

3. การทดลอง

3.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 จากเถ้าแกลบ

ทำการสังเคราะห์ SUZ-4 โดยมีสัดส่วน คือ $3.98\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:21.22\text{SiO}_2:1.30\text{TEA}_2\text{O}:1,202\text{H}_2\text{O}$ (Worathanakul and Kongkachuichay, 2008) โดยใช้เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH, 35 wt.%, Aldrich) เป็นสารก่อโครงสร้าง (Structure directing agent) ซิลิกาโซล (LUDOX AS-40, 40 wt.%, Aldrich) และเถ้าแกลบเป็นแหล่งของซิลิกา โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH, 85 wt.%, Carlo Erba) เป็นแหล่งของไอออนโพแทสเซียม และผงอลูมินัม (Al, 99.7 wt.%, Hi Media) เป็นแหล่งของอะลูมินัม การสังเคราะห์เริ่มจากการเตรียมสารละลายโพแทสเซียมอะลูมินेटโดยนำโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 10.6 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 206 กรัม แล้วค่อยๆเติมผงอลูมินัม 0.76 กรัม ให้ละลายโดยใช้เครื่องกวนแบบแท่งแม่เหล็ก ต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง เตรียมซิลิกาเจลที่อัตราส่วนโดยโมลของเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 50:50 (Amarin and Paisan, 2009) ใช้ซิลิกาโซล 22.5 กรัม แกลบ 9 กรัม ผสมกับ TEAOH 15.44 กรัม แล้วเติมน้ำกลั่น 47 กรัม กวนสารละลายต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำสารละลายทั้งสองมาผสมกันและกวนต่ออีก 3 ชั่วโมง จากนั้นนำไปใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ความดัน (PARR รุ่น 4843) เป็นระยะเวลา 4 วัน กรองแยกสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปล้างด้วยน้ำกลั่นจนมีค่า pH ประมาณ 7 จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง แล้วเผาที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมงเพื่อกำจัด TEAOH ที่เหลือ ตรวจสอบชนิดโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-Ray Diffraction (XRD), Phillips รุ่น PW1830/40)

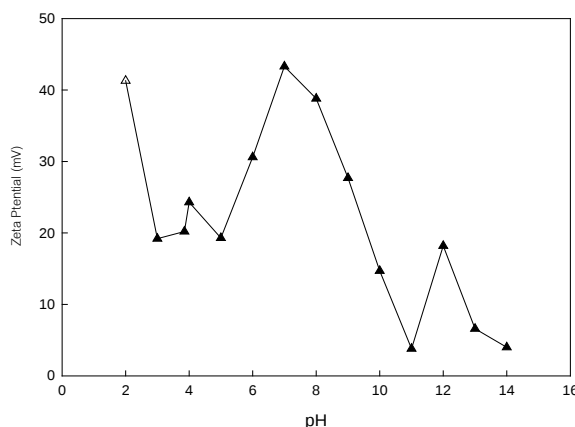
3.2 การเตรียมตัวรองรับมัลไลต์

ตัวรองรับที่ใช้เป็นท่อมัลไลต์ (Mullite, Techno Asset Co. Ltd.) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 15 มิลลิเมตร หนา 2 มิลลิเมตร มีความพรุนปรากฏ (Apparent porosity) 30 % นำท่อมัลไลต์ไปตัดให้ได้ความยาว 4 เซนติเมตรด้วยเครื่องตัดแบบ Low speed diamond saw (Buehler) แล้วนำไปล้างด้วยเครื่องล้างความถี่สูง (Ultrasonic cleaner) เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง ต่อด้วยการเผาที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง

3.3 การเตรียมเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4

ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้ใช้พอลิเอมีน (ATC4150, Elka Chemicals) มาช่วยในการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 จากการวัดค่า Zeta potential ของสารละลายพอลิเอมีน 4 wt.% ด้วยเครื่อง Zetasizer (Malvern Instrument รุ่น 3000 HAS) ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 5 พบว่าสารละลายพอลิเอมีนให้ค่า Zeta potential เป็นบวกในทุกค่า pH ที่วัด (pH 2-14) โดยที่สารละลายพอลิเอมีน 4 wt.% จะมีค่า pH ตั้งต้นเท่ากับ 3.85 และมีค่า Zeta potential เท่ากับ +20.2 mV ในขณะที่ที่ pH 3.85 ซีโอไลต์ SUZ-4 และมัลไลต์ มีค่า Zeta potential เท่ากับ -29.2 และ -7.7 ตามลำดับ (Worathanakul and Kongkachuichay, 2008) ดังนั้น

การเคลือบพอลิเอมีนบนท่อมัลไลต์ก่อนนำไปเคลือบซีโอไลต์ SUZ-4 จะทำให้ผิวของมัลไลต์มีประจุไฟฟ้าเป็นบวก ซึ่งตรงกันข้ามกับประจุบนผิวของอนุภาค SUZ-4 ส่งผลให้การยึดเกาะระหว่างตัวรองรับมัลไลต์ และ SUZ-4 ดีขึ้น



รูปที่ 5 ค่า Zeta potential ของสารละลายพอลิเอมีน

การทำเมมเบรน SUZ-4 เริ่มจากเตรียมสารละลายพอลิเอมีนโดยใช้น้ำที่มีประจุต่ำ (Deionized water) เป็นตัวทำละลาย นำตัวรองรับมัลไลต์ไปเคลือบสารละลายพอลิเอมีนด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ (Dip coating) เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง และนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 104 °C เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้ มาแขวนลอยในน้ำให้อยู่ในรูปคอลลอยด์ ซึ่งประกอบด้วย ซิลิกาโซล 1 wt.% ทำหน้าที่เป็นตัวประสานระหว่าง SUZ-4 กับมัลไลต์ เมทิลเอสเตอริลโฟเนต (88 wt.%, Dallepra SpA) 0.4 wt.% ทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิว (ช่วยให้อนุภาค SUZ-4 แขวนลอยอยู่ในน้ำได้ดี) และซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้จำนวน 5 wt.% กวนต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 15 นาที แล้วนำท่อมัลไลต์มาหมุนในสารละลายคอลลอยด์ด้วยอัตราเร็ว 60 รอบต่อนาที (ปิดปลายทั้งสองด้านด้วยจุกยาง) ที่ระยะเวลาต่างๆ จากนั้นปั่นต่อในอากาศด้วยอัตราเร็ว 60 รอบต่อนาที เป็นระยะเวลา 10 นาที เพื่อให้ได้ชั้นเมมเบรนที่มีความหนาสม่ำเสมอ นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ต่อด้วยการเผาที่อุณหภูมิ 550 °C นาน 4 ชั่วโมง เพื่อให้ซีโอไลต์ยึดติดกับตัวรองรับได้ดียิ่งขึ้น

ในกรณีที่ต้องการเคลือบเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 มากกว่า 1 ครั้ง ทำโดยนำท่อมัลไลต์ที่ผ่านการเคลือบ SUZ-4 แล้ว มาผ่านขั้นตอนการเคลือบสารละลายพอลิเอมีนซ้ำ จนถึงขั้นตอนสุดท้าย คือ เผาที่ 550 °C

3.4 การเตรียมเมมเบรนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SUZ-4

นำท่อที่เคลือบเมมเบรน SUZ-4 แล้วจากขั้นตอน 3.3 มา load Cu โดยใช้ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ เป็น precursor ด้วยเทคนิค Incipient Wetness Impregnation ให้มีปริมาณ Cu 5.5 wt.% คัลไซน์ที่ 550 °C

3.5 ศึกษาทดสอบความสามารถในการแยกก๊าซของเมมเบรน

ทดสอบการแพร่ผ่านของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO) ก๊าซไนโตรเจน (N₂) ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ก๊าซออกซิเจน (O₂) และก๊าซไฮโดรเจน (H₂) ซึ่งจะแบ่งการทดสอบออกเป็น 2 ช่วง ในช่วงที่ 1 จะเป็นการทดสอบการแยกก๊าซเดี่ยว และในช่วงที่ 2 จะเป็นการแยกก๊าซผสม โดยการทดสอบผ่านทางเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนซึ่งจัดทำขึ้นโดยเฉพาะ ทำจาก stainless steel ข้างในเป็นตัวยึดเพื่อรองรับการใส่เมมเบรนซีโอไลต์ Cu/SUZ-4 และใช้ประเก็นชนิดเทฟลอน และกราไฟต์ จากนั้นนำก๊าซไปวิเคราะห์ผ่านชุดเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas chromatography)

3.5.1 ทดสอบการแยกก๊าซเดี่ยว

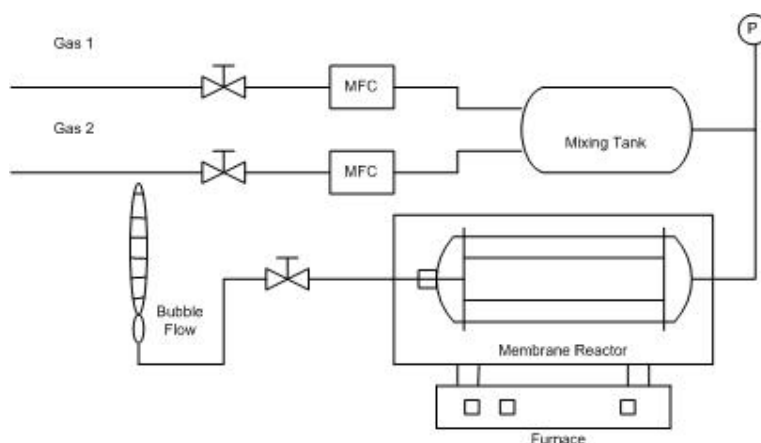
ทดสอบการแพร่ผ่านของก๊าซแต่ละประเภทโดยการใช้ก๊าซทั้งหมด 5 ประเภท ได้แก่ ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO) ก๊าซไนโตรเจน (N₂) ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ก๊าซออกซิเจน (O₂) และก๊าซไฮโดรเจน (H₂) ทำการทดลองตามลำดับขั้น ดังนี้

1. นำเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน ใส่ในชุดเครื่องมือวัดการแพร่ของก๊าซเดี่ยวและก๊าซผสมผ่านเมมเบรน (รูปที่ 6) โดยควบคุมอัตราการไหลและความดันขาเข้าของก๊าซ โดยให้อัตราการไหลเท่ากับ 30 มิลลิลิตร/นาที และความดันขาเข้าเท่ากับ 2 bar ทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 30, 60, 90, 120 และ 150 °C โดยกำหนดให้ความดันขาออกเป็นความดันบรรยากาศ จากนั้นวัดอัตราการไหลออกของก๊าซโดยใช้ Bubble Flow

2. คำนวณหาค่าการแพร่ผ่าน (Permeance, P_i) จากสมการ (7)

$$P_i = \frac{N_i}{\Delta P_i A} \quad (7)$$

P_i	=	ค่าการแพร่ผ่าน
N_i	=	อัตราการไหลของก๊าซ (mol/s)
ΔP_i	=	ความแตกต่างของความดัน (Pa)
A	=	พื้นที่ผิวของเมมเบรน (m ²)



รูปที่ 6 แผนภาพกระบวนการแยกก๊าซ

3.5.2 ทดสอบการแยกก๊าซผสม

ทดสอบการแพร่ผ่านของก๊าซแต่ละคู่ คือ H_2/NO , H_2/N_2 , H_2/O_2 , CO/NO , CO/N_2 และ CO/O_2 ทำเหมือนขั้นตอน 3.4.1 โดยการควบคุมอัตราการไหลเข้าของก๊าซคู่ให้มีค่าเท่ากับ 30 มิลลิลิตร/นาที ให้ก๊าซคู่แต่ละชนิดมีอัตราส่วนเข้า 1:1 วัดอัตราการไหลออกของก๊าซโดยใช้ Bubble Flow และนำก๊าซที่แพร่ผ่านจากเมมเบรนซีโอไลต์ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas chromatography) เพื่อหาอัตราส่วนของก๊าซผสมขาออก นำไปคำนวณหาค่า การแพร่ผ่าน (P_i) จากสมการ (7) และหาค่าแฟกเตอร์การแพร่ผ่านของก๊าซ (α_{ij}) จากสมการ (8)

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (8)$$

α_{ij} = แฟกเตอร์การแพร่ผ่าน

P_i = ค่าการแพร่ผ่านของก๊าซชนิด i

P_j = ค่าการแพร่ผ่านของก๊าซชนิด j

3.6 การทำปฏิกิริยา NOx Reduction

ทดสอบการทำปฏิกิริยา NOx Reduction ด้วยชุดปฏิกรณ์เมมเบรนที่สร้างขึ้น ควบคุมอัตราการไหลของก๊าซด้วย electronic mass flow controllers และ fixed valves ให้ความร้อนกับเครื่องปฏิกรณ์โดยเตาเผา Tube Furnace (รุ่น 2416 EUROTHERM บริษัท VECSTAR) โดยก่อนทำปฏิกิริยาดว้รงเมมเบรนจะถูกรีดิวซ์เพื่อเปลี่ยน CuO ให้เป็น Cu ด้วยการป้อน H_2 ที่ 400 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นลดอุณหภูมิลงเหลือ 350 °C ซึ่งพบว่าเป็นอุณหภูมิที่ให้ผลดีที่สุดในการรีดิวซ์ NO จากการใช้อยู่ Packed Bed Reactor (โครงการวิจัยปี 2553) แล้วจึงป้อนก๊าซตั้งต้นประกอบด้วย ก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO) ร้อยละ 0.02 โดยปริมาตร (ความเข้มข้นในถังบรรจุ 1000 ppm) ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 8 โดยปริมาตร ก๊าซไฮโดรเจนร้อยละ 12 โดยปริมาตร และก๊าซฮีเลียมร้อยละ 79.98 โดยปริมาตร อัตราการไหลรวมของก๊าซพิษจำลองเท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที ความดันตกคร่อมเมมเบรน 1 atm (1.01325×10^5 Pa) ทำการวัดปริมาณความเข้มข้นของก๊าซไนตริกออกไซด์ของก่อนทำปฏิกิริยาและหลังทำปฏิกิริยาดว้รงเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี