

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาวัสดุเฉพาะทางของซีโอไลต์ LSX และ
ซิลิโกอลูมิโนฟอสเฟต SAPO-11 สำหรับการใช้งานในระบบ
เก็บพลังงานความร้อน

โดย ผศ.ดร. สุภัค ตันตติรีรินทร์

พฤษภาคม 2561

สัญญาเลขที่MRG5980110

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาวัสดุเฉพาะทางของซีโอไลต์ LSX และ
ซิลิโกอลูมิโนฟอสเฟต SAPO-11 สำหรับการใช้งานในระบบ
เก็บพลังงานความร้อน

ผู้วิจัย ผศ.ดร. สุภัค ตันติศิริรินทร์
สังกัด มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

Abstract (บทคัดย่อ)

Project Code : MRG5980110

(รหัสโครงการ)

Project Title : Development of functionalized LSX zeolite and silicoaluminophosphate SAPO-11 for thermal energy storage applications

ชื่อโครงการ : การพัฒนาวัสดุเฉพาะทางของซีโอไลต์ LSX และซิลิโกอลูมิเนียมฟอสเฟต SAPO-11 สำหรับการใช้งานในระบบเก็บพลังงานความร้อน

Investigator : Asst. Prof. Dr. Supak Tontisirin, King Mongkut's University of Technology North Bangkok

ชื่อนักวิจัย : ผศ.ดร. สุภักดิ์ ตันติศิริรินทร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

E-mail Address : supak.t@eng.kmutnb.ac.th

Project Period : 2 May 2016 - 1 May 2018

ระยะเวลาโครงการ : 2 พ.ค. 2559 – 1 พ.ค. 2561

Keywords : Zeolite, Low-silica X, SAPO-11, functional material, energy storage

Abstract

Depletion of fossil fuel, growing in energy demand, and global climate change are reason to search for a method of effective energy unitization. The thermochemical heat storage can be applied for energy harvesting from waste heat and sustainable solar energy. The environmentally-friendly working pair of adsorption between zeolite or molecular sieve and water is selected. Low-Silica-X (LSX) zeolite and silicoaluminophosphate number 11 (SAPO-11) were selected as adsorbent for this research. The structure of LSX was modified by ion-exchange to different cations of Na, Li, Ca, Mg (parent cations are K/Na). The result from differential scanning calorimetry (DSC) shows Li-LSX gives the highest heat of water desorption. The structure of SAPO-11 was modified by varying the molar ratios of (Al+P)/Si as infinite, 20, 4, 1.33 and 1. SAPO-11 with (Al+P)/Si = 20 gives the highest heat amount. Therefore, Li-LSX and SAPO-11 ((Al+P)/Si = 20) were selected to study the characteristic of water adsorption and heat profile in the fixed bed unit. The effect of charging temperatures at 95, 120 and 140 °C were studied to the amount of adsorbed water and heat of adsorption. Li-LSX shows that the amount of adsorbed water and heat of adsorption depends on charging temperatures. With higher charging temperature, Li-LSX can adsorb more water and give more heat of adsorption. In contrast, SAPO-11 ((Al+P)/Si = 20) can adsorb the same amount of water and gives similar heat of adsorption at all studied charging temperatures. Li-LSX can adsorb water at maximum of $0.174 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{adsorbent}}$ and gives heat amount of 8.283 kJ/kg (at charging temperature of 140 °C). SAPO-11 ((Al+P)/Si = 20) can adsorb water at maximum of $0.194 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{adsorbent}}$ and gives heat amount of 5.795 kJ/kg (at charging temperature of 95 °C). This information can provide the suitable working operation for the required heat amount. Moreover, for each heat storage material, they can be selected for proper waste heat sources.

Keyword: Zeolite : Low-Silica X, SAPO-11, Functional material, Energy storage

บทคัดย่อ

เนื่องจากการลดลงของพลังงานฟอสซิล ความต้องการพลังงานที่เพิ่มขึ้นและสภาวะโลกร้อนที่รุนแรงขึ้น เป็นสาเหตุให้มีการคิดหาวิธีในการใช้พลังงานให้มีประสิทธิภาพ ซึ่งจะช่วยให้ลดการใช้พลังงานลงได้ วิธีการกักเก็บพลังงานความร้อนเพื่อนำมาใช้ในยามที่จำเป็น เป็นหนึ่งในวิธีที่ทำให้การใช้พลังงานมีประสิทธิภาพ การกักเก็บความร้อนชนิดอุณหภูมิเหนือจุดเดือดของน้ำเป็นเทคนิคหนึ่งที่ถูกนำมาศึกษา ซึ่งสามารถนำไปกักเก็บความร้อนจากความร้อนที่ปล่อยทิ้งหรือความร้อนจากแหล่งพลังงานที่ยั่งยืนของแสงอาทิตย์ได้ โดยใช้การดูดซับที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมคือวัสดุดูดซับซีโอไลต์หรือโมเลกุลาร์ซีฟและน้ำ วัสดุที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือซีโอไลต์ Low-Silica-X (LSX) และโมเลกุลาร์ซีฟซิลิโกอลูมิโนฟอสเฟตหมายเลข 11 (SAPO-11) โดยทำการแลกเปลี่ยนประจุบวกในโครงสร้างของซีโอไลต์ LSX คือ Na, Li, Ca, Mg จากโครงสร้างดั้งเดิมคือมีประจุบวกของ K/Na ผลการให้ความร้อนจากการวัดการคายซับน้ำด้วยวิธีการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงความร้อนของสาร (DSC) พบว่า Li-LSX ให้ค่าพลังงานความร้อนสูงที่สุดในกลุ่มของซีโอไลต์ LSX สำหรับ SAPO-11 เมื่อทำการเปลี่ยนปัจจัยปริมาณซิลิกอนในวัสดุ ดังนี้โดยปรับสัดส่วนโดยโมลของ $(Al+P)/Si = \text{infinite}, 20, 4, 1.33, 1$ พบว่าที่สัดส่วน $(Al+P)/Si = 20$ ให้ค่าพลังงานความร้อนสูงที่สุด ดังนั้นจึงสังเคราะห์วัสดุทั้งสองในปริมาณมากและนำไปศึกษาต่อในการดูดซับน้ำในท่อฟิกซ์เบด โดยทำการศึกษาถึงปัจจัยอุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงาน (charge) ที่ 95, 120 และ 140 °C ว่ามีผลต่อปริมาณการดูดซับน้ำและค่าพลังงานความร้อนที่ได้จากเนื้อวัสดุ จากการทดสอบพบว่า Li-LSX ให้ค่าการดูดซับน้ำและปล่อยพลังงานความร้อนเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานในช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา แต่ในทางกลับกันสำหรับวัสดุ SAPO-11 ($(Al+P)/Si = 20$) สามารถดูดซับน้ำและปล่อยพลังงานความร้อนได้ดีเทียบเท่ากันในทุกอุณหภูมิของชั้นสะสมพลังงานที่ศึกษา โดยที่ Li-LSX ให้ค่าการดูดซับน้ำในโครงสร้าง 0.174 g_{H₂O}/g_{adsorption} ความร้อนสูงสุดที่ได้คือ 8.283 kJ/kg (ที่อุณหภูมิชั้นสะสมพลังงานที่ 140 °C) และ SAPO-11 ค่าการดูดซับน้ำคือ 0.194 g_{H₂O}/g_{adsorbent} และให้ความร้อนสูงสุด 5.795 kJ/kg (ที่อุณหภูมิชั้นสะสมพลังงานที่ 95 °C) ทำให้เราทราบช่วงการใช้งานของวัสดุทั้งสองชนิดต่อประสิทธิภาพของความร้อนที่ได้และสามารถเลือกวัสดุในการกักเก็บพลังงานความร้อนที่เหมาะสมกับแหล่งสะสมพลังงานความร้อน

คำสำคัญ: ซีโอไลต์ : ซีโอไลต์เอ็กซ์ชนิดซิลิกาต่ำ : ซิลิโกอลูมิโนฟอสเฟตหมายเลข 11 : วัสดุเฉพาะทาง : ระบบกักเก็บพลังงาน

Executive Summary

Increasing in energy demand, depletion of fossil fuel, and global climate change are reasons to search for a method of effective energy utilization. The thermochemical heat storage is one of methods for the efficient energy usage. It can be applied for harvesting and storing energy from waste heat and sustainable solar energy. The solar energy is renewable and has zero greenhouse gas emission. The waste thermal energies are produced through mostly cooling and combustion processes, e.g., air conditioners, refrigerators, personal computers, automobile exhaust gas, and industrial waste heat that are left unused. Such a 15% of the electricity produced in the world is employed for refrigeration and air-conditioning processes. Collecting and reuse these types of energies will maximize its energy utilization and the energy can be reserved for future use.

The method of thermochemical heat storage with “adsorption type” will be investigated in this research. This is a way of almost loss-free energy storage with high energy densities. The system utilizes the principle of adsorption/desorption heat between the gases (adsorbate), mostly water vapor, and solids (adsorbent). The charge mode is operated by desorption of the adsorbate molecules from the adsorbent by activation from the heat source. Conceptually, the heat can be stored without limit of time. The discharge mode is performed by adsorption of the adsorbate molecules onto the adsorbent. This process will generate the heat. With this method, the heat can be stored and released when it is required. At present, the techniques of charging and discharging are still improved, e.g. ventilation system during charging mode, design of heat exchanger and insulation in discharging mode. The absorber should be more “compact” for effective utilization of heat supply and “flexible” to be used with different heat sources.

In this research, the zeolite and water vapor are selected as working pair. The amount of this sorption heat depends on the interaction between the sorption working pair. Zeolite is promising adsorbent in the sorptive heat storage application because it has high adsorption capacity, high surface area, high hydrophilic property, and high thermal and hydrothermal stability. Water as adsorbate has high latent heat, low cost, non-toxic, non-corrosive, good thermal and chemical stability; consequently, this makes the system easy to operate.

Even though various kinds of adsorbent materials have been investigated for their sorption properties with water for the heat transformation applications, most of the available adsorbents like zeolites were not optimized for the use in these processes. There is no detail characterization of the materials. This still needs an essential breakthrough for a design of the new storage material even to the synthesis route in order to commercialize this storage concept. Therefore, in this research, it will focus on fine-tuning the properties of two selected storage materials: 1. aluminosilicate based LSX zeolite and 2. silicoaluminophosphate based SAPO-11 materials in order to develop the most efficient adsorbent for the thermochemical heat storage system.

Template-free LSX zeolite derived from rice husk is very environmentally-friendly material. This FAU framework type possesses an open framework of 12-ring (0.74 nm free aperture) of four windows and a supercage (1.12 nm) in a unit cell. It is one of the most promising adsorbent materials as it contains the highest possible tetrahedral aluminium per crystal lattice. Therefore, it has high number of cationic exchanged sites which might correspond to high hydrophilic properties. Its potential applications have been reported as absorbent via ion exchange process in heavy metal adsorption, selective adsorption in air separation, selective adsorbent to purify inert fluids of Ar and He, and storage material for H₂ and CO₂. For the second material, silicoaluminophosphate SAPO-11 is crystalline microporous zeotype material. Its structural composition is different from those of zeolite. It is based on neutral framework linking between aluminium and phosphorus. Silicon element substitutes atoms in the framework and this creates acid sites. This AEL framework type has one dimension channels of elliptical 10-ring window (0.40 x 0.65 nm). SAPO-11 gains advantages of unique structure, high thermal stability, and has variation of acid sites. It is commercialized as dewaxing catalyst by Chevron. This material has not yet been investigated in its properties for the heat transformation and heat storage applications.

The aim of this research is fine-tuning the composition of the LSX zeolite and SAPO-11 material. The chemical composition of the porous materials could determine the strength of water interaction with the adsorbent, which can affect the adsorption heat. The through characterization of the materials could contribute to understand the relation between the compositions of the adsorbents to the sorption properties with water. The key property of desorption heat from desorption of water from the structure of material was investigated by the Differential Scanning Calorimetry (DSC). This leads to suggestion of the efficient adsorbent. The selected adsorbents will be tested

in the lab-scale thermal-energy storage with different heat source conditions at 95, 120, and 140 °C.

The result shows Li-LSX and SAPO-11 ((Al+P)/Si = 20) possess the highest desorption heat in each group. Therefore, they were synthesized at high amount for fixed-bed adsorption test. The adsorbed water and heat of adsorption were investigated in different charging temperatures of 95, 120 and 140 °C. Li-LSX exhibits higher amount of adsorbed water and heat of adsorption with higher charging temperatures. This shows wide range of binding interaction energy between water and the material. In contrast, SAPO-11 ((Al+P)/Si = 20) can adsorb the same amount of water and gives similar heat of adsorption at all studied charging temperatures. This shows the binding interaction energy of water and material possesses relative homogeneity. Li-LSX can adsorb water of 0.174 gH₂O/g zeolite and gives heat amount of 8.283 kJ/kg (at charging temperature of 140 °C). SAPO-11 ((Al+P)/Si = 20) can adsorb water of 0.194 gH₂O/g material and gives heat amount of 5.795 kJ/kg (at charging temperature of 95 °C). This can provide information for suitable working operation for that required heat amount. Moreover, this can select the suitable heat storage material for certain waste heat sources.

สารบัญ

	หน้า
Abstract	i-i
บทคัดย่อ	ii-ii
Executive summary	iii-v
1. วัตถุประสงค์	1-1
2. วิธีการทดลอง	1-11
2.1 วิธีการทดลองโดยย่อ	1-1
2.2 วิธีการทดลองโดยละเอียด	1-11
2.2.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ LSX	1-3
2.2.2 การสังเคราะห์โมเลกุลาร์ซีฟ SAPO-11	3-4
2.2.3 การดัดแปลงองค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์ LSX	4-4
2.2.4 การดัดแปลงองค์ประกอบทางเคมีของโมเลกุลาร์ซีฟ SAPO-11	4-4
2.2.5 การวิเคราะห์คุณลักษณะของวัสดุซีโอไลต์ LSX และโมเลกุลาร์ซีฟ SAPO-11	5-5
2.2.6 วิธีการออกแบบการทดลองการวัดการกักเก็บพลังงานความร้อน	5-6
2.2.7 แผนผังการทดลองการวัดการกักเก็บพลังงานความร้อน	7-8
2.2.8 วิธีการทดลองการวัดการกักเก็บพลังงานความร้อน	9-11
3. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	11-43
3.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ LSX	11-12
3.2 การสังเคราะห์โมเลกุลาร์ซีฟ SAPO-11	13-15
3.3 การวัดค่าปริมาณความร้อนในเนื้อวัสดุโดยการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงความร้อนของสาร	15-19

	หน้า
3.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติอื่น	19-24
3.4.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบโดยใช้หลักการวัดปริมาณรังสีเอ็กซ์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-Ray Fluorescence Spectroscopy, XRF)	19-22
3.4.2 การวิเคราะห์ขนาดและรูปร่างผลึกของวัสดุด้วยวิธีการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)	22-23
3.4.3 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของวัสดุโดยวิธีการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิต่ำ (low-temperature N ₂ -adsorption)	24-24
3.5 การวิเคราะห์การดูดซับน้ำและการปล่อยพลังงานความร้อนจากท่อดูดซับชนิดฟิกส์เบด	24-52
3.5.1 ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้น	24-26
3.5.2 การวัดการดูดซับน้ำโดยการแปรค่าอุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานความร้อน	26-35
3.5.3 การวัดค่าพลังงานความร้อนจากการดูดซับน้ำโดยการแปรค่าอุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานความร้อน	35-43
4. สรุปผลการทดลอง	44-45
5. ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต	45-45

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1 (a) แกลบดิบ (b) ผงซิลิกาจากแกลบข้าว และ (c) สารละลายโซเดียมซิลิเกตจากแกลบข้าว	1
รูปที่ 2 เจลของซีโอไลต์ LSX ในขวดโพลีโพรพิลีน	3
รูปที่ 3 เตาปฏิกรณ์หรือออโตเคลฟทำจากวัสดุสแตนเลสที่มีภาชนะเทพลอนบรรจุอยู่ภายใน ใช้ในการสังเคราะห์โมเลกุลาร์ซีฟ SAPO-11	4
รูปที่ 4 ขนาดท่อดูดซับเพื่อใช้กับชุดทดสอบการกักเก็บพลังงานความร้อน (ทรงคว่ำ)	6
รูปที่ 5 แผนผังกระบวนการของชุดทดสอบการกักเก็บพลังงานความร้อน	7
รูปที่ 6 แผนผังของระบบจ่ายพลังงานและระบบสื่อสารข้อมูลของชุดทดสอบการกักเก็บพลังงานความร้อน	8
รูปที่ 7 (a) วัสดุซีโอไลต์ Li-LSX และ (b) วัสดุโมเลกุลาร์ซีฟ SAPO-11 (20) ในปริมาณประมาณ 45 กรัม	8
รูปที่ 8 ชุดทดสอบการกักเก็บพลังงานความร้อนในขั้นตอนการสะสมพลังงาน (charging)	9
รูปที่ 9 ชุดทดสอบการกักเก็บพลังงานความร้อนในขั้นตอนการปล่อยพลังงาน (discharging)	10
รูปที่ 10 ตำแหน่งตัวตรวจวัดความชื้นสัมพัทธ์และอุณหภูมิที่ตำแหน่งต่างๆของระบบท่อดูดซับเมื่อทดสอบโดยใช้วัสดุดูดซับในปริมาณ (a) 15 กรัม และ (b) 30 กรัม	11
รูปที่ 11 XRD patterns ของซีโอไลต์ LSX ที่สังเคราะห์ในช่วงเวลา 1-4 ชั่วโมงในรูปแบบที่สังเคราะห์ได้	11
รูปที่ 12 จลศาสตร์การเกิดผลึกของซีโอไลต์ LSX ที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 1-4 ชั่วโมง	12
รูปที่ 13 XRD patterns ของโมเลกุลาร์ซีฟ SAPO-11 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 210 °C ในรูปแบบที่สังเคราะห์ได้	13

รูปที่ 14 XRD patterns ของโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 210 °C เวลา 1 วัน ในรูปแบบที่สังเคราะห์ได้ ที่สัดส่วนโดยโมลของ $n = (Al+P)/Si$ ที่แตกต่างกัน	14
รูปที่ 15 XRD patterns ของโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 210 °C เวลา 24 ชั่วโมง ในรูปแบบหลังการแคลไซน์ ที่สัดส่วนโดยโมลของ $n = (Al+P)/Si$ ที่แตกต่างกัน	15
รูปที่ 16 โปรไฟล์ของอุณหภูมิและค่าความร้อนจากเครื่องวัด DSC ของวัสดุ ซีโอไลต์ LSX ที่มีประจุต่างชนิดกัน	17
รูปที่ 17 โปรไฟล์ของอุณหภูมิและค่าความร้อนจากเครื่องวัด DSC ของวัสดุ โมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 ที่มีปริมาณซิลิกอนต่างกันหรือสัดส่วนโดยโมลของ $(Al+P)/Si$	17
รูปที่ 18 โปรไฟล์ของอุณหภูมิและค่าความร้อนจากเครื่องวัด DSC ของวัสดุ ซีโอไลต์ Li-LSX และโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 (20)	19
รูปที่ 19 รูป SEM ของซีโอไลต์ Li-LSX	23
รูปที่ 20 รูป SEM ของโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 (20)	23
รูปที่ 21 กราฟความชื้นสัมพัทธ์และอุณหภูมิในการทดสอบการดูดซับน้ำในท่อ ดูดซับชนิดฟิสิกส์เบดของซีโอไลต์ Li-LSX ปริมาณ 30 กรัม ที่อุณหภูมิในชั้น สะสมพลังงานที่ 95°C	24
รูปที่ 22 กราฟความชื้นสัมพัทธ์และอุณหภูมิในการทดสอบการดูดซับน้ำในท่อ ดูดซับชนิดฟิสิกส์เบดของซีโอไลต์ Li-LSX ปริมาณ 15 กรัม ที่อุณหภูมิในชั้น สะสมพลังงานที่ 95°C	26
รูปที่ 23 กราฟเบรคทรูของการดูดซับน้ำในวัสดุดูดซับ Li-LSX ที่อุณหภูมิในชั้น สะสมพลังงานที่ 95°C	27
รูปที่ 24 กราฟเบรคทรูของการดูดซับน้ำในวัสดุดูดซับ Li-LSX ที่อุณหภูมิในชั้น สะสมพลังงานที่ 120°C	27
รูปที่ 25 กราฟเบรคทรูของการดูดซับน้ำในวัสดุดูดซับ Li-LSX ที่อุณหภูมิในชั้น สะสมพลังงานที่ 140°C	28
รูปที่ 26 กราฟเบรคทรูของการดูดซับน้ำในวัสดุดูดซับ Li-LSX ที่อุณหภูมิในชั้น สะสมพลังงานที่แตกต่างกัน	28

รูปที่ 27 กราฟเบรคทรูของการดูดซับน้ำในวัสดุดูดซับ SAPO-11 (20) ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 95 °C	31
รูปที่ 28 กราฟเบรคทรูของการดูดซับน้ำในวัสดุดูดซับ SAPO-11 (20) ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 120 °C	32
รูปที่ 29 กราฟเบรคทรูของการดูดซับน้ำในวัสดุดูดซับ SAPO-11 (20) ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 140 °C	32
รูปที่ 30 กราฟเบรคทรูของการดูดซับน้ำในวัสดุดูดซับ SAPO-11 (20) ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่แตกต่างกัน	33
รูปที่ 31 โพรไฟล์อุณหภูมิของการดูดซับน้ำของวัสดุ Li-LSX ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 95 °C	36
รูปที่ 32 โพรไฟล์อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นในเบดของ Li-LSX (T2-T1) ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 95 °C	36
รูปที่ 33 โพรไฟล์อุณหภูมิของการดูดซับน้ำของวัสดุ Li-LSX ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 120 °C	37
รูปที่ 34 โพรไฟล์อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นในเบดของ Li-LSX (T2-T1) ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 120 °C	37
รูปที่ 35 โพรไฟล์อุณหภูมิของการดูดซับน้ำของวัสดุ Li-LSX ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 140 °C	38
รูปที่ 36 โพรไฟล์อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นในเบดของ Li-LSX (T2-T1) ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 140 °C	38
รูปที่ 37 โพรไฟล์อุณหภูมิของการดูดซับน้ำของ SAPO-11 (20) ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 95 °C	39
รูปที่ 38 โพรไฟล์อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นในเบดของ SAPO-11 (20) (T2-T1) ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 95 °C	39
รูปที่ 39 โพรไฟล์อุณหภูมิของการดูดซับน้ำของ SAPO-11 (20) ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 120 °C	40
รูปที่ 40 โพรไฟล์อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นในเบดของ SAPO-11 (20) (T2-T1) ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 120 °C	40

	หน้า
รูปที่ 41 โพรไฟล์อุณหภูมิของการดูดซับน้ำของ SAPO-11 (20) ที่อุณหภูมิในชั้น สะสมพลังงานที่ 140 °C	41
รูปที่ 42 โพรไฟล์อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นในเบดของ SAPO-11 (20) (T2-T1) ที่อุณหภูมิ ในชั้นสะสมพลังงานที่ 140 °C	41

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 ค่าความร้อนจากการคายซับน้ำจากเครื่องวัด DSC ของซีโอไลต์ LSX	18
ตารางที่ 2 ค่าความร้อนจากการคายซับน้ำจากเครื่องวัด DSC ของโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11	18
ตารางที่ 3 องค์ประกอบของวัสดุซีโอไลต์ LSX ที่มีการแลกเปลี่ยนประจุเป็นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	19
ตารางที่ 4 องค์ประกอบของวัสดุซีโอไลต์ LSX ที่มีการแลกเปลี่ยนประจุเป็นเปอร์เซ็นต์โดยโมล	20
ตารางที่ 5 องค์ประกอบของวัสดุซีโอไลต์ LSX ที่มีการแลกเปลี่ยนประจุเป็นสัดส่วนโดยโมล	20
ตารางที่ 6 องค์ประกอบของวัสดุโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 ที่มีการแลกเปลี่ยนประจุเป็นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	21
ตารางที่ 7 องค์ประกอบของวัสดุโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 ที่มีการแลกเปลี่ยนประจุเป็นเปอร์เซ็นต์โดยโมล	21
ตารางที่ 8 องค์ประกอบของวัสดุโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 ที่มีการแลกเปลี่ยนประจุเป็นสัดส่วนโดยโมล	22
ตารางที่ 9 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของซีโอไลต์ LSX และโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11	24
ตารางที่ 10 การคำนวณหาปริมาณน้ำที่ถูกดูดซับในวัสดุดูดซับซีโอไลต์ Li-LSX	31
ตารางที่ 11 การคำนวณหาปริมาณน้ำที่ถูกดูดซับในวัสดุดูดซับโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 (20)	34
ตารางที่ 12 ปริมาณน้ำที่ถูกดูดซับในวัสดุดูดซับซีโอไลต์ Li-LSX และโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 (20) ที่อุณหภูมิในการสะสมพลังงานต่าง ๆ กัน	34
ตารางที่ 13 ปริมาณความร้อนที่ได้จากการดูดซับของวัสดุ Li-LSX	42
ตารางที่ 14 ปริมาณความร้อนที่ได้จากการดูดซับของวัสดุ SAPO-11 (20)	43

เนื้อหางานวิจัย

1.วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบของซีโอไลต์ LSX และวัสดุโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 ต่อประสิทธิภาพการให้พลังงานความร้อน
2. เพื่อศึกษาการเปลี่ยนสถานะในชั้นสะสมพลังงานความร้อนต่อประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานความร้อนในท่อดูดซับชนิดฟิกส์เบดในระดับแลปสเกล
3. เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของการเก็บพลังงานความร้อนระหว่างวัสดุเฉพาะทางทั้งสองชนิดคือซีโอไลต์ LSX และโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11

2. วิธีการทดลอง

2.1 วิธีการทดลองโดยย่อ

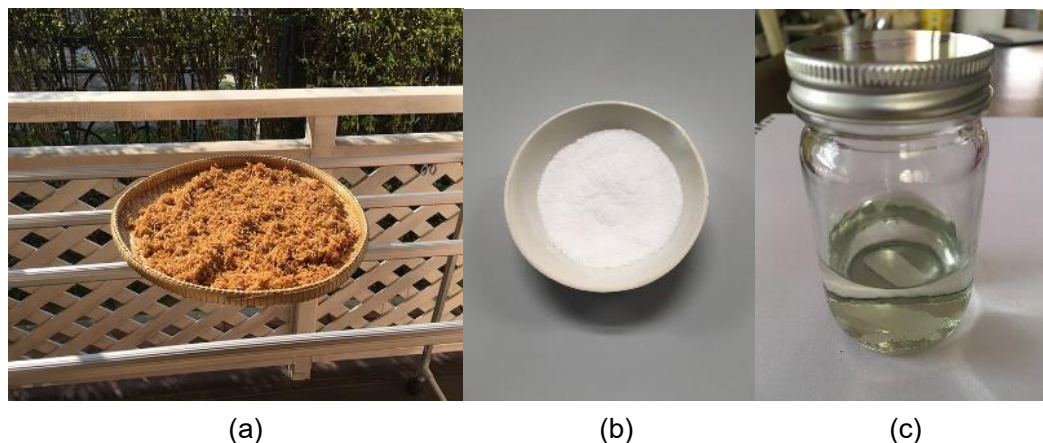
1. สังเคราะห์วัสดุดูดซับซีโอไลต์ LSX และโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 ให้มีความบริสุทธิ์และมีความเป็นโครงสร้างสูง
2. สังเคราะห์วัสดุดูดซับซีโอไลต์ LSX ในปริมาณมากเพื่อนำมาดัดแปลงองค์ประกอบทางเคมี
3. ดัดแปลงองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุดูดซับซีโอไลต์ LSX โดยการแลกเปลี่ยนประจุกับไอออนของโลหะอัลคาไลน์และอัลคาไลน์เอิร์ธของ Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} จะได้วัสดุดูดซับ 5 ชนิดคือ Na/K-LSX (โครงสร้างเริ่มต้น, parent), Na-LSX, Li-LSX, Mg-LSX และ Ca-LSX
4. ดัดแปลงองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุดูดซับโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 โดยการแปรค่าปริมาณซิลิกอนในแต่ละครั้งของการสังเคราะห์ จะได้วัสดุดูดซับอีก 5 ชนิดคือ SAPO-11 (infinite), SAPO-11 (20), SAPO-11 (4), SAPO-11 (1.33), SAPO-11 (1) โดยที่เลขในวงเล็บคือสัดส่วนโดยโมลของ $(\text{Al}+\text{P})/\text{Si}$ ซึ่ง SAPO-11 (infinite) เป็นวัสดุอลูมิเนียมฟอสเฟตที่ไม่มีองค์ประกอบของซิลิกอน มีโครงสร้างเป็นกลาง ส่วน SAPO-11 (1) เป็นวัสดุซิลิโกอลูมิเนียมฟอสเฟตที่มีปริมาณซิลิกอนสูงที่สุด
5. ออกแบบ สั่งอุปกรณ์และจัดทำระบบทดสอบการกักเก็บพลังงานความร้อน
6. ทดสอบประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานความร้อน

2.2 วิธีการทดลองโดยละเอียด

2.2.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ LSX

สังเคราะห์ซีโอไลต์ LSX โดยใช้แหล่งซิลิกาจากแกลบข้าวโดยเตรียมให้อยู่ในรูปของสารละลายโซเดียมซิลิเกตและแหล่งอลูมิเนียมจากโซเดียมอลูมิเนต โดยนำแกลบดิบมาล้างน้ำให้สะอาดและตากแดดจัดจนแห้ง แล้วนำมาบดให้มีขนาดเล็กกว่าประมาณ 4 มิลลิเมตร โดยใช้เครื่องบดชนิด

โบมิต นำแกลบดิบที่บดแล้วต้มในกรดไฮโดรคลอริก (HCl, Merck, 37 wt.%) ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่ 100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้การปั่นกววน หลังจากนั้นกรองแกลบและล้างด้วยน้ำสะอาดจนค่าพีเอชของน้ำล้างเป็นกลางและทำให้แห้งที่ 105 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง นำแกลบที่ผ่านการปรับปรุงไปเผาในสภาวะออกซิเจน จากอุณหภูมิห้องถึง 700 องศาเซลเซียส (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 2 °C ต่อนาที) และทิ้งไว้ 3 ชั่วโมง จะได้แกลบที่มีลักษณะเป็นผงสีขาวที่มีองค์ประกอบ 90 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของซิลิกอนไดออกไซด์ เรียกว่า “ซิลิกาจากแกลบข้าว” เตรียมสารละลายโซเดียมซิลิเกตโดยใช้ “ซิลิกาจากแกลบข้าว” โดยผสมโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH, Merck, 99 wt.%) กับน้ำกลั่น แล้วนำ “ซิลิกาจากแกลบข้าว” ผสมลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เตรียมไว้ ต้มที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 30 นาที ภายใต้การปั่นกววน จนละลายเข้ากัน เมื่อสารละลายเย็นลงนำไปกรองเพื่อกำจัดส่วนที่เป็นของแข็ง จะได้สารละลายโซเดียมซิลิเกตใส รูปที่ 1 แสดงองค์ประกอบของการเตรียมสารตั้งต้น



รูปที่ 1 (a) แกลบดิบ (b) ผงซิลิกาจากแกลบข้าว และ (c) สารละลายโซเดียมซิลิเกตจากแกลบข้าว

สังเคราะห์ซีโอไลต์ LSX โดยกำหนดอัตราส่วนของเจล 1 SiO_2 : 0.45 Al_2O_3 : 0.75 K_2O : 2.5 Na_2O : 55.45 H_2O ในปิกเกอร์ที่หนึ่งผสมโซเดียมอลูมิเนต ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, Aldrich, 53 wt.%) กับน้ำกลั่น ปั่นกววนจนเป็นเนื้อเดียวกัน ในปิกเกอร์ที่สองผสมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH, Merck, 85 wt.%) กับโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH, Merck, 99 wt.%) และน้ำกลั่น ปั่นกววนจนเป็นเนื้อเดียวกัน นำสารในปิกเกอร์ที่หนึ่งผสมลงในสารในปิกเกอร์ที่สอง ปั่นกววน 30 นาที หลังจากนั้นเติมสารละลายโซเดียมซิลิเกตลงในส่วนผสมข้างต้น ปั่นกววนต่อ 30 นาที แล้วนำสารผสมหรือเจลที่ได้บรรจุในขวดโพลีโพรพิลีนที่มีฝาปิด (แสดงในรูปที่ 2) ทำการบ่มที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงและตกผลึกที่ 93 °C เป็นเวลา 1-4 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำผลึกมาล้างด้วยน้ำปราศจากประจุและกรองด้วยกระดาษกรองจนได้ค่าพีเอชของน้ำล้างมีค่าคงที่ สุดท้ายให้

ล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.01 นอร์มอล กรองแล้วนำไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้องในเคซิเคเตอร์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 2 เจลของซีโอไลต์ LSX ในขวดโพลีโพรพิลีน

2.2.2 การสังเคราะห์โมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11

สังเคราะห์โมเลกุลลาร์ซีฟซิลิโกอลูมิเนียมฟอสเฟตหมายเลข 11 หรือ SAPO-11 โดยกำหนดอัตราส่วนของเจล $0.2 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ P}_2\text{O}_5 : 1 \text{ DPA} : 40 \text{ H}_2\text{O}$ โดยใช้เป็นสูตรเริ่มต้น โดยมีสัดส่วนโดยโมลของ $(\text{Al}+\text{P})/\text{Si} = 20$ โดยที่ DPA คือ ไดโพรพิลลามีน (dipropylamine, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$) ทำหน้าที่เป็นสารชี้นำโครงสร้าง (structure-directing agent) ในเบื้องต้นได้ทำการศึกษาอิทธิพลของเวลาในการสังเคราะห์เพื่อหาสภาวะที่ทำให้เกิดโครงสร้างที่สูงและมีความบริสุทธิ์ การสังเคราะห์ SAPO-11 มีวิธีดังนี้ ในปิกเกอร์ที่หนึ่งนำอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$, Aldrich, $\geq 98 \text{ wt.}\%$) ผสมกับน้ำกลั่น ปั่นกวนจนเข้ากันแล้วทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำมาปั่นกวนอีก 1 ชั่วโมง ในปิกเกอร์ที่สอง ผสมเอทิลแอลกอฮอล์ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, J.T. Baker, $95 \text{ wt.}\%$) และเตตระเอทิลอโทซิลิเกต ($\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$, Aldrich, $\geq 99 \text{ wt.}\%$) ซึ่งใช้เป็นแหล่งซิลิกา ในอัตราส่วน 3:1 แล้วผสมลงในสารละลายในปิกเกอร์ที่หนึ่ง ปั่นกวน 30 นาที เติมกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4 , Sigma-Aldrich, $\geq 85 \text{ wt.}\%$) ปั่นกวนต่อ 1 ชั่วโมง เติมไดโพรพิลลามีน ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, Aldrich, $99 \text{ wt.}\%$) แล้วปั่นกวนต่ออีก 1 ชั่วโมง นำเจลสังเคราะห์ที่ได้บรรจุในเตาปฏิกรณ์สเตนเลสที่มีภาชนะเทพลอนอยู่ภายใน (แสดงในรูปที่ 3) นำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 210°C เป็นเวลา 5, 10 และ 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำผลึกโมเลกุลลาร์ซีฟมากรอง ล้างด้วยน้ำปราศจากประจุและทำให้แห้งที่ 100°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง



รูปที่ 3 เตาปฏิกรณ์หรือออตเคลฟทำจากวัสดุสแตนเลสที่มีภาชนะเทพลอนบรรจุอยู่ภายใน ใช้ในการสังเคราะห์โมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11

2.2.3 การดัดแปลงองค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์ LSX

โดยการดัดแปลงชนิดของโลหะอัลคาไลน์และอัลคาไลน์เอิร์ทในโครงสร้างของซีโอไลต์ LSX ซึ่งวัสดุที่สังเคราะห์ได้มีองค์ประกอบของ K^+ และ Na^+ เรียกว่า Na/K-LSX โดยใช้วิธีแลกเปลี่ยนประจุด้วยสารละลายของประจุที่ต้องการ คือ โซเดียมคลอไรด์ ($NaCl$, Chemex, 99.9 wt.%) ลิเทียมคลอไรด์ ($LiCl$, Ajax Chemical, 98 wt.%) แมกนีเซียมซัลเฟต ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Ajax Chemical, p.a.) และแคลเซียมคลอไรด์ ($CaCl_2$, Carlo Elba, 90 wt.%) โดยใช้สารละลาย 0.2 โมลาร์ ที่สัดส่วนซีโอไลต์ 1 กรัมต่อสารละลาย 50 กรัม แลกเปลี่ยนประจุภายใต้การปั่นกววนที่อุณหภูมิ $45^\circ C$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ทำสองครั้ง หลังจากนั้นกรองและล้างผลึกให้สะอาดด้วยน้ำปราศจากประจุ แล้วนำไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้องในเดซิเคเตอร์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ตัวอย่างดังนี้ Na-LSX, Li-LSX, Mg-LSX, Ca-LSX และตัวอย่างดั้งเดิมคือ Na/K-LSX

2.2.4 การดัดแปลงองค์ประกอบทางเคมีของโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11

โดยการดัดแปลงปริมาณของซิลิกอนในโครงสร้างของโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากการสังเคราะห์ขององค์ประกอบเจลเริ่มต้น ทำการแปรค่าปริมาณซิลิกอนที่ใส่ในเจลดังนี้ $x SiO_2 : 1 Al_2O_3 : 1 P_2O_5 : 1 DPA : 40 H_2O$ โดยที่ $x = 0, 0.1, 0.5, 1.5$ และ 2 โดยกำหนดค่าสัดส่วนโดยโมล $(Al+P)/Si = \alpha$, 20, 4, 1.33 และ 1 ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีเดียวกันดังที่กล่าวมา จะได้ตัวอย่างดังนี้ SAPO-11 (infinite), SAPO-11 (20), SAPO-11 (4), SAPO-11 (1.33) และ SAPO-11 (1) โดยเรียงจากปริมาณซิลิกอนที่ศูนย์ ถึงมากที่สุด หลังจากนั้นนำวัสดุที่สังเคราะห์ได้ (as-synthesized form) ไปแคลไซน์เพื่อกำจัดสารก่อโครงสร้าง โดยการให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องถึง $600^\circ C$ (อัตราการให้ความร้อน $2^\circ C$ ต่อ นาที) ในสภาวะ N_2 และทิ้งไว้ที่อุณหภูมินี้เป็นระยะ 4 ชั่วโมง ในสภาวะ O_2 จะได้วัสดุดูดซับที่พร้อมใช้งาน

2.2.5 การวิเคราะห์คุณลักษณะของวัสดุซีโอไลต์ LSX และโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11

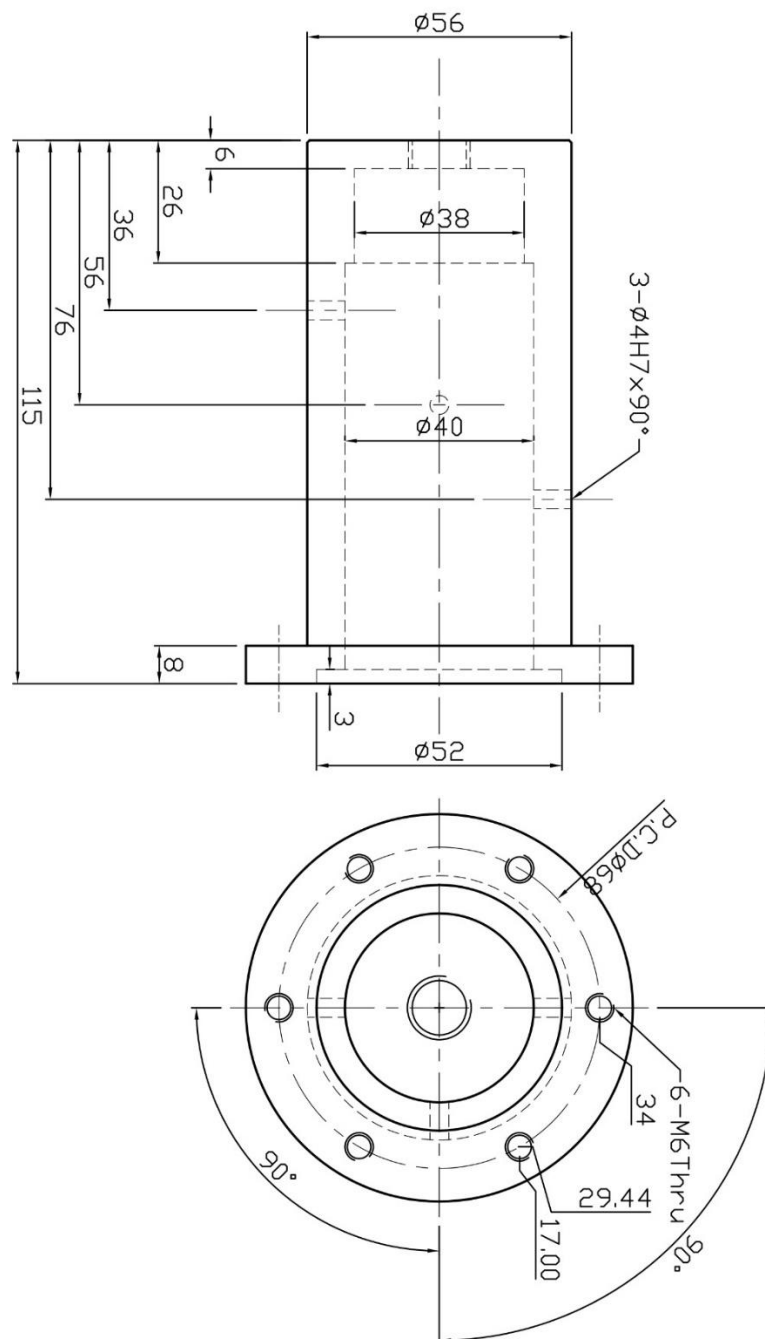
1. เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดผง (Powder X-Ray Diffraction, XRD) Brucker AXS Model D8 Advance ผลิตรังสีเอกซ์ด้วย $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) ทำงานที่ความต่างศักย์ 40 kV กระแส 30 mA ช่วงการวัด 0.02 ของ 2 theta ความเร็วในการวัด 1 s และวัดในช่วงมุม 2theta ตั้งแต่ 5-50
2. เทคนิควิเคราะห์ค่าความร้อนจากการคายซับและความจุความร้อนของวัสดุดูดซับ (Differential Scanning Calorimetry, DSC) Mettler Toledo StarE System DSC 1 Module โดยการวัดในช่วงอุณหภูมิ 25-600 °C ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 °C ต่อนาที โดยใช้ก๊าซพัดพาไนโตรเจน (99.999%) ที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที การวัดความจุความร้อนจะวัดเทียบกับวัสดุ sapphire
3. เทคนิคการวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับด้วยวิธีการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิต่ำ (Low-temperature N_2 adsorption, BELSORP-mini) ก่อนทำการวัดได้มีการกำจัดน้ำที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง (BELPREP-flow) พื้นที่ผิวถูกวิเคราะห์ด้วยวิธี BET (Brunauer Emmett Teller) และปริมาตรรูพรุนถูกวิเคราะห์ด้วยการอ่านปริมาณการดูดซับที่ความดันบางส่วนใกล้เคียง
4. เทคนิคการวิเคราะห์รูปร่างและขนาดของผลึกโดยการวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM) JEOL model JSM-7610

2.2.6 วิธีการออกแบบการทดลองการวัดการกักเก็บพลังงานความร้อน

โดยกำหนดปริมาณวัสดุดูดซับที่จะใช้ประมาณ 40 กรัม (ปริมาตรรวม 69.14 cm^3) ท่อดูดซับใช้วัสดุสแตนเลส 304 ขนาดท่อดูดซับได้กำหนดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยพิจารณากรณีการเกิดปรากฏการณ์ channeling ที่บริเวณผนังท่อจะมีอิทธิพลมากเมื่อสัดส่วนระหว่างเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อดูดซับและขนาดอนุภาคมีค่าน้อยกว่า 30 เมื่อขนาดอนุภาคสามารถอัดเม็ดได้ขนาด 212-500 ไมครอน หรือขนาดเฉลี่ย 356 ไมครอน เพราะฉะนั้น ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางท่อควรมีค่ามากกว่า 10.68 มิลลิเมตร

เมื่อพิจารณาการเกิดการผสมที่ดี (intermixing) ของของไหลที่บริเวณทั้งผนังและที่แกนกลางเพื่อให้เกิดขึ้นได้ดีมีความยาวของท่อหรือเบด ควรมีค่าน้อย 100 เท่าของขนาดอนุภาค ซึ่งคือ 35.6 มิลลิเมตร ดังนั้นในเบื้องต้นจึงออกแบบท่อดูดซับให้มีสัดส่วนดังรูปที่ 4 และกำหนดตำแหน่งรูเจาะเพื่อใส่ตัวตรวจวัดอุณหภูมิที่ตำแหน่งต่างๆของท่อดูดซับทั้งหมดสามจุด

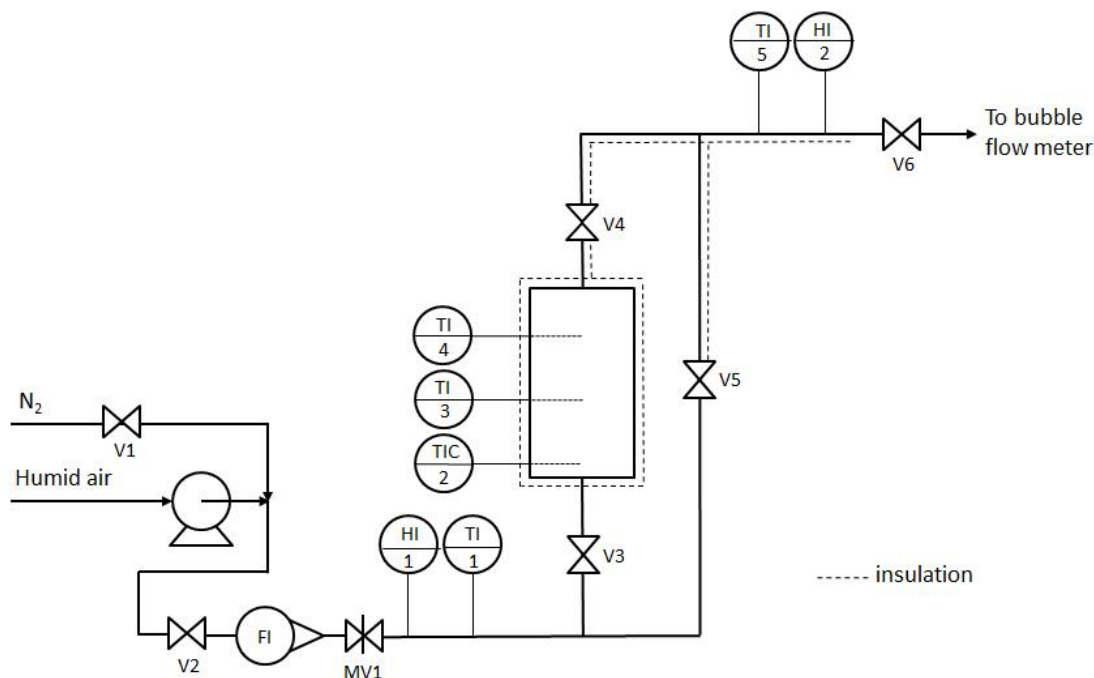
ขนาดกระบอก: เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 4 cm ความสูง 10.7 cm ตะแกรงสเตนเลสรองวัสดุ
 ดูดซับสูงจากพื้นกระบอก 2 cm ความสูงของตัวตรวจวัดอุณหภูมิจากตะแกรงสเตนเลสรองวัสดุ
 ดูดซับ: 1 cm (T2), 3 cm (T3) และ 5 cm (T4)



รูปที่ 4 ขนาดท่อดูดซับเพื่อใช้กับชุดทดสอบการกักเก็บพลังงานความร้อน (ทรงคว่ำ)

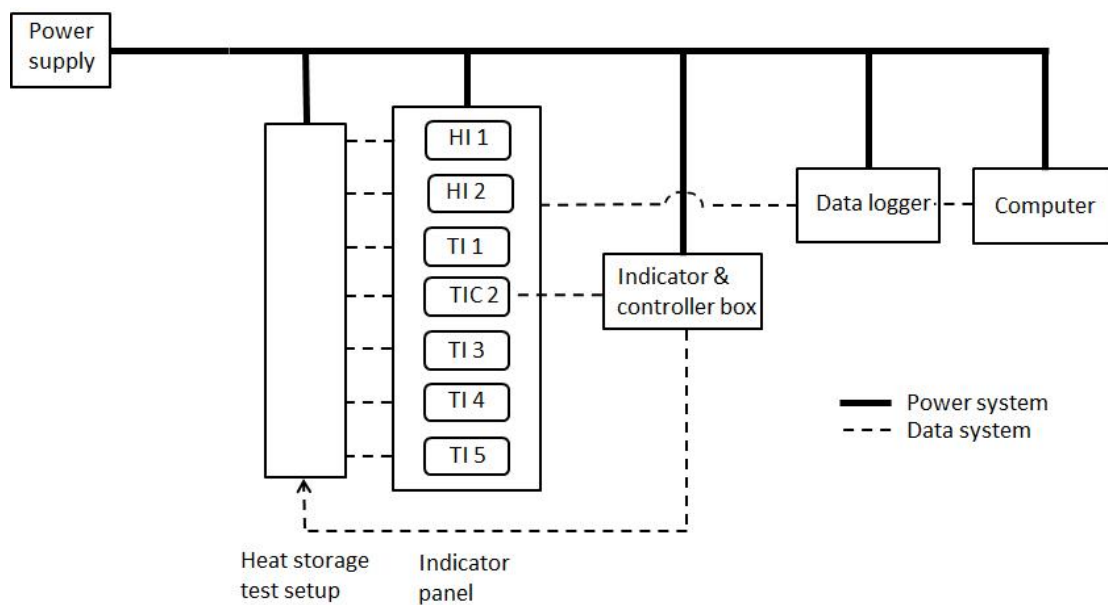
2.2.7 แผนผังการทดลองการวัดการกักเก็บพลังงานความร้อน

โดยการออกแบบแผนผังชุดทดสอบการกักเก็บพลังงานความร้อนโดยมีตัวตรวจวัดความชื้นสัมพัทธ์สองจุดที่ก่อนเข้า (HI1) และหลังเข้า (HI2) ท่อดูดซับและตัวตรวจวัดอุณหภูมิห้าจุดที่ตำแหน่งเดียวกับตัวตรวจวัดความชื้นสองจุด (TI1 และ TI2) และที่ตำแหน่งท่อดูดซับสามตำแหน่ง (TI2, TI3 และ TI4) โดยมีการควบคุมอุณหภูมิเพื่อใช้ในการให้ความร้อนในขั้นการสะสมพลังงานความร้อน (charge) ที่ตำแหน่ง TI2 (TIC2) ดังแสดงในรูปที่ 5



รูปที่ 5 แผนผังกระบวนการของชุดทดสอบการกักเก็บพลังงานความร้อน

ข้อมูลความชื้นสัมพัทธ์และอุณหภูมิจะถูกแสดงในจอแสดงผล (indicator) และส่งค่าไปเก็บไว้ที่เครื่องบันทึกข้อมูลอัตโนมัติ (data logger) โดยแสดงผ่านจอคอมพิวเตอร์ สำหรับแผนผังของระบบจ่ายพลังงานและระบบสื่อสารข้อมูลของชุดทดสอบการกักเก็บพลังงานความร้อนดังแสดงในรูปที่ 6



รูปที่ 6 แผนผังของระบบจ่ายพลังงานและระบบสื่อสารข้อมูลของชุดทดสอบการกักเก็บพลังงานความร้อน

วัสดุดูดซับชนิด Li-LSX และ SAPO-11 (20) ที่เตรียมได้เพื่อใช้ในการทดสอบในชุดทดสอบการกักเก็บพลังงานความร้อน แสดงในรูปที่ 7



(a)



(b)

รูปที่ 7 (a) วัสดุซีโอไลต์ Li-LSX และ (b) วัสดุโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 (20) ในปริมาณประมาณ 45 กรัม

2.2.8 วิธีการทดสอบการวัดการกักเก็บพลังงานความร้อน

1. ขั้นตอนการสะสมพลังงาน (charging)

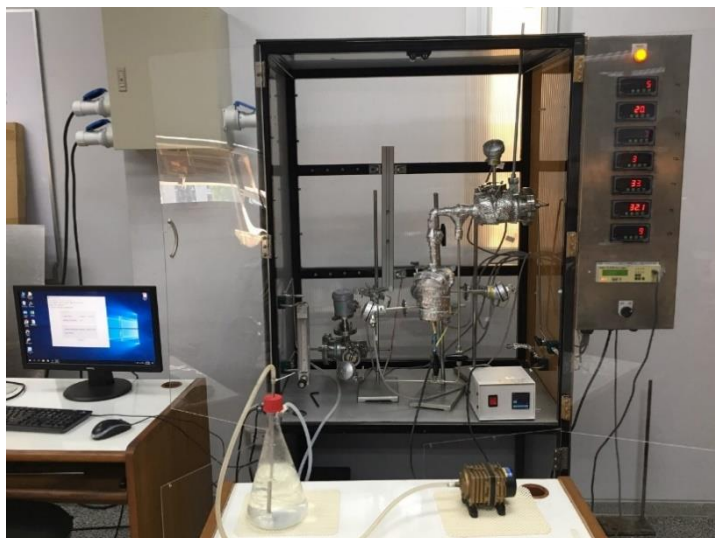
โดยการป้อนไนโตรเจนแห้ง 99.99% ผ่านท่อดูดซับที่บรรจุซีโอไลต์ที่ทำให้เป็นเม็ด (pellet) มีขนาดอนุภาค 212-500 ไมครอน โดยใช้อัตราการไหล 280 มิลลิลิตรต่อนาที โดยทำการสะสมพลังงานที่อุณหภูมิต่างกันดังนี้ 95, 120 และ 140 °C โดยการให้ความร้อนที่ผนังท่อด้วยอัตรา 2 °C ต่อนาที จนถึงอุณหภูมิที่ต้องการจึงค้างไว้ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 8

2. ขั้นตอนการปล่อยพลังงาน (discharging)

ทำให้ท่อดูดซับเย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้องโดยการป้อนไนโตรเจนแห้ง 99.99% หลังจากนั้นจึงผ่านอากาศจากปั๊มลมผ่านภาชนะบรรจุน้ำ อากาศเมื่อน้ำจะพาความร้อนเข้าสู่ระบบที่อัตราการไหล 280 มิลลิลิตรต่อนาที ข้อมูลของความชื้นสัมพัทธ์และอุณหภูมิทั้งขาเข้าและขาออกจากท่อดูดซับ รวมถึงอุณหภูมิที่ระยะความสูงต่างๆของท่อได้ถูกบันทึกค่าด้วยเครื่องบันทึกข้อมูลอัตโนมัติ โดยสามารถดูผลได้จากหน้าจอคอมพิวเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 9



รูปที่ 8 ชุดทดสอบการกักเก็บพลังงานความร้อนในขั้นตอนการสะสมพลังงาน (charging)

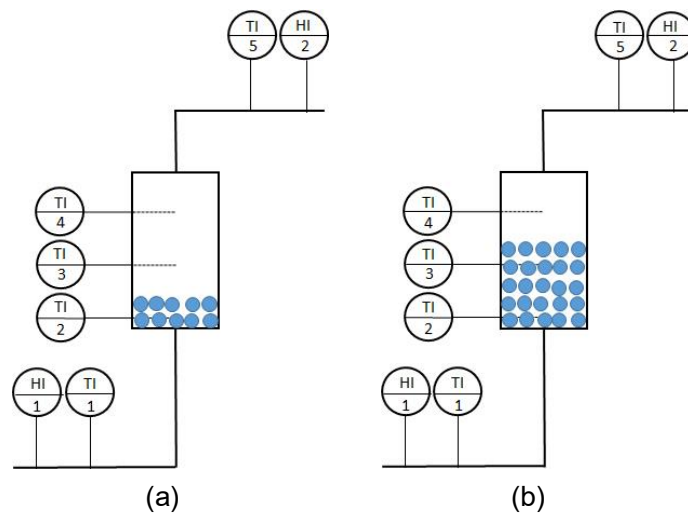


รูปที่ 9 ชุดทดสอบการกักเก็บพลังงานความร้อนในขั้นตอนการปล่อยพลังงาน (discharging)

การศึกษาโปรไฟล์ความชื้นสัมพัทธ์และอุณหภูมิของวัสดุดูดซับในเบื้องต้น จะใช้ปริมาณของวัสดุดูดซับครั้งละ 30 กรัม โดยมีชั้นความสูงเบด 4.12 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 4 เซนติเมตร และวัสดุกลบตัววัดอุณหภูมิ T2 และ T3 สำหรับตัวตรวจวัดอุณหภูมิ T4 จะแสดงอุณหภูมิของอากาศเมื่อออกจากเบดของวัสดุดูดซับ

การศึกษากาแฟเบรคทรูของการดูดซับน้ำในวัสดุดูดซับ เพื่อหาปริมาณน้ำที่ถูกดูดซับในวัสดุดูดซับ และปริมาณความร้อนจากวัสดุดูดซับ รวมถึงโปรไฟล์อุณหภูมิในเบดของซีโอไลต์และในอากาศหลังจากผ่านชั้นวัสดุดูดซับ จะใช้ปริมาณของวัสดุดูดซับครั้งละ 15 กรัม โดยมีชั้นความสูง 2.06 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 4 เซนติเมตร และกลบตัววัดอุณหภูมิ T2 อย่างเดียว สำหรับ T3 จะแสดงอุณหภูมิของอากาศเมื่อออกจากเบดของวัสดุดูดซับ

ตำแหน่งตัวตรวจวัดความชื้นสัมพัทธ์และอุณหภูมิที่ตำแหน่งต่างๆของท่อดูดซับ ดังแสดงในรูปที่ 10

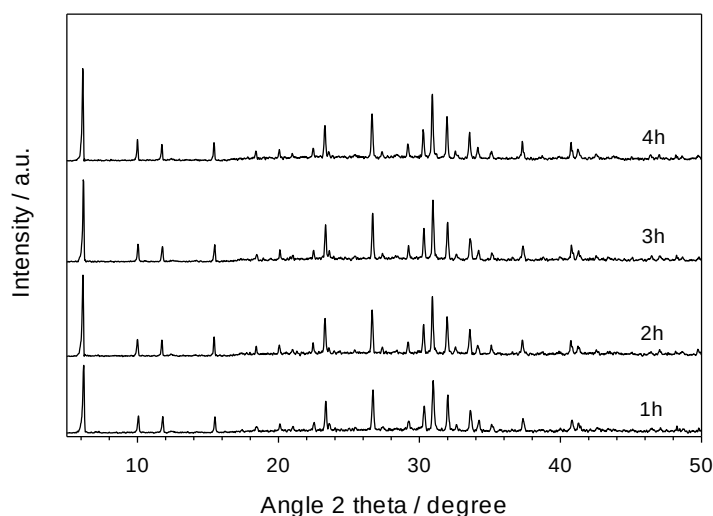


รูปที่ 10 ตำแหน่งตัวตรวจวัดความชื้นสัมพัทธ์และอุณหภูมิที่ตำแหน่งต่างๆของระบบท่อดูดซับเมื่อทดสอบโดยใช้วัสดุดูดซับในปริมาณ (a) 15 กรัม และ (b) 30 กรัม

3. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

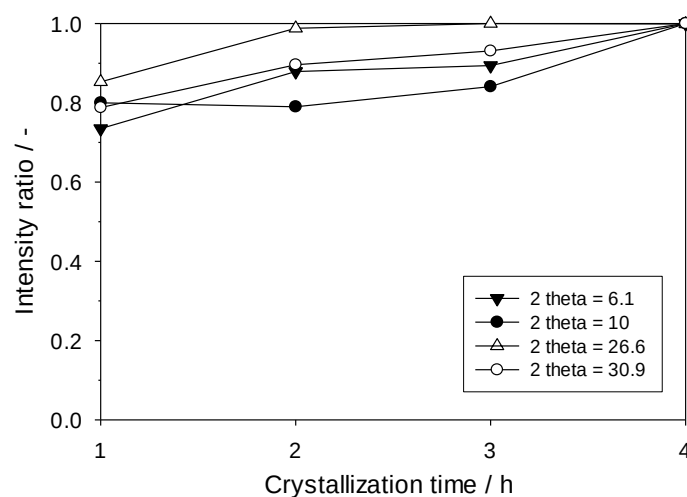
3.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ LSX

ผลการวิเคราะห์ชนิดโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ LSX ด้วยเทคนิค XRD โดยใช้เวลาในการสังเคราะห์ต่างกันที่ 1-4 ชั่วโมง ดังรูปที่ 11 ได้แสดง pattern ของซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างชนิด **FAU** ซึ่งมีตำแหน่งหลักที่ 2 theta = 6.1, 10, 11.8, 23.4, 26.6, 30.9, 32 และ 33.7 ได้วัสดุโครงสร้างผลึกที่มีความบริสุทธิ์ตลอดช่วงเวลาในการสังเคราะห์ 1-4 ชั่วโมง



รูปที่ 11 XRD patterns ของซีโอไลต์ LSX ที่สังเคราะห์ในช่วงเวลา 1-4 ชั่วโมง ในรูปแบบที่สังเคราะห์ได้

รูปที่ 12 แสดงจลศาสตร์การเกิดผลึกของซีโอไลต์ LSX ที่สังเคราะห์ในช่วงเวลา 1-4 ชั่วโมง โดยอ้างอิงกับค่าความเข้มสูงสุดของแต่ละตำแหน่งพีคหลักที่ $2\theta = 6.1, 10, 26.6$, และ 30.9 ในกลุ่มตัวอย่าง จะเห็นว่าการใช้เวลาในการสังเคราะห์หรือการตกผลึกที่ 4 ชั่วโมง ให้ค่าความเป็นโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ LSX สูงที่สุด และค่าความเป็นโครงสร้างผลึกโดยการเทียบกับความเข้มพีคมีค่าเทียบเท่ากับของวัสดุซีโอไลต์ X ทางการค้า (Tosoh) เพราะฉะนั้นกระบวนการสังเคราะห์จะใช้เวลาในการบ่มที่ $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมงและเวลาในการตกผลึกที่ $93\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในการสังเคราะห์ปริมาณมากเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการดัดแปลงโครงสร้างและองค์ประกอบในขั้นตอนถัดไป



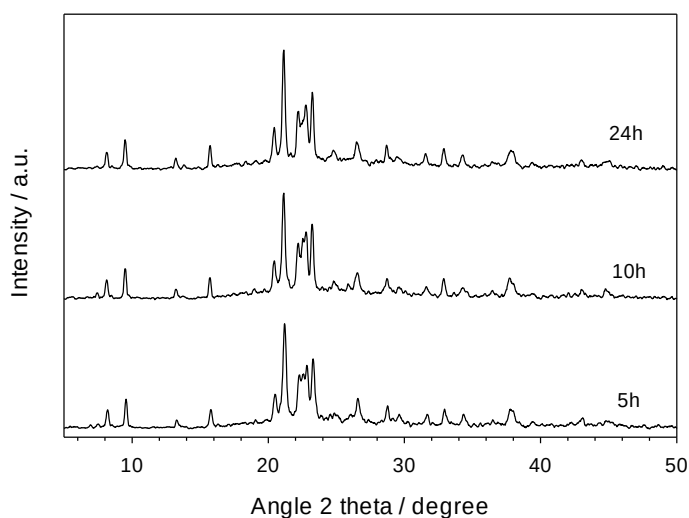
รูปที่ 12 จลศาสตร์การเกิดผลึกของซีโอไลต์ LSX ที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 1-4 ชั่วโมง

หลังจากดัดแปลงโครงสร้างและองค์ประกอบโดยการแลกเปลี่ยนประจุในโครงสร้างของซีโอไลต์ดั้งเดิมคือ Na/K-LSX กับประจุอื่นของโลหะอัลคาไลน์และอัลคาไลน์เอิร์ธดังนี้ Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} โดยจะได้ตัวอย่างทั้งหมด 5 ชนิด ดังนี้

1. Na/K-LSX (โครงสร้างเริ่มต้น)
2. Na-LSX
3. Li-LSX
4. Mg-LSX
5. Ca-LSX

3.2 การสังเคราะห์โมเลกุลาร์ซีฟ SAPO-11

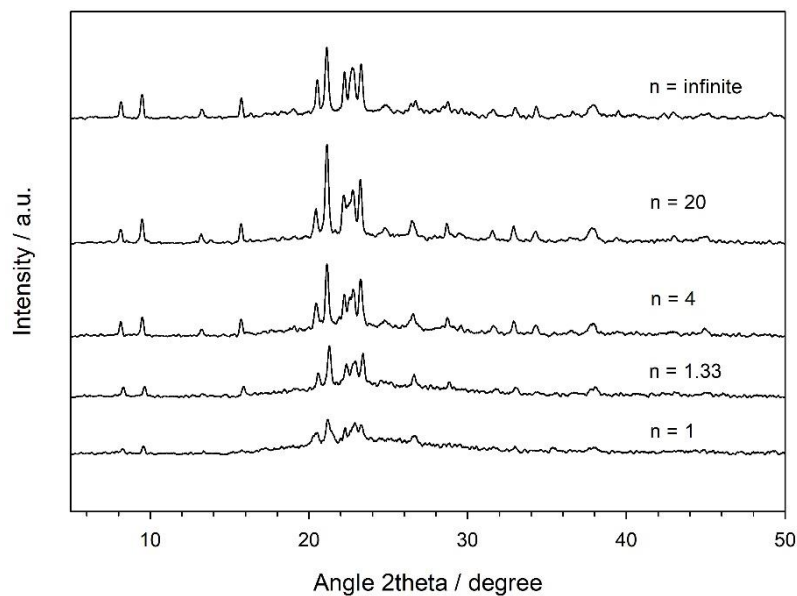
เริ่มต้นสังเคราะห์โมเลกุลาร์ซีฟ SAPO-11 ที่องค์ประกอบที่มีสัดส่วนโดยโมลของ (Al+P)/Si = 20 และที่อุณหภูมิ 210 °C โดยแปรค่าเวลาในการสังเคราะห์ที่ 5, 10 และ 24 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์ชนิดโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ได้แสดงในรูปที่ 13 วัสดุที่สังเคราะห์ได้ที่ 5, 10 และ 24 ชั่วโมง มีตำแหน่งพิกัดหลักของโครงสร้าง AEL ที่ตำแหน่ง 2 theta = 8.10, 9.57, 15.80, 20.26, 21.23, 22.22 และ 22.95 แต่วัสดุที่สังเคราะห์ได้ที่ 5 และ 10 ชั่วโมง มีพีคแปลกปลอมเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2 theta = 7.9 แต่วัสดุที่สังเคราะห์ที่ 24 ชั่วโมง ไม่มีพีคแปลกปลอม ดังนั้นจึงเป็นวัสดุ SAPO-11 ที่มีความบริสุทธิ์ เมื่อเทียบค่าความเป็นโครงสร้างผลึกจากวิธี XRD กับ SAPO-11 ทางการค้า (calcined-H-form, (Al+P)/Si = 13.5, Clariant) พบว่ามีค่าเทียบเท่ากัน เพราะฉะนั้นจึงเลือกใช้สภาวะในการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 210 °C และเวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง ในการสังเคราะห์ SAPO-11 ที่มีองค์ประกอบของซิลิกอนที่แตกต่างกันในขั้นตอนถัดไป



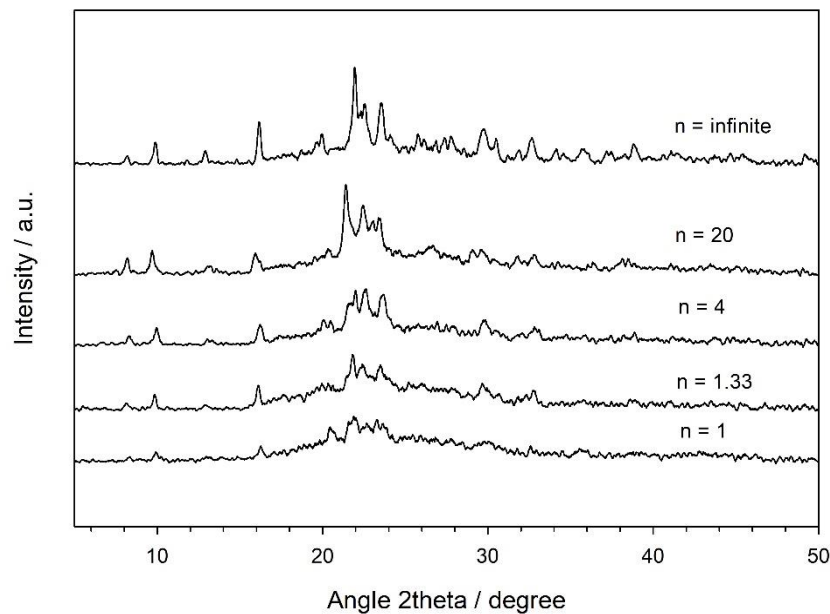
รูปที่ 13 XRD patterns ของโมเลกุลาร์ซีฟ SAPO-11 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 210 °C ในรูปแบบที่สังเคราะห์ได้

ในการสังเคราะห์ที่องค์ประกอบอื่นในการแปรค่าสัดส่วนโดยโมลของ (Al+P)/Si ที่ α , 20, 4, 1.33 และ 1 XRD patterns ในรูปแบบที่สังเคราะห์ได้และหลังจากการแคลไซน์เพื่อกำจัดสารชี้นำโครงสร้างได้แสดงในรูปที่ 14 และ 15 ตามลำดับ ในสภาวะการสังเคราะห์นี้สามารถสังเคราะห์ SAPO-11 ให้มีความบริสุทธิ์และได้ค่าช่วงองค์ประกอบโดยโมลของ (Al+P)/Si ในช่วงกว้าง นอกจากนั้นยังสามารถสังเคราะห์ได้โดยไม่ใส่ซิลิกอนเลยซึ่งโครงสร้างจะมีความเป็นกลาง สามารถเรียกวัดชนิดนี้ได้ว่า AIPO-11 (aluminophosphate number 11) วัสดุ

SAPO-11 ที่อัตราส่วนโดยโมลของ (Al+P)/Si = 1.33 และ 1 มีช่วงมุมของ 2 theta ที่ 15-30 องศา เส้นกราฟแสดงลักษณะโครงสร้างอสัณฐานเล็กน้อย (amorphous halo) เกิดโครงสร้างที่ไม่เรียงตัวเป็นผลึก (amorphous) เนื่องจากอาจเป็นผลจากการใส่ปริมาณของซิลิกอนที่มากเกินไป จึงไม่สามารถไปจับกับอลูมิเนียมหรือฟอสฟอรัสได้เป็นโครงผลึกทั้งหมด หลังการแคลไซน์เพื่อเผาไหม้สารชี้นำโครงสร้างออกจากกรุพูน พบว่าค่าความเข้มที่ตำแหน่งพีคหลักที่ 2 theta เท่ากับ 20.26 องศา ของทุกอัตราส่วนมีค่าลดลง ซึ่งหลังจากการทำแคลไซน์แล้ว ค่าความเข้มของ SAPO-11 มีค่าลดลง แต่ยังคงโครงสร้างเป็นแบบ **AEL** อยู่



รูปที่ 14 XRD patterns ของโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 210 °C เวลา 1 วัน ในรูปแบบที่สังเคราะห์ได้ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $n = (Al+P)/Si$ ที่แตกต่างกัน



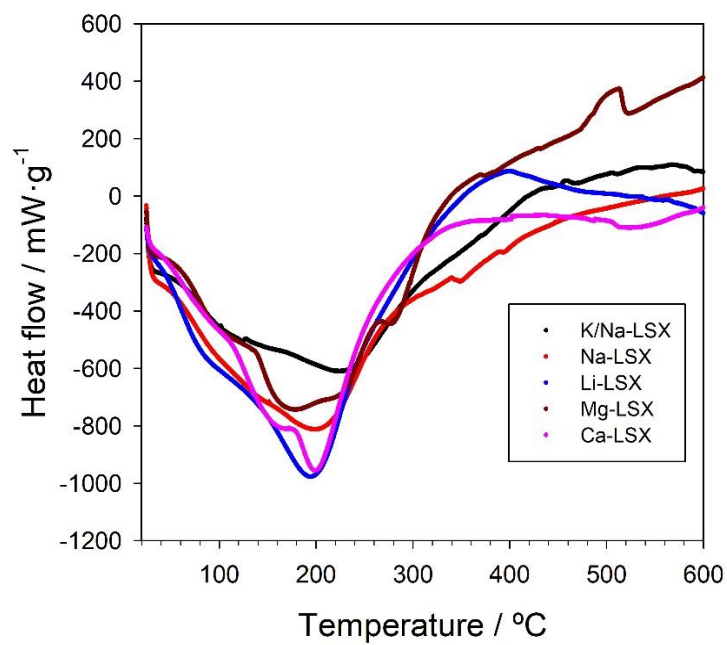
รูปที่ 15 XRD patterns ของโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 210 °C เวลา 24 ชั่วโมง ในรูปแบบหลังการแคลไซน์ ที่สัดส่วนโดยโมลของ $n = (\text{Al}+\text{P})/\text{Si}$ ที่แตกต่างกัน

3.3 การวัดค่าปริมาณความร้อนในเนื้อวัสดุโดยการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงความร้อนของสาร

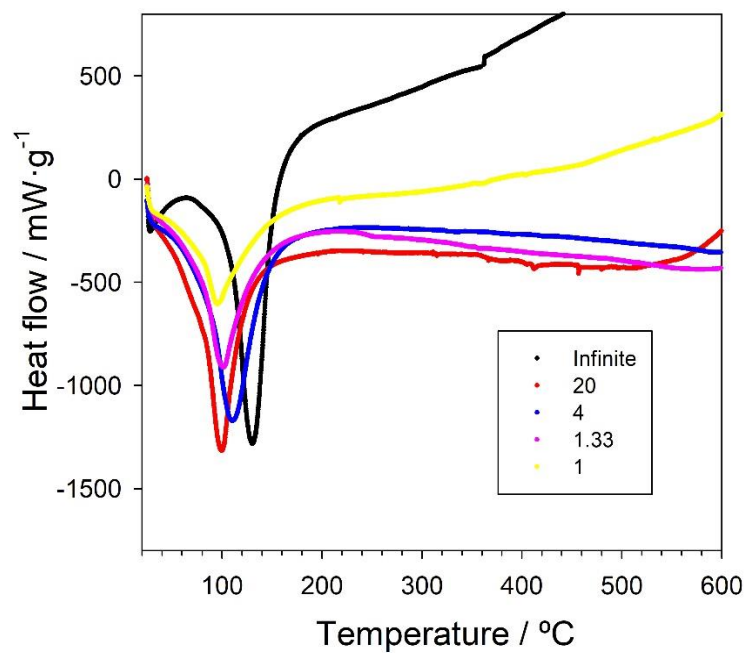
ผลจากการวัดปริมาณความร้อนจากวัสดุทดสอบโดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงความร้อนของสาร (Differential Scanning Calorimetry, DSC) ได้แสดงค่าความร้อนจากการคายซับน้ำที่อยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ LSX และโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 ดังแสดงในรูปที่ 16 และ 17 วัสดุซีโอไลต์ LSX ที่มีประจุต่างกันโดยทั่วไปให้ค่าปริมาณความร้อนในช่วงอุณหภูมิห้องถึงประมาณ 400 °C โดยที่มีจุดยอดของการให้ความร้อนที่ประมาณ 200 °C พบว่าเมื่อใส่ประจุของโลหะอัลคาไลน์และอัลคาไลน์เอิร์ธเข้าไปในโครงสร้าง จะมีผลต่อค่าพลังงานความร้อนที่เกิดขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากพันธะระหว่างน้ำที่ดูดซับที่บนโลหะเหล่านี้มีค่าแตกต่างกัน เมื่อทำการอินทิเกรตค่าความร้อนในแต่ละช่วงอุณหภูมิพบว่า Li-LSX ให้ค่าพลังงานความร้อนสูงสุด รองลงมาคือ Na-LSX สำหรับประจุโลหะที่มีค่า +2 คือ Mg และ Ca โดยทั่วไปให้ค่าพลังงานความร้อนต่ำกว่าของซีโอไลต์ที่มีโลหะประจุเดียวของ Li และ Na สำหรับวัสดุโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 ที่มีปริมาณซิลิกอนในโครงสร้างต่างกันโดยวัดค่าสัดส่วนโดยโมลของโครงสร้างพื้นฐานของอลูมิเนียมและฟอสฟอรัสต่อปริมาณซิลิกอนหรือ $(\text{Al}+\text{P})/\text{Si}$ พบว่าโดยทั่วไปปริมาณความร้อนที่ให้จะอยู่ที่ช่วงอุณหภูมิห้องถึง 200 °C โดยที่มีจุดยอดที่ประมาณ 100 °C ซึ่งเป็นความร้อนที่อยู่ในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่าของซีโอไลต์ LSX ทั้งนี้เนื่องจาก

โครงสร้างที่มีความแตกต่างกันทำให้พันธะของน้ำต่อโครงสร้างมีความแข็งแรงแตกต่างกัน ซึ่งก็คือ LSX เป็นโครงสร้างของซิลิกอนและอลูมิเนียมซึ่งสมดุลโครงสร้างที่เป็นลบด้วยโลหะอัลคาไลน์หรืออัลคาไลน์เอิร์ธ พันธะน้ำจะเกาะที่โลหะดังกล่าวเนื่องจากความมีขั้ว ส่วน SAPO-11 เป็นโครงสร้างของอลูมิเนียมและฟอสฟอรัสซึ่งมีโครงสร้างที่เป็นกลาง เมื่อแทรกซิลิกอนเข้าไปในโครงสร้างที่เป็นกลาง จะได้จุดโปรตอนหรือจุดที่น้ำจะเข้ามามีพันธะด้วยได้ เมื่อในโครงสร้างไม่มีซิลิกอนเลยหรือ $(\text{Al}+\text{P})/\text{Si} = \text{infinite}$ จะให้ค่าความร้อนที่น้อยกว่าในทุกช่วงอุณหภูมิเมื่อเทียบกับโครงสร้าง SAPO-11 ที่มีการใส่ Si แสดงว่าปริมาณซิลิกอนมีความจำเป็นในการสร้างพันธะกับน้ำและจึงให้ค่าความร้อนออกมาได้ ปริมาณซิลิกอนเมื่อใส่ในโครงสร้าง AlPO_4 จะทำหน้าที่เป็นจุดที่มีโปรตอนเข้ามาเกาะและเป็นจุดที่น้ำดูดซับ อย่างไรก็ตามปริมาณความร้อนที่ได้ไม่ได้ขึ้นกับปริมาณจุดดูดซับซิลิกอนอย่างเดียว ที่ปริมาณซิลิกอนที่สูงเพิ่มขึ้นจาก $(\text{Al}+\text{P})/\text{Si} = 1$ ค่าความร้อนจะมีค่าลดต่ำกว่าวัสดุที่มีการใส่ซิลิกอนบ้าง เพราะฉะนั้นปริมาณซิลิกอนไม่ใช่ปัจจัยที่สำคัญในการดูดซับน้ำและให้ความร้อนอย่างเดียว ทั้งนี้เมื่อเพิ่มปริมาณซิลิกอน ความเป็นโครงผลึกต่ำลง จึงอาจเป็นสาเหตุให้ค่าความร้อนต่ำลง แต่อย่างไรก็ตาม ก็ยังมีค่าสูงกว่าวัสดุ SAPO-11 ที่ไม่มีการใส่ซิลิกอนเลย โดยพบว่า SAPO-11 ที่มีค่าสัดส่วนโดยโมล $(\text{Al}+\text{P})/\text{Si} = 20$ ให้ปริมาณความร้อนจากการคายซับน้ำสูงที่สุดในทุกช่วงอุณหภูมิ

รูปที่ 16 และ 17 แสดงการเปรียบเทียบพลังงานความร้อนของวัสดุซีโอไลต์และ SAPO-11 ที่ให้ค่าพลังงานความร้อนที่สูงสุดในแต่ละกลุ่ม คือ Li-LSX และ SAPO-11 (20) พบว่า SAPO-11 (20) ให้ค่าพลังงานความร้อนที่สูงกว่าในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่าที่ 95-160 °C แต่จะให้ค่าความร้อนประมาณเท่ากับ Li-LSX ที่อุณหภูมิประมาณ 180 °C ดังแสดงในรูปที่ 18



รูปที่ 16 โปรไฟล์ของอุณหภูมิและค่าความร้อนจากเครื่องวัด DSC ของวัสดุซีโอไลต์ LSX ที่มีประจุต่างชนิดกัน



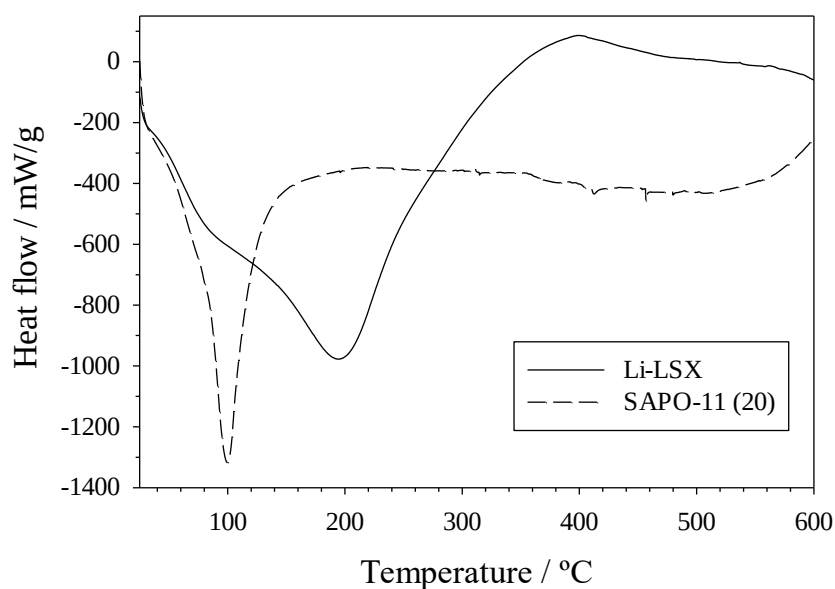
รูปที่ 17 โปรไฟล์ของอุณหภูมิและค่าความร้อนจากเครื่องวัด DSC ของวัสดุโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 ที่มีปริมาณซิลิกอนต่างกันหรือมีสัดส่วนโดยโมลของ $(\text{Al}+\text{P})/\text{Si}$ ต่างกัน

ตารางที่ 1 ค่าความร้อนจากการคายซึบน้ำจากเครื่องวัด DSC ของซีโอไลต์ LSX

	ค่าพลังงานความร้อน (J/g)					
วัสดุ	95°C	120°C	140°C	160°C	180°C	200°C
K/Na-LSX	133.6	204.9	265.1	329.5	394.5	463.3
Na-LSX	160.6	249.9	329.9	417.7	509.5	606.9
Li-LSX	163.5	257.9	340.9	438.1	540.4	656.3
Mg-LSX	119.1	191.5	254.6	332.8	420.8	508.9
Ca-LSX	125.5	200.6	277.8	370.4	467.6	576.7

ตารางที่ 2 ค่าความร้อนจากการคายซึบน้ำจากเครื่องวัด DSC ของโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11

	ค่าพลังงานความร้อน (J/g)					
วัสดุ	95°C	120°C	140°C	160°C	180°C	200°C
SAPO-11 (infinite)	59.8	126.2	262.9	295.1	279.5	249.1
SAPO-11 (20)	215.1	372.3	438.1	488.9	535	578.7
SAPO-11 (4)	164.6	325.8	413.1	463.5	499.5	531
SAPO-11 (1.33)	153.4	272.3	330.3	373.5	408.7	440.3
SAPO-11 (1)	123.4	197.5	234.9	259.9	277.8	291.8



รูปที่ 18 โปรไฟล์ของอุณหภูมิและค่าความร้อนจากเครื่องวัด DSC ของวัสดุซีโอไลต์ Li-LSX และโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 (20)

3.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติอื่น

3.4.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบโดยใช้หลักการวัดปริมาณรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-Ray Fluorescence Spectroscopy, XRF)

ตารางที่ 3 องค์ประกอบของวัสดุซีโอไลต์ LSX ที่มีการแลกเปลี่ยนประจุ เป็นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

วัสดุ	ปริมาณสาร (wt.%)							
	Si	Al	Na	K	Li	Mg	Ca	O
K/Na-LSX	10.9	9.55	5.5	4.83	0	0	0	23.81
Na-LSX	11.3	9.68	5.91	0.907	0	0	0	26.18
Li-LSX	12.4	11	3.08	1.76	3.09*	0	0	28.91
Mg-LSX	10.8	9.37	2.37	1.17	0	2.35	0	28.41
Ca-LSX	12.1	10.9	0	0.312	0	0	12.2	23.25

*คือค่าที่ได้จากการวัด AAS ด้วยวิธีแลกเปลี่ยนประจุ เนื่องจากวิธี XRF วัดธาตุนี้ไม่ได้

ตารางที่ 4 องค์ประกอบของวัสดุซีโอไลต์ LSX ที่มีการแลกเปลี่ยนประจุ เป็นเปอร์เซ็นต์โดยโมล

	ปริมาณสาร (mol%)							
วัสดุ	Si	Al	Na	K	Li	Mg	Ca	O
K/Na-LSX	14.97	13.65	9.25	4.76	0	0	0	57.40
Na-LSX	15.80	14.09	10.09	0.91	0	0	0	58.67
Li-LSX	13.46	12.43	4.08	1.37	13.57	0	0	55.08
Mg-LSX	15.92	14.38	4.27	1.24	0	4.004	0	60.18
Ca-LSX	14.75	13.82	0	0.273	0	0	10.41	60.76

ตารางที่ 5 องค์ประกอบของวัสดุซีโอไลต์ LSX ที่มีการแลกเปลี่ยนประจุ เป็นสัดส่วนโดยโมล

	ปริมาณสารในสัดส่วนโดยโมล					
วัสดุ	Si/Al	Na/Si	K/Si	Li/Si	Mg/Si	Ca/Si
K/Na-LSX	1.097	0.618	0.318	0	0	0
Na-LSX	1.121	0.639	0.058	0	0	0
Li-LSX	1.083	0.303	0.102	1.008	0	0
Mg-LSX	1.107	0.268	0.078	0	0.252	0
Ca-LSX	1.067	0	0.0185	0	0	0.706

ตารางที่ 6 องค์ประกอบของวัสดุโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 ที่มีการแลกเปลี่ยนประจุ เป็นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

	ปริมาณสาร (wt.%)			
วัสดุ	Si	Al	P	O
SAPO-11 (infinite)	0.624	15.7	17.7	37.53
SAPO-11 (20)	1.15	20.4	13.5	36.89
SAPO-11 (4)	6.68	11.7	11.9	33.38
SAPO-11 (1.33)	13.7	9.32	9.38	36.01
SAPO-11 (1)	16.9	8.37	8.77	38.02

ตารางที่ 7 องค์ประกอบของวัสดุโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 ที่มีการแลกเปลี่ยนประจุ เป็นเปอร์เซ็นต์โดยโมล

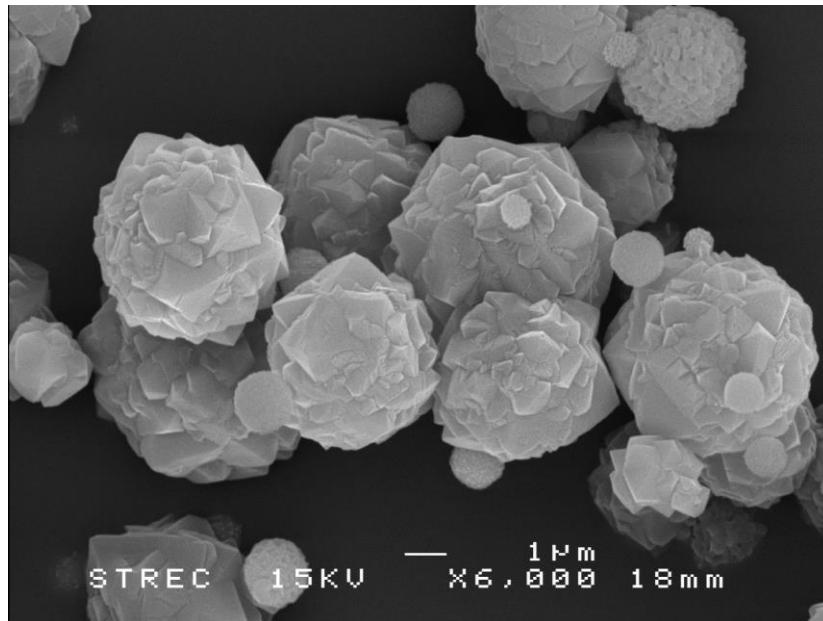
	ปริมาณสาร (mol %)			
วัสดุ	Si	Al	P	O
SAPO-11 (infinite)	0.631	16.52	16.23	66.62
SAPO-11 (20)	1.157	21.37	12.32	65.16
SAPO-11 (4)	7.569	13.8	12.23	66.40
SAPO-11 (1.33)	14.40	10.20	8.94	66.46
SAPO-11 (1)	16.847	8.69	7.93	66.54

ตารางที่ 8 องค์ประกอบของวัสดุโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 ที่มีการแลกเปลี่ยนประจุ เป็น สัดส่วนโดยโมล

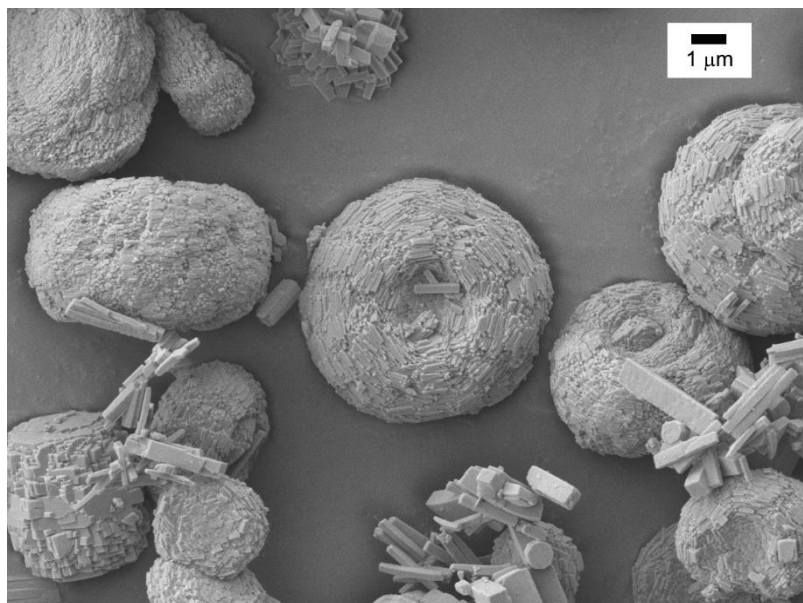
	ปริมาณสารในสัดส่วนโดยโมล			
วัสดุ	(Al+P)/Si in gel	(Al+P)/Si in zeolite	Si/Al	Si/P
SAPO-11 (infinite)	infinite	51.91	0.038	0.0389
SAPO-11 (20)	20	29.11	0.054	0.0939
SAPO-11 (4)	4	3.44	0.548	0.619
SAPO-11 (1.33)	1.33	1.33	1.412	1.611
SAPO-11 (1)	1	0.99	1.940	2.125

3.4.2 การวิเคราะห์ขนาดและรูปร่างผลึกของวัสดุด้วยวิธีการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

ภาพที่ 19 ผลึกของ Li-LSX เป็นผลึกทรงกลม (spherulite shape) ที่มีขนาดผลึกประมาณ 3-4 ไมโครเมตร ภาพที่ 20 ผลึกของ SAPO-11 (20) มีลักษณะรูปร่างผลึกเป็นทรงกลมแบบเว้า (concave spherical) โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5-7 ไมโครเมตร ประกอบจากผลึกโมโนคริสตัล (monocrystal) แผ่นสี่เหลี่ยมผืนผ้าขนาดประมาณ 0.6 x 0.1 x 0.05 ไมโครเมตร



รูปที่ 19 รูป SEM ของซีโอไลต์ Li-LSX



รูปที่ 20 รูป SEM ของโมเลกุลาร์ซีฟ SAPO-11 (20)

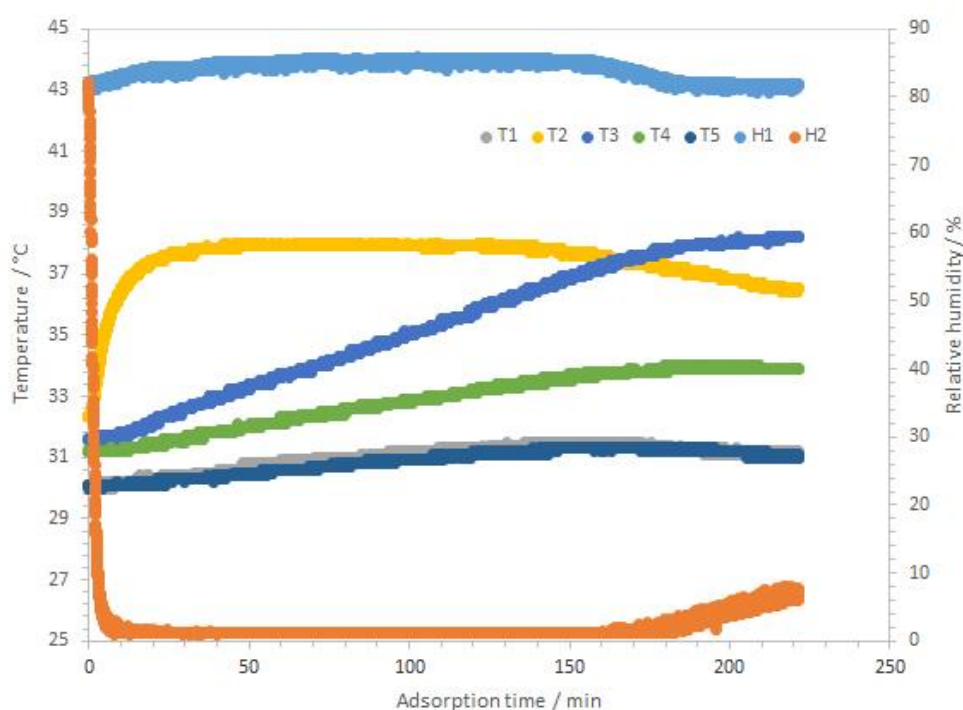
3.4.3 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของวัสดุโดยวิธีการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิต่ำ (low-temperature N₂-adsorption)

ตารางที่ 9 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของซีโอไลต์ LSX และโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11

	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /g)			ปริมาตรรูพรุน (cm ³ /g)		
	ไมโครพอร์	เมโสพอร์	ทั้งหมด	ไมโครพอร์	เมโสพอร์	ทั้งหมด
Li-LSX	794	4.4	798	0.28	0.01	0.29
SAPO-11 (20)	184	32	216	0.073	0.045	0.118

3.5 การวิเคราะห์การดูดซับน้ำและการปล่อยพลังงานความร้อนจากท่อดูดซับชนิดฟิกส์เบด

3.5.1 ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้น

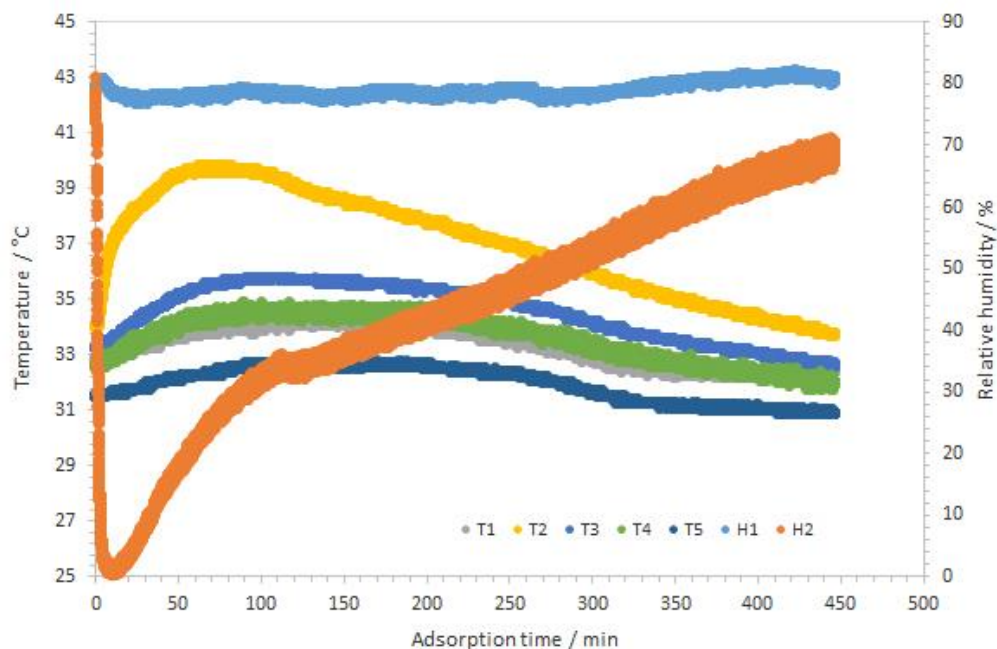


รูปที่ 21 กราฟความชื้นสัมพัทธ์และอุณหภูมิในการทดสอบการดูดซับน้ำในท่อดูดซับชนิดฟิกส์เบดของซีโอไลต์ Li-LSX ปริมาณ 30 กรัม ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 95 °C

ผลการวัดค่าความชื้นสัมพัทธ์และอุณหภูมิที่ตำแหน่งต่างๆของชุดทดสอบการวิเคราะห์การดูดซับน้ำและการปล่อยพลังงานความร้อนจากท่อดูดซับชนิดฟิกส์เบด โดยใช้วัสดุดูดซับ Li-LSX ในปริมาณ 30 กรัมและใช้สภาวะชั้นสะสมพลังงานที่อุณหภูมิ 95 °C ดังแสดงในรูปที่ 21 ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายได้ว่า ความชื้นสัมพัทธ์ก่อนเข้าท่อดูดซับมีค่าประมาณ

82 เปอร์เซ็นต์ เมื่อนำอากาศที่มีความชื้นดังนี้พาเข้าท่อดูดซับจากด้านล่าง พบว่าความชื้นสัมพัทธ์ที่ขาออกลดลงทันทีจนถึงศูนย์ แสดงว่าซีโอไลต์ Li-LSX ทำการดูดซับน้ำไว้ได้หมดและความชื้นสัมพัทธ์มีค่าเริ่มเพิ่มขึ้นเมื่อเวลา 170 นาที และมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเรื่อยๆตามเวลาในการดูดซับ อุณหภูมิที่ตำแหน่งครึ่งล่างของเบตของซีโอไลต์ (T2) มีค่าสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว มีค่าอุณหภูมิสูงสุดที่ 38 °C (จากอุณหภูมิเริ่มต้น 32.3 °C หรือเทียบที่อุณหภูมิห้อง 30.1 °C) ที่เวลาการดูดซับที่ 32 นาที เนื่องจากเมื่อน้ำถูกดูดซับในโครงสร้างของซีโอไลต์แล้วมีการคายความร้อน อุณหภูมิที่ตำแหน่งครึ่งบนของเบต (T3) มีค่าสูงขึ้นในเวลาถัดมาเมื่อเวลาในการดูดซับที่ 221 นาที โดยให้อุณหภูมิ 38.2 °C (จากอุณหภูมิเริ่มต้น 31.6 °C หรือเทียบที่อุณหภูมิห้อง 31 °C) โดยแสดงถึงการดูดซับได้มาถึงครึ่งบนของเบตของซีโอไลต์และได้ปลดปล่อยความร้อนหลังจากการดูดซับน้ำในโครงสร้าง ส่วนอุณหภูมิที่ขาออกของเบตของวัสดุดูดซับ (T4) มีค่าสูงขึ้นเล็กน้อย โดยให้ความร้อนถึง 34 °C (จากอุณหภูมิเริ่มต้น 31.2 °C หรือเทียบที่อุณหภูมิห้อง 31 °C) เมื่อเวลาในการดูดซับที่เพิ่มขึ้นจนถึงที่ 221 นาที โดยจะเห็นว่าความร้อนที่ได้หลักใหญ่ถูกสะสมอยู่ในวัสดุดูดซับและสามารถนำพาสู่สิ่งแวดล้อมได้โดยการพาของอากาศซึ่งจะให้ความร้อนในระดับอุณหภูมิที่น้อยกว่า เมื่อเวลาในการดูดซับนานขึ้น อุณหภูมิที่ตำแหน่งครึ่งล่างของเบตจะลดลง บ่งบอกว่าวัสดุดูดซับน้ำแล้วและปล่อยพลังงานความร้อนจนหมดแล้ว อุณหภูมิของ T2 จึงตกลง

เมื่อทดสอบการดูดซับน้ำโดยใช้ปริมาณวัสดุดูดซับ 30 กรัม เมื่อจำเป็นต้องวัดความชื้นสัมพัทธ์ที่ขาออกให้ขึ้นมาจนถึงเท่าขาเข้า ซึ่งจะทำให้เราสามารถคำนวณปริมาณน้ำที่ถูกดูดซับได้จากระบบฟลักซ์เบตและจากกราฟเบรคทรูของน้ำ (breakthrough curve) แต่การใช้วัสดุในปริมาณนี้ทำให้ใช้เวลาในการดูดซับที่นานมาก ซึ่งถึงจุดจำกัดของเครื่องมือและเวลาในการเฝ้าดูการทดลอง ดังนั้นผู้วิจัยจึงลดปริมาณของวัสดุดูดซับลงเหลือ 15 กรัม



รูปที่ 22 กราฟความชื้นสัมพัทธ์และอุณหภูมิในการทดสอบการดูดซับน้ำในท่อดูดซับชนิดฟลักซ์เบดของซีโอไลต์ Li-LSX ปริมาณ 15 กรัม ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 95 °C

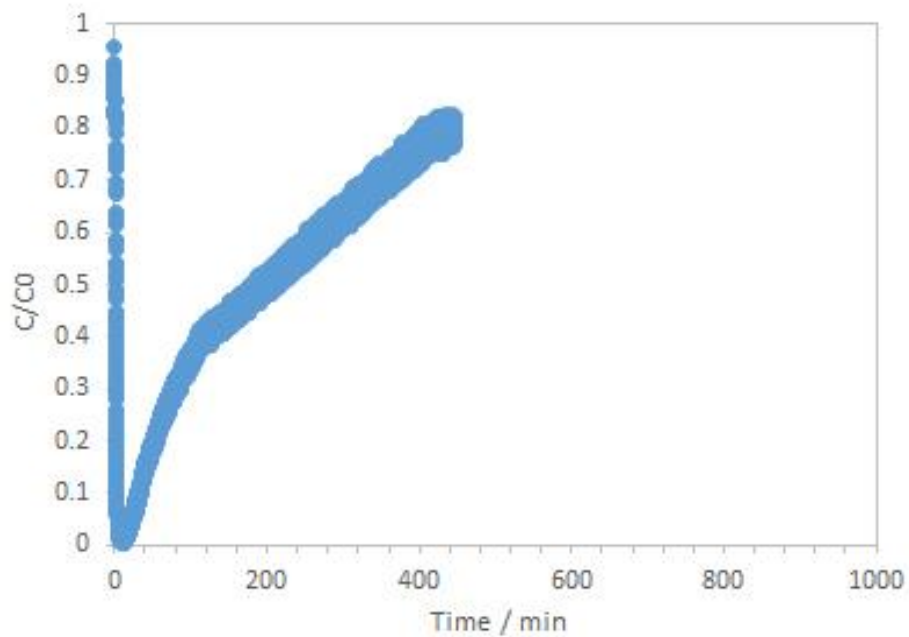
ปรากฏการณ์ของการวัดการดูดซับน้ำเมื่อใช้วัสดุดูดซับ 15 กรัม ดังแสดงในรูปที่ 22 อุณหภูมิของเบดของซีโอไลต์จะแสดงที่ตำแหน่ง T2 อย่างเดียว และอุณหภูมิ T3 จะแสดงอุณหภูมิของอากาศขาออกของเบด ความชื้นสัมพัทธ์ของอากาศที่ผ่านน้ำมีค่าประมาณ 80 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเริ่มทำการดูดซับ อุณหภูมิ T2 ที่เบดของซีโอไลต์มีค่าสูงขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อทำการดูดซับน้ำ จนถึงเวลาประมาณ 70 นาที อุณหภูมิสูงขึ้นถึง 39.8 °C (จากอุณหภูมิเริ่มต้น 34 °C หรือเทียบที่อุณหภูมิห้อง 34.2 °C) และลดลงอย่างต่อเนื่อง ความร้อนหลังจากเวลาในการดูดซับที่ 70 นาทีมีค่าลดลง ถึงแม้ว่ากระบวนการดูดซับยังคงเกิดต่อเนื่อง แสดงว่าน่าจะมีการสูญเสียความร้อนออกสู่สิ่งแวดล้อม เพราะฉะนั้นอุณหภูมิจึงมีค่าตกลง

ส่วนอุณหภูมิเหนือเบดของซีโอไลต์ (T3) มีค่าสูงขึ้นเล็กน้อยที่ 35.8 °C (จากอุณหภูมิเริ่มต้น 33.3 °C หรือเทียบกับอุณหภูมิห้องที่ 34 °C) แสดงว่าอากาศได้พาความร้อนบางส่วนออกที่ด้านบนเบดของซีโอไลต์ด้วย

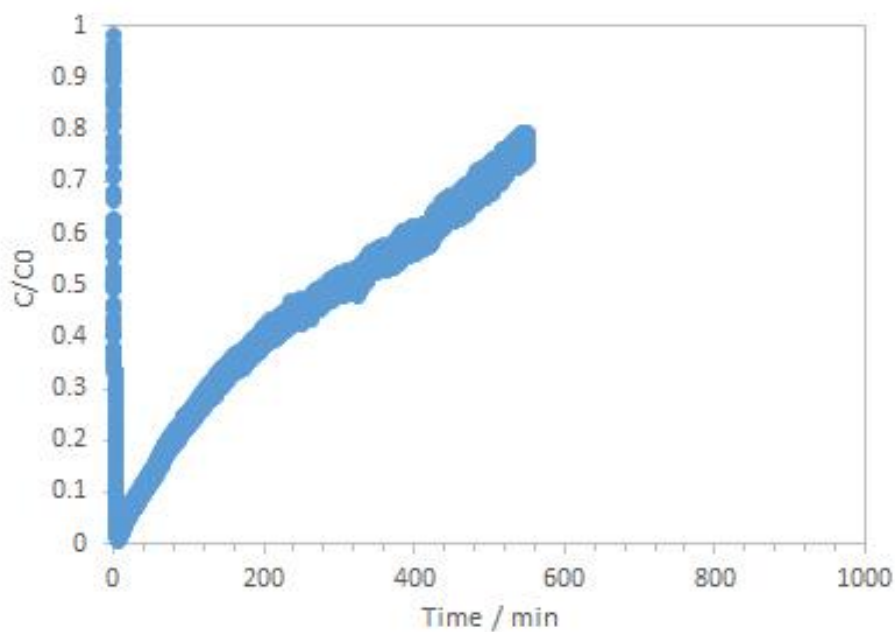
3.5.2 การวัดการดูดซับน้ำโดยการแปรค่าอุณหภูมิในชั้นการสะสมพลังงานความร้อน

การหาปริมาณการดูดซับน้ำในวัสดุดูดซับมีความสำคัญเนื่องจากปริมาณของน้ำที่ถูกดูดซับจะแปรผันกับค่าพลังงานความร้อนที่ได้จากกระบวนการดูดซับน้ำในวัสดุ การวัดปริมาณน้ำที่ถูกดูดซับในท่อดูดซับชนิดฟลักซ์เบดจะใช้วิธีวัดกราฟเบรคทูร และคำนวณปริมาณน้ำจากพื้นที่ใต้กราฟของสมการเบรคทูร กราฟเบรคทูรคือการวัดความเข้มข้นของสารที่ขาเข้าและขาออกของท่อดูดซับ ในระบบพลวัต คือมีการดูดซับโดยมีการไหลของสาร โดยการศึกษาการเปลี่ยนแปลง

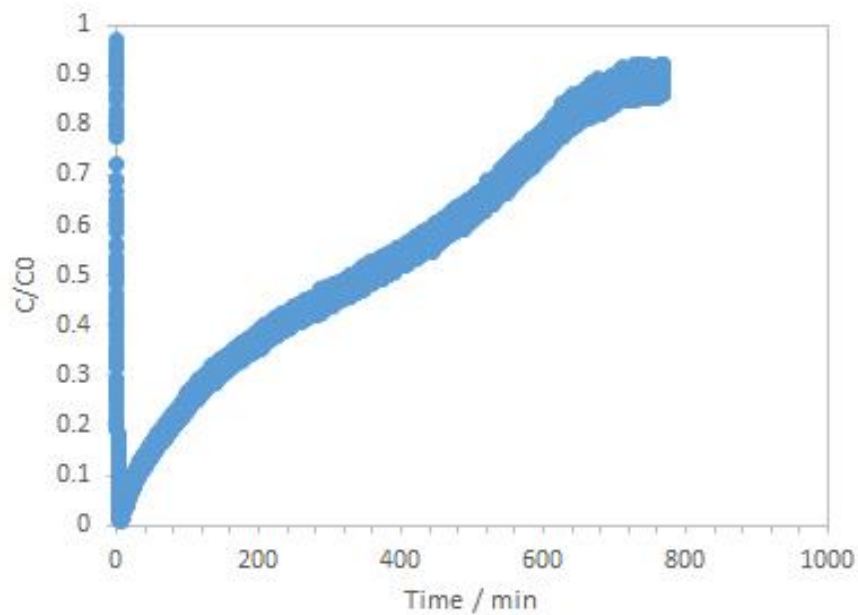
อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 95, 120 และ 140 °C โดยกราฟเบรคทรูของการดูดซับน้ำในวัสดุดูดซับ Li-LSX แสดงในรูปที่ 23-26



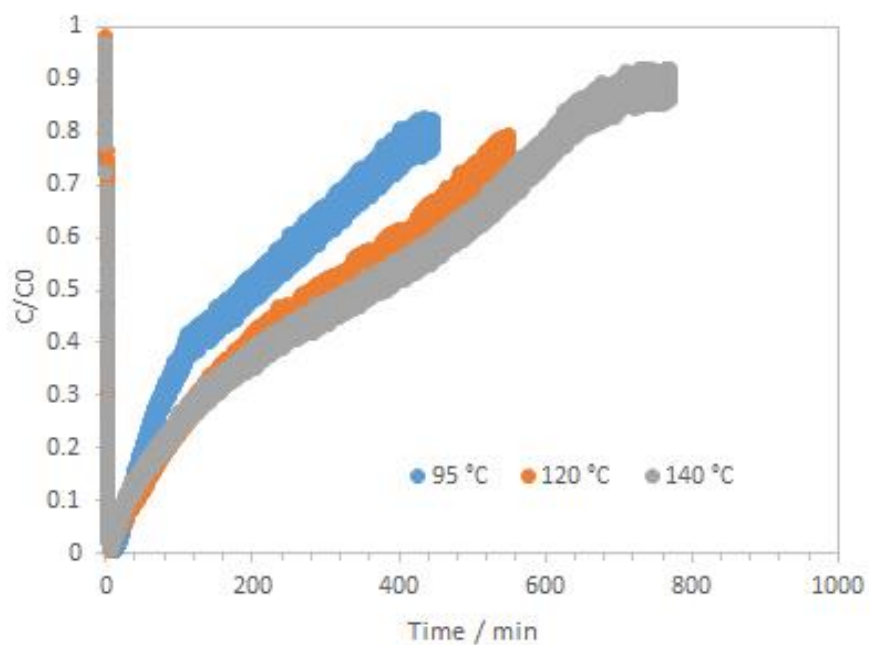
รูปที่ 23 กราฟเบรคทรูของการดูดซับน้ำในวัสดุดูดซับ Li-LSX ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 95°C



รูปที่ 24 กราฟเบรคทรูของการดูดซับน้ำในวัสดุดูดซับ Li-LSX ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 120°C



รูปที่ 25 กราฟเบรคทรูของการดูดซับน้ำในวัสดุดูดซับ Li-LSX ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 140°C



รูปที่ 26 กราฟเบรคทรูของการดูดซับน้ำในวัสดุดูดซับ Li-LSX ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่แตกต่างกัน

ความเข้มข้นขาเข้าของความชื้นหรือน้ำในอากาศสามารถคำนวณได้จาก

$$RH = \frac{p_a}{p'_a} \times 100 \quad \text{----(1)}$$

ซึ่ง RH = ความชื้นสัมพัทธ์ (relative humidity)

p_a = ความดันไอของน้ำ (vapor pressure of water)

p'_a = ความดันไออิ่มตัวของน้ำที่อุณหภูมินั้น (saturation vapor pressure of water at the gas temperature)

ซึ่งความดันไออิ่มตัวของน้ำหาได้จากสมการองตวน (Antoine equation) ที่มีค่าขึ้นกับอุณหภูมิที่วัด ดังนั้นสามารถหาค่าความดันไอของน้ำที่เปลี่ยนแปลงไปได้ในทุกช่วงเวลาของการดูดซับน้ำ หลังจากได้ค่าความดันไอของน้ำ จึงนำมาใช้กับสมการความชื้นที่ 2 และ 3

$$H = \frac{m_{H_2O}}{m_{air}} \times 100 \quad \text{----(2)}$$

$$H = \frac{M_a p_a}{M_b (P - p_a)} \times 100 \quad \text{----(3)}$$

ซึ่ง H = ความชื้น (humidity)

m_{H_2O} = มวลของน้ำ (mass of water)

m_{air} = มวลของอากาศ (mass of air)

M_a = เลขโมเลกุลของน้ำ (molecular weight of water)

M_b = เลขโมเลกุลของอากาศ (molecular weight of air)

P = ความดันรวม (total pressure)

p_a = ความดันไอของน้ำ (vapor pressure of water)

ปริมาณสารที่ถูกดูดซับในวัสดุดูดซับมีค่าเป็นสัดส่วนกับพื้นที่ระหว่างกราฟเบรคทูและเส้นที่แสดง $C/C_0 = 1$ ดังสมการ

$$t_t = \int_0^\infty \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad \text{----(4)}$$

ซึ่ง t_t = เวลาเทียบเท่ากับปริมาณการดูดซับน้ำทั้งหมด
 t = เวลาที่ใช้ในการดูดซับ
 C = ความเข้มข้นของน้ำที่ขาออกของฟลักซ์เบด
 C_0 = ความเข้มข้นของน้ำที่ขาเข้าของฟลักซ์เบด

ในกรณี Li-LSX เมื่อทำการสะสมพลังงานที่อุณหภูมิ 95 °C และทำการอินทิเกรตตามสมการที่ 4 ได้ค่า 228 นาที ดังนั้นจึงคำนวณปริมาณความจุอิ่มตัวของน้ำในวัสดุดูดซับได้ดังนี้

สภาวะการสะสมพลังงานที่ 95 °C

$$\begin{aligned} \text{air flow rate} &= \left(4.69 \frac{\text{cm}^3}{\text{s}}\right) \left(60 \frac{\text{s}}{\text{min}}\right) (0.001166 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}) \\ &= 0.328 \frac{\text{g}_{\text{air}}}{\text{min}} \\ \text{Total water adsorbed} &= \left(0.025 \frac{\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{g}_{\text{air}}}\right) \left(0.328 \frac{\text{g}_{\text{air}}}{\text{min}}\right) (228 \text{ min}) \\ &= 1.87 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \\ \text{Saturation capacity} &= \frac{1.87 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}}{15 \text{ g}_{\text{adsorbent}}} \\ &= 0.125 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{adsorbent}} \end{aligned}$$

ทำการคำนวณเวลาเทียบเท่ากับปริมาณการดูดซับน้ำทั้งหมดในกรณีที่ทำการชาร์จที่ 120 และ 140 °C ได้ค่าดังนี้และแสดงค่าสรุปในตารางที่ 10

สภาวะการสะสมพลังงานที่ 120 °C

$$\begin{aligned} \text{Total water adsorbed} &= \left(0.022 \frac{\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{g}_{\text{air}}}\right) \left(0.328 \frac{\text{g}_{\text{air}}}{\text{min}}\right) (321 \text{ min}) \\ &= 2.31 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \\ \text{Saturation capacity} &= \frac{2.31 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}}{15 \text{ g}_{\text{adsorbent}}} \\ &= 0.154 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{adsorbent}} \end{aligned}$$

สภาวะการสะสมพลังงานที่ 140 °C

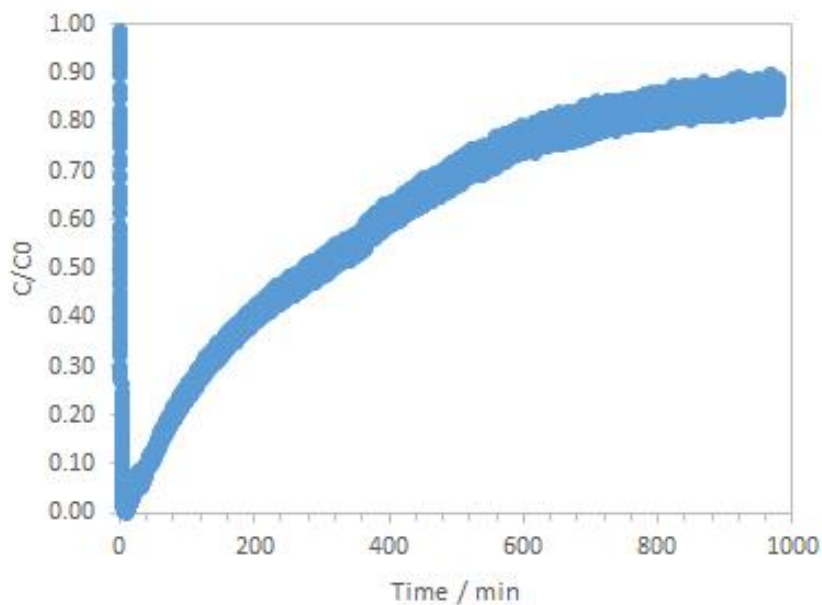
$$\text{Total water adsorbed} = \left(0.022 \frac{\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{g}_{\text{air}}}\right) \left(0.328 \frac{\text{g}_{\text{air}}}{\text{min}}\right) (361 \text{ min})$$

$$\begin{aligned}
 \text{Saturation capacity} &= \frac{2.61 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}}{2.61 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}} \\
 &= \frac{15 \text{ g}_{\text{adsorbent}}}{15 \text{ g}_{\text{adsorbent}}} \\
 &= 0.174 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{adsorbent}}
 \end{aligned}$$

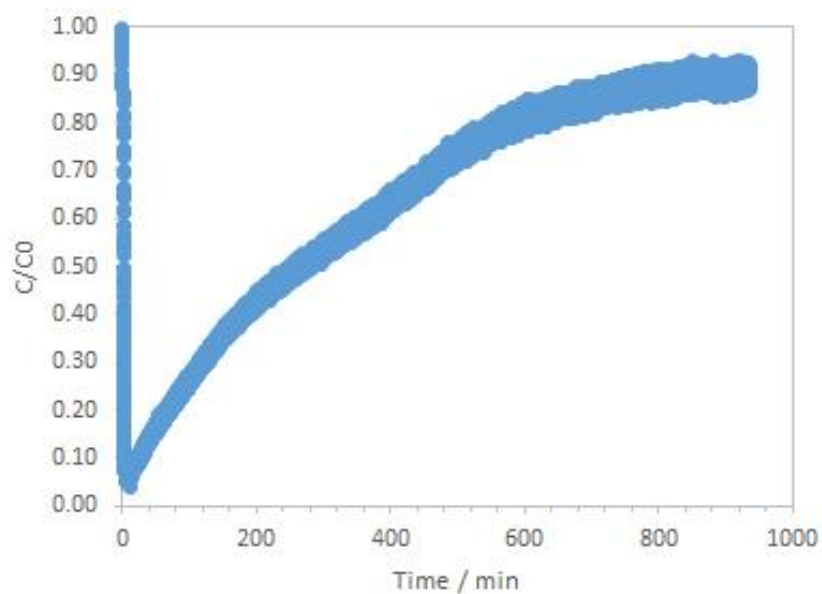
ตารางที่ 10 การคำนวณหาปริมาณน้ำที่ถูกดูดซับในวัสดุดูดซับซีโอไลต์ Li-LSX

อุณหภูมิในการสะสม พลังงาน (°C)	เวลาเทียบเท่ากับปริมาณการ ดูดซับน้ำทั้งหมด (นาที)	ปริมาณการดูดซับน้ำที่จุดอิ่มตัว ($\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{adsorbent}}$)
95	228	0.125
120	321	0.154
140	361	0.174

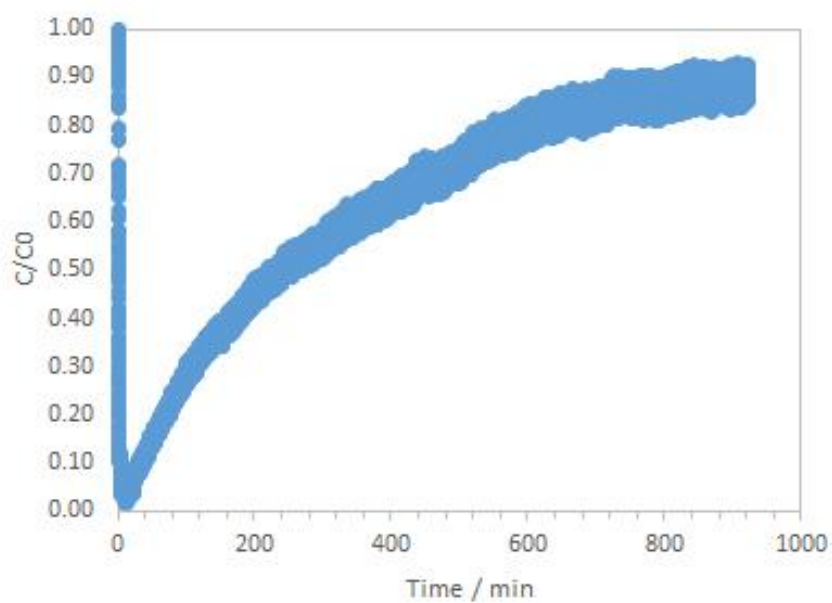
กราฟเบรคท루ของการดูดซับน้ำในวัสดุดูดซับโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 ที่อุณหภูมิในการสะสมพลังงานต่าง ๆ กันที่ 95, 120 และ 140 °C แสดงในรูปที่ 27-30



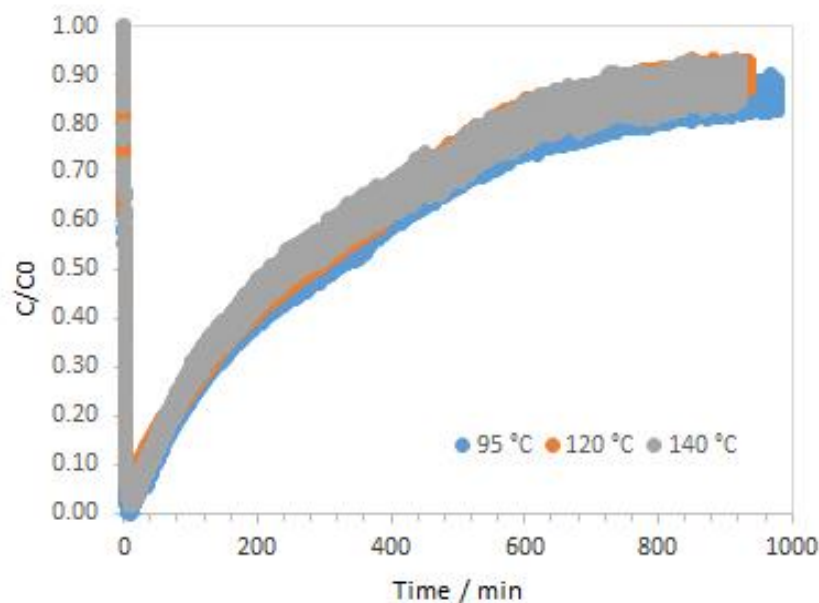
รูปที่ 27 กราฟเบรคท루ของการดูดซับน้ำในวัสดุดูดซับ SAPO-11 (20) ที่อุณหภูมิในขั้นสะสมพลังงานที่ 95°C



รูปที่ 28 กราฟเบรคทรูของการดูดซับน้ำในวัสดุดูดซับ SAPO-11 (20) ที่อุณหภูมิในขั้นสะสมพลังงานที่ 120°C



รูปที่ 29 กราฟเบรคทรูของการดูดซับน้ำในวัสดุดูดซับ SAPO-11 (20) ที่อุณหภูมิในขั้นสะสมพลังงานที่ 140°C



รูปที่ 30 กราฟเบรคทรูของการดูดซับน้ำในวัสดุดูดซับ SAPO-11 (20) ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่แตกต่างกัน

การคำนวณหาปริมาณน้ำที่ถูกดูดซับในวัสดุดูดซับโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 (20) ที่ทำการสะสมพลังงานที่อุณหภูมิต่างๆกัน โดยคำนวณหาเวลาเทียบเท่ากับปริมาณการดูดซับน้ำทั้งหมด

สภาวะการสะสมพลังงานที่ 95 °C

$$\begin{aligned} \text{Total water adsorbed} &= \left(0.022 \frac{g_{H_2O}}{g_{air}}\right) \left(0.328 \frac{g_{air}}{min}\right) (404 \text{ min}) \\ &= 2.915 \text{ } g_{H_2O} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Saturation capacity} &= \frac{2.915 \text{ } g_{H_2O}}{15 \text{ } g_{adsorbent}} \\ &= 0.194 \text{ } g_{H_2O} / g_{adsorbent} \end{aligned}$$

สภาวะการสะสมพลังงานที่ 120 °C

$$\begin{aligned} \text{Total water adsorbed} &= \left(0.023 \frac{g_{H_2O}}{g_{air}}\right) \left(0.328 \frac{g_{air}}{min}\right) (360 \text{ min}) \\ &= 2.716 \text{ } g_{H_2O} \end{aligned}$$

$$\text{Saturation capacity} = \frac{2.716 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}}{15 \text{ g}_{\text{adsorbent}}} = 0.181 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{adsorbent}}$$

สภาวะการสะสมพลังงานที่ 140 °C

$$\text{Total water adsorbed} = \left(0.023 \frac{\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{g}_{\text{air}}}\right) \left(0.328 \frac{\text{g}_{\text{air}}}{\text{min}}\right) (358 \text{ min}) = 2.701 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\text{Saturation capacity} = \frac{2.701 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}}{15 \text{ g}_{\text{adsorbent}}} = 0.180 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{adsorbent}}$$

ตารางที่ 11 การคำนวณหาปริมาณน้ำที่ถูกดูดซับในวัสดุดูดซับโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 (20)

อุณหภูมิในขั้นสะสมพลังงาน (°C)	เวลาเทียบเท่ากับปริมาณการดูดซับน้ำทั้งหมด (นาที)	ปริมาณการดูดซับน้ำที่จุดอิ่มตัว (gH ₂ O/gadsorbent)
95	404	0.194
120	360	0.181
140	358	0.180

ตารางที่ 12 ปริมาณน้ำที่ถูกดูดซับในวัสดุดูดซับซีโอไลต์ Li-LSX และโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 (20) ที่อุณหภูมิในการสะสมพลังงานต่างๆกัน

	ปริมาณน้ำที่ถูกดูดซับ (gH ₂ O/gadsorbent)		
	95 °C	120 °C	140 °C
Li-LSX	0.125	0.154	0.174
SAPO-11 (20)	0.194	0.181	0.180

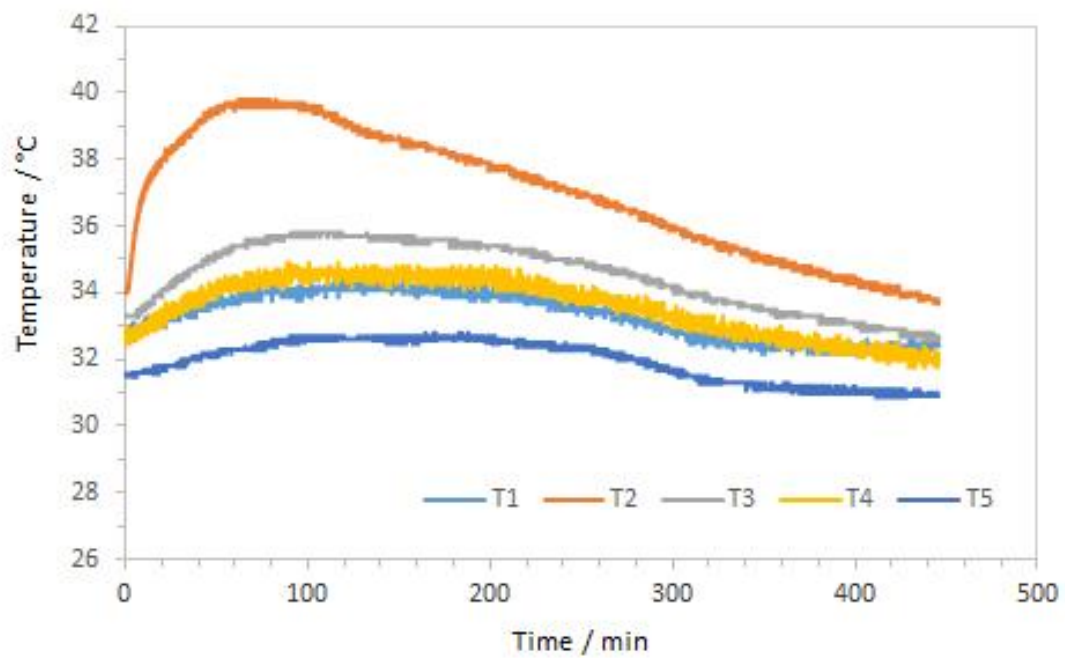
จากผลการวัดปริมาณน้ำที่ถูกดูดซับในวัสดุซีโอไลต์ Li-LSX พบว่าปริมาณน้ำที่ถูกดูดซับขึ้นกับอุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงาน โดยที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ต่ำกว่าคือ 95 °C จะมีปริมาณน้ำที่ถูกดูดซับต่ำที่สุดและปริมาณน้ำที่ถูกดูดซับมีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการสะสมพลังงานสูงขึ้นจนถึง 140 °C โดยมีปริมาณน้ำที่ถูกดูดซับสูงที่สุดคือ 0.174 g_{H₂O}/g_{adsorbent} ในทางตรงกันข้ามวัสดุโมเลกุลลาร์ซีฟ SAPO-11 (20) มีค่าการดูดซับน้ำที่สูงที่สุดที่อุณหภูมิในการสะสมพลังงานที่ 95 °C แต่ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่สูงขึ้นคือ 120 และ 140 °C มีค่าไม่แตกต่างกันมาก โดยมีปริมาณน้ำที่ถูกดูดซับสูงที่สุดคือ 0.194 g_{H₂O}/g_{adsorbent}

3.5.3 การวัดค่าพลังงานความร้อนจากการดูดซับน้ำโดยการแปรค่าอุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานความร้อน

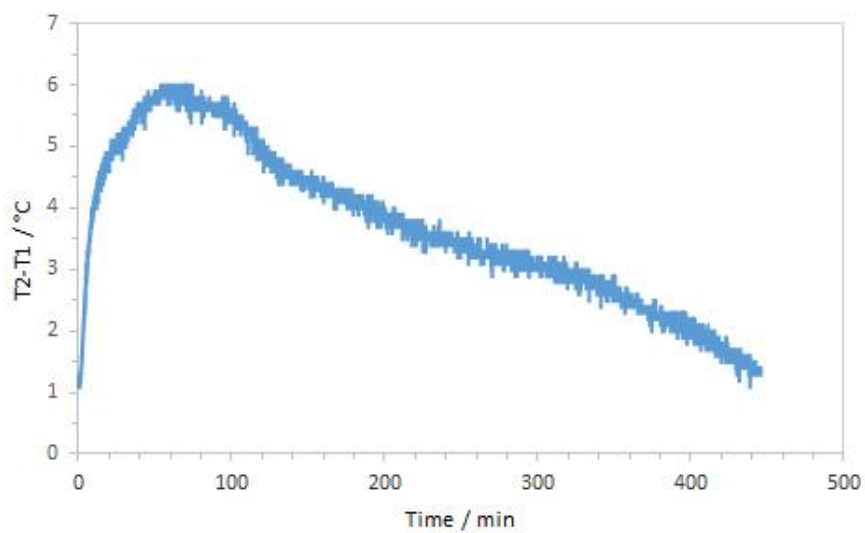
การคำนวณปริมาณความร้อนที่ได้จากการดูดซับน้ำในวัสดุดูดซับโดยคำนวณจากโปรไฟล์อุณหภูมิที่เบดลบด้วยอุณหภูมิห้อง (T₂-T₁) และแกนเวลาในการดูดซับ ดังแสดงในรูปที่ 32 โดยตั้งข้อสมมติฐานว่าความร้อนในการดูดซับจะเกิดขึ้นจนถึงจุดยอด จึงทำให้สามารถคำนวณค่าความร้อนที่ได้จากเนื้อวัสดุจากพื้นที่ใต้กราฟระหว่างความชันที่จุดสัมผัสของเส้นกราฟและเวลาในการดูดซับ จากสมการ

$$\frac{dQ}{dt} = m \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad \text{----(5)}$$

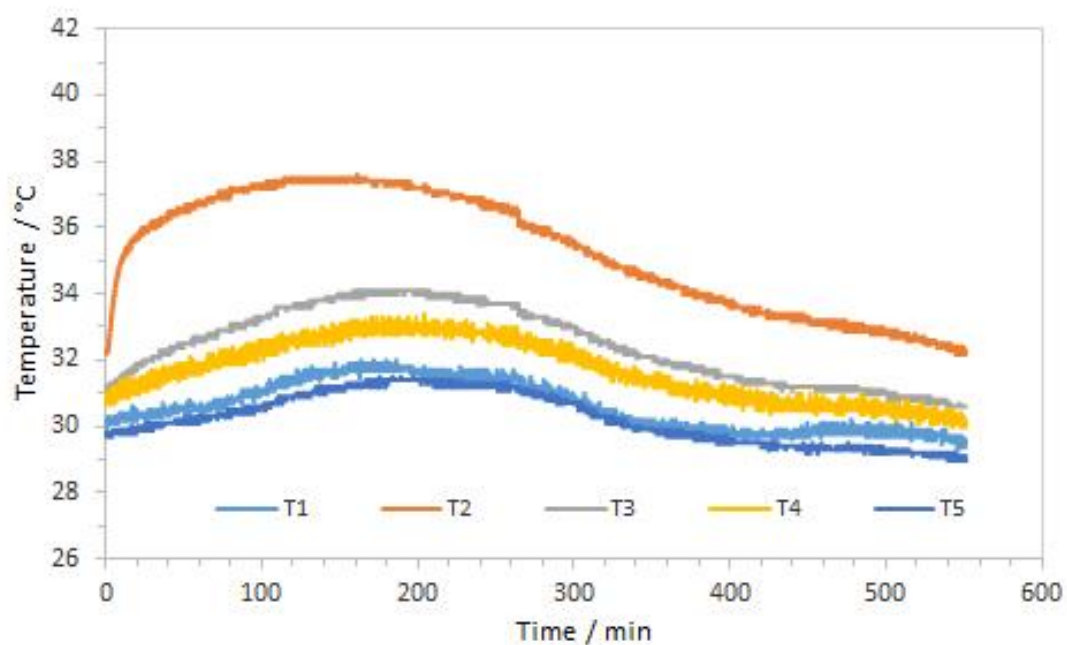
โดยที่พื้นที่ใต้กราฟจะให้หน่วยเป็นปริมาณความร้อนจุลต่อปริมาณวัสดุดูดซับที่ใช้ในการดูดซับ ดังแสดงในตารางที่ 13 และ 14 แสดงค่าอุณหภูมิที่สูงที่สุดในเบด (T₂) และปริมาณความร้อนที่ได้จากการดูดซับของวัสดุ Li-LSX และ SAPO-11 (20)



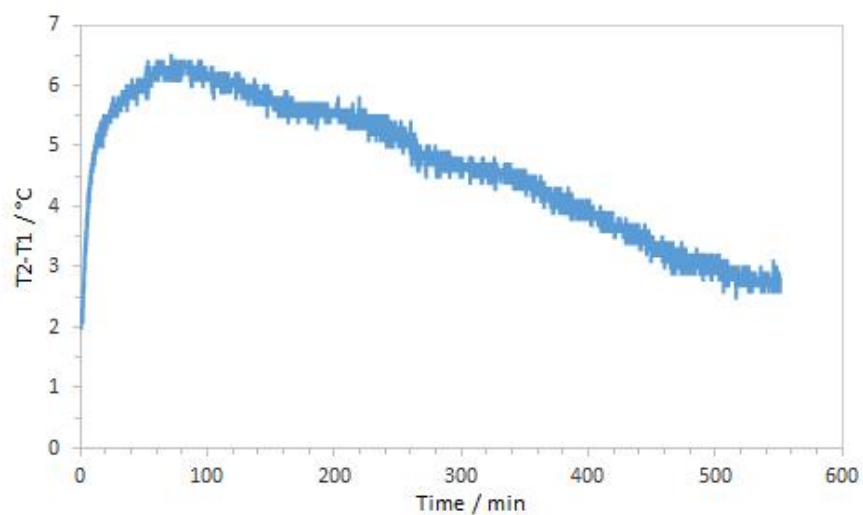
รูปที่ 31 โปรไฟล์อุณหภูมิของการดูดซับน้ำของวัสดุ Li-LSX ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 95 °C



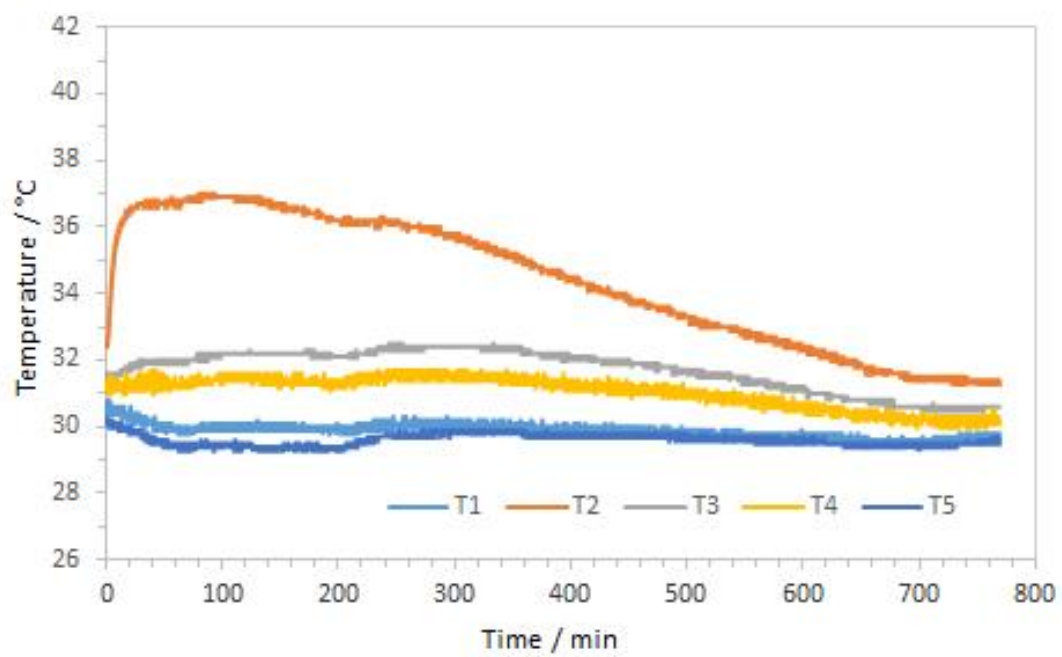
รูปที่ 32 โปรไฟล์อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นในเบดของ Li-LSX ($T_2 - T_1$) ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 95 °C



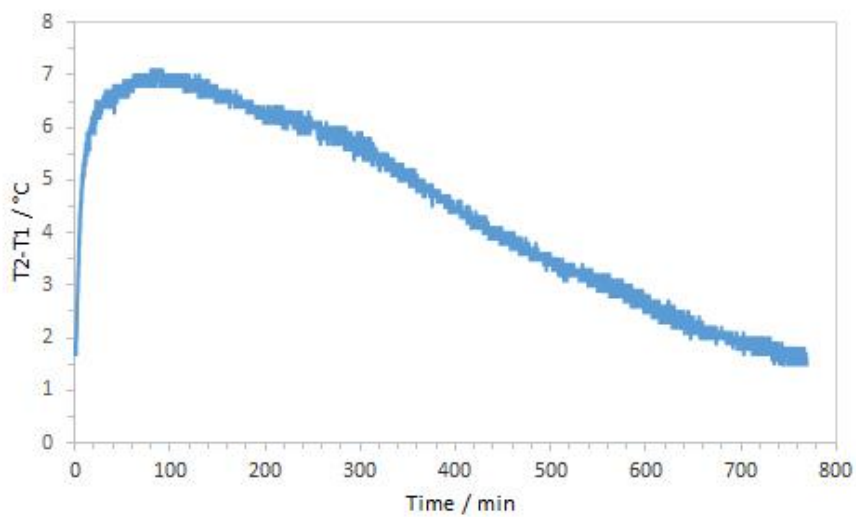
รูปที่ 33 โปรไฟล์อุณหภูมิของการดูดซับน้ำของวัสดุ Li-LSX ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 120 °C



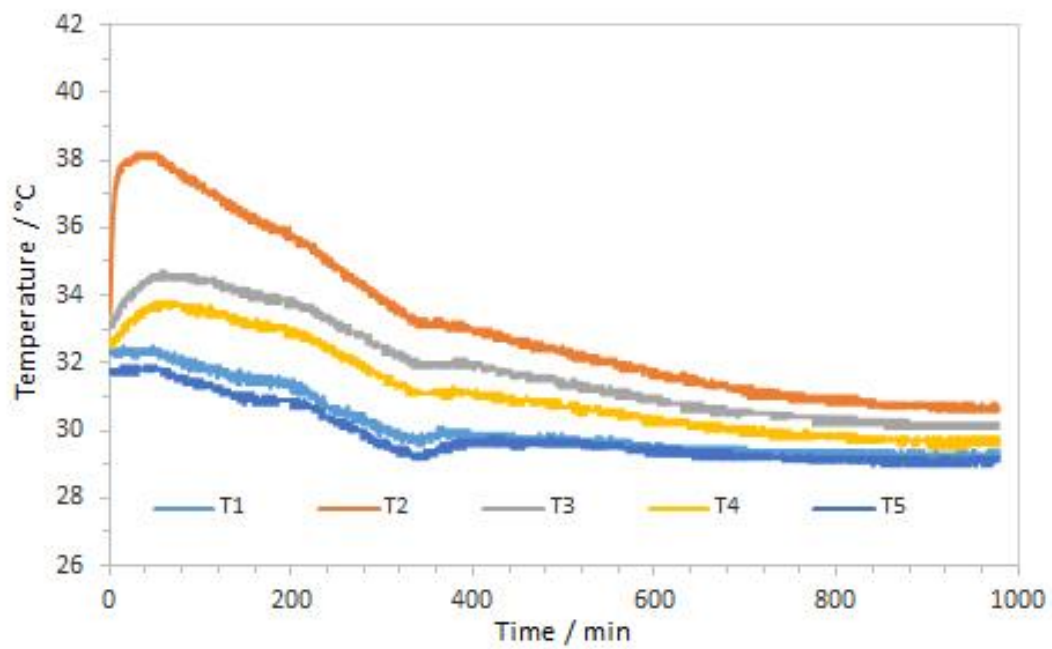
รูปที่ 34 โปรไฟล์อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นในเบตของ Li-LSX ($T_2 - T_1$) ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 120 °C



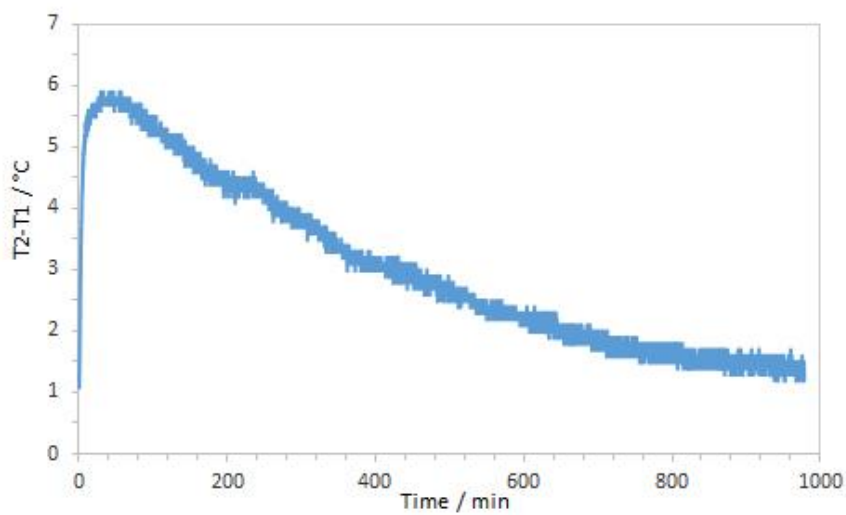
รูปที่ 35 โปรไฟล์อุณหภูมิของการดูดซับน้ำของวัสดุ Li-LSX ที่อุณหภูมิในขั้นสะสมพลังงานที่ 140 °C



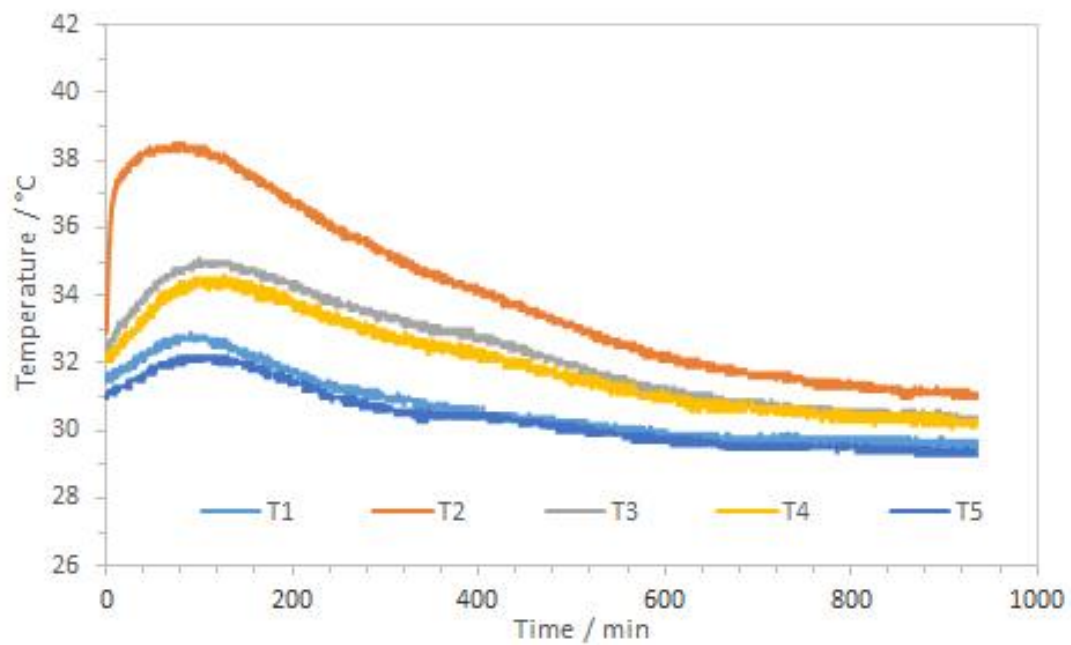
รูปที่ 36 โปรไฟล์อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นในเบดของ Li-LSX (T_2-T_1) ที่อุณหภูมิในขั้นสะสมพลังงานที่ 140 °C



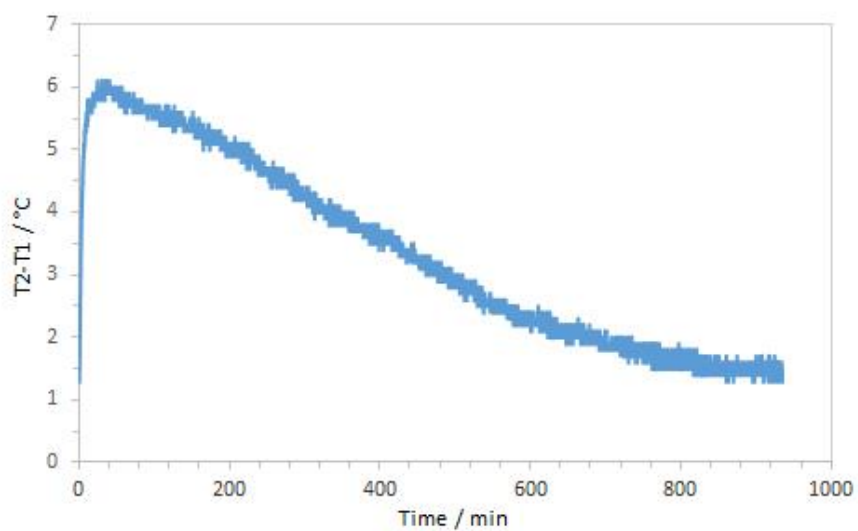
รูปที่ 37 โปรไฟล์อุณหภูมิของการดูดซับน้ำของ SAPO-11 (20) ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 95 °C



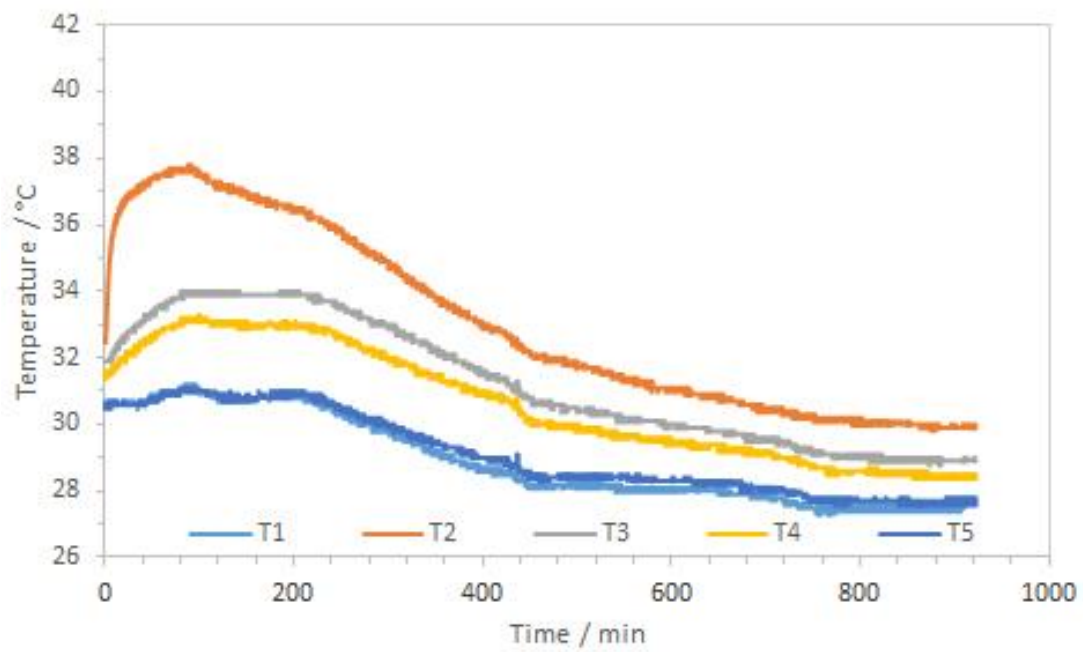
รูปที่ 38 โปรไฟล์อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นในเบตของ SAPO-11 (20) (T2-T1) ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 95 °C



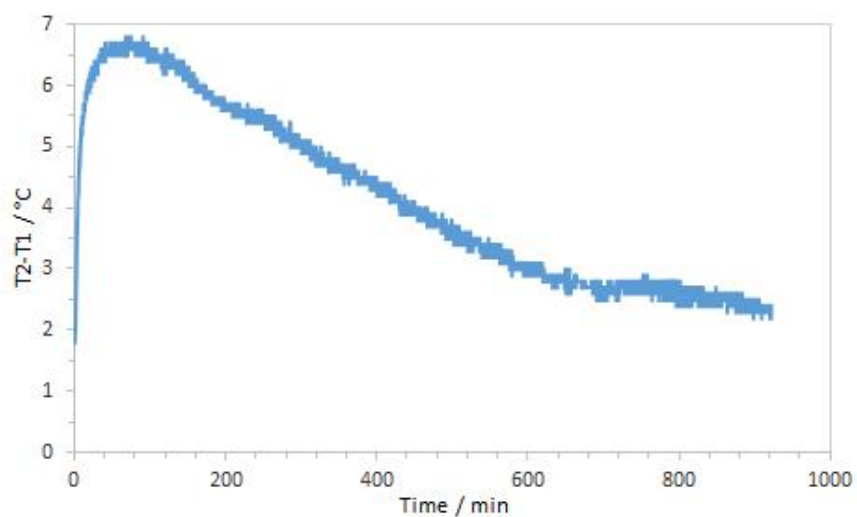
รูปที่ 39 โปรไฟล์อุณหภูมิของการดูดซับน้ำของ SAPO-11 (20) ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 120 °C



รูปที่ 40 โปรไฟล์อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นในเบตของ SAPO-11 (20) (T2-T1) ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 120 °C



รูปที่ 41 โพรไฟล์อุณหภูมิของการดูดซับน้ำของ SAPO-11 (20) ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 140 °C



รูปที่ 42 โพรไฟล์อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นในเบตของ SAPO-11 (20) ($T_2 - T_1$) ที่อุณหภูมิในชั้นสะสมพลังงานที่ 140 °C

ตารางที่ 13 ปริมาณความร้อนที่ได้จากการดูดซับของวัสดุ Li-LSX

อุณหภูมิในชั้น สะสมพลังงาน (°C)	อุณหภูมิที่เพิ่ม สูงขึ้นในเบด (T2-T1) (°C)	เวลาที่จุดที่ อุณหภูมิสูงสุดในเบด (T2-T1) (นาที)	อุณหภูมิที่เพิ่ม สูงขึ้นที่เหนือเบด (T3-T1) (°C)	เวลาที่จุดที่ อุณหภูมิสูงสุดในเหนือเบด (T3-T1) (นาที)
95	6.0	67	1.9	102
120	6.3	73	2.5	200
140	7.0	83	2.4	283

อุณหภูมิในชั้น สะสมพลังงาน (°C)	C _p (J/g K)	ความร้อนรวมใน เนื้อวัสดุดูดซับ (J)	ความร้อนรวมใน เนื้อวัสดุดูดซับ (kJ/kg)
95	1.263	109.90	7.327
120	1.279	115.09	7.673
140	1.274	124.25	8.283

ตารางที่ 14 ปริมาณความร้อนที่ได้จากการดูดซับของวัสดุ SAPO-11 (20)

อุณหภูมิในชั้น สะสมพลังงาน (°C)	อุณหภูมิที่เพิ่ม สูงขึ้นในเบด (T2-T1) (°C)	เวลาที่จุดที่ อุณหภูมิสูงสุดในเบด (T2-T1) (นาที)	อุณหภูมิที่เพิ่ม สูงขึ้นที่เหนือเบด (T3-T1) (°C)	เวลาที่จุดที่ อุณหภูมิสูงสุดที่ เหนือเบด (T3-T1) (นาที)
95	5.7	50	2.6	133
120	6.0	35	2.7	216
140	6.6	50	3.2	250

อุณหภูมิในชั้น สะสมพลังงาน (°C)	C _p (J/g K)	ความร้อนรวมใน เนื้อวัสดุดูดซับ (J)	ความร้อนรวมใน เนื้อวัสดุดูดซับ (kJ/kg)
95	1.093	86.92	5.795
120	1.090	86.65	5.777
140	1.079	85.77	5.718

4. สรุปผลการทดลอง

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ Low-Silica-X (LSX) โดยใช้แหล่งซิลิกาจากแกลบข้าวและการสังเคราะห์วัสดุโมเลกุลลาร์ซีฟซิลิโกอลูมิเนียมฟอสเฟต SAPO-11 สามารถสังเคราะห์ได้ในสภาวะที่เหมาะสมคือซีโอไลต์ LSX มีองค์ประกอบของเจลที่สังเคราะห์ $1 \text{ SiO}_2 : 0.45 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.75 \text{ K}_2\text{O} : 2.5 \text{ Na}_2\text{O} : 55.45 \text{ H}_2\text{O}$ ทำการบ่มที่ 70°C 3 ชั่วโมงและตกผลึกที่ 93°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงสำหรับวัสดุ SAPO-11 สังเคราะห์ได้ที่องค์ประกอบของเจลที่สังเคราะห์ $0.1 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ P}_2\text{O}_5 : 1 \text{ DPA} : 40 \text{ H}_2\text{O}$ โดยที่อัตราส่วนโดยโมลของ $(\text{Al}+\text{P})/\text{Si} = 20$ ทำการสังเคราะห์ที่ 210°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยจะได้วัสดุที่มีความเป็นโครงสร้างผลึกสูง

เมื่อนำซีโอไลต์ LSX มาดัดแปลงโครงสร้างโดยการแลกเปลี่ยนประจุในโครงสร้างดั้งเดิมคือ Na/K กับ Na, Li, Ca และ Mg และนำไปทดสอบการคายซับน้ำโดยวิธีการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงความร้อนของสาร พบว่า Li-LSX ให้ค่าพลังงานความร้อนสูงที่สุดในกลุ่มของซีโอไลต์ชนิดนี้และโลหะที่มีประจุ $1+$ ของ Na และ Li ให้ค่าพลังงานความร้อนที่สูงกว่าซีโอไลต์ที่ใส่โลหะประจุ $2+$ ของ Ca และ Mg โดยทั่วไปซีโอไลต์ชนิดนี้ให้ค่าความร้อนในช่วงอุณหภูมิในการคายซับที่กว้างในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 400°C สำหรับวัสดุ SAPO-11 ได้ทำการดัดแปลงโครงสร้างด้วยวิธีการเปลี่ยนปริมาณ Si ในโครงสร้างโดยกำหนดสัดส่วนโดยโมลของ $(\text{Al}+\text{P})/\text{Si} = \text{infinite}, 20, 4, 1.33$ และ 1 ซึ่งจะมีผลโดยพื้นฐานต่อปริมาณจุดว่องไวชนิดกรดในโครงสร้างจากการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงความร้อนของสาร พบว่า SAPO-11 ที่มีค่า $(\text{Al}+\text{P})/\text{Si} = 20$ ให้ค่าพลังงานความร้อนสูงที่สุด โดยที่พบว่ายิ่งปริมาณซิลิกอนในโครงสร้างยังมีค่ามาก พลังงานความร้อนที่ได้มีแนวโน้มลดลง และสำหรับวัสดุที่ไม่ได้ใส่ซิลิกอนเลย หรือที่ $(\text{Al}+\text{P})/\text{Si} = \text{infinite}$ ก็ให้ค่าความร้อนสูงมากเช่นกัน โดยทั่วไปวัสดุ SAPO-11 ให้ค่าความร้อนในช่วงอุณหภูมิในการคายซับที่แคบและอยู่ในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับ LSX คือในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 200°C

การทดสอบการดูดซับน้ำในท่อนดูดซับชนิดฟลักซ์เบดของ Li-LSX และ SAPO-11 ($(\text{Al}+\text{P})/\text{Si} = 20$) โดยทำการศึกษาถึงปัจจัยอุณหภูมิในขั้นการสะสมพลังงานที่ $95, 120$ และ 140°C ว่ามีผลต่อปริมาณการดูดซับของน้ำและค่าพลังงานความร้อนที่ได้จากวัสดุอย่างไร จากการทดสอบพบว่า Li-LSX ให้ค่าการดูดซับน้ำและปล่อยพลังงานความร้อนเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในขั้นการสะสมพลังงานในช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา แต่ในทางกลับกันสำหรับวัสดุ SAPO-11 ($(\text{Al}+\text{P})/\text{Si} = 20$) สามารถดูดซับน้ำและปล่อยพลังงานความร้อนได้ดีเทียบเท่ากับในทุกอุณหภูมิของขั้นการสะสมพลังงานในช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา โดยที่ Li-LSX ให้ค่าการดูดซับน้ำในโครงสร้าง $0.174 \text{ gH}_2\text{O/g zeolite}$ ความร้อนสูงสุดที่ได้คือ 8.28 kJ/kg (ที่อุณหภูมิขั้นการสะสมพลังงานที่ 140°C) และ SAPO-11 ค่าการดูดซับน้ำคือ $0.194 \text{ gH}_2\text{O/g molecular sieve}$ และให้ความร้อนสูงสุด 5.80 kJ/kg (ที่อุณหภูมิขั้นสะสมพลังงานที่ 95°C) ทำให้เราทราบช่วงการใช้งานของวัสดุ

ทั้งสองชนิดต่อประสิทธิภาพของความร้อนที่ได้และสามารถเลือกวัสดุในการกักเก็บพลังงานความร้อนที่เหมาะสมกับแหล่งสะสมพลังงานความร้อน

5. ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

เพื่อให้งานวิจัยใช้งานได้จริง ควรมีงานวิจัยต่อยอดโดยการสร้างชุดเครื่องมือ เช่น ชุดให้พลังงานความร้อนโดยใช้เครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนนำความร้อนจากวัสดุดูดซับออกมาใช้ ชุดให้ลมร้อนและชุดให้ความเย็น ซึ่งใช้หลักการให้ความเย็นจากการระเหย โดยอาจร่วมมือกับนักวิจัยในสาขาวิศวกรรมเครื่องกล นอกจากนั้นเพื่อการใช้งานได้จริง ควรมีการศึกษาการสังเคราะห์วัสดุดูดซับให้ได้ในปริมาณมาก เพื่อจะได้ไม่ต้องนำเข้าวัสดุดูดซับจากต่างประเทศ

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ (ระบุชื่อผู้แต่ง ชื่อเรื่อง ชื่อวารสาร ปี เล่มที่ เลขที่ และหน้า) หรือผลงานตามที่คาดไว้ในสัญญาโครงการ

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติที่คาดไว้ในสัญญาโครงการ กำลังดำเนินงาน เขียน manuscript เพื่อตีพิมพ์และจะดำเนินการแจ้งทางสกว เมื่อผลงานได้รับการตอบรับ

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์
 - เชิงวิชาการ (มีการพัฒนาการเรียนการสอน/สร้างนักวิจัยใหม่)

ได้มีการนำชุดทดสอบไปใช้ในการเรียนการสอนวิชา senior projects ปีการศึกษา 2560 จำนวน 2 กลุ่ม โดยนักศึกษาได้ทำวิจัยในหัวข้อ

1. การพัฒนาระบบกักเก็บพลังงานความร้อนโดยใช้ซีโอไลต์และพลังงานแสงอาทิตย์จากระบบรวมแสงชนิดรางพาราโบลา
โดย น.ส. สรชา พุ่มโกมุท และ น.ส. สโรชา ทัพพันธ์ดี
2. การพัฒนาระบบกักเก็บพลังงานความร้อนโดยใช้ซีโอไลต์และพลังงานแสงอาทิตย์จากโฟโตโวลตาอิกเซลล์
โดย นายฐิติกร มาเจริญ และนายพัชระ เพื่องการกล