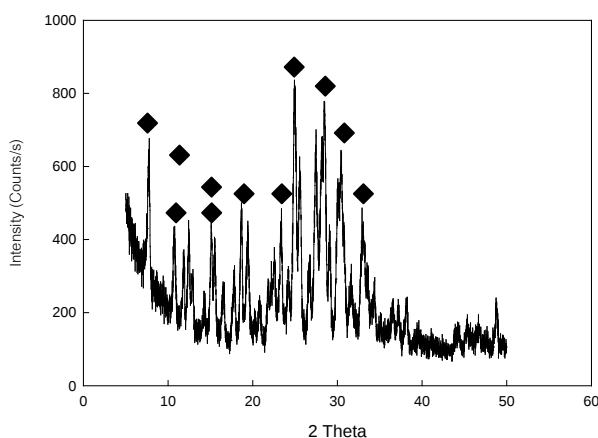


## 4. ผลการทดลองและวิจารณ์

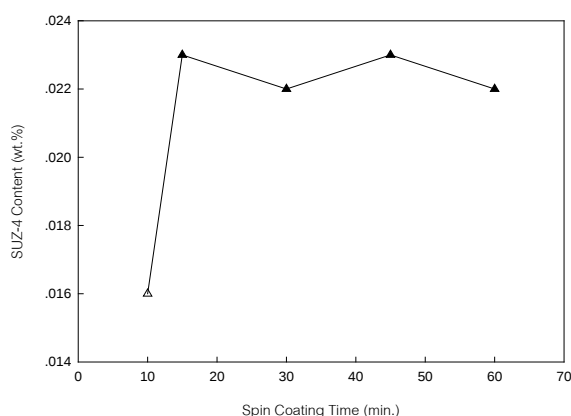
จากการนำซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้มาตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง XRD ได้ pattern ดังแสดงในรูปที่ 7 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับ pattern ของซีโอไลต์ SUZ-4 มาตรฐาน (Robson and Lillerud, 2001) พบว่ามีพีค (Peak) หลักตรงกันทุกพีค จึงสรุปได้ว่าซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากเถ้าแกลบมีโครงสร้างเป็นชนิด SUZ-4



รูปที่ 7 XRD pattern ของซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ด้วยซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซล เท่ากับ 50:50  
( ◆ SUZ-4)

### 4.1 ผลของระยะเวลาในการเคลือบ

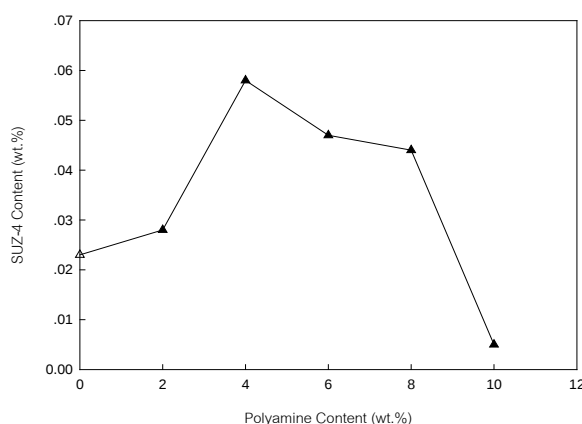
จากการนำเมมเบรนที่ผ่านการปั่นเคลือบด้วยเวลาที่แตกต่างกัน ไปหาปริมาณ SUZ-4 ที่ติดอยู่บนท่อมัดไลต์ด้วยการหาค่าที่เพิ่มขึ้นหลังผ่านการเผาที่ 550 องศาเซลเซียสแล้ว ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 8 จากรูปจะเห็นว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการเคลือบจาก 10 เป็น 15 นาที ส่งผลให้ซีโอไลต์ SUZ-4 เกาะบนตัวรองรับเพิ่มขึ้นจาก 0.016 เป็น 0.023 wt.% หลังจากนั้นค่าค่อนข้างคงที่เมื่อเพิ่มเวลามากขึ้น ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าระยะเวลา 15 นาทีเป็นเวลาที่เหมาะสมที่สุดในการปั่นเคลือบซีโอไลต์ SUZ-4 บนตัวรองรับมัดไลต์



รูปที่ 8 ปริมาณซีโอไลต์ SUZ-4 ที่เคลือบบนตัวรองรับมัดไลต์ โดยใช้ระยะเวลาในการปั่นเคลือบต่างกัน

## 4.2 ผลของปริมาณพอลิเอมีนต่อการเคลือบ

เพื่อศึกษาผลของปริมาณพอลิเอมีนต่อการปั่นเคลือบ SUZ-4 บนท่อมัลไลต์ ได้ทดลองจุ่มเคลือบท่อมัลไลต์ในสารละลายพอลิเอมีนที่มีความเข้มข้นต่างกันตามวิธีในหัวข้อ 2.3 หลังจากนั้นนำท่อมาปั่นเคลือบ SUZ-4 ด้วยระยะเวลา 15 นาที (ตามวิธีในหัวข้อ 2.3) เมื่อนำท่อมัลไลต์ไปชั่งน้ำหนักเพื่อหาปริมาณ SUZ-4 ที่เคลือบบนท่อ พบว่าการใช้พอลิเอมีนเปลี่ยนประจุบนผิวท่อมัลไลต์ช่วยให้ ซีโอไลต์ SUZ-4 เกาะบนท่อมัลไลต์ได้มากขึ้นตามที่คาดไว้ (แสดงในรูปที่ 9) โดยมีปริมาณ SUZ-4 มาเกาะบนมัลไลต์ได้สูงสุด 0.058 wt % (เพิ่มขึ้น 2.5 เท่าจากที่ไม่ใช้พอลิเอมีน) แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายพอลิเอมีนเกิน 4 wt.% กลับส่งผลในทางกลับกัน โดยเฉพาะที่ 10 wt.% มี SUZ-4 เคลือบบนมัลไลต์ต่ำกว่าที่ไม่ใช้พอลิเอมีน คาดว่าอาจเนื่องมาจากการใช้พอลิเอมีนเข้มข้นมากเกินไปทำให้เกิดชั้นพอลิเอมีนที่หนาแน่นระหว่างมัลไลต์กับ SUZ-4 เมื่อทำการคัลไซน์ที่ 550 °C พอลิเอมีนสลายตัวทิ้งช่องว่างไว้มาก ส่งผลให้การเกาะตัวของ SUZ-4 บนมัลไลต์ไม่ดี ดังนั้นจึงเลือกใช้พอลิเอมีนเข้มข้น 4 wt.% สำหรับการเคลือบหลายชั้นในการทดลองลำดับถัดไป



รูปที่ 9 ปริมาณซีโอไลต์SUZ-4 ที่เคลือบบนตัวรองรับมัลไลต์ โดยใช้สารละลายพอลิเอมีนที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน

## 4.3 ผลการปั่นเคลือบซ้ำ

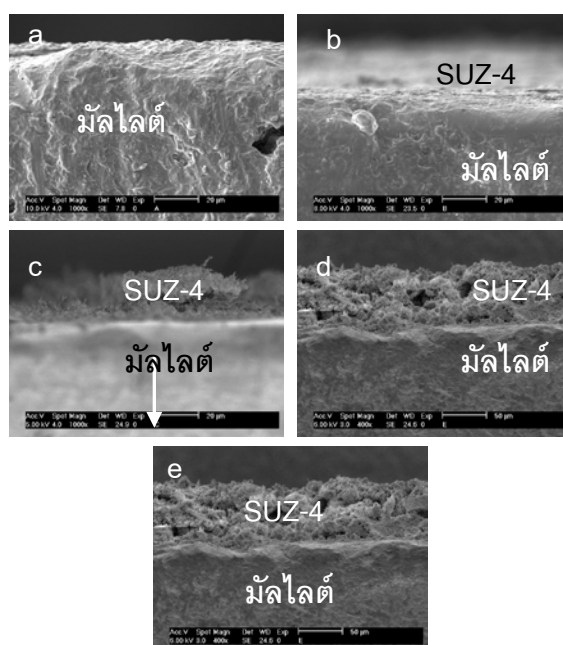
เมื่อนำท่อมัลไลต์ที่ผ่านการปั่นเคลือบซีโอไลต์ SUZ-4 มากกว่า 1 ครั้ง ไปวิเคราะห์หาปริมาณ SUZ-4 ที่เคลือบ และหาความหนาของชั้นเมมเบรนด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM, Philips รุ่น XL30CP) ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 3 และรูปที่ 10 พบว่าการใช้พอลิเอมีนช่วยเพิ่มปริมาณ SUZ-4 ที่เคลือบบนมัลไลต์ และส่งผลให้ชั้นเมมเบรนที่ได้หนาขึ้นอีกประมาณ 6  $\mu\text{m}$  สำหรับการเคลือบ SUZ-4 ซ้ำ พบว่าการเพิ่มจำนวนเป็น 2 และ 3 ครั้ง ทำให้ได้ SUZ-4 มายึดเกาะบนตัวรองรับมากขึ้น โดยเพิ่มขึ้น 1.4 และ 1.8 เท่าตามลำดับ และให้เมมเบรนหนาเพิ่มขึ้นประมาณ 20  $\mu\text{m}$  ต่อการเคลือบซ้ำ 1 ครั้ง

ตารางที่ 3 ปริมาณของซีโอดี SUZ-4 ที่ยึดเกาะบนตัวรองรับมัลไลต์และความหนาของชั้นเมมเบรน

| ตัวอย่าง         | ปั่นเคลือบ (ครั้ง) | ปริมาณ SUZ-4 (wt.%) | ความหนา <sup>b</sup> (μm) |
|------------------|--------------------|---------------------|---------------------------|
| M1N <sup>a</sup> | 1 <sup>a</sup>     | 0.023               | 14±3                      |
| M1               | 1                  | 0.058               | 20±4                      |
| M2               | 2                  | 0.084               | 48±8                      |
| M3               | 3                  | 0.158               | 68±6                      |

<sup>a</sup>ไม่ใช้พอลิเอมีน

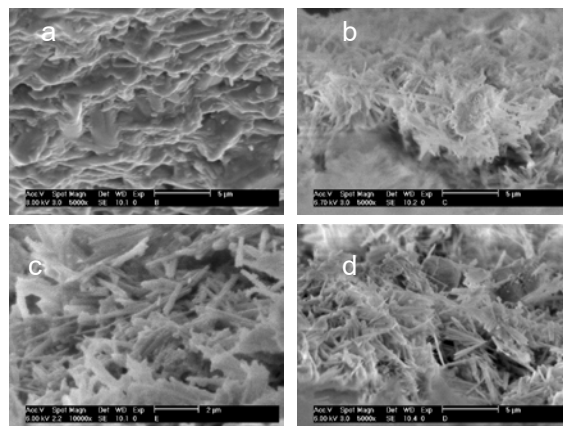
<sup>b</sup>เฉลี่ยจากข้อมูล 13 จุด



รูปที่ 10 ภาพตัดขวางของเมมเบรนซีโอดี SUZ-4 บนตัวรองรับมัลไลต์

(a) ตัวรองรับมัลไลต์ก่อนเคลือบ (b) M1N (c) M1 (d) M2 (e) M3

รูปที่ 11 แสดงภาพ SEM ของผิวด้านนอกของเมมเบรน จะเห็นผลึกรูปเข็มทับซ้อนกัน ซึ่งเป็นผลึกของซีโอไลต์ SUZ-4 (Worathanakul and Kongkachuichay, 2008)



รูปที่ 11 ภาพ SEM แสดงผิวด้านบนของเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 บนตัวรองรับมัลไลต์

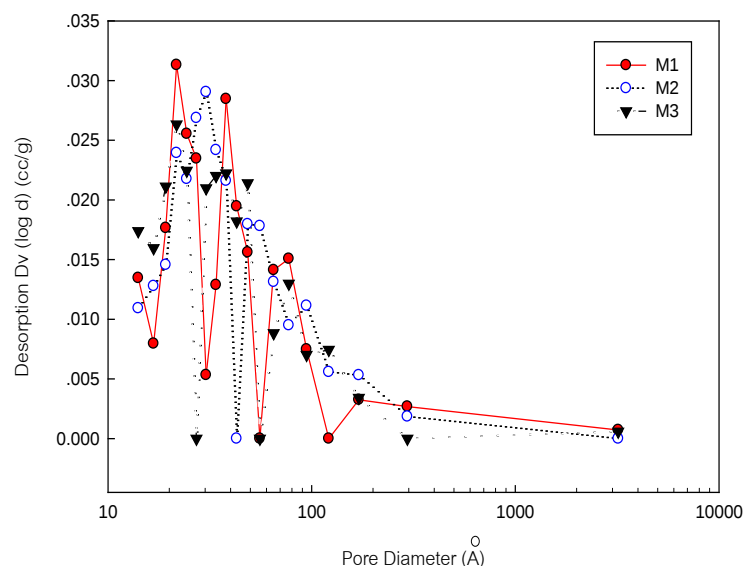
(a) M1N (b) M1 (c) M2 (d) M3

จากการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดเฉลี่ยของรูพรุนของชั้นเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 ที่เคลือบบนตัวรองรับมัลไลต์ด้วยเครื่อง BET Nitrogen Adsorption (Autosorp 1C, Quantachrome) ผลการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 4 และ รูปที่ 12 พบว่าชั้นเมมเบรนที่ได้จากการปั่นเคลือบมากกว่า 1 ครั้ง ยังคงมีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรวมของรูพรุนไม่แตกต่างจากการเคลือบ 1 ครั้งมากนัก คือ มีพื้นที่อยู่ในช่วง 18-23 ตารางเมตร/กรัม และมีปริมาตรรูพรุนประมาณ 0.016 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม เมื่อพิจารณากราฟการกระจายตัวของรูพรุน (รูปที่ 12) พบประเด็นที่น่าสนใจคือ รูพรุนของเมมเบรนทั้ง 3 ตัวอย่างมีรูปแบบการกระจายตัวแบบ Trimodal ให้ค่าเฉลี่ย 3 ค่า ดังแสดงในตารางที่ 4 โดยที่รูพรุนขนาดเล็ก (21 Å) มีจำนวนรูพรุนมากที่สุด รองลงมาเป็นขนาดกลาง (29-38 Å) และใหญ่ (47-76 Å) ตามลำดับ

ตารางที่ 4 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 บนตัวรองรับมัลไลต์

| Sample | BET surface area <sup>1</sup><br>(m <sup>2</sup> /g) | Total pore volume <sup>1</sup><br>(cm <sup>3</sup> /g) | Pore diameter <sup>1</sup><br>(Å) |
|--------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| M1     | 18.2                                                 | 0.0167                                                 | 21±7, 38±12,<br>76±31             |
| M2     | 17.6                                                 | 0.0161                                                 | 21±5, 29±7, 47±16                 |
| M3     | 23.1                                                 | 0.0168                                                 | 21±6, 37±7, 47±6                  |

<sup>1</sup>BJH micropore analysis method

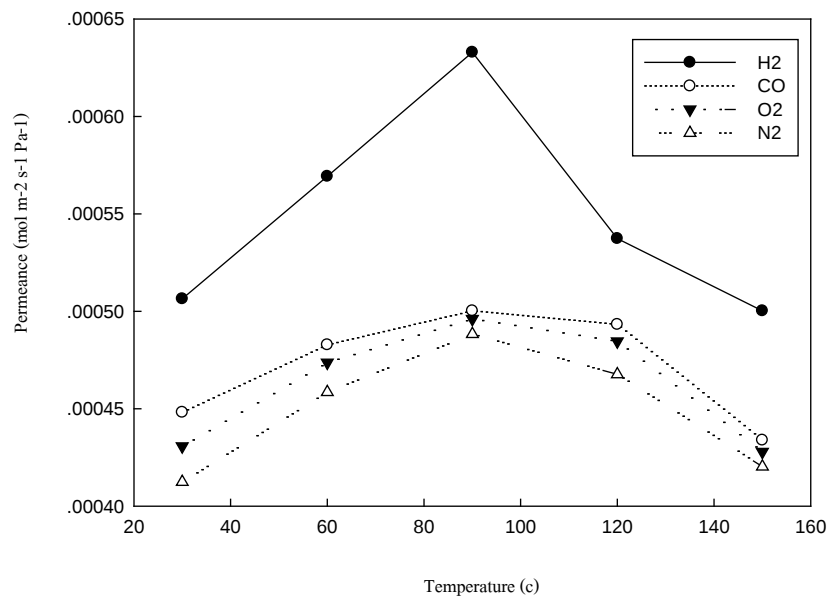


รูปที่ 12 การกระจายตัวของรูพรุนของเมมเบรน SUZ-4 บนตัวรองรับมัลไลต์

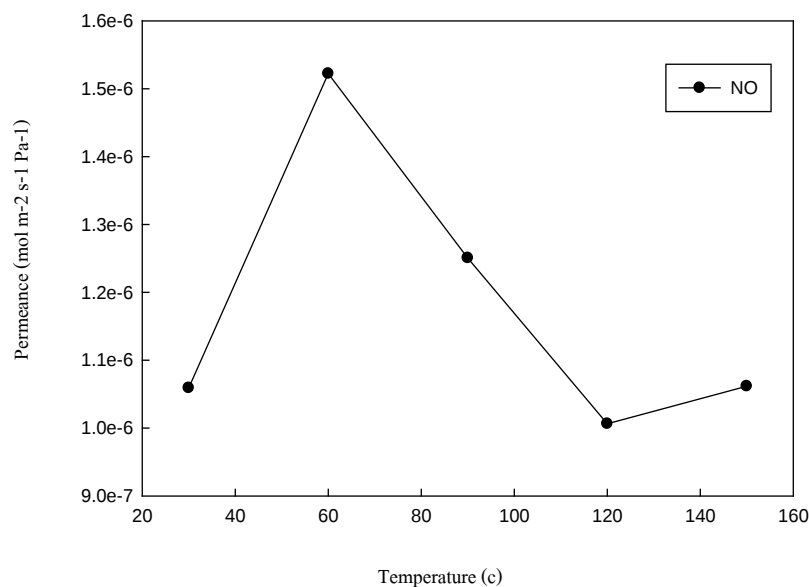
#### 4.4 การแยกก๊าซผ่านเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4

##### 4.4.1 ความสามารถในการแยกก๊าซเดี่ยว

เมื่อนำเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 ที่ผ่านการเคลือบจำนวน 3 ครั้ง มาทำการทดสอบความสามารถในการแยกก๊าซแต่ละชนิด ได้แก่ ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO) ก๊าซไนโตรเจน ( $N_2$ ) ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ก๊าซออกซิเจน ( $O_2$ ) และก๊าซไฮโดรเจน ( $H_2$ ) ที่อุณหภูมิ 30, 60, 90, 120 และ 150 °C ผลการทดลองแสดงในรูปที่ 13-14 พบว่าค่า Permeance ของก๊าซแต่ละชนิดนั้นขึ้นกับขนาดโมเลกุล (Kinetic Diameter) ของก๊าซ ในช่วงแรกการแพร่ผ่านมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จนถึงจุดสูงสุดที่ 90 °C จากนั้นมีค่าลดต่ำลง ยกเว้น NO ที่มีค่าสูงสุดที่ 60 °C แสดงให้เห็นว่าการเคลื่อนที่ผ่านของก๊าซผ่านเมมเบรนซีโอไลต์ที่สามารถเกิด Adsorption ของโมเลกุลก๊าซที่ผ่านกับพื้นผิวของเมมเบรนจะถูกควบคุมด้วย 2 กลไก คือ Surface Diffusion และ Gas Translation (Bakker et al., 1997) ซึ่งในกลไกแรกก๊าซจะถูกดูดซับบนพื้นผิวของซีโอไลต์ โมเลกุลที่ถูกดูดซับจะเป็นสะพานเชื่อมต่อการเคลื่อนที่ผ่านของโมเลกุลก๊าซ จึงเรียกว่า Surface Diffusion ดังนั้นอัตราเร็วในการแพร่ผ่านจะขึ้นกับปริมาณก๊าซที่ถูกดูดซับไว้ซึ่งแปรผกผันกับอุณหภูมิ ค่า Permeance จึงลดลงในช่วงหลัง ส่วนกลไกหลังเป็นการแพร่ของโมเลกุลก๊าซผ่านโพรงเปิดของซีโอไลต์ด้วยพลังงานจลน์ อัตราเร็วในการแพร่ผ่านจะขึ้นกับระดับพลังงานจลน์ ขนาดโมเลกุล และ Mean free Path ซึ่งในกลไกนี้จะแปรโดยตรงกับอุณหภูมิ จึงสรุปได้ว่าในช่วงอุณหภูมิต่ำการแพร่แบบ Gas Translation เป็นกลไกหลัก ขณะที่อุณหภูมิสูง Surface Diffusion เป็นกลไกหลักที่ควบคุม Global Rate of Diffusion ซึ่งสอดคล้องกับงานของ Bakker et al. (1997), Centeno et al. (1999) และ Yin et al. (2010)



รูปที่ 13 ความสามารถในการแพร่ผ่านของก๊าซ H<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub> และ N<sub>2</sub>

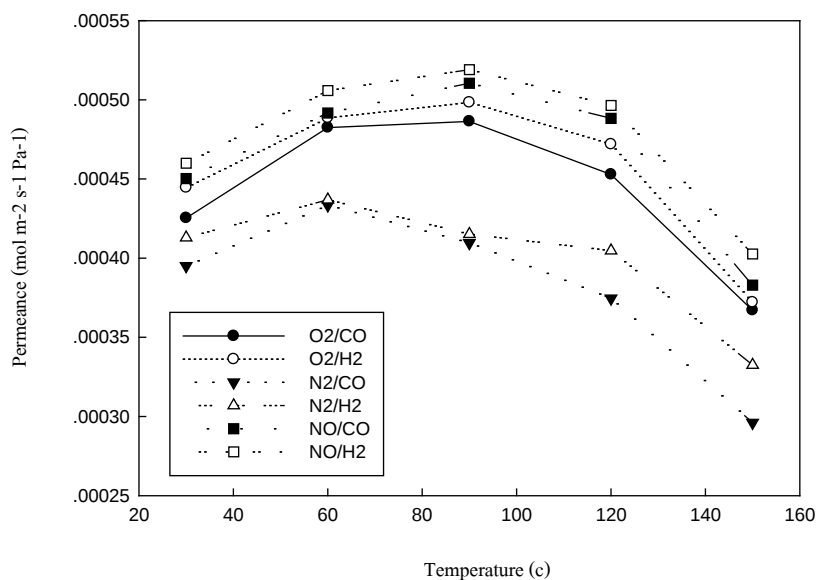


รูปที่ 14 ความสามารถในการแพร่ผ่านของก๊าซ NO

#### 4.4.2 ความสามารถในการแยกก๊าซผสม

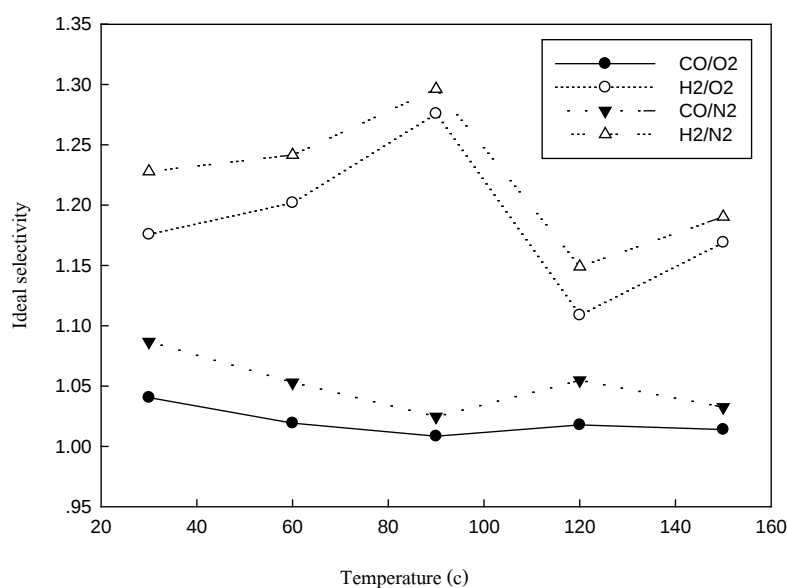
เมื่อนำเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 ที่ผ่านการเคลือบจำนวน 3 ครั้ง ทำการทดสอบความสามารถในการแยกก๊าซผสมแต่ละคู่ ได้แก่ H<sub>2</sub>/NO, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, CO/NO, CO/N<sub>2</sub> และ CO/O<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิ 30, 60, 90, 120 และ 150°C พบว่าก๊าซผสมแต่ละคู่จะมีความสามารถในการแยกก๊าซที่มีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน นั่นคือความสามารถในการแพร่ผ่านของก๊าซจะมีค่าเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิหนึ่งจากนั้นจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ตามลักษณะเดียวกันกับการแยกก๊าซของก๊าซเดี่ยว ก๊าซ NO/H<sub>2</sub>, NO/CO, O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> และ O<sub>2</sub>/CO จะมี

ค่าความสามารถในการแยกก๊าซสูงสุดที่อุณหภูมิ  $90^{\circ}\text{C}$  ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $5.19 \times 10^{-4}$ ,  $5.10 \times 10^{-4}$ ,  $4.98 \times 10^{-4}$  และ  $4.86 \times 10^{-4}$  ตามลำดับ ก๊าซ  $\text{N}_2/\text{H}_2$  และ  $\text{N}_2/\text{CO}$  จะมีค่าความสามารถในการแยกก๊าซสูงสุดที่อุณหภูมิ  $60^{\circ}\text{C}$  ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $4.37 \times 10^{-4}$  และ  $4.33 \times 10^{-4}$  ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 15

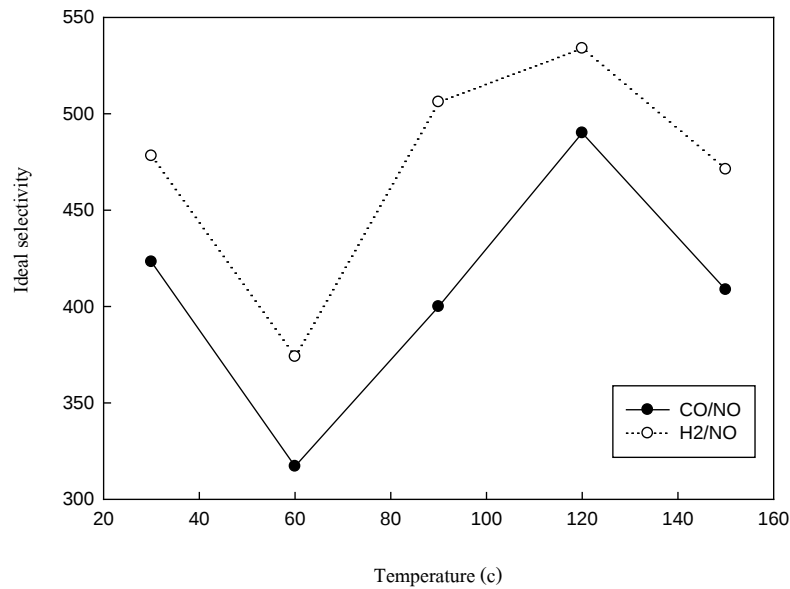


รูปที่ 15 ความสามารถในการแพร่ผ่านของก๊าซ  $\text{NO}/\text{H}_2$ ,  $\text{NO}/\text{CO}$ ,  $\text{O}_2/\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2/\text{CO}$ ,  $\text{N}_2/\text{H}_2$  และ  $\text{N}_2/\text{CO}$

ค่า Ideal Selectivity ของก๊าซ  $\text{CO}/\text{N}_2$  และ  $\text{CO}/\text{O}_2$  มีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ  $30^{\circ}\text{C}$  มีค่าเท่ากับ 1.09 และ 1.04 ก๊าซ  $\text{H}_2/\text{N}_2$  และ  $\text{H}_2/\text{O}_2$  มีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ  $60^{\circ}\text{C}$  มีค่าเท่ากับ 1.30 และ 1.28 ก๊าซ  $\text{H}_2/\text{NO}$  และ  $\text{CO}/\text{NO}$  ค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ  $120^{\circ}\text{C}$  มีค่าเท่ากับ 534 และ 490 ดังแสดงในรูปที่ 16-17

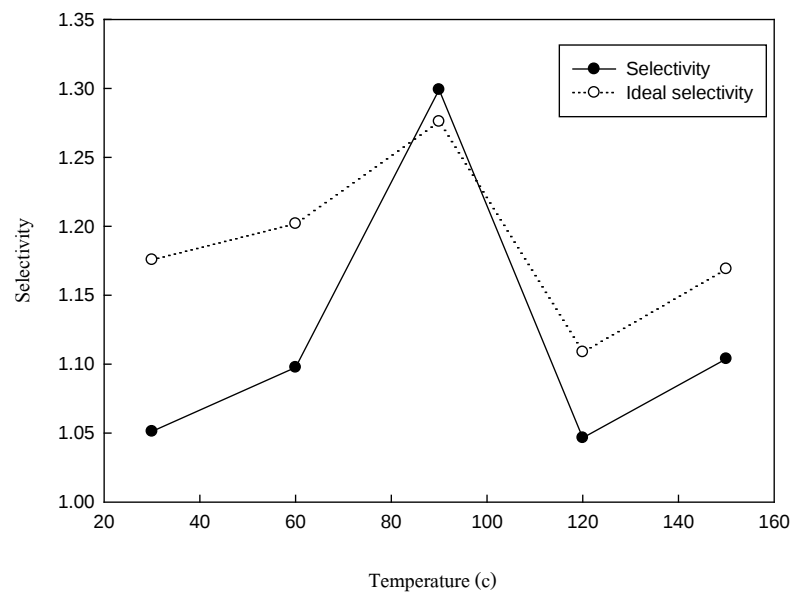


รูปที่ 16 Ideal Selectivity ของ ก๊าซ  $\text{CO}/\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{O}_2$ ,  $\text{CO}/\text{N}_2$  และ  $\text{H}_2/\text{N}_2$

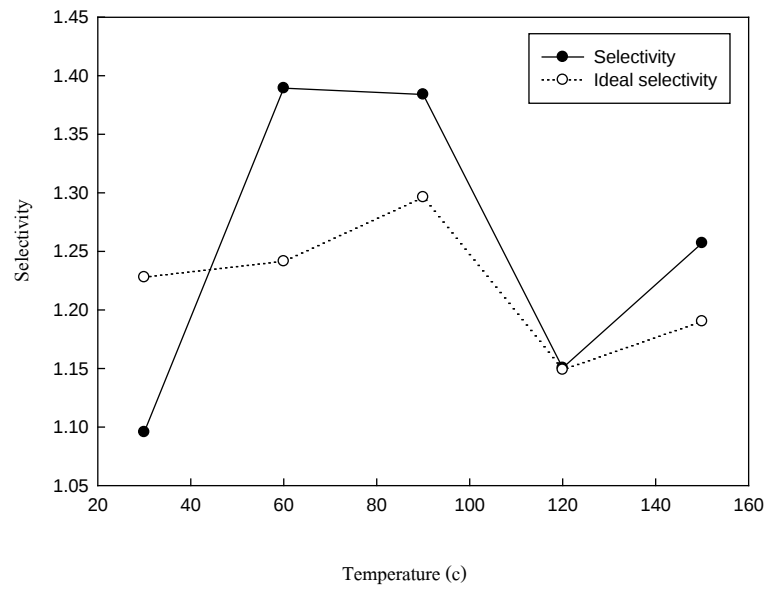


รูปที่ 17 Ideal Selectivity ของ ก๊าซ CO/NO และ H<sub>2</sub>/NO

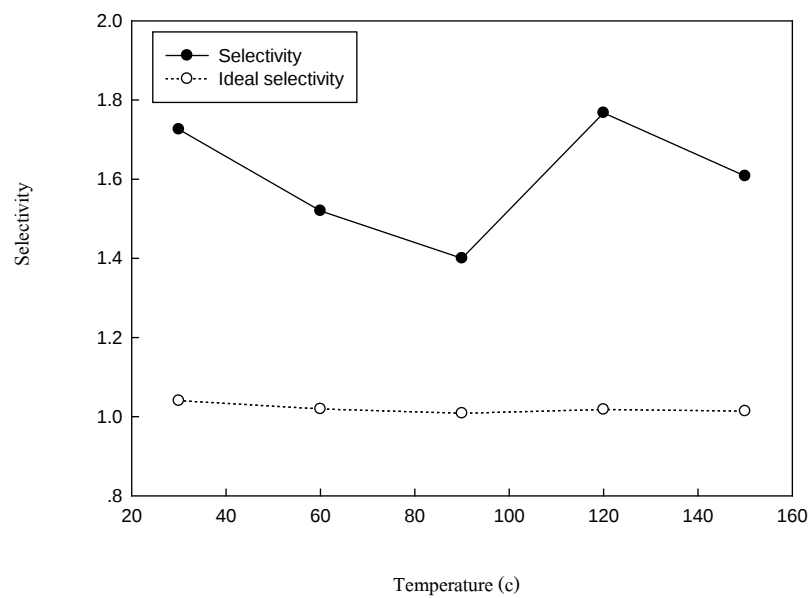
เมื่อเปรียบเทียบค่า Selectivity กับค่า Ideal selectivity ของก๊าซแต่ละคู่ พบว่ามีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน แต่จะมีค่าไม่เท่ากัน เนื่องมาจากก๊าซแต่ละคู่เมื่อผ่านเมมเบรนซีโอไซด์ SUZ-4 นั้นอาจจะมี Interaction ระหว่างกันทำให้ความสามารถในการแยกก๊าซแต่ละชนิดมีค่าแตกต่างไปจากเดิม ดังนั้นจึงส่งผลให้ค่า Selectivity กับค่า Ideal selectivity ไม่เท่ากัน ดังแสดงในรูปที่ 18-22



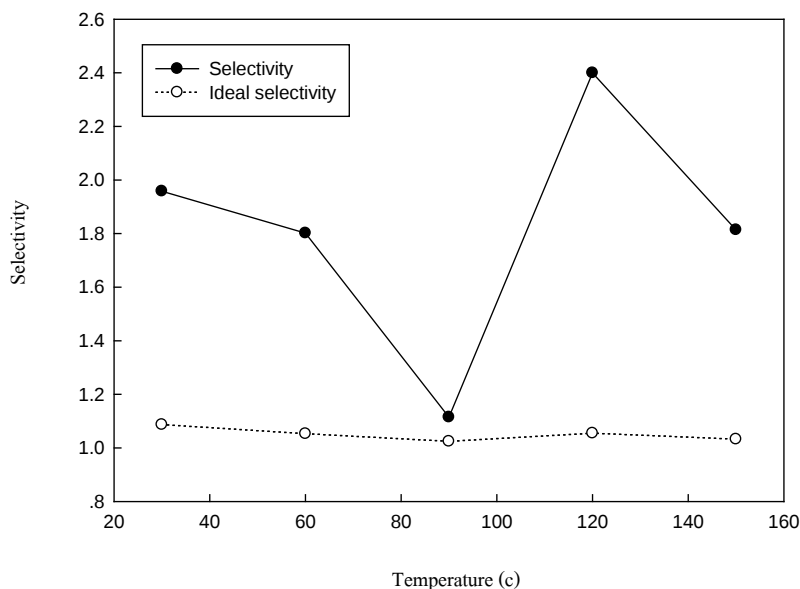
รูปที่ 18 Selectivity และค่า Ideal selectivity ของ H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>



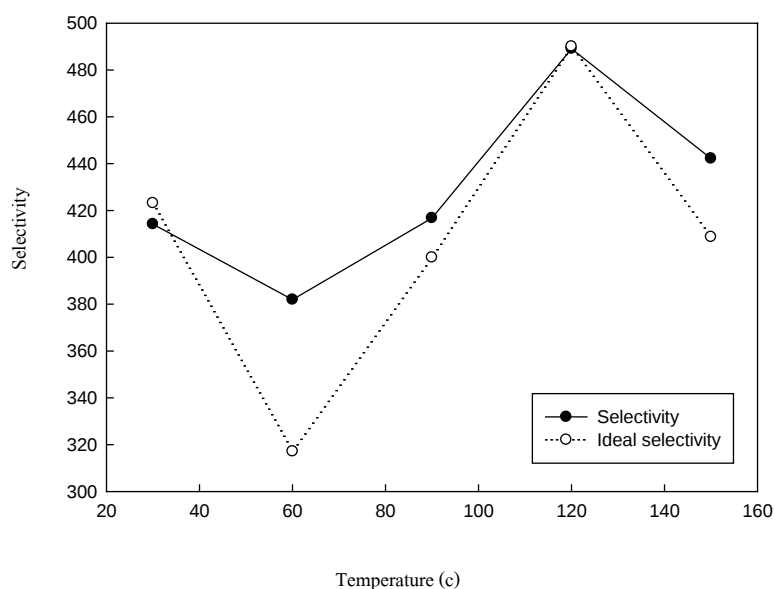
รูปที่ 19 Selectivity และค่า Ideal selectivity ของ  $H_2/N_2$



รูปที่ 20 Selectivity และค่า Ideal selectivity ของ  $CO/O_2$

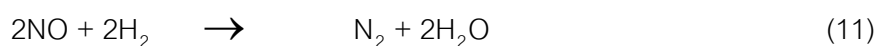


รูปที่ 21 Selectivity และค่า Ideal selectivity ของ CO /N<sub>2</sub>

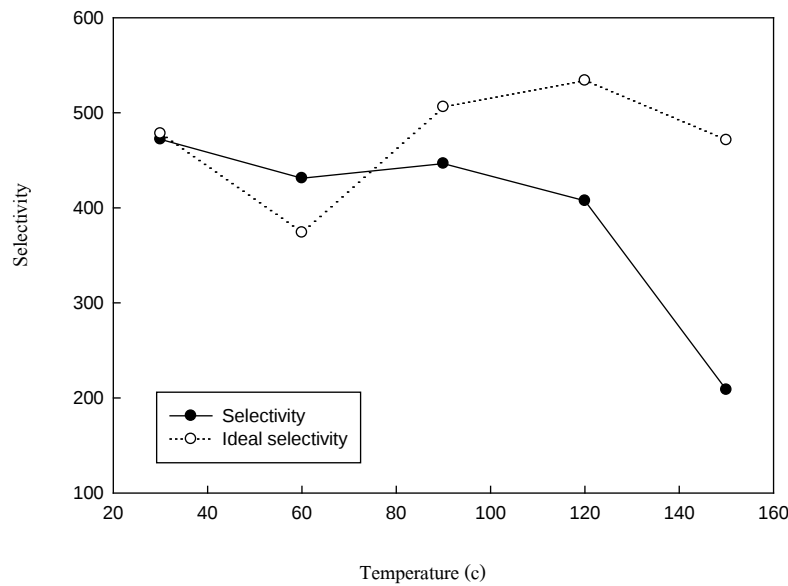


รูปที่ 22 Selectivity และค่า Ideal selectivity ของ CO /NO

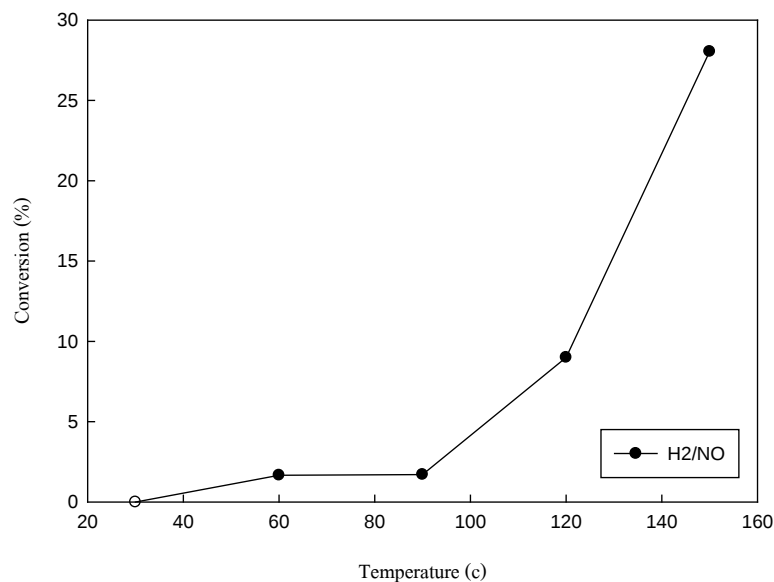
ค่า Selectivity และค่า Ideal selectivity ของก๊าซ H<sub>2</sub> /NO จะมีต่างกันมากในช่วงอุณหภูมิ 120-150 °C เนื่องมาจากการแยกก๊าซ H<sub>2</sub> /NO ผ่านเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 ในช่วงอุณหภูมิ 120-150 °C พบว่ามีก๊าซไนโตรเจนเกิดขึ้น ส่งผลให้ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO) และก๊าซไฮโดรเจน (H<sub>2</sub>) แพร่ผ่านเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 มีค่าน้อยลง ทำให้ค่า Selectivity มีค่าแตกต่างกับค่า Ideal selectivity มาก ดังแสดงในรูปที่ 23 แสดงว่าที่ 120-150 °C เกิดปฏิกิริยารีดักชัน NO ด้วย H<sub>2</sub> ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



จากรูปที่ 24 จะพบว่าในช่วงอุณหภูมิ 30-90 °C ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (Conversion) จะมีค่าเท่ากับ 0-1.7 % และจะมีค่าสูงขึ้นที่อุณหภูมิ 120-150 °C โดยมีค่าสูงสุดเท่ากับ 28.04% แสดงว่าในช่วงอุณหภูมิ 120-150 °C นั้นจะเริ่มเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 11 ซึ่งเมื่อทดสอบการแยกก๊าซ  $H_2/NO$  ผ่านเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 จะเกิดก๊าซไนโตรเจนเกิดขึ้น



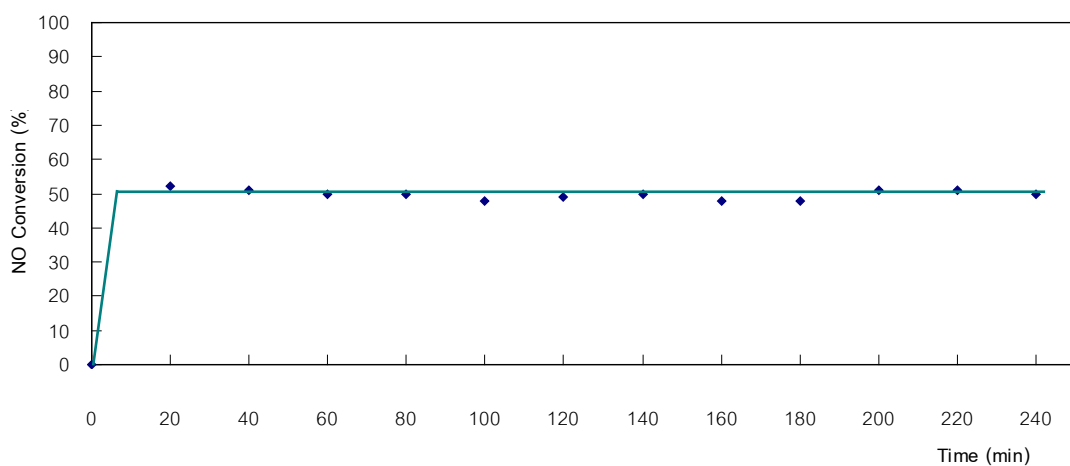
รูปที่ 23 Selectivity และค่า Ideal selectivity ของ  $H_2/NO$



รูปที่ 24 NO Conversion ที่เกิดระหว่างการทดสอบการแยกก๊าซ  $H_2/NO$  บนเมมเบรนซีโอไลต์ Cu/SUZ-4

#### 4.5 ผลการทดสอบปฏิกิริยารีดักชัน NO

ผลการทดสอบการทำปฏิกิริยา NO Reduction ด้วยปฏิกรณ์เมมเบรน 5.5%Cu/SUZ-4 ที่อุณหภูมิ 350 °C แสดงในรูปที่ 25 พบว่าได้ค่า NO Conversion เฉลี่ย 50 % เทียบกับ 75 % ที่ได้จากการใช้ปฏิกรณ์แบบ Packed Bed (สุทธิพงษ์ เลิศอุไรวงศ์ และ ไพศาล คงคาอุยฉาย (2554) ตัวเลขที่ลดลงน่าจะมาจากเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนที่ใช้ให้เวลาในการทำปฏิกิริยา (Interaction Time) สั้นกว่าแบบ Packed Bed มาก และทิศทางการไหลของกระแสก๊าซตั้งต้นอยู่ในแนวสัมผัส (tangent) กับเมมเบรนทำให้การสัมผัสกันระหว่างก๊าซกับตัวเร่งไม่ดีเหมือนใน Packed Bed ที่กระแสไหลในแนวตั้งฉากกับ Catalyst Bed ดังนั้นจึงควรทดลองใช้รูปแบบผสมของทั้งสองแบบ คือ ใช้ตัวเร่งทั้งในแบบ Packed Bed และแบบเมมเบรน โดยบรรจุผงตัวเร่งในส่วน Shell ของเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน



รูปที่ 25 NO Conversion ที่ 350 °C จากการทำปฏิกิริยาด้วยปฏิกรณ์แบบเมมเบรน 5.5%Cu/SUZ-4