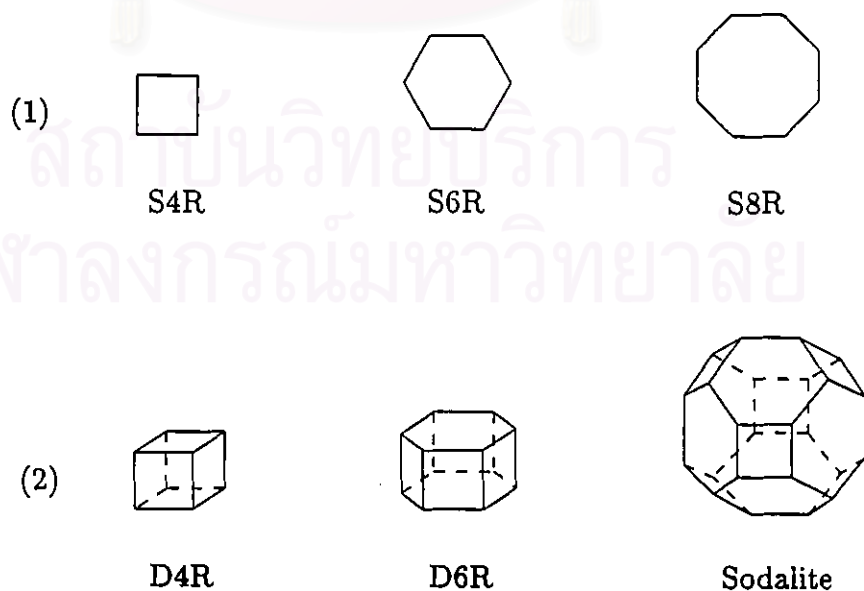
2.1.4 ซีโอไลต์

ซีโอไลต์ (Zeolite) คือ ผลึกของสารประกอบอลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicate) ของโลหะหมู่ I หรือหมู่ II เช่น โซเดียม โพแทสเซียม และแคลเซียม ผลึกซีโอไลต์มีสูตรโมเลกุลดังนี้



โดยที่ x และ y เป็นเลขจำนวนเต็ม และอัตราส่วน y/x ต้องมากกว่าหรือเท่ากับ 1 ซึ่งมักใช้เป็นดัชนีตัวหนึ่งสำหรับแบ่งชนิดของซีโอไลต์ ในขณะที่ z คือจำนวนโมเลกุลของน้ำที่มีอยู่ในผลึกของซีโอไลต์ ซึ่งสามารถไล่ออกได้ด้วยความร้อน ส่วน M แทนโลหะหมู่ I หรือหมู่ II ซึ่งมีประจุบวกเท่ากับ n เพื่อดุลประจุลบ ณ ตำแหน่งของอะตอมอลูมิเนียม [28]

หน่วยโครงสร้างของผลึกซีโอไลต์ประกอบด้วยผลึกทรงสี่หน้า (tetrahedral) ของ SiO_4 และ AlO_4 ซึ่งแต่ละหน่วยจัดเรียงต่อกันโดยใช้ออกซิเจนร่วมกัน เกิดเป็นหน่วยโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นวงของอะตอมออกซิเจน (oxygen ring) และต่อกันเป็นโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นรูปทรงหลายเหลี่ยม ดังรูปที่ 2.1 โดยตำแหน่งมุมในรูปแทนอะตอมซิลิกอน หรืออะตอมอลูมิเนียม ในขณะที่ เส้นตรงแทนอะตอมออกซิเจน ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าอะตอมซิลิกอน หรืออะตอมอลูมิเนียม และโครงสร้างที่

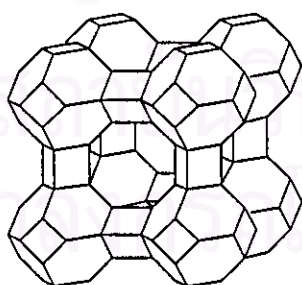


รูปที่ 2.1: หน่วยโครงสร้างของซีโอไลต์ (1): หน่วยโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นวง (2): หน่วยโครงสร้างรูปทรงหลายเหลี่ยม (ตำแหน่งมุมแทน Si หรือ Al : เส้นตรงแทน อะตอมออกซิเจน)

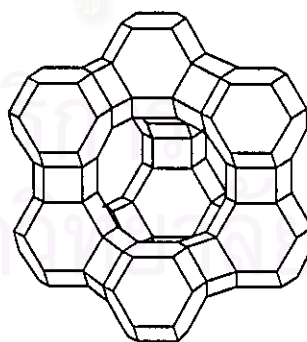
เป็นรูปหลายเหลี่ยมดังกล่าว จะประกอบเข้าด้วยกันในลักษณะสามมิติเป็นโครงผลึกของซีโอไลต์ชนิดต่างๆ โดยลักษณะรูปทรงและขนาดรูพรุนของผลึก ซึ่งมีผลต่อคุณสมบัติการดูดซับของซีโอไลต์แต่ละชนิด ขึ้นอยู่กับ สัดส่วนของอะตอมซิลิกอน ต่ออะตอมอลูมิเนียมที่เป็นองค์ประกอบของผลึก หรือเรียกอย่างย่อว่าสัดส่วน Si/Al ซึ่งมีค่าตั้งแต่ 1 ขึ้นไป ตลอดจน ลักษณะการจัดเรียงผลึก SiO_4 ผลึก AlO_4 และชนิดของโลหะประจุบวก ที่ดุลประจุลบ ณ ตำแหน่งของอะตอมอลูมิเนียม ตัวดูดซับซีโอไลต์จึงแบ่งออกเป็นชนิดต่างๆดังนี้

ซีโอไลต์ชนิด A

เป็นผลึกของอลูมิโนซิลิเกต ซึ่งประกอบด้วยผลึก SiO_4 และผลึก AlO_4 ชนิดละ 12 หน่วย สัดส่วน Si/Al เท่ากับ 1 และต้องการโลหะประจุบวกรวมทั้งสิ้น 12 ประจุบวก (เช่น 12 ไอออนสำหรับโลหะหมู่ I เป็นต้น) ผลึกมีรูปทรงเป็นทรงลูกบาศก์ ประกอบด้วยหน่วยโครงสร้างโซดาไลต์ (sodalite) ดังรูปที่ 2.1(2) จำนวน 8 หน่วย ณ ตำแหน่งมุมของผลึก ดังรูปที่ 2.2 และโซดาไลต์แต่ละหน่วยเชื่อมต่อกันด้วยหน่วยโครงสร้างทรงลูกบาศก์ D4R ดังรูปที่ 2.1(2) และรูพรุนของผลึกประกอบด้วยวงออกซิเจนของ SiO_4 และ AlO_4 จำนวน 8 อะตอม ซึ่งขนาดของรูพรุนขึ้นกับชนิดของโลหะประจุบวกที่ใช้สำหรับดุลประจุลบอะตอมอลูมิเนียม ซึ่งสรุปไว้ในตารางที่ 2.1 [30]



Type A zeolite



Types X and Y zeolite

รูปที่ 2.2: โครงผลึกซีโอไลต์ชนิด A, X และ Y

ตารางที่ 2.1: ขนาดรูปทรงของซีโอไลต์ชนิด A ที่ดุลประจุลบด้วยโลหะหมู่ I และ หมู่ II

| ชนิด | ประจุบวก | สูตรโมเลกุล | ขนาดรูปทรง (Å) |
|------|------------------|--|----------------|
| 3A | K ⁺ | K ₁₂ [(AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂] | 2.9 |
| 4A | Na ⁺ | Na ₁₂ [(AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂] | 3.8 |
| 5A | Ca ²⁺ | Ca ₅ Na ₂ [(AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂] | 4.4 |

ซีโอไลต์ชนิด X และชนิด Y

เป็นผลึกของอลูมิโนซิลิเกตที่ประกอบด้วยผลึก SiO₄ และผลึก AlO₄ รวมทั้งสิ้น 192 หน่วย และมีโครงสร้างผลึกเหมือนกัน ซึ่งประกอบด้วยไซคาไลต์จำนวน 9 หน่วย ดังรูปที่ 2.2 เชื่อมต่อกันด้วยหน่วยโครงสร้างทรงเหลี่ยม D6R ดังรูปที่ 2.1(2) และรูปทรงของผลึกประกอบด้วยวงออกซิเจนของ SiO₄ และ AlO₄ จำนวน 12 อะตอม ขนาดของรูปทรงขึ้นกับชนิดของโลหะประจุบวกที่ใช้สำหรับดุลประจุลบบนอะตอมอลูมิเนียม เช่นเดียวกับซีโอไลต์ชนิด A อย่างไรก็ตาม ซีโอไลต์ทั้งสองชนิดแตกต่างกันที่สัดส่วน Si/Al โดยจำนวนอะตอมอลูมิเนียมต่อหน่วยผลึกอยู่ในช่วง 70-96 อะตอม สำหรับซีโอไลต์ชนิด X และ 48-76 อะตอม สำหรับซีโอไลต์ชนิด Y ซึ่งสรุปไว้ในตารางที่ 2.2 [30]

ตารางที่ 2.2: ขนาดรูปทรงของซีโอไลต์ชนิด X และชนิด Y ที่ดุลประจุลบด้วยโลหะหมู่ I และ หมู่ II

| ชนิด | อัตราส่วน Si/Al | ขนาดรูปทรง (Å) |
|--------|-----------------|----------------|
| NaX | 1.0-1.5 | 8.4 |
| CaX | 1.0-1.5 | 8.0 |
| NaY/KY | 1.5-3.0 | 8.0 |

โดยทั่วไป คุณสมบัติของพื้นผิวซีโอไลต์ขึ้นกับสัดส่วน Si/Al โดยความมีขั้วจะลดลง เมื่อสัดส่วน Si/Al เพิ่มขึ้น เนื่องจากจำนวนประจุของอลูมิเนียมลดลง ดังนั้น สัดส่วน Si/Al จึงเป็นดัชนีหนึ่งที่กำหนดคุณสมบัติในการดูดซับของซีโอไลต์แต่ละชนิด ซึ่งการดูดซับบนพื้นผิวซีโอไลต์ที่มีสัดส่วน Si/Al น้อยกว่า 8-10 มักได้รับอิทธิพลของแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย์ เนื่องจากประจุลบของอะตอมอลูมิเนียม และคุณสมบัติการถูกเหนี่ยวนำให้เกิดความเป็นขั้ว (polarization property) ของโมเลกุลสารประกอบแต่ละชนิด [32, 33]

นอกจากนี้ ซีโอไลต์แต่ละชนิดที่ผลิตขึ้นจะมีรูพรุนขนาดเล็กเทียบเท่ากับขนาดโมเลกุลของสารประกอบบางชนิด และมีขนาดสม่ำเสมอ ซึ่งอยู่ในช่วง 3-10 อังสตรอม ดังนั้น ซีโอไลต์จึงมักรู้จักในชื่อ “โมเลกุลาร์ซีฟ (Molecular Sieve)” ซึ่งรูพรุนที่มีขนาดเล็ก จะมีผลต่ออัตราการแพร่ หรือการคัดเลือกขนาด และ/หรือรูปร่างของโมเลกุลที่จะผ่านรูพรุนเข้าสู่ภายในของผลึกซีโอไลต์ อย่างไรก็ตาม เนื่องจากซีโอไลต์สามารถสังเคราะห์ได้ และสามารถควบคุมให้มีขนาดของรูพรุนที่ต้องการได้ง่ายกว่าตัวดูดซับชนิดอื่น ซีโอไลต์จึงได้รับความสนใจจากภาคอุตสาหกรรมเป็นอย่างมาก และเป็นที่ยอมรับสำหรับการแยกแก๊สผสม เช่น การแยกอากาศเพื่อผลิตแก๊สออกซิเจน หรือแก๊สไนโตรเจน เป็นต้น หรือการแยกสารเจือปน เช่น การดูดความชื้นจากแก๊สในกระบวนการผลิต การกำจัดแก๊สเจือปนในแก๊สไฮโดรเจน เป็นต้น หรือการแยกของเหลวผสม เช่น การแยกไอโซเมอร์ของไซลีนจากไซลีนผสม เป็นต้น

2.2 สมดุลการดูดซับ

โดยทั่วไป เมื่อปล่อยให้ตัวดูดซับสัมผัสสารถูกดูดซับในช่วงระยะเวลาที่นานอย่างเพียงพอ จะเกิดสภาวะที่เรียกว่า สมดุลการดูดซับ ซึ่งในขณะนั้น ปริมาณสารถูกดูดซับที่ถูกดูดซับไว้ สมดุลกับปริมาณ หรือความเข้มข้นของสารถูกดูดซับนั้นในวัฏภาคของของไหล และสำหรับกรณีการดูดซับแก๊ส สมดุลการดูดซับด้วยตัวดูดซับที่กำหนด ขึ้นกับ อุณหภูมิ ความเข้มข้น หรือความดันย่อยของแก๊สที่ถูกดูดซับนั้น ซึ่งสมดุลการดูดซับที่อุณหภูมิของระบบคงที่ เรียกว่า “ไอโซเทิร์ม (Isotherm)” โดยที่อาจมีลักษณะเป็นเส้นตรง หรือไม่ก็ได้ และในกระบวนการแยกแก๊สผสมโดยการดูดซับ สมดุลการดูดซับของแต่ละองค์ประกอบในแก๊สผสมบนตัวดูดซับที่กำหนด จะเป็นเกณฑ์ที่สำคัญเกณฑ์หนึ่งสำหรับการเลือกตัวดูดซับที่เหมาะสมสำหรับการแยกแก๊สผสมนั้น เมื่ออัตราการดูดซับของแต่ละองค์ประกอบในแก๊สผสมบนตัวดูดซับดังกล่าว อยู่ในระดับใกล้เคียงกัน [28]

2.2.1 ไอโซเทิร์มเชิงเส้น

ภายใต้สภาวะอุณหภูมิสูง สารถูกดูดซับมักมีพฤติกรรมคล้ายกับแก๊สอุดมคติ แม้สารถูกดูดซับดังกล่าวมีความเข้มข้นค่อนข้างสูง จึงมีผลให้แต่ละโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับ ไม่ส่งผลกระทบต่อโมเลกุลอื่นที่ถูกดูดซับไว้แล้ว ซึ่งปริมาณสารที่ถูกดูดซับไว้ เป็นสัดส่วนกับความดันย่อยของสารนั้น

นั่นคือ ไอโซเทิร์มการดูดซับแสดงความสัมพันธ์ของปริมาณทั้งสอง สามารถเขียนได้ดังนี้

$$q = K_H P \quad (2.1)$$

โดยที่ K_H คือ ค่าคงที่สมดุลการดูดซับ ซึ่งความสัมพันธ์เชิงเส้นดังกล่าว สอดคล้องตามกฎของเฮนรี (Henry's Law) บางครั้งจึงเรียกเป็น "ค่าคงที่ของเฮนรี" อย่างไรก็ตาม กรณีที่สารถูกดูดซับมีความเข้มข้นเจือจาง โมเลกุลของสารจะมีพฤติกรรมใกล้เคียงกับแก๊สอุดมคติมากที่สุด ดังนั้น ไอโซเทิร์มการดูดซับชนิดนี้ จึงประยุกต์ใช้ได้ดีกับสารถูกดูดซับที่มีความเข้มข้นเจือจาง

เนื่องจากการดูดซับเป็นปรากฏการณ์คายความร้อน ดังนั้น ค่าคงที่สมดุลการดูดซับจึงขึ้นกับอุณหภูมิเท่านั้น โดยสอดคล้องกับสมการของแวนต์ฮอฟฟ์ (van't Hoff) [30] ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ได้ดังสมการต่อไปนี้

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.2)$$

โดยที่ ΔH คือ ปริมาณความร้อนของการดูดซับ ซึ่งกรณีที่ปริมาณความร้อนของการดูดซับไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ สมการที่ 2.2 สามารถอินทิเกรต และได้ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง $\ln K$ และ $1/T$ โดยปริมาณความร้อนของการดูดซับ คำนวณได้จากความชันของกราฟเชิงเส้นดังกล่าว

2.2.2 ไอโซเทิร์มที่ไม่เป็นเส้นตรง

สำหรับระบบการดูดซับที่สารถูกดูดซับมีความเข้มข้นสูง สารที่ถูกดูดซับไว้บนพื้นผิวตัวดูดซับมักมีปริมาณมาก แนวโน้มของไอโซเทิร์มจึงมีลักษณะไม่เป็นเส้นตรง ซึ่งไอโซเทิร์มที่มีลักษณะดังกล่าวที่ใช้กันโดยทั่วไป คือ ไอโซเทิร์มแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) และไอโซเทิร์มฟรอนด์ลิช (Freundlich isotherm) [30]

ไอโซเทิร์มแลงเมียร์

แนวความคิดของการดูดซับตั้งอยู่บนสมมติฐานที่ว่า การดูดซับเสมือนการเกิดปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวที่มีความสม่ำเสมอ ดังนั้น โมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับจึงเกาะติดบนพื้นผิวของตัวดูดซับเท่านั้น หรือเป็นการดูดซับเพียงชั้นเดียว และโมเลกุลที่ถูกดูดซับไว้แล้ว ไม่มีผลกระทบต่อ การดูดซับโมเลกุลอื่น ซึ่งคล้ายกับแนวความคิดของการดูดซับสารละลายเจือจางตามกฎของเฮนรี โดยที่ภาวะสมดุล อัตราการดูดซับ เท่ากับอัตราการคายการดูดซับ (desorption) ดังนั้น ไอโซเทิร์มสำหรับ

การดูดซับแก๊ส ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับ กับความดันย่อยของแก๊สถูกดูดซับ สามารถเขียนได้ดังนี้

$$\frac{q}{q_s} = \frac{K_L P}{1 + K_L P} \quad (2.3)$$

ณ สภาวะอุณหภูมิที่กำหนด เมื่อความดันของแก๊สถูกดูดซับในวัฏภาคแก๊สเพิ่มขึ้น ปริมาณการดูดซับจะเข้าใกล้ปริมาณการดูดซับสูงสุด (q_s) ซึ่งเทียบเท่ากับพื้นที่ผิวทั้งหมดสำหรับการดูดซับแก๊สชนิดนั้น ในขณะที่ K_L คือ ค่าคงที่ของแลงเมียร์ ซึ่งเท่ากับ สัดส่วนของค่าคงที่ของอัตราการดูดซับ ต่อค่าคงที่ของอัตราการคายการดูดซับ นอกจากนี้ สามารถสังเกตได้ว่า ไอโซเทิร์มของแลงเมียร์จะเข้าสู่ไอโซเทิร์มเชิงเส้น เมื่อความเข้มข้นของแก๊สถูกดูดซับเจือจาง และค่าคงที่ของแลงเมียร์จะมีความสัมพันธ์กับค่าคงที่ของเฮนรี ดังนี้

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{q}{P} = q_s K_L = K_H \quad (2.4)$$

ไอโซเทิร์มฟรอยดลิตซ์

สำหรับการดูดซับแก๊ส สมการสมดุลการดูดซับซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับ กับความดันย่อยของแก๊สถูกดูดซับ ซึ่งอยู่ในรูปของฟังก์ชันโพลีโนเมียล ที่สอดคล้องกับผลการทดลอง [35] สามารถแสดงได้ดังนี้

$$q = K_F P^{\frac{1}{n}} \quad (2.5)$$

โดยที่ K_F คือ ค่าคงที่ของฟรอยดลิตซ์ และ n คือ ค่าคงที่ ซึ่งมีค่ามากกว่าหนึ่ง และสมการแสดงความสัมพันธ์ดังกล่าว เรียกว่า "ไอโซเทิร์มฟรอยดลิตซ์" ดังนั้น เมื่อความดันของแก๊สถูกดูดซับเพิ่มขึ้น ปริมาณการดูดซับจะไม่มีขีดจำกัดสูงสุด ซึ่งเป็นแบบจำลองสมดุลการดูดซับที่เหมาะสมกับการดูดซับแบบหลายชั้น

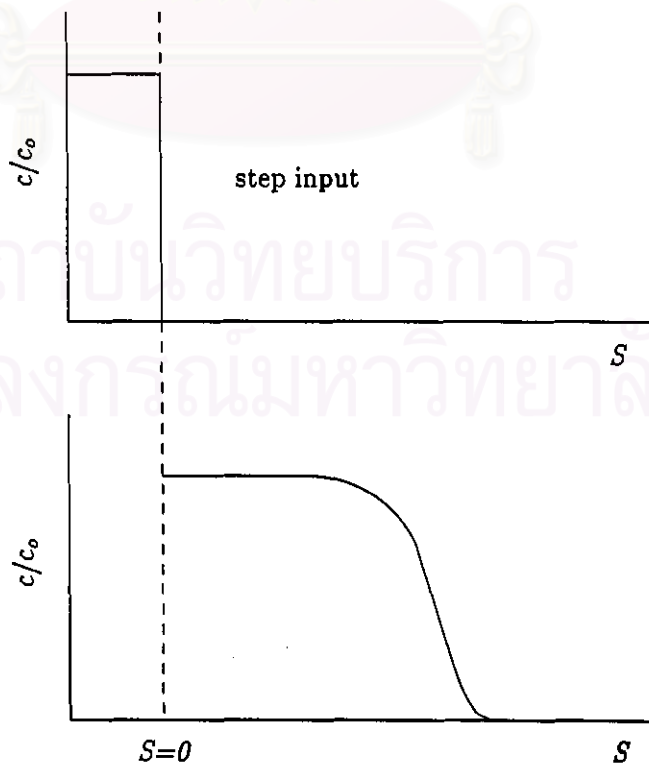
2.3 กลไกการดูดซับ

เพื่อให้ตัวดูดซับมีพื้นที่ผิวในการดูดซับมาก ภายในตัวดูดซับจึงต้องมีรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก แต่อย่างไรก็ตาม โมเลกุลของสารบางชนิดยังคงไม่สามารถผ่านรูพรุนเหล่านี้เข้าไปได้ ดังนั้น อัตราการดูดซับ จึงขึ้นกับอัตราการแพร่ของโมเลกุลสารถูกดูดซับ ไปบนพื้นผิวของตัวดูดซับ ซึ่งอาจ

เป็นพื้นผิวภายนอก หรือพื้นผิวภายใน โดยโมเลกุลของสารในวัฏภาคแก๊ส จะแพร่ไปบนพื้นผิวของตัวดูดซับ โดยผ่านชั้นฟิล์มรอบตัวดูดซับ (external film) รูพรุนขนาดใหญ่ (macropore) รูพรุนขนาดเล็ก (micropore) และแพร่ลงบนพื้นผิวของตัวดูดซับ โดยลำดับ ซึ่งขั้นตอนที่ช้าที่สุด เป็นขั้นตอนกำหนดอัตราการดูดซับของสารถูกดูดซับชนิดนั้น นอกจากนี้ ขนาดสัมพัทธ์ระหว่างขนาดและรูปร่างของโมเลกุลที่ถูกดูดซับ กับขนาดและรูปร่างของรูพรุน มีผลต่ออัตราการดูดซับด้วย ตลอดจนมีผลต่อการเลือกดูดซับโมเลกุลของสารที่มีขนาด หรือรูปร่างที่เหมาะสม เช่น โมเลกุลทรงกลม โมเลกุลเส้นตรง หรือโมเลกุลเป็นวงแหวน เป็นต้น [30]

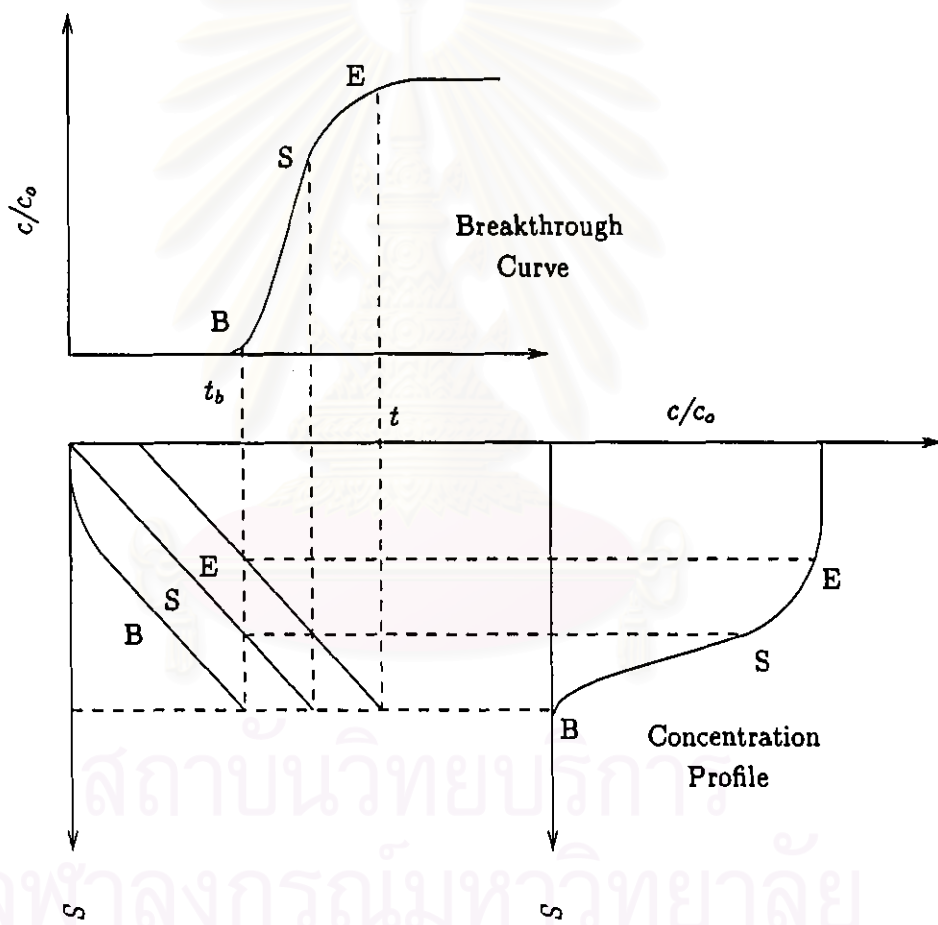
2.4 การไหลผ่านทะลุหอดูดซับ

เมื่อเริ่มป้อนสารอย่างต่อเนื่อง การถ่ายเทมวลสารจะเกิดที่บริเวณใกล้จุดป้อน จนกระทั่งตัวดูดซับบริเวณดังกล่าวเริ่มเข้าสู่ภาวะสมดุล การถ่ายเทมวลสารจึงเกิดบริเวณถัดไป จนกระทั่งเคลื่อนผ่านหอดูดซับออกมา ลักษณะการกระจายความเข้มข้นของสารถูกดูดซับภายในหอดูดซับ สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.3 [36] ซึ่งเป็นข้อมูลสำคัญสำหรับการออกแบบหอดูดซับ



รูปที่ 2.3: กราฟการกระจายความเข้มข้นของสารถูกดูดซับ ณ เวลาหนึ่ง ภายในหอดูดซับ

ในทางปฏิบัติ การวัดการกระจายความเข้มข้นของสารถูกดูดซับ ณ เวลาหนึ่ง ภายในหอดูดซับ จะมีความยุ่งยากซับซ้อนมาก ดังนั้น จึงนิยมวัดความเข้มข้นของสารถูกดูดซับ ณ ตำแหน่งทางออกของหอดูดซับ ที่เปลี่ยนแปลงตามเวลา จนกระทั่งเพิ่มขึ้นเท่ากับความเข้มข้นของสารป้อน เรียกว่า “เส้นโค้งไหลผ่านทะลุ (breakthrough curve)” ดังรูปที่ 2.4 ซึ่งเป็นข้อมูลที่สมนัยกับการกระจายความเข้มข้นภายในหอดูดซับ ดังนั้น เส้นโค้งไหลผ่านทะลุที่วัดได้ ณ ตำแหน่งทางออกของหอดูดซับ จึงสามารถนำมาประมวลเป็นกราฟการกระจายความเข้มข้นภายในหอดูดซับได้ [36]



รูปที่ 2.4: ความสัมพันธ์ระหว่างกราฟการกระจายความเข้มข้น และเส้นโค้งไหลผ่านทะลุ

2.5 การวัดสมดุลการดูดซับ

ภายใต้สภาวะสมดุลของระบบการดูดซับ ปริมาณของสารถูกดูดซับที่ถูกดูดซับไว้ จะสมดุลกับปริมาณสารถูกดูดซับนั้นที่อยู่ในวัฏภาคแก๊ส ซึ่งสามารถวัดได้โดยตรงด้วยวิธีเชิงปริมาตร (volumetric method) หรือวิธีเชิงน้ำหนัก (gravimetric method) หรืออาจวัดได้โดยทางอ้อม ด้วยวิธี

โครมาโทกราฟี (chromatography) ซึ่งเหมาะสำหรับสารที่ถูกดูดซับที่มีความเข้มข้นต่ำ หรือด้วยวิธีเชิงไดนามิก เรียกว่า วิธีไหลผ่านทะลุ (breakthrough method) [28]

วิธีเชิงปริมาตร

การวัดสมมูลการดูดซับ สามารถทำได้โดยการป้อนสารถูกดูดซับเข้าสู่ระบบการดูดซับ ที่เป็นระบบปิด ซึ่งทราบปริมาตรที่แน่นอน และสามารถควบคุมอุณหภูมิของระบบได้ โดยระบบมีสถานะเริ่มต้นใกล้ๆ สมดุลอากาศอิ่มนุรณ และบรรจุตัวดูดซับสำหรับวัดสมมูล ซึ่งผ่านการคืนสภาพแล้ว (re-generate) ปริมาณการดูดซับสามารถคำนวณได้จากผลต่างของปริมาณแก๊สถูกดูดซับที่ป้อนเข้า และเหลืออยู่ในระบบหลังการดูดซับเข้าสู่สมดุล ซึ่งพิจารณาได้จาก ความดัน ปริมาตร และอุณหภูมิของระบบ

วิธีเชิงน้ำหนัก

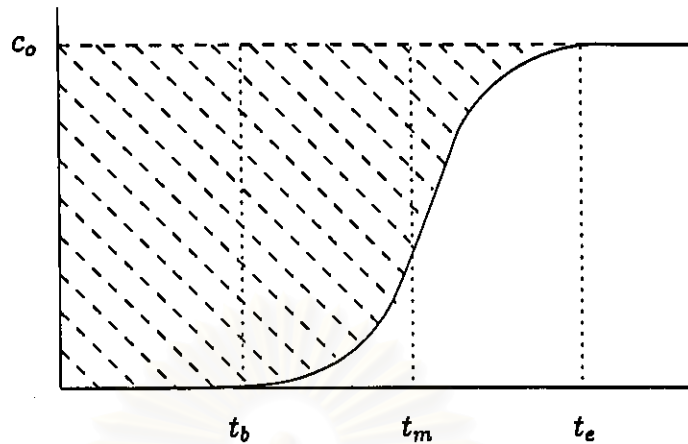
การวัดสมมูลการดูดซับ ทำได้เช่นเดียวกับวิธีเชิงปริมาตร แตกต่างกันที่ ปริมาณการดูดซับสามารถวัดได้โดยการชั่งน้ำหนักตัวดูดซับที่เปลี่ยนไป ณ ภาวะสมดุล ในระบบปิด ที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ ภายใต้สถานะเริ่มต้นที่ใกล้ๆ สมดุลอากาศ โดยเครื่องชั่งที่ใช้มีความแม่นยำสูง

วิธีโครมาโทกราฟี

ณ ภาวะความดันปกติ แก๊สถูกดูดซับปริมาณเพียงเล็กน้อย ถูกป้อนเข้าสู่หลอดดูดซับที่มีแก๊สพาไหลผ่านในช่วงเวลาสั้นๆ (pulse injection) ซึ่งโครมาโทแกรมที่ได้จากการป้อนแก๊สถูกดูดซับเข้าสู่หลอดดูดซับ สามารถนำมาวิเคราะห์เวลาเฉลี่ยของตัวถูกดูดซับในหลอดดูดซับแบบถ่วงน้ำหนัก เพื่อคำนวณหาค่าคงที่สมดุลการดูดซับ ซึ่งสอดคล้องกับไอโซเทิร์มเชิงเส้น

วิธีไหลผ่านทะลุ

ข้อมูลสมมูลการดูดซับสามารถวัดได้โดยอาศัยเทคนิคการไหลผ่านทะลุหลอดดูดซับ ของแก๊สถูกดูดซับความเข้มข้นต่างๆ ภายใต้สถานะอุณหภูมิที่กำหนด ณ ภาวะความดันคงที่ ซึ่งแก๊สถูกดูดซับจะถูกป้อนแบบต่อเนื่องเข้าผสมกับแก๊สพา เพื่อให้ได้ความเข้มข้นที่กำหนด ก่อนไหลผ่านหลอดดูดซับที่บรรจุตัวดูดซับไว้ ข้อมูลของสมมูล สามารถแสดงได้ด้วยเส้นโค้งไหลผ่านทะลุ โดยเป็นความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารถูกดูดซับ กับเวลา ณ ตำแหน่งทางออกของหลอดดูดซับ ดังแสดงในรูป



รูปที่ 2.5: เส้นโค้งไหลผ่านทะเล

ที่ 2.5 สารที่ถูกดูดซับไว้ จะเริ่มเคลื่อนออกจากหอดูดซับ ณ เวลา t_b และความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับ จะเพิ่มมากขึ้น จนกระทั่งเท่ากับความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับนั้น ในแก๊สผสมที่ไหลเข้าหอดูดซับ ณ เวลา t_e ในขณะนั้น ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับที่ถูกดูดซับไว้ สมดุลกับความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับนั้นที่อยู่ในวัฏภาคแก๊ส ซึ่งมีค่าเท่ากับความเข้มข้นที่ไหลเข้าสู่หอดูดซับ

จากเส้นโค้งไหลผ่านทะเล เมื่อพิจารณาจุดมวลสารรอบหอดูดซับ ปริมาณการดูดซับคำนวณได้จาก ผลต่างระหว่างปริมาณสารทั้งหมดที่ป้อนเข้า กับปริมาณสารทั้งหมดที่ไหลผ่านออกจากหอดูดซับ และปริมาณสารทั้งหมดที่สะสมในระบบ ซึ่งเทียบเท่ากับบริเวณที่แรเงาในรูปที่ 2.5 และสามารถเขียนเป็นสมการแสดงความสัมพันธ์ได้ดังนี้ [27]

$$Qt_e c_o - Q(t_e - t_m) c_o = A_c L(\epsilon c_o + (1 - \epsilon) \rho_s q) \quad (2.6)$$

ดังนั้น

$$Qt_m c_o = A_c L(\epsilon c_o + (1 - \epsilon) \rho_s q) \quad (2.7)$$