



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญญา

วิศวกรรมเคมี

วิศวกรรมเคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 บนท่อมัลไลต์เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการกำจัด
ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์

Synthesis of Zeolite SUZ-4 Membrane Coated on Mullite Tube for NO_x Reduction

นามผู้วิจัย นางสาวภัครดา แสนสุขสม

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รongศาสตราจารย์ไพศาล คงคาอุษณาย, Ph.D.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(รongศาสตราจารย์เมตตา เจริญพานิช, D.Eng.)

หัวหน้าภาควิชา

(รongศาสตราจารย์อภิญญา ดวงจันทร์, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รongศาสตราจารย์กัญจนา ชีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

สิงสิงวิ มทาวิตยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 บนท่อมัลไลต์เพื่อใช้เป็น

ตัวเร่งปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์

Synthesis of Zeolite SUZ-4 Membrane Coated on Mullite Tube for NO_x Reduction

โดย

นางสาวกัศรดา แสนสุขสม

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2554

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ภัครดา แสนสุขสม 2554: การสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 บนท่อมัลไลต์เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขา วิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รองศาสตราจารย์ไพศาล คงกาญจนา, Ph.D. 87 หน้า

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 โดยใช้ท่อมัลไลต์เป็นตัวรองรับเพื่อจะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ การทดลองเริ่มจากการสังเคราะห์ผลึกซีโอไลต์ SUZ-4 ผ่านกระบวนการโซลเจลไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้เถ้าแกลบเป็นวัตถุดิบร่วมกับสารเคมีอื่น ในขั้นตอนของการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ใช้เทคนิคปั่นเคลือบท่อมัลไลต์ในสารแขวนลอยซีโอไลต์ SUZ-4 ก่อนการเคลือบได้ปรับเปลี่ยนประจุไฟฟ้าบนผิวของมัลไลต์จากประจุลบซึ่งเหมือนกับประจุบนผิวของซีโอไลต์ SUZ-4 ให้กลายเป็นประจุบวกด้วยการเคลือบตัวรองรับมัลไลต์ด้วยสารละลายพอลิเอมีนซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ให้ประจุบวกจากการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการปั่นเคลือบ คือ ใช้เวลา 15 นาที ใช้สารละลายพอลิเอมีนเข้มข้น 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทำให้ได้ปริมาณซีโอไลต์ SUZ-4 เกาะบนตัวรองรับมัลไลต์เป็นปริมาณมากที่สุด 0.058 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในการเคลือบ 1 ครั้งและได้ชั้นเมมเบรนหนา 20 ± 4 ไมโครเมตร เมื่อทำการเคลือบซ้ำจะได้ชั้นเมมเบรนที่หนาขึ้นประมาณ 20 ไมโครเมตรต่อการซ้ำ 1 ครั้ง ชั้นเมมเบรนที่ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง 17.6-23.1 ตารางเมตร/กรัม และมีรูปแบบการกระจายของรูพรุนแบบ 3 ช่วง โดยมีขนาดเฉลี่ยอยู่ในช่วง 20-80 อังสตรอม

จากนั้นได้ศึกษาความสามารถในการแพร่ผ่านเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 ของก๊าซ H_2 , CO , O_2 , N_2 และ NO ที่อุณหภูมิ 30-150 เซลเซียส พบว่าความสามารถในการแพร่ผ่านของก๊าซเดี่ยวเรียงลำดับดังนี้ $H_2 > CO > O_2 > N_2 > NO$ และก๊าซผสม $NO/H_2 > NO/CO > O_2/H_2 > O_2/CO > N_2/H_2 > N_2/CO$ พบว่าความสามารถในการแพร่ขึ้นกับขนาดโมเลกุลของก๊าซเป็นหลัก และในช่วงอุณหภูมิที่ทดสอบ พบว่า การแพร่ผ่านของก๊าซถูกควบคุมด้วย 2 กลไก คือ surface diffusion และ gas translation diffusion ส่งผลให้ในช่วงอุณหภูมิต่ำ (ต่ำกว่า 80 เซลเซียสโดยประมาณ) การแพร่แปรโดยตรงกับอุณหภูมิและถูกควบคุมด้วยกลไก surface diffusion แต่ในช่วงอุณหภูมิสูง (มากกว่า 80 เซลเซียสโดยประมาณ) การแพร่แปรผกผันกับอุณหภูมิและถูกควบคุมด้วยกลไก gas translation diffusion นอกจากนี้ยังพบว่าก๊าซผสมแต่ละคู่กันเกิดปฏิสัมพันธ์ระหว่างกันส่งผลให้ค่า selectivity จากการทดลองจริงแตกต่างจากค่า ideal selectivity และสำหรับคู่ก๊าซ NO/H_2 พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 120-150 เซลเซียส เริ่มเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ NO ทำให้เกิดก๊าซไนโตรเจนขึ้น โดยมีค่า NO conversion สูงสุดที่อุณหภูมิ 150 เซลเซียส มีค่าเท่ากับ 28.04 เปอร์เซ็นต์

Pakkarada Sansuksom 2011: Synthesis of Zeolite SUZ-4 Membrane Coated on Mullite Tube for NO_x Reduction. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Associate Professor Paisan Kongkachuichay, Ph.D. 87 pages.

The zeolite SUZ-4 membrane was synthesized for further use in De-NO_x reaction. Firstly, the zeolite SUZ-4 crystals were synthesized via Sol Gel hydrothermal process using rice husk ash (RHA) as raw material altogether with other chemicals. A mullite tube was used as a support for SUZ-4 membrane. Before spin-coating in SUZ-4 colloidal solution, the mullite was modified its surface charge from negative to positive by pretreatment with polyamine solution at pH 3.85. After varying coating time and concentration of polyamine solution, it was found that the optimum coating time was 15 minute with 4 wt.% polyamine solution. The obtained SUZ-4 membrane has 20 µm thickness having 0.058 wt.% of the support. In addition, the thickness of the membrane was increased about 20 µm for each re-spin-coating. The synthesized SUZ-4 membranes have the specific surface areas in the range of 17.6-23.1 m²/g and its pore size distribution reveals tri-modal distribution having the average size in the range of 20-80 Å.

Gas permeation performances of a single gas and binary gases through a zeolite SUZ-4 membrane were investigated at 30-150 °C. The permeance of single gas and binary gas decreased in following order: H₂ > CO > O₂ > N₂ > NO and NO/H₂ > NO/CO > O₂/H₂ > O₂/CO > N₂/H₂ > N₂/CO. These decreases are related directly to the increasing of kinetic diameter of corresponding gas molecules. In addition, the permeation under the tested temperature was followed two regimes depending on the temperature: surface diffusion at temperature below 80 °C and gas translation diffusion at temperature above 80 °C. It was also found that the obtained experimental selectivity was different from the ideal selectivity. This means that there are some interactions occurring between the mixed gases. Moreover, when the binary gases of H₂ and NO were tested their permeation at 120-150°C, the N₂ was produced N₂ from the reduction of NO by H₂ and the maximum NO conversion was 28.04% at 150 °C.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ รศ.ดร.ไพศาล คงกาญจนาย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก รศ.ดร.เมตตา เจริญพานิช อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ผศ.ดร. มานพ เจริญไชยตระกูล ประธานการสอบ และผศ.ดร.พัชรินทร์ วรรณกุล ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก สำหรับการให้คำปรึกษา และให้คำแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์ ตลอดจนการตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์จนกระทั่งเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัย ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ภายใต้ศูนย์ความเป็นเลิศด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง สำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา ผู้ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัยและทุนการศึกษาแก่ ผู้วิจัยจนงานวิจัยสำเร็จลุล่วงได้เป็นอย่างดี

ในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ชนิดต่างๆ ได้รับความอนุเคราะห์จากภาควิชาวิศวกรรมเคมี และหน่วยงานราชการหลายแห่ง จึงขอขอบคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ ญาติพี่น้อง และเพื่อนนิสิตทุกท่าน ที่คอยให้คำแนะนำ ให้ความช่วยเหลือ ให้การสนับสนุน และเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จ ลุล่วงไปได้ด้วยดี

ประโยชน์อันใดเนื่องจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ขอมอบแต่ตระกูลแสนสุขสม คณะครูอาจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ รศ.ดร.ไพศาล คงกาญจนาย และผู้ที่มีส่วนเกี่ยวข้องที่ทุกท่าน ที่ได้ให้คำแนะนำและความช่วยเหลือตลอดมา จนกระทั่งทำให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ภัทรดา แสนสุขสม

พฤษภาคม 2554

สารบัญ

หน้า

สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	3
การตรวจเอกสาร	4
อุปกรณ์และวิธีการทดลอง	26
อุปกรณ์	26
วิธีการทดลอง	34
ผลและวิจารณ์	41
สรุปและข้อเสนอแนะ	66
สรุป	66
ข้อเสนอแนะ	67
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	69
ภาคผนวก	74
ภาคผนวก ก การคำนวณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และ Cu/SUZ-4	75
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์ผลด้วยเครื่อง GC (Gas chromatography)	82
ประวัติการศึกษาและการทำงาน	87

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	ขนาดของเมมเบรนซีโอไลต์	9
2	ขนาดวิกฤตของโมเลกุล	10
3	ข้อดีและข้อเสียของเมมเบรนชนิดอนินทรีย์เมื่อเปรียบเทียบกับ เมมเบรนชนิดพอลิเมอร์	18
4	ข้อมูลการแยกก๊าซไฮโดรเจนออกจากก๊าซผสม	22
5	ข้อมูลการแยกก๊าซ alcohol/water	23
6	ปริมาณซีโอไลต์ SUZ-4 ที่เกาะบนตัวรองรับมัลไลต์โดยใช้ระยะเวลาการปั่น เคลือบต่างกัน	49
7	ปริมาณซีโอไลต์ SUZ-4 ที่เกาะบนตัวรองรับมัลไลต์โดยใช้สารละลายพอลิเอมีนที่มีความ เข้มข้นต่างกัน	50
8	ปริมาณของซีโอไลต์ SUZ-4 ที่ยึดเกาะบนตัวรองรับมัลไลต์และ ความหนาของชั้นเมมเบรน	52
9	พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 บนตัวรองรับมัลไลต์	54
ตารางผนวกที่		
ก1	สูตรโมเลกุล ความบริสุทธิ์ และน้ำหนักโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ใช้ใน การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และ Cu/SUZ-4	76
ข1	คำนวณกราฟมาตรฐานของก๊าซไฮโดรเจน	83

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	โครงสร้างทฤษฎีของซีโอไลต์	5
2	โครงสร้างสามมิติของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ระนาบ	8
3	กระบวนการเตรียมเมมเบรนซีโอไลต์	12
4	การทำงานของปฏิกรณ์เมมเบรน	15
5	Schematic of Pd/Ag membrane reactor	21
6	เครื่องปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล พร้อมเครื่องควบคุมอุณหภูมิ และความเร็วนวน รุ่น 4561 M	27
7	เครื่องอุปกรณ์ชุบเคลือบ และ อุปกรณ์ชุบปั่นเคลือบ (Dip coating and Spin coating)	27
8	เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน	28
9	เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน Font view และ Side view	28
10	เครื่องมือวัดการแพร่ของก๊าซเดี่ยวและก๊าซผสมผ่านเมมเบรน	29
11	X-Ray Diffraction (XRD)	30
12	เครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM)	30
13	เครื่อง N ₂ Adsorption (BET)	31
14	เครื่องวัดประจุไฟฟ้า (Zetasizer)	31
15	เครื่องก๊าซโครโมโตกราฟี (Gas chromatograph, GC)	32
16	ท่อมัลไลต์	33
17	แผนภาพกระบวนการแยกก๊าซ	40
18	XRD pattern ของซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ด้วยซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อ ซิลิกาโซล เท่ากับ 50:50	42
19	รูปมาตรฐานซีโอไลต์ SUZ-4	42
20	XRD pattern ของซีโอไลต์ Cu/SUZ-4 ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของ คอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ต่ออะลูมินัม เท่ากับ 0.15:0.85	44
21	XRD pattern ของซีโอไลต์ Cu/SUZ-4 ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของ คอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ต่ออะลูมินัม เท่ากับ 0.30:0.70	44

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
22	XRD pattern ของซีโอไลต์ Cu/SUZ-4 ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของ คอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ต่ออะลูมิเนียม เท่ากับ 0.40:0.60	45
23	XRD pattern ของ CuO	45
24	ค่า zeta potential ของสารละลายพอลิเอมีน	46
25	ค่า zeta potential ของซีโอไลต์ Cu/SUZ-4	47
26	ค่า zeta potential ของซีโอไลต์ SUZ-4	47
27	ค่า zeta potential ของมัลไลต์	48
28	ปริมาณซีโอไลต์SUZ-4 ที่เคลือบบนตัวรองรับมัลไลต์ โดยใช้ระยะเวลาใน การปั่นเคลือบต่างกัน	49
29	ปริมาณซีโอไลต์SUZ-4 ที่เคลือบบนตัวรองรับมัลไลต์ โดยใช้สารละลาย พอลิเอมีนที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน	51
30	ภาพตัดขวางของเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 บนตัวรองรับมัลไลต์	52
31	ภาพ SEM แสดงผิวด้านบนของเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 บนตัวรองรับมัลไลต์	53
32	การกระจายตัวของรูพรุนของเมมเบรน SUZ-4 ตัวอย่าง M1 บนตัวรองรับมัลไลต์	55
33	การกระจายตัวของรูพรุนของเมมเบรน SUZ-4 ตัวอย่าง M2 บนตัวรองรับมัลไลต์	56
34	การกระจายตัวของรูพรุนของเมมเบรน SUZ-4 ตัวอย่าง M3 บนตัวรองรับมัลไลต์	56
35	การกระจายตัวของรูพรุนของเมมเบรน SUZ-4 ตัวอย่าง M3Cu บนตัว รองรับมัลไลต์	57
36	ความสามารถในการแพร่ผ่านของก๊าซ H_2 , CO, O_2 และ N_2	58
37	ความสามารถในการแพร่ผ่านของก๊าซ NO	58
38	ความสามารถในการแพร่ผ่านของก๊าซ NO/H_2 , NO/CO , O_2/H_2 , O_2/CO , N_2/H_2 และ N_2/CO	59
39	ideal selectivity ของ ก๊าซ CO/O_2 , H_2/O_2 , CO/N_2 และ H_2/N_2	60
40	ideal selectivity ของ ก๊าซ CO/NO และ H_2/NO	61
41	selectivity และค่า ideal selectivity ของ H_2/O_2	62
42	selectivity และค่า ideal selectivity ของ H_2/N_2	62

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
43	selectivity และค่า Ideal selectivity ของ CO/O_2	63
44	selectivity และค่า Ideal selectivity ของ CO/N_2	63
45	selectivity และค่า Ideal selectivity ของ CO/NO	64
46	selectivity และค่า Ideal selectivity ของ H_2/NO	65
47	การเปลี่ยนแปลง (conversion) ของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ ในกระบวนการแยก ก๊าซ H_2/NO บนเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4	65
ภาพผนวกที่		
ข1	กราฟมาตรฐานของก๊าซไฮโดรเจน	84
ข2	Chromatogram มาตรฐานสำหรับก๊าซ H_2	84
ข3	Chromatogram มาตรฐานสำหรับก๊าซ O_2	85
ข4	Chromatogram มาตรฐานสำหรับก๊าซ N_2	85
ข5	Chromatogram มาตรฐานสำหรับก๊าซ CO	86
ข6	Chromatogram มาตรฐานสำหรับก๊าซ NO	86

การสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 บนท่อมัลไลต์เพื่อใช้เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาการกำจัดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์

Synthesis of Zeolite SUZ-4 Membrane Coated on Mullite Tube for NO_x Reduction

คำนำ

ในปัจจุบันปัญหาทางสิ่งแวดล้อมถือว่าเป็นปัญหาหลักทางสังคม เนื่องจากการปล่อยก๊าซพิษชนิดต่างๆ ออกสู่ชั้นบรรยากาศ หนึ่งในนั้นคือ ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ที่รวมเรียกเป็น NO_x เป็นก๊าซที่มีความว่องไว (highly reactive gases) โดยก๊าซในกลุ่มนี้มีไนโตรเจน และออกซิเจนเป็นองค์ประกอบในสัดส่วนที่แตกต่างกัน ส่วนใหญ่ของ NO_x เป็นก๊าซที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ซึ่ง NO_x จะเกิดเมื่อเชื้อเพลิงถูกเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูง โดยแหล่งกำเนิดส่วนใหญ่เกิดจากไอเสียของเครื่องยนต์ที่ใช้ในรถยนต์ทั่วไป จากการเผาไหม้เชื้อเพลิงของโรงไฟฟ้า หรือโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ รวมถึงเกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงในอาคารบ้านเรือนต่างๆ นอกจากนี้ NO_x สามารถเกิดขึ้นได้ตามธรรมชาติด้วย

ปัจจุบันนักวิจัยได้ให้ความสนใจทางด้านการพัฒนาเทคโนโลยีของระบบการกรองไอเสีย (catalytic converter) ซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยาการกรองไอเสียแบบสามทาง (three-way catalyst, TWC) เพื่อช่วยกำจัดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนส่วนที่เหลือ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และ NO_x โดยทำการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ และเปลี่ยนไนโตรเจนออกไซด์ เป็นก๊าซไนโตรเจน และก๊าซออกซิเจน ซึ่งเป็นการลดระดับจากที่เป็นอันตรายลงเหลือในระดับที่ปลอดภัย ระบบการกรองไอเสียแบบสามทางได้ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อให้ใช้ในการเผาไหม้เชื้อเพลิงในอัตราส่วนที่เหมาะสมกับอากาศ (stoichiometric air/fuel ratio) แต่ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาเครื่องยนต์ให้มีประสิทธิภาพมากขึ้นโดยการป้อนอากาศมากกว่าปริมาณที่ต้องการตามมวลสารสัมพันธ์ เรียกว่า lean-burn engine มีผลให้ระบบการกรองไอเสียแบบสามทางใช้กันทั่วไปไม่เหมาะสมต่อการกำจัด NO_x เนื่องจากมีออกซิเจนเหลืออยู่ในไอเสีย ทำให้การรีดิวซ์ NO_x เกิดได้ยากขึ้น จึงมีความพยายามที่จะพัฒนาสารตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใหม่ที่สามารถกำจัด NO_x ได้ภายใต้สภาวะดังกล่าว มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ เพื่อกำจัด NO_x โดยใช้ไฮโดรคาร์บอนที่เหลือจากการเผาไหม้เป็นตัวรีดิวซ์

เรียกกระบวนการนี้ว่า hydrocarbon-selective catalytic reduction (HC-SCR) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มที่ได้รับความสนใจได้แก่ ซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดกลางและใหญ่ชนิด MFI (ZSM-5), MOR, FAU, FER และ IM5 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของ Cu, Ag, Fe, Co, Ce, Rh, Pt, Pd, Ni, Mn และ Ga ซึ่งชนิดที่ได้รับความนิยมที่นำมาศึกษามากที่สุดคือ Cu-ZSM-5 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยชนิดนี้มีความว่องไว และการดูดซับเป็นที่ดีเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยชนิดอื่นๆ และสามารถนำมาใช้ในสถานะที่อุณหภูมิสูง แต่เนื่องจากซีโอไลต์ในกลุ่มนี้สามารถทำงานได้ในช่วงอุณหภูมิแคบ (narrow temperature window) ดังนั้นจึงมีความพยายามจะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยชนิดที่มีความว่องไวสูง และสามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิกว้าง (wide temperature window) และต้องมีอายุใช้งานที่ยาวนานเพียงพอกับอายุการใช้งานของเครื่องยนต์

งานวิจัยนี้สนใจที่จะทำการศึกษาพัฒนาเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรน (catalytic membrane reactor, CMR) โดยใช้ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการกำจัด NO_x เนื่องจาก SUZ-4 มีความสามารถในการทนต่อความร้อนสูง และต่อต้านสารละลายจำพวกสารอินทรีย์ได้สูง โดยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนที่พัฒนาขึ้นมาจะสามารถทำงานได้ทั้งเร่งการเกิดปฏิกิริยาและแยกก๊าซที่เกิดจากปฏิกิริยาผ่านทางเมมเบรน ในการปฏิกิริยาการกำจัด NO_x จะได้ก๊าซไนโตรเจนเป็นสารผลิตภัณฑ์ จะทำให้ปฏิกิริยารีดักชันเกิดได้ดีขึ้น และส่งผลให้กำจัด NO_x มีประสิทธิภาพมากขึ้น

วัตถุประสงค์

เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 บน
ท่อนัลไลต์ โดยชั้นเมมเบรนที่ได้ต้องมีความหนา และขนาดรูพรุนเหมาะสมในการแยกก๊าซ
ไนโตรเจนออกจากก๊าซผสม

ขอบเขตงานวิจัย

1. ใช้เถ้าแกลบร่วมกับซิลิกาโซล เป็นแหล่งให้ซิลิกาในการสังเคราะห์ SUZ-4 ด้วย
กระบวนการ hydrothermal
2. ใช้พอลิเมอร์ประจุบวกชนิดพอลิเอมีนเป็นตัวช่วยปรับเปลี่ยนประจุไฟฟ้าที่พื้นผิวของ
ท่อนัลไลต์
3. ใช้เทคนิคการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 บนท่อนัลไลต์ จะใช้วิธีการปั่น
เคลือบ (spin-coating) เพื่อศึกษาการแพร่ของก๊าซเดี่ยวแต่ละประเภทคือ NO, CO, H₂, N₂ และ O₂
และศึกษาการแพร่ของก๊าซผสมในแต่ละคู่ คือ H₂/ NO, H₂/ N₂, H₂/ O₂, CO/ NO, CO/ N₂ และ CO/
O₂

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้เทคนิคการสังเคราะห์ และการขึ้นรูปเมมเบรนซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 บนตัวรองรับ
เซรามิกส์ เพื่อนำไปใช้เป็นชุดอุปกรณ์แบบ catalytic membrane reactor (CMR) สำหรับการกำจัด
ก๊าซ NO_x

การตรวจเอกสาร

ซีโอไลต์

1. นิยามของซีโอไลต์

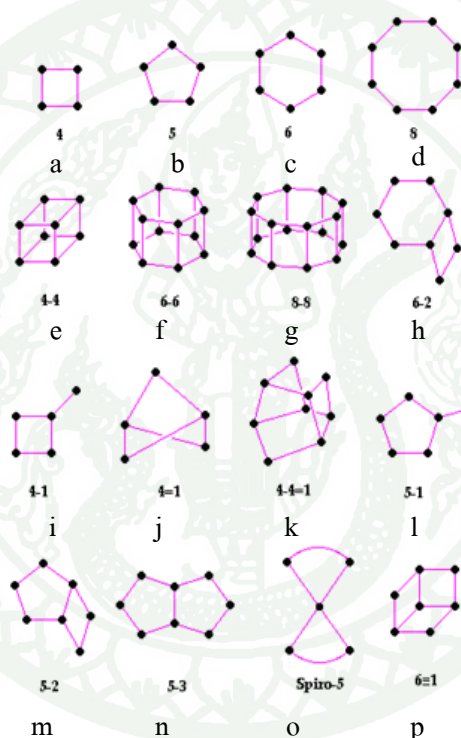
ซีโอไลต์คือสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicates) ซึ่งประกอบด้วยประกอบด้วยอะตอมของซิลิเกต (Silicates, $[\text{SiO}_4]^{4-}$) และอะลูมิเนต (Aluminates, $[\text{AlO}_4]^{5-}$) เชื่อมต่อกันสร้างพันธะกันเป็นรูปทรงสี่หน้า (Tetrahedron) โดยอะตอมของซิลิกอน หรืออะลูมิเนียมอยู่ตรงกลางล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจนที่มุมทั้งสี่ ซึ่งโครงสร้างทรงสามเหลี่ยมสี่หน้านี้จะเชื่อมต่อกันที่มุมโดยใช้ออกซิเจนร่วมกัน ก่อให้เกิดเป็นโครงสร้างที่มีขนาดใหญ่ขึ้นและเกิดเป็นช่องว่างระหว่างโมเลกุล ทำให้ซีโอไลต์เป็นผลึกแข็ง เป็นรูพรุนและช่องว่างที่ต่อเชื่อมกันอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งจะมีขนาดประมาณ 3-10 Å ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของผลึก

ซีโอไลต์แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ ซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติ (natural zeolites) และซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ขึ้น (synthetic zeolites) ในปัจจุบันมีซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติ ประมาณ 45 ประเภท ซึ่งก็คือแร่ธาตุที่กำเนิดมาจากสภาพแวดล้อมบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำ ส่วนซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยกระบวนการทางเคมี เพื่อให้ได้ซีโอไลต์ที่มีคุณสมบัติเฉพาะเจาะจงในการนำไปใช้งาน ซึ่งซีโอไลต์มีมากกว่า 600 ชนิด แต่สามารถจำแนกกลุ่มซีโอไลต์ตามโครงสร้างได้ประมาณ 40 ประเภท ประเภทของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้นั้นขึ้นกับปัจจัยที่ใช้ในการสังเคราะห์ เช่น ความเข้มข้นของไอออนบวกของโลหะ อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา พีเอช ระยะเวลา อุณหภูมิ ความดัน ชนิดและความเข้มข้นของสารที่ช่วยทำให้เกิดซีโอไลต์ สารก่อโครงสร้าง ซึ่งความแตกต่างภายในโครงสร้างจะส่งผลต่อคุณสมบัติต่างๆของซีโอไลต์ เช่น โครงสร้างผลึก ความหนาแน่น ขนาดของโพรง ความแข็งแรงของพันธะ

(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/01442449>)

2. การจำแนกประเภทของซีโอไลต์

การจำแนกชนิดของซีโอไลต์นั้นอาศัยขนาดและรูปร่างของโพรงซีโอไลต์เป็นหลัก ซึ่งลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์เป็นการเชื่อมต่อกันของซิลิเกต (Silicates, $[\text{SiO}_4]^{4-}$) และอะลูมินต (Aluminates, $[\text{AlO}_4]^{5-}$) จนเป็นโครงข่ายสามมิติ (3-dimensional networks) โดยโครงสร้างของซีโอไลต์ที่เป็นรูปทรงสี่หน้าเป็น TO_4 ซึ่งเป็นโครงสร้างปฐมภูมิ (primary building units) และสามารถแบ่งออกเป็นหน่วยโครงข่ายย่อยเรียกว่า หน่วยโครงข่ายทุติยภูมิ (secondary building units, SBU's)



ภาพที่ 1 โครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์ secondary building units (SBU's) : (a) single four ring (S4R) , (b) single five ring (S5R), (c) single six ring (S6R), (d) single eight ring (S8R), (e) double four ring (D4R), (f) double six ring (D6R), (g) double eight ring (D8R), (h) complex 6-2, (i) complex 4-1, (j) complex 4=1, (k) complex 4-4=1, (l) complex 5-1, (m) complex 5-2, (n) complex 5-3, (o) spiro-5, (p) complex 6=1

ที่มา: Chemistry Imperial College (2006)

3. คุณสมบัติของซีโอไลต์

โครงสร้างของซีโอไลต์เป็นผลึกที่มีความแข็งแรง รูพรุนภายในโครงสร้างมีการเชื่อมต่อกันอย่างเป็นระเบียบ ทำให้ซีโอไลต์มีคุณสมบัติคล้ายเป็นตะแกรงร่อนโมเลกุล (molecular sieve) เนื่องจากโมเลกุลของซีโอไลต์มีช่องว่างที่สม่ำเสมอสามารถแสดงถึงคุณสมบัติคล้ายตะแกรงร่อน โดยจะทำหน้าที่เป็นตัวกรองสารที่ต้องการ โดยโมเลกุลที่มีขนาดเล็กกว่าขนาดของโพรงซีโอไลต์ก็จะสามารถผ่านไปได้ ในขณะที่โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่จะไม่สามารถผ่านออกมา และโมเลกุลที่ต้องการซึ่งมีขนาดพอดีกับโพรงซีโอไลต์ก็จะถูกกักไว้ภายในโพรง

การใช้ประโยชน์จากซีโอไลต์จะถูกกำหนดด้วยพื้นฐานในระดับโมเลกุลของสาร การนำซีโอไลต์ไปใช้งานส่วนมากมีอยู่ด้วยกัน 3 ประเภทหลักคือ เป็นตัวแลกเปลี่ยนประจุ (ion exchange) เป็นตัวดูดซับ (adsorption) และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysis)

3.1 ตัวแลกเปลี่ยนประจุ (ion exchange)

เนื่องจากประจุบวกของโลหะที่เกาะอยู่กับซีโอไลต์นั้นจะเป็นการเกาะกันอย่างหลวมๆ ซึ่งจะสามารถแลกเปลี่ยนกับโลหะอื่นได้อย่างง่ายดายเมื่ออยู่ในสารละลาย ด้วยหลักการนี้จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับการลดความกระด้างของน้ำโดยโลหะอัลคาไล เช่น โซเดียม หรือ โพแทสเซียม ที่เกาะอยู่กับซีโอไลต์นั้น จะทำหน้าที่แลกเปลี่ยนประจุกับแคลเซียมและแมกนีเซียม ซึ่งเป็นประจุของโลหะในน้ำที่เป็นตัวการทำให้น้ำกระด้าง ดังนั้นจึงมีการนำซีโอไลต์มาใช้ลดความกระด้างของน้ำแทนฟอสเฟตในผงซักฟอก เนื่องจากฟอสเฟตนั้นถือว่าเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ด้วยหลักการแลกเปลี่ยนประจุนี้ จึงทำให้สามารถใช้ซีโอไลต์ในการกำจัดแอมโมเนียออกจากน้ำเสียได้อีกด้วย โดยการแลกเปลี่ยนประจุบวกของแอมโมเนียกับโลหะโซเดียมที่อยู่ในโพรงของซีโอไลต์ รวมทั้งสามารถใช้กำจัดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) ออกจากไอเสียจากรถยนต์ให้กลายเป็นก๊าซไนโตรเจน และก๊าซออกซิเจนที่ปลอดภัย ซึ่งเรียกว่าเทคโนโลยีของระบบการกรองไอเสีย (catalytic converter) ที่มีการบังคับให้ติดไว้ที่ท่อไอเสียของรถยนต์รุ่นใหม่ และซีโอไลต์ยังสามารถนำไปใช้กำจัดไอโซโทปกัมมันตรังสีของซีเซียมและสตรอนเชียมจากกากนิวเคลียร์ได้อีกด้วย

3.2 ตัวดูดซับ (adsorption)

การใช้ซีโอไลต์เป็นตัวดูดซับนั้น ใช้ทั้งในกระบวนการทำให้แห้ง (dehydration) การทำให้บริสุทธิ์ (purification) และ การแยกสาร (separation) ซึ่งซีโอไลต์นั้นมีคุณสมบัติในการเลือกทำปฏิกิริยาตามรูปร่าง ซึ่งเป็นหลักการพื้นฐานของกระบวนการดูดซับระดับโมเลกุล โดยสามารถเลือกให้มีการเลือกดูดซับเฉพาะบางโมเลกุล ส่วนการทำให้แห้งนั้น เนื่องจากซีโอไลต์โดยทั่วไปมีประจุบวกสามารถดูดซับน้ำได้ดีเป็นพิเศษ และสามารถเกิดปฏิกิริยาแบบย้อนกลับได้ กล่าวคือ เมื่อมีการให้ความร้อน น้ำก็จะระเหยออกไปหมด แต่เมื่อซีโอไลต์เหล่านี้สัมผัสกับไอน้ำอีกครั้งก็สามารถดูดซับน้ำได้อีก หรืออาจนำไปใช้ดูดซับสารอื่นแทน เช่น ก๊าซไอโอดีน ตะกั่ว หรือ แอมโมเนีย แบบย้อนกลับได้เช่นกัน นอกจากนี้ยังใช้ในการแยกก๊าซ ซึ่งโมเลกุลของก๊าซต่างชนิดกันจะมีความแตกต่างกันในเรื่องของปฏิกิริยาทางไฟฟ้าสถิตกับไอออนของโลหะ ในทางกลับกัน ซีโอไลต์บางชนิดจะไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำ แต่จะดูดซับเฉพาะโมเลกุลอินทรีย์เท่านั้น

3.3 ประโยชน์ในด้านอื่นๆ

ในด้านปิโตรเคมีมีการนำซีโอไลต์ไปช่วยทำให้สารไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่แตกออกกลายเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง และยังมีการนำซีโอไลต์ไปใช้งานในด้านอื่นๆ อีก เช่น ใช้ในการเกษตร เพื่อช่วยลดการใช้ปุ๋ยสามารถเก็บกักปุ๋ยอยู่ในดินได้นาน พืชได้ใช้ประโยชน์จากปุ๋ยในดินได้อย่างเต็มที่ เนื่องจากซีโอไลต์สามารถเก็บกักปุ๋ยได้มากกว่า 80 % และสามารถดูดซับสารพิษตกค้างในดิน ลดความเป็นพิษให้ดินที่มีสาเหตุจากสารตกค้างของยาฆ่าหญ้าและยาฆ่าแมลง และช่วยทำให้ดินร่วนซุย ดินซึมผ่านน้ำได้ง่าย ระบายน้ำได้ดี

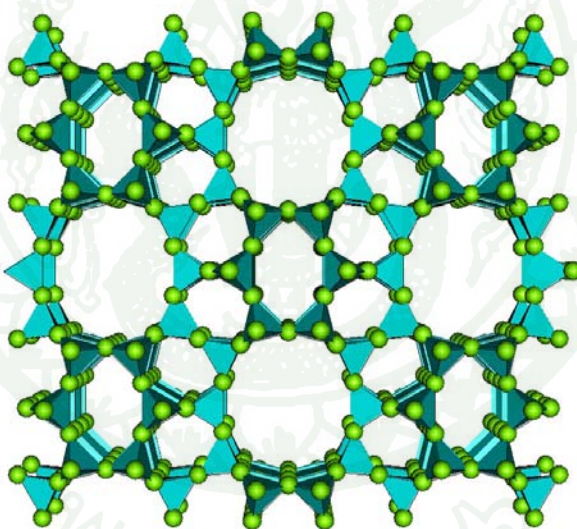
ในเชิงการเกษตรนั้นเป็นวิธีการที่เรียกว่า Zeoponic หมายถึงการนำซีโอไลต์ธรรมชาติมาปรับเปลี่ยนองค์ประกอบบริเวณที่มีการแลกเปลี่ยนประจุ โดยใส่ประจุบวกที่เป็นสารอาหารของพืชลงไปแทน ทำให้โมเลกุลของซีโอไลต์กลายเป็นแหล่งอาหารของพืช ซึ่งสารอาหารจะค่อยๆ ถูกปลดปล่อยออกมา ทำให้สารอาหารไม่ถูกชะล้างไป ถือเป็นการประหยัดสารอาหารได้ในอีกทางหนึ่ง

ในการเลี้ยงสัตว์ ซีโอไลต์สามารถดูดซึมสารพิษออกจากทั้งตัวอาหารสัตว์ และอวัยวะภายในระบบย่อยอาหาร นอกจากนั้นซีโอไลต์ยังมีผลช่วยในการกระตุ้นให้ระบบย่อยและดูดซึม

อาหารของสัตว์เหล่านั้น ทำงานได้ดีขึ้นอีกด้วย และที่สำคัญยังช่วยลดกลิ่นเหม็นของมูลสัตว์ที่จับถ่ายออกมา

4. ซีโอไลต์ SUZ-4

SUZ-4 เป็นซีโอไลต์ชนิดหนึ่ง สังเคราะห์ขึ้นเป็นครั้งแรกได้รับการจดสิทธิบัตรโดย British Petroleum Company ในปี ค.ศ. 1992 มีลักษณะโครงสร้างใกล้เคียงกับ Ferrierite (FER) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูง และนิยมนำมาใช้เป็นสารเติมแต่งในน้ำมัน และสารเคมีชนิดต่างๆ (Gujar *et al.*, 2002) โครงสร้างของ SUZ-4 ประกอบไปด้วยวงแหวน 8 เหลี่ยม ซึ่งภายในเป็นโพรงต่อเนื่องมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 3.5 และ 4.8 Å ส่วนโครงสร้างของ SUZ-4 ซึ่งประกอบไปด้วยวงแหวน 10 เหลี่ยมจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 4.2 และ 5.4 Å (Asensi *et al.*, 1998)



ภาพที่ 2 โครงสร้างสามมิติของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ระนาบ

ที่มา: Lukynov *et al.* (1998)

5. เมมเบรนซีโอไลต์

เมมเบรนซีโอไลต์ เกิดจากซีโอไลต์ที่มีการจัดเรียงตัวในรูปแบบเป็นชั้นอย่างต่อเนื่องกัน โครงสร้างของเมมเบรนซีโอไลต์นั้นจะมีช่องว่างที่สม่ำเสมอ ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นตะแกรงร้อนโมเลกุล (molecular sieve) สามารถแยกก๊าซและของเหลวออกจากกันได้ และให้ค่า selectivity สูงมากขึ้นอยู่กับขนาดของโมเลกุล เมมเบรนซีโอไลต์เป็นเมมเบรนที่มีความเสถียรทางเคมีและความร้อนสูง สามารถทนต่อตัวทำละลายและความดันได้สูง

เมมเบรนซีโอไลต์แบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ symmetric membrane (self-supported) และ asymmetric membrane (supported) เมมเบรนซีโอไลต์ชนิดต่างๆ จะขึ้นอยู่กับ โครงสร้างของผลึก ขนาดของรูพรุน และคุณสมบัติของพื้นที่ผิว เมมเบรนซีโอไลต์มีคุณสมบัติในการแยกก๊าซและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นในหลายปีที่ผ่านมาจึงนิยมนำเมมเบรนซีโอไลต์มาใช้ประโยชน์ เนื่องจากเมมเบรนซีโอไลต์สามารถทำหน้าที่ 2 อย่างได้พร้อมกัน คือ การเร่งการเกิดปฏิกิริยาพร้อมกับการแยกก๊าซที่เกิดจากปฏิกิริยาผ่านทางเมมเบรน เนื่องจากเมมเบรนซีโอไลต์แต่ละชนิดมีคุณสมบัติที่แตกต่างกันออกไป จึงส่งผลให้คุณสมบัติของการแยกก๊าซและการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในแต่ละประเภทก็จะแตกต่างกันออกไปด้วย

5.1 ประเภทของเมมเบรนซีโอไลต์

ซีโอไลต์มีขนาดรูพรุนเป็นระดับนาโนเมตร ซึ่งเป็นสารที่นำมาใช้ทำเป็นเมมเบรน จะมี 3 ขนาด ดังตารางที่ 1 ซีโอไลต์นั้นสามารถจัดเรียงตัวให้อยู่ในรูปแบบของเมมเบรนได้ดี

ตารางที่ 1 ขนาดของเมมเบรนซีโอไลต์

ขนาด	ขนาดรูพรุน (nm)	Membered ring
เล็ก	0.3-0.4	6-8
กลาง	0.5-0.6	10
ใหญ่	0.7-0.8	12

ที่มา: Wei *et al.* (2009)

เมมเบรนซีโอไลต์ชนิด SAPO-34 และ NaA มีรูพรุนขนาด 0.38 และ 0.43 nm ตามลำดับซึ่งถือว่าเป็นเมมเบรนซีโอไลต์ขนาดเล็ก มีงานวิจัยรายงานว่า เมมเบรนซีโอไลต์ชนิด SAPO-34 สามารถแยกก๊าซผสมออกจากกันได้ เช่น CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , N_2/CH_4 , H_2/CH_4 , H_2/CO_2 และ H_2/N_2 ส่วนเมมเบรนซีโอไลต์ชนิด NaA จะนำมาทำการศึกษาในเรื่องการกำจัดน้ำในสารละลายกับแอลกอฮอล์ และยังมีการนำมาใช้ในกระบวนการแยกสารผสม เช่น methanol/water, ethanol/water และ dimethylformamide/water

ในปัจจุบันเมมเบรนซีโอไลต์ชนิด MFI เป็นที่ได้รับความนิยมโดยมีการนำมาศึกษามากที่สุด ซึ่งมีรูพรุนขนาดกลางประมาณ 0.55 nm โดยจะมีการนำไปใช้งานในด้านอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับก๊าซ เช่น การแยกสารประเภทไฮโดรคาร์บอน การรีไซเคิลก๊าซกลับมาใช้ใหม่ การทำความสะอาดก๊าซธรรมชาติ โดยมีการนำมาใช้ในลักษณะของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรน

ซีโอไลต์ชนิด Faujasite ประกอบด้วย ซีโอไลต์ NaY และ NaX เป็นเมมเบรนซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ประมาณ 0.74 nm ซึ่งจะนำไปใช้ในงานที่เกี่ยวข้องกับสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ เมมเบรนซีโอไลต์ชนิด NaY นำไปใช้ในกระบวนการแยก methanol/methyl-tert-butyl ether (MTBE), benzene/cyclohexane, benzene/n-heptane, propylene/propane และ ethylene/methane ส่วนเมมเบรนซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ชนิดอื่น เช่น mordenite จะถูกนำไปใช้ในกระบวนการแยกก๊าซ H_2/N_2 และ water/alcohol

ตารางที่ 2 ขนาดวิกฤตของโมเลกุล

Molecule	Critical diameter (Å)	Molecule	Critical diameter (Å)
Helium	2.0	Ammonia	3.6
Propylene	5.0	Cyclohexane	6.1
Hydrogen	2.4	Hydrogen Sulfide	3.6
Ethyl Mercaptan	5.1	Benzene	6.7
Acetylene	2.4	Argon	3.8
1-Butene	5.1	Toluene	6.7
Oxygen	2.8	Methane	4.0

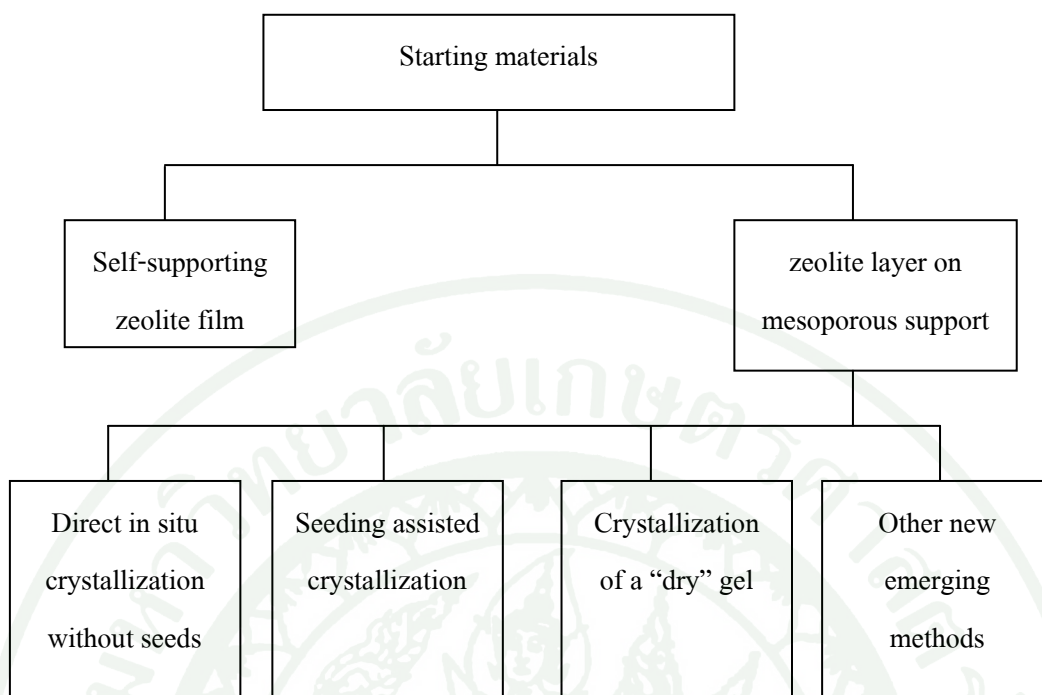
ตารางที่ 2 (ต่อ)

Molecule	Critical diameter (Å)	Molecule	Critical diameter (Å)
Trans-2-Butene	5.1	<i>p</i> -Xylene	6.7
Carbon Monoxide	2.8	Ethylene	4.2
1,3 Butadiene	5.2	Carbon Tetrachloride	6.9
Carbon Dioxide	2.8	Ethylene Oxide	4.2
Chloro-Difluoro- Methane	5.3	Chloroform	6.9
Nitrogen	3.0	<i>m</i> -Xylene	7.1
Thiophene	5.3	Methyl Mercaptan	4.5
Water	3.2	<i>o</i> -Xylene	7.4
Ethane	4.4	Triethyl-Amine	8.4
Propane	4.9	n-Butane to n-Docosane	4.9
Isobutane to Isodocosane	5.6		

ที่มา: Sigma Aldrich Technical Information Bulletin (2008)

5.2 การเตรียมเมมเบรนซีโอไลต์

เมมเบรนซีโอไลต์แบ่งออกเป็น 2 ประเภท ซึ่งการแบ่งประเภทจะมีความสัมพันธ์กับกระบวนการการเตรียมเมมเบรน กล่าวคือ เมมเบรนที่มีตัวเองเป็นตัวรองรับ (self-supported membrane) ซึ่งประกอบด้วยซีโอไลต์บริสุทธิ์ที่ทำหน้าที่เป็นทั้งตัวรองรับและเป็นชั้นฟิล์มเอง และเมมเบรนประกอบ (composite membrane) ซึ่งเกิดจากซีโอไลต์ที่มีลักษณะเป็นฟิล์มบางๆ เคลือบอยู่บนตัวรองรับ โดยตัวรองรับที่นิยมนำมาศึกษานั้น ได้แก่ amorphous silica, silicon wafer, glass, aluminum platelets, stainless steel, porous ceramic หรือ porous α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ membranes



ภาพที่ 3 กระบวนการเตรียมเมมเบรนซีโอไลต์

ที่มา: Wei *et al.* (2009)

5.3 คุณสมบัติของเมมเบรนซีโอไลต์

คุณสมบัติของซีโอไลต์โดยทั่วไปจะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวแลกเปลี่ยนประจุ และตัวดูดซับ โดยในอุตสาหกรรมจะนำซีโอไลต์ไปใช้ในกระบวนการแยกก๊าซ และการทำก๊าซให้บริสุทธิ์ ในช่วงปี ค.ศ. 1990 มีการพัฒนาเมมเบรนซีโอไลต์ขึ้นเพื่อนำไปใช้ในกระบวนการแยกก๊าซที่มีผลกระทบต่อปัญหาทางสิ่งแวดล้อม เช่น การแยกก๊าซไฮโดรเจนออกจากก๊าซผสมเบา และ แอลกอฮอล์ในสารละลาย ซึ่งกระบวนการนี้ได้รับความสนใจจากนักวิจัยจำนวนมาก นักวิจัยบางคนได้ให้ความสนใจในกระบวนการแยกก๊าซที่มีผลกระทบต่อปัญหาทางสิ่งแวดล้อม จากงานวิจัยหลายชิ้นจึงสามารถสรุปได้ว่าเมมเบรนซีโอไลต์นั้นช่วยกำจัดมลพิษทางอากาศได้

6. เครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรน (catalytic membrane reactor, CMR)

เมมเบรนซีโอไลต์เป็นเมมเบรนที่มีความเสถียรทางเคมีและความร้อนสูง สามารถนำไปใช้ในปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิสูงได้ เมมเบรนซีโอไลต์มีข้อได้เปรียบหลายประการ คือสามารถทำหน้าที่ได้หลายอย่างพร้อมกัน เช่น การแยกผลิตภัณฑ์ออกจากสารตั้งต้น พร้อมกับการกำจัดตัวยับยั้งปฏิกิริยา (inhibitors) หรือการเพิ่มสารตั้งต้น แต่หน้าที่หลักของซีโอไลต์คือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า หลักการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรนจะทำงาน 2หน้าที่พร้อมกันคือ เร่งการเกิดปฏิกิริยาพร้อมกับแยกก๊าซที่เกิดจากปฏิกิริยาผ่านทางเมมเบรน ในปัจจุบันเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรน (CMR) ได้ถูกนำไปใช้ในการทำปฏิกิริยาชนิดต่างๆ เช่น ปฏิกิริยา decomposition ของ H_2S และ HI ปฏิกิริยา dehydrogenation ของ cyclohexane และ ethylbenzene ปฏิกิริยา hydrogenation ของ butadiene และ acetylene ปฏิกิริยา oxidative dehydrogenation ของ methanol, propane และ propene ปฏิกิริยา oxidation ของ CO ปฏิกิริยา water gas shift reaction

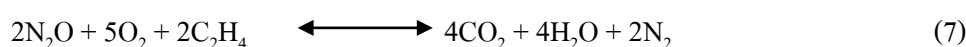
7. ปฏิกิริยารีดักชัน NO_x

ในปัจจุบันปัญหาทางสิ่งแวดล้อมถือว่าเป็นปัญหาหลักทางสังคม เนื่องจากการปล่อยก๊าซพิษชนิดต่างๆ ออกสู่ชั้นบรรยากาศ หนึ่งในนั้นคือ ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ที่รวมเรียกเป็น NO_x เป็นก๊าซที่มีความว่องไว (highly reactive gases) โดยก๊าซในกลุ่มนี้มีไนโตรเจน และ ออกซิเจนเป็นองค์ประกอบในสัดส่วนที่แตกต่างกัน ส่วนใหญ่ของ NO_x เป็นก๊าซที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ซึ่ง NO_x จะเกิดเมื่อเชื้อเพลิงถูกเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูง โดยแหล่งกำเนิดส่วนใหญ่เกิดจากไอเสียของเครื่องยนต์ที่ใช้ในรถยนต์ทั่วไป จากการเผาไหม้เชื้อเพลิงของโรงไฟฟ้า หรือโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ รวมถึงเกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงในอาคารบ้านเรือนต่างๆ นอกจากนี้ NO_x สามารถเกิดขึ้นได้ตามธรรมชาติด้วย

ปัจจุบันนักวิจัยได้ให้ความสนใจทางด้านการพัฒนาเทคโนโลยีของระบบการกรองไอเสีย (catalytic converter) ซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยาการกรองไอเสียแบบสามทาง (three-way catalyst, TWC) เพื่อช่วยกำจัดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนส่วนที่เหลือ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และ NO_x โดยทำการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ และเปลี่ยนไนโตรเจนออกไซด์เป็นก๊าซไนโตรเจน และก๊าซออกซิเจน ซึ่งเป็นการลดระดับจากที่เป็นอันตรายลงเหลือในระดับที่ปลอดภัย ระบบการกรองไอเสียแบบสามทางได้ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อให้ใช้ในการเผาไหม้เชื้อเพลิงในอัตราส่วนที่

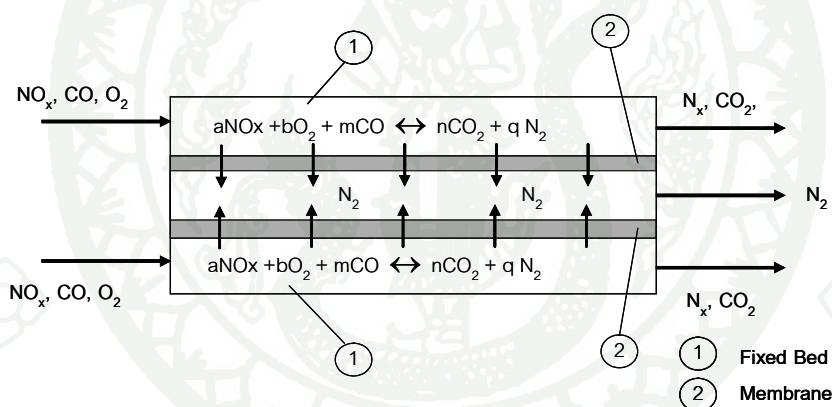
เหมาะสมกับอากาศ (stoichiometric air/fuel ratio) แต่ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาเครื่องยนต์ให้มีประสิทธิภาพมากขึ้นโดยการป้อนอากาศมากกว่าปริมาณที่ต้องการตามมวลสารสัมพันธ์ เรียกว่า lean-burn engine มีผลให้ระบบการกรองไอเสียแบบสามทางใช้กันทั่วไปไม่เหมาะสมต่อการกำจัด NO_x เนื่องจากมีออกซิเจนเหลืออยู่ในไอเสีย ทำให้การรีดิวซ์ NO_x เกิดได้ยากขึ้น จึงมีความพยายามที่จะพัฒนาสารตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใหม่ที่สามารถกำจัด NO_x ได้ภายใต้สภาวะดังกล่าว มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ เพื่อกำจัด NO_x โดยใช้ไฮโดรคาร์บอนที่เหลือจากการเผาไหม้เป็นตัวรีดิวซ์ เรียกกระบวนการนี้ว่า hydrocarbon-selective catalytic reduction (HC-SCR) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มที่ได้รับความสนใจได้แก่ ซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดกลางและใหญ่ชนิด MFI (ZSM-5), MOR, FAU, FER และ IM5 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของ Cu, Ag, Fe, Co, Ce, Rh, Pt, Pd, Ni, Mn และ Ga ซึ่งชนิดที่ได้รับความนิยมที่นำมาศึกษามากที่สุดคือ Cu-ZSM-5 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีความว่องไว และการดูดซับเป็นอย่างดีเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ และสามารถนำมาใช้ในสภาวะที่อุณหภูมิสูง แต่เนื่องจากซีโอไลต์ในกลุ่มนี้สามารถทำงานได้ในช่วงอุณหภูมิแคบ (narrow temperature window) ดังนั้นจึงมีความพยายามจะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีความว่องไวสูง และสามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิกว้าง (wide temperature window) และต้องมีอายุใช้งานที่ยาวนานเพียงพอกับอายุการใช้งานของเครื่องยนต์

จึงได้มีการศึกษาพัฒนาเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรน (catalytic membrane reactor, CMR) มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการกำจัด NO_x เนื่องจาก CMR มีคุณสมบัติในการทำหน้าที่ 2 หน้าที่พร้อมกันคือ เร่งการเกิดปฏิกิริยาพร้อมกับแยกก๊าซที่เกิดจากปฏิกิริยาผ่านทางเมมเบรน เมื่อพิจารณาการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ NO_x ในกรณีที่มี O_2 และ C_2H_4 ซึ่งเหลือจากการเผาไหม้นั้น ความเป็นไปได้ในการเกิดปฏิกิริยามีดังนี้



จะเห็นว่าในขั้นตอนที่ 4-7 ได้ก๊าซไนโตรเจน (N_2) เป็นผลิตภัณฑ์หลัก ซึ่งมีโมเลกุลขนาดเล็ก ดังนั้นควรจะออกแบบระบบให้ก๊าซไนโตรเจนแพร่ผ่านเมมเบรนที่มีขนาดรูพรุนและชั้นความหนาที่เหมาะสม จะทำให้ปฏิกิริยารีดักชันเกิดได้ดีขึ้น และส่งผลให้กำจัด NO_x มีประสิทธิภาพมากขึ้น

จากงานวิจัยที่ผ่านมาการกำจัด NO_x โดยเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรน (CMR) ยังไม่เคยมีงานวิจัยใดทำมาก่อน ดังนั้นงานวิจัยชิ้นนี้จึงมุ่งหวังพัฒนาเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรนซีไลต์ SUZ-4 เพื่อใช้ในการกำจัด NO_x ซึ่ง CMR เนื่องจาก SUZ-4 มีความสามารถในการทนต่อความร้อนสูง และต่อต้านสารละลายจำพวกสารอินทรีย์ได้สูง โดยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนที่พัฒนาขึ้นมาจะสามารถทำงานได้ทั้งเร่งการเกิดปฏิกิริยาและแยกก๊าซที่เกิดจากปฏิกิริยาผ่านทางเมมเบรน ในการปฏิกิริยาการกำจัด NO_x จะได้ก๊าซไนโตรเจนเป็นสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งจะแพร่ผ่านเมมเบรนดังแสดงในภาพที่ 4 จะทำให้ปฏิกิริยารีดักชันเกิดได้ดีขึ้น และส่งผลให้กำจัด NO_x มีประสิทธิภาพมากขึ้น



ภาพที่ 4 การทำงานของปฏิกรณ์เมมเบรน

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวิทยานิพนธ์

Gujar and Price (2002) ได้รายงานไว้ว่า SUZ-4 เป็นซีโอไลต์ชนิดหนึ่ง สังเคราะห์ขึ้นเป็นครั้งแรกได้รับการจดสิทธิบัตรโดย British Petroleum Company ในปี ค.ศ. 1992 มีลักษณะโครงสร้างใกล้เคียงกับ Ferrierite (FER) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูง นิยมนำมาใช้เป็นสารเติมแต่งในน้ำมัน และสารเคมีชนิดต่างๆ นำมาใช้ในการกำจัด NO_x และยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรคาร์บอน โดยทั่วไปในการสังเคราะห์ SUZ-4 ได้ใช้สารก่อโครงสร้างอินทรีย์ (organic template) สารที่นิยมใช้กันมากคือ เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) และสารที่ตัวใหม่ที่ใช้กันคือ $\text{N}',\text{N}',\text{N}',\text{N}',\text{N}',\text{N}'$ -hexaethylpentanediammonium bromide ซึ่งมีงานวิจัยกล่าวว่าเมื่อใช้สารก่อโครงสร้างตัวใหม่ จะผลิต SUZ-4 ที่มีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาสูงกว่าการใช้สารเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นสารก่อโครงสร้าง ในงานวิจัยครั้งนี้ได้สังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล ซึ่งใช้เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 35 wt.% เป็นสารก่อโครงสร้าง ซิลิกาโซล 40 wt.% ผงอะลูมินัม 99.7 wt.% โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 85 wt.% โดยนำเข้าเครื่อง stainless steel ที่หมุนได้ ที่อุณหภูมิ 150°C ผลึกมีรูพรุนขนาด $4.2 \times 5.4 \text{ \AA}$ และปริมาณผลึกของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จะมีปริมาณเพิ่มขึ้นสูงมากหลังจาก 1 วัน ถึง 3 วัน

Asensi *et al.* (1998) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของ *n*-butene โดยใช้วัตถุดิบในการสังเคราะห์คือ Al_2O_3 56 %, Na_2O 37 %, H_2O 7 % วิธีการสังเคราะห์ ขึ้นแรกนำโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ไปละลายในน้ำซึ่งเป็นสารละลายชนิดแรก จากนั้นนำสารก่อโครงสร้าง TEAOH และซิลิกาโซลนำไปละลายน้ำซึ่งเป็นสารละลายชนิดที่สอง และนำสารละลายทั้งสองมาผสมกัน จากนั้นนำไปใส่ลงในถ้วยเพฟลอน ซึ่งบรรจุอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ความดันที่หมุนด้วยความเร็ว 60 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 423 K และเมื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของ *n*-butene โดยการนำซีโอไลต์ชนิด H-SUZ-4 ไปเปรียบเทียบกับซีโอไลต์ชนิด H-FER จะพบว่า H-SUZ-4 จะเกิด *n*-butene เป็นปริมาณมากกว่า และมีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาช้ากว่า H-FER

จิระวัฒน์ และไพศาล (2550) ได้ศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยใช้เถ้าแกลบเป็นวัตถุดิบด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล สังเคราะห์ที่อัตราส่วนของซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซล เท่ากับ 0:100, 50:50, 70:30, 90:10 และ 100:0 อัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาในช่วง 6.47-8.6 อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินา ในช่วง 16.21-33.28 ทำการเปลี่ยนความเร็วในการกวน ระยะเวลาในการสังเคราะห์ จะพบว่าสามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์

ชนิด SUZ-4 ได้ในทุกอัตราส่วนของซิลิกาจากถ่านแกลบต่อซิลิกาโซล อัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินา 7.35 และ 7.9 อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินา 16.21, 21.20 และ 26.21 และสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากถ่านแกลบ คืออุณหภูมิ 150 °C ความเร็วในการกวน 250 รอบต่อนาที และใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์ 4 วัน ผลึกที่ได้มีรูปร่างลักษณะคล้ายเข็ม

Silva *et al.* (2009) ได้ทำการศึกษาโดยการนำพอลิเมอร์ประจุบวกชนิดพอลิเอมีน (polyamine) เพื่อปรับปรุงพื้นที่ผิวของการเคลือบซีโอไลต์บนตัวรองรับเซรามิกส์โฟม โดยเทคนิค washcoating ซึ่งได้จากการทดลองได้แบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน โดยขั้นตอนที่ 1 จะเป็นการปรับปรุงพื้นที่ผิวของตัวรองรับเซรามิกส์โฟม โดยใช้สารละลายพอลิเอมีน ที่อัตราส่วนต่างๆ ตั้งแต่ 0 ถึง 4 wt.% โดยการกวนต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 12 ถึง 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง ในขั้นที่ 2 เตรียมสารละลายซีโอไลต์ ที่สังเคราะห์ได้ให้อยู่ในรูปสารละลายคอลลอยด์ ซึ่งประกอบด้วย ซิลิกาโซล อัตราส่วน 0 ถึง 1 wt.% เป็นตัวเชื่อมประสาน Alkylaryl sulfonate 0.4 wt.% เป็นสารลดแรงตึงผิว และเปลี่ยนอัตราส่วนของซีโอไลต์ ตั้งแต่ 5 ถึง 20 wt.% และในขั้นที่ 3 นำตัวรองรับเซรามิกส์โฟม จุ่มลงในสารละลายซีโอไลต์ เป็นเวลา 3 นาที ในเครื่องล้างความถี่สูง หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นระยะเวลา 1 คืน และนำเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่าเมื่อนำพอลิเมอร์ประจุบวกชนิดพอลิเอมีนมาเคลือบบนตัวรองรับเซรามิกส์โฟมก่อนการเคลือบซีโอไลต์พบว่า ปริมาณของซีโอไลต์ที่ยึดเกาะบนตัวรองรับจะมีปริมาณมากกว่าตัวรองรับที่ไม่ได้เคลือบพอลิเอมีนก่อน จึงสรุปได้ว่า การนำพอลิเมอร์ประจุบวกชนิดพอลิเอมีนมาช่วยปรับปรุงพื้นที่ผิวของการเคลือบซีโอไลต์บนตัวรองรับเซรามิกส์โฟม จะส่งผลให้มีการยึดเกาะระหว่างซีโอไลต์กับตัวรองรับเซรามิกส์โฟมยึดเกาะได้ดียิ่งขึ้น

Caro *et al.* (2000) การนำซีโอไลต์มาใช้ในรูปแบบของเมมเบรนนั้นได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก และได้รายงานไว้ว่าการนำเมมเบรนซีโอไลต์มาใช้เป็นเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนมีปริมาณความต้องการทางตลาดเพิ่มมากขึ้นในทุกๆปี ในปัจจุบันระบบการกรองที่มีขนาดไมโครเมตร ได้ใช้เมมเบรนเป็นปริมาณถึง 2 ใน 3 ของความต้องการใช้ทั้งหมด เนื่องจากเมมเบรนซีโอไลต์เป็นเมมเบรนที่มีความเสถียรทางเคมีและความร้อนสูง สามารถทนต่อตัวทำละลาย โครงสร้างของเมมเบรนซีโอไลต์นั้นจะมีช่องว่างที่สม่ำเสมอ ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นตะแกรงร่อนโมเลกุล (molecular sieve) สามารถแยกก๊าซและของเหลวออกจากกันได้ขึ้นอยู่กับขนาดของโมเลกุลที่แตกต่างกัน เมมเบรนที่ใช้งานกันอยู่ทั่วไปในปัจจุบันมีทั้งเมมเบรนชนิดอนินทรีย์ และเมมเบรนชนิดพอลิเมอร์ ซึ่งเมมเบรนแต่ละประเภทนั้นมีข้อดีและข้อเสีย ดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ข้อดีและข้อเสียของเมมเบรนชนิดอนินทรีย์เมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนชนิดพอลิเมอร์

ข้อดี	ข้อเสีย
มีความเสถียรทางความร้อนสูง	ราคาการผลิตสูง
สามารถทนต่อความกระด้างได้	เปราะบาง แตกหักง่าย
สามารถทนต่อสภาพความดันสูง	พื้นที่ผิวต่อปริมาตรมีค่าน้อย
สะดวกต่อการทำความสะอาด	ความสามารถของการซึมผ่านมีค่าน้อยที่อุณหภูมิปานกลาง
เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไว	

ที่มา: Caro *et al.* (2000)

Worathanakul and Kongkachuichay (2008) ได้สังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 โดยวิธีไฮโดรเทอร์มัลโซลเจล (hydrothermal sol-gel) ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ความดันเพื่อนำมาใช้ผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเมมเบรน ในการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 ใช้เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 35 wt.% เป็นสารก่อโครงสร้าง ใช้ซิลิกาโซล 40 wt.% เป็นแหล่งของซิลิกา ผงอะลูมิเนียม 99.7 wt.% เป็นแหล่งของอะลูมิเนียม โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 85 wt.% เป็นแหล่งของโพแทสเซียม และพบว่าสัดส่วนที่เหมาะสมต่อ เพื่อนำมาใช้ผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเมมเบรน คือ $3.98\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 21.22\text{SiO}_2 : 1.30\text{TEA}_2\text{O} : 1,202 \text{H}_2\text{O}$ และมีการควบคุมเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างน้ำ และ Al_2O_3 และเมื่อมีการใช้ตัวล่อ (seeding) พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา (BET surface area) ขนาดและปริมาตรของรูพรุนจะมีการเปลี่ยนแปลง นอกจากนี้ยังพบว่าความหนาของชั้นเมมเบรนเปลี่ยนไปตามระยะเวลาในการตกผลึก

Wee *et al.* (2008) ได้นำเสนอการทำเมมเบรนทั้งในรูปแบบพอลิเมอร์ สารอนินทรีย์ และเมมเบรนที่ประกอบไปด้วยทั้งพอลิเมอร์และสารอนินทรีย์ ซึ่งเมมเบรนชนิดผสมนี้มีประสิทธิภาพเนื่องจากสามารถทนต่อสภาวะความร้อน และสารเคมีสูง มีคุณสมบัติเชิงกลสูง และพอลิเมอร์ที่นำมาศึกษาส่วนมากจะเป็นจำพวกพอลิเมอร์ธรรมชาติที่มีประจุบวก สามารถเข้ากันได้ดีกับธรรมชาติ (biocompatible) และย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ (biodegradable) มีคุณสมบัติที่โดดเด่นเฉพาะตัว จึงทำให้มีการนำมาประยุกต์ใช้งานได้ในด้านเทคโนโลยีเมมเบรนซึ่งใช้ในกระบวนการแยกก๊าซ ในส่วนของเมมเบรนชนิดซีโอไลต์มีข้อดีมากกว่าเมมเบรนชนิดพอลิเมอร์เนื่องจากมีคุณสมบัติเป็นตะแกรงร้อน ซึ่งจะนำไปใช้ในหลายปฏิกิริยา dehydration ของแอลกอฮอล์ หรือสารละลายที่ผสมกับน้ำ เช่น isopropanol, acetonitrile และ methylethylketone

ซึ่งเมื่อทำการเปรียบเทียบการแยกก๊าซระหว่างเมมเบรนซีโอไลต์และเมมเบรนชนิดพอลิเมอร์ จะพบว่าเมมเบรนซีโอไลต์มีประสิทธิภาพในการแยกก๊าซดีกว่าเมมเบรนชนิดพอลิเมอร์ โดยส่วนมาก การสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์จะสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล เนื่องจากเป็นวิธีที่สะดวก แต่ยังมีปัญหาอีกหลายประการเนื่องจากเป็นกระบวนการที่ต้องใช้ระยะเวลานานในการสังเคราะห์ ซึ่งอาจจะส่งผลให้ซีโอไลต์เกิดความปนเปื้อนได้

Yin *et al.* (2010) ได้ทำการศึกษารายการโดยนำเมมเบรนซีโอไลต์ชนิด L/carbon บนตัวรองรับท่ออะลูมินา ไปใช้ในการแยกก๊าซเดี่ยว H_2 , CO_2 , N_2 , CH_4 ก๊าซผสม CO_2/CH_4 และ CO_2/N_2 ในขั้นตอนของการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ ใช้ตัวรองรับเป็นท่ออะลูมินาซึ่งประกอบไปด้วย 2 ชั้น ชั้นนอกมีรูพรุนขนาด $10\ \mu m$ และชั้นในมีรูพรุนขนาด $2-3\ \mu m$ ส่วนสารละลายซีโอไลต์เตรียมด้วยเจลซึ่งมีส่วนประกอบ คือ $0.005BaO : 0.25K_2O : 0.08Al_2O_3 : 1.0SiO_2 : 15H_2O$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ $443\ K$ เป็นระยะเวลา 3 วัน จากนั้นอบแห้งที่อุณหภูมิ $373\ K$ ในขั้นตอนของการเคลือบนั้น จะทำการเคลือบด้วยวิธีการเคลือบแบบสุญญากาศภายใต้ความดันที่แตกต่างกันเป็นระยะเวลา 120 วินาที จากนั้นผ่านกระบวนการ carbonization ที่อุณหภูมิ $600\ ^\circ C$ เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง นอกจากนี้ยังทำการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ด้วยวิธีจุ่มเคลือบ เป็นจำนวน 1, 2 และ 3 ชั้น เพื่อนำมาเปรียบเทียบคุณสมบัติของการแยกก๊าซ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษารายการแยกก๊าซเดี่ยว และก๊าซผสมโดยวิธี pressure gradient เครื่องปฏิกิริยาที่ใช้เป็น stainless steel ใช้แกรไฟต์เป็นตัว seal ระหว่างเมมเบรน กับ เครื่องปฏิกิริยา ป้อนก๊าซด้วยอัตราเร็ว $30\ ml/min$ และใช้ก๊าซอาร์กอนเป็น sweep gas ป้อนด้วยอัตราเร็ว $20\ ml/min$ ในส่วนของการแยกก๊าซเดี่ยวทดลองที่ความแตกต่างของระดับความดัน เท่ากับ $0.1\ MPa$ พบว่า การแยกก๊าซของเมมเบรนที่เตรียมด้วยวิธีจุ่มเคลือบจำนวน 1 ชั้น นั้นจะสามารถแยกก๊าซได้ปริมาณมากกว่าเมมเบรนที่เตรียมโดยวิธีเคลือบแบบสุญญากาศ แต่ข้อเสียของการจุ่มเคลือบนั้นอาจจะทำให้ส่วนล่างของตัวรองรับมีความหนาแน่นมากกว่าส่วนบน แต่การเคลือบแบบสุญญากาศจะทำให้เมมเบรนมีความเป็น uniform มากกว่า ความสามารถในการแยกก๊าซของ H_2 จะมากกว่า CO_2 , N_2 และ CH_4 ตามลำดับ ตามขนาดโมเลกุลของก๊าซ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิประสิทธิภาพของการแยกก๊าซจะเพิ่มมากขึ้น แต่ค่า selectivity จะลดลง ในส่วนของการแยกก๊าซผสมจะทำการทดลองที่ความแตกต่างของความดันในช่วง $0.1-0.25\ MPa$ อุณหภูมิในช่วง $298-423\ K$ และความเข้มข้นของ CO_2 ในช่วง $20-40\ \%$ พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการแยกก๊าซผสมคือ ที่อุณหภูมิ $298\ K$ ความแตกต่างของความดันที่ $0.2\ MPa$ และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ CO_2 การแยกก๊าซผสมจะมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น

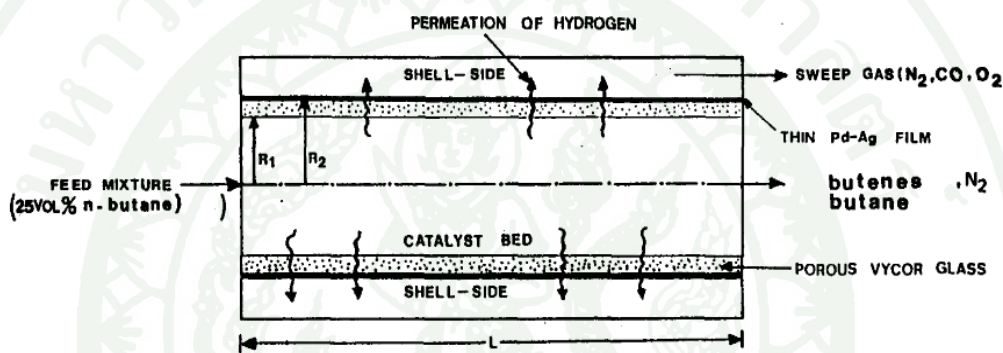
Subbiah *et al.* (2003) ได้ทำการศึกษาการทดสอบการกำจัด NO/NO_x โดยใช้ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของ Cu, Ag, Fe และ Co ในสถานะที่อุณหภูมิสูง โดยใช้ไฮทรีนเป็น reducing agent เมื่อทำการสังเคราะห์ SUZ-4 และ Cu/SUZ-4 พบว่าสารทั้งสองประเภทไม่มีการสูญเสียอะลูมิเนียมในโครงสร้าง และเมื่อนำ SUZ-4 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะประเภทต่างๆ พบว่า Cu/SUZ-4 ให้ประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัด NO/NO_x ซึ่งให้ค่า conversion เท่ากับ 70-80 % และสามารถทำงานในช่วงอุณหภูมิกว้างตั้งแต่ 350-600 °C ซึ่งที่อุณหภูมิ 450 °C จะให้ค่า conversion สูงสุด เมื่อทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Cu/SUZ-4 กับ Cu/ZSM-5 พบว่า Cu/SUZ-4 นั้นให้ค่า conversion ในปฏิกิริยาการกำจัด NO_x มากกว่า Cu/ZSM-5 ถึง 30 % และสามารถใช้งานในช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 250 °C

Chen *et al.* (2000) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาการกำจัด NO_x ซึ่งใช้ไอโซบิวเทน หรือ โพรเพน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ได้แก่ MFI (ZSM-5), MOR, BEA, FER และ Y ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของ Fe พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาให้ค่า conversion ตามลำดับดังนี้ Fe/BEA > Fe/MFI >> Fe/FER > Fe/MOR ~ Fe/Y ซึ่ง Fe/BEA และ Fe/MFI ให้ค่า N₂ yield ใกล้เคียงกันสูงสุดถึงประมาณ 60 % ที่อุณหภูมิ 375 °C ถ้าเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจะสามารถทำงานได้น้อยลง และเมื่อมีการทดสอบยังพบว่าซีโอไลต์กลุ่มนี้จะมีการสูญเสียอะลูมิเนียมในโครงสร้าง (dealumination) ภายใต้อุณหภูมิสูง

Castillo *et al.* (1997) ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา อะลูมินา (Alumina) และไททานีย (Titania) ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของโลหะ Pt (Platinum) และ Rh (Rhodium) โดยวิธีการสังเคราะห์แบบโซลเจลโดยการใส่ไอออนของโลหะเข้าไปในขั้นตอนของการเตรียม และสังเคราะห์แบบ impregnation ซึ่งจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ซื้อมา นำตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆมาทำการเปรียบเทียบการกำจัด Nitric oxide (NO) ซึ่งเมื่อทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆได้แล้ว นั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดจะผ่านขั้นตอนการ reduced ภายใต้อากาศไฮโดรเจนบริสุทธิ์ (UHP-99%) ที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง ก่อนนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติ ซึ่งจะเรียกว่า “reduced catalysts” แต่ถ้านำไปเผาที่อุณหภูมิ 800 °C ระยะเวลา 12 ชั่วโมง และนำไป reduced อีกหนึ่งครั้งที่อุณหภูมิ 450 °C จะเรียกว่า “sintered/reduced catalysts” ในปฏิริยานี้จะใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิด fixed bed โดยใช้ N₂ เป็น carrier gas ใช้ CO และ NO เป็นสารตั้งต้น ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200 °C อัตราเร็วขาเข้าของก๊าซผสมเป็น 30 cm³/min จากผลการทดลองนั้นจะพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล จะกำจัด NO ได้มากกว่า ให้ค่า selectivity ของ N₂ มากกว่า แต่ค่า selectivity ของ N₂O จะน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่แลกเปลี่ยนไอออนโดยวิธี impregnation ซึ่งการ

กำจัด NO นั้นจะกำจัดได้มากกว่าเป็นปริมาณมากกว่า 3 เท่า และเมื่อทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด reduced catalysts กับ sintered/reduced catalysts ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการสังเคราะห์แบบโซลเจลชนิด sintered/reduced catalysts จะมีการกระจายตัวของโลหะและมีความต้านทานสูง เนื่องมาจากการเผา ในทางตรงกันข้ามตัวเร่งปฏิกิริยาที่แลกเปลี่ยนไอออนโดยวิธี impregnation ชนิด sintered/reduced จะให้ผลตรงกันข้ามกับการสังเคราะห์แบบโซลเจล

Gobina and Hughes (1996) ได้ทำการศึกษาการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์ชนิด fixed bed กับ เครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรน (CMR) ดังภาพที่ 5



ภาพที่ 5 Schematic of Pd/Ag membrane reactor

ที่มา: Gobina and Hughes (1996)

เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนดังภาพที่ 5 ประกอบด้วย ท่อแก้วพอร์ซเลนชนิด vycor ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 1 cm มีฟิล์มบางของ Pd 23% และ Ag ความหนา 6 μm และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเมตมี Pd 0.5 % บน Al_2O_3 ขนาด 3 mm x 3 mm อยู่ในท่อ โดยเมมเบรนบรรจุอยู่ภายใน stainless steel shell ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 14 mm ซึ่งป้อนสารเข้าคือ 25 % n-butane/ N_2 mixture เข้าไปใน tube side ด้วยอัตรา 32 ml/min ขณะที่ purge gases (N_2 , O_2/N_2 and CO/N_2) ป้อนเข้าในสายของ shell ที่อัตรา 150 ml/min เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gas chromatography พบว่าเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรน (CMR) ให้ค่า conversion ของ butane และ selectivity สูงกว่าเครื่องปฏิกรณ์ชนิด fixed bed และ เมื่อพิจารณาที่ค่า conversion และ selectivity เท่ากัน เครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรน (CMR) จะทำงานได้ในอุณหภูมิที่ต่ำกว่า เครื่องปฏิกรณ์ชนิด fixed bed

Basile *et al.* (2000) ในปัจจุบันเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรน (CMR) ไปใช้ในการทำปฏิกิริยาชนิดต่างๆ เช่น ปฏิกิริยา decomposition ของ H_2S และ HI ปฏิกิริยา dehydrogenation ของ cyclohexane และ ethylbenzene ปฏิกิริยา hydrogenation ของ butadiene และ acetylene ปฏิกิริยา oxidative dehydrogenation ของ methanol, propane และ propene ปฏิกิริยา oxidation ของ CO ปฏิกิริยา water gas shift reaction ซึ่งในงานวิจัยชิ้นนี้ได้ทำการศึกษาเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรน (CMR) ที่ใช้ในปฏิกิริยา water gas shift reaction โดยศึกษาเทคนิค deposit ฟิล์มบางๆของ palladium บนท่อเซรามิกส์เมมเบรนที่แตกต่างกัน คือ เทคนิค magnetron sputtering (MS), physical vapour deposition (PVD) และ co-condensation หรือ solvated metal atom deposition method ซึ่งเมื่อสังเคราะห์แล้วจะมีความหนาของชั้นฟิล์มของ palladium 10, 50 และ 0.1 μm ตามลำดับ ซึ่งในแต่ละเทคนิคจะให้ชั้นความหนาของ palladium ที่แตกต่างกันออกไป และในงานวิจัยชิ้นนี้ยังพบว่าเมมเบรนที่ใช้เซรามิกส์เป็นตัวรองรับจะมีประสิทธิภาพในการทำงานดีกว่าเมมเบรนที่มีตัวรองรับประเภทแก้ว เนื่องจากเซรามิกส์มีคุณสมบัติทนต่อความร้อนได้สูงกว่า

Wei *et al.* (2009) เป็นงานวิจัยที่สรุปถึงเมมเบรนซีโอไลต์ กล่าวไว้ว่ามีการพัฒนาเมมเบรนซีโอไลต์ขึ้นเพื่อใช้ในกระบวนการแยกก๊าซที่เกี่ยวข้องกับปัญหาทางสิ่งแวดล้อม เช่น กระบวนการแยกก๊าซไฮโดรเจนออกจากก๊าซผสม ก๊าซไฮโดรเจนถือว่าเป็นพลังงานบริสุทธิ์ที่ในปัจจุบันคนให้ความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากก๊าซไฮโดรเจนเป็นก๊าซที่ไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม และศักยภาพในการใช้งานที่ดีที่สุดของก๊าซไฮโดรเจน ก็เป็นพลังงานสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงในยานพาหนะ ซึ่งเมื่อใช้ก๊าซไฮโดรเจนจะไม่ต้องมีกระบวนการในการกำจัด NO_x , CO และ CO_2 ในปัจจุบันนักวิจัยหลายกลุ่มได้ให้ความสนใจในการศึกษาการแยกก๊าซไฮโดรเจนออกจากก๊าซเบา ซึ่งเมมเบรนซีโอไลต์แต่ละประเภทจะมีคุณสมบัติในการแยกก๊าซไฮโดรเจนแตกต่างกันไป ขึ้นกับลักษณะทางโครงสร้าง และขนาดของรูพรุน ดังตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ข้อมูลการแยกก๊าซไฮโดรเจนออกจากก๊าซผสม

ก๊าซ	ชนิดของเมมเบรน	Permeance [10^{-8} mol/(m ² s Pa)]	Selectivity
H_2/CH_4	SAPO-34	5.0-17/0.48-3.8	4.5-13.5
H_2/CH_4	SAPO-34	3.2/0.13	24.6
H_2/N_2	A type	5.0/1.3	3.7
H_2/N_2	Modified MFI	~2.5/~0.025	90-140

ตารางที่ 4 (ต่อ)

ก๊าซ	ชนิดของเมมเบรน	Permeance [10^{-8} mol/(m ² s Pa)]	Selectivity
H ₂ /O ₂	Modified MFI	-	110-120
H ₂ / <i>i</i> -C ₄ H ₁₀	MFI	12.4/-	70
H ₂ /N ₂	MFI	2.6/0.068	38
H ₂ /CH ₄	MFI	3.3/0.054	61
H ₂ / <i>n</i> -C ₄ H ₁₀	MFI	-	10 ⁴

ที่มา: Wei *et al.* (2009)

กระบวนการแยก alcohol/water โดยทั่วไปจะอยู่จะใช้การกลั่น ซึ่งจะมีประสิทธิภาพต่ำกว่าการแยกโดยใช้เมมเบรน เนื่องจากราคาในการดำเนินการ และพลังงานสะสม (energy consumption) การแยก alcohol/water โดยใช้เมมเบรนจะให้ค่า selectivity ก่อนข้างสูง เนื่องจากความเข้ากันได้ระหว่างซีโอไลต์กับน้ำ ซึ่งในปัจจุบันมีการนำเมมเบรนซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ไปใช้ในกระบวนการแยก เช่นการแยก alcohol/water แสดงในตารางที่ 5

ตารางที่ 5 ข้อมูลการแยกก๊าซ alcohol/water

ก๊าซ	ชนิดของเมมเบรน	Total flux of the permeate (kg/m ² ·h)	Selectivity
Ethanol/water	A type	1.10-4.53	>10,000
Ethanol/water	Faujasite	0.89-1.59	130-360
Methanol/water	A type	0.57-3.50	2,100-5,700
2-Propanol/water	A type	1.76	10,000
Ethanol/water	A type	2.1	2,140
Methanol/water	A type	1.8	140
Methanol/water	Silicalite	0.12	12
Methanol/water	ZSM-5	0.10-0.30	13-49
Ethanol/water	ZSM-5	0.05-0.11	2.1-2.9
<i>i</i> -Propanol/water	ZSM-5	0.03-0.06	0.9-16

ตารางที่ 5 (ต่อ)

ก๊าซ	ชนิดของเมมเบรน	Total flux of the permeate (kg/m ² ·h)	Selectivity
<i>t</i> -BuOH/water	A type	1.5	16,000
<i>t</i> -BuOH/water	Polymeric	0.5	3,615

ที่มา: Wei *et al.* (2009)

จากตารางที่ 5 จะพบว่า separation factor และ flux ในกระบวนการแยกผ่านเมมเบรนซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ของ methanol มากกว่า ethanol และ propanol ตามลำดับ ในกระบวนการแยก *t*-BuOH/water พบว่า เมมเบรนชนิดซิลิกาจะให้ค่า flux สูงที่สุดเท่ากับ 3.5 kg/m²·h และเมมเบรนซีโอไลต์ชนิด NaA จะให้ค่า selectivity สูงสุดเท่ากับ 16,000

เมมเบรนซีโอไลต์มีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นเมมเบรนซีโอไลต์จึงสามารถทำหน้าที่ 2 หน้าที่พร้อมกัน คือเร่งการเกิดปฏิกิริยาพร้อมกับแยกก๊าซที่เกิดจากปฏิกิริยาผ่านทางเมมเบรน จึงกล่าวได้ว่าเมมเบรนซีโอไลต์สามารถนำไปใช้เป็น เครื่องปฏิกรณ์ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาเมมเบรน (catalytic membrane reactor, CMR) เช่นในกระบวนการ oxidative dehydrogenation of alkanes โดย CMR จะสามารถควบคุมปริมาณออกซิเจนที่ป้อนเข้า และปรับปรุงพื้นที่ผิวของการสัมผัสระหว่างสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างกันดียิ่งขึ้นส่งผลให้การเกิดปฏิกิริยาดีขึ้น

Bakker *et al.* (1997) ทำการศึกษาการแยกก๊าซเฉื่อยผ่านเมมเบรนซึ่งประกอบด้วยซิลิกาไลต์ 1 (Silicalite-1) และซีโอไลต์ ในช่วงอุณหภูมิ 190-680 K ศึกษาก๊าซแบ่งออกเป็น 3 กลุ่ม คือ noble gas (He, Ne, Ar, Kr, and Xe) inorganic molecules (H₂, N₂, CO, CO₂, and SF₆) และ light hydrocarbons (CH₄, C₂H₆, C₃H₈, n-C₄H₁₀, and i-C₄H₁₀) พบว่าโดยทั่วไปเมื่อเพิ่มอุณหภูมิก๊าซจะมีการแพร่เพิ่มขึ้นจากนั้นการแพร่จะลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อไป สรุปได้ว่าความสามารถของการแยกก๊าซขึ้นกับ 2 กลไกคือ surface diffusion และ activated gaseous diffusion โดยกลไกแบบ surface diffusion ความสามารถในการแพร่นั้นจะขึ้นกับปริมาณของโมเลกุลที่ถูกดูดซับ ส่วนในกลไกแบบ activated gaseous diffusion ความสามารถในการแพร่นั้นจะขึ้นกับอุณหภูมิและความดัน

ดังนั้นจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน (CMR) เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาวัฏภาคก๊าซที่อุณหภูมิสูง โดยทำหน้าที่ 2 อย่างพร้อมกัน คือ เร่งการเกิดปฏิกิริยาพร้อมกับแยกก๊าซที่เกิดจากปฏิกิริยาผ่านทางเมมเบรนที่ออกแบบให้มีขนาดรูพรุน และชั้นความหนาที่เหมาะสม เพื่อให้การเกิดปฏิกิริยาเกิดได้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น ซึ่งจากการสำรวจเอกสารพบว่ายังไม่เคยมีการกำจัด NO_x โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรน (CMR) มาก่อน ดังนั้นในงานวิจัยจึงได้พัฒนาเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 เพื่อจะนำไปใช้ในการกำจัด NO_x โดยทำการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 และ Cu/SUZ-4 บนท่อมัลไลต์ ด้วยวิธีการปั่นเคลือบ (spin-coating) และใช้พอลิเอมีนช่วยปรับเปลี่ยนค่าประจุไฟฟ้าบนพื้นผิว (surface charge) ของท่อมัลไลต์ให้มีประจุตรงข้ามกับ SUZ-4 เพื่อเพิ่มแรงในการยึดเกาะระหว่างตัวรองรับมัลไลต์กับ SUZ-4 ได้ทำการศึกษาผลของการใช้พอลิเอมีน ระยะเวลาและจำนวนครั้งของการเคลือบต่อสมบัติทางกายภาพของเมมเบรนซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

อุปกรณ์

1. อุปกรณ์สำหรับสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และเมมเบรน

1. เครื่องชั่งละเอียดทศนิยม 3 ตำแหน่ง รุ่น PM 400 ผลิตโดยบริษัท METTLER TOLEDO
2. เครื่องชั่งละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น AT 400 ผลิตโดยบริษัท METTLER TOLEDO
3. เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง (pH meter) ผลิตโดยบริษัท METTLER TOLEDO SEVEN

EASY

4. เครื่องตัดแบบจานหมุน (Low speed diamond saw) ผลิตโดยบริษัท BUEHLER
5. เครื่องล้างความถี่สูง (Ultrasonic bath)
6. เครื่องให้ความร้อนและกวนแบบแท่งแม่เหล็ก (Heater and stirrer) รุ่น M6 ผลิตโดย

บริษัท CAT

7. เครื่องปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล พร้อมเครื่องควบคุมอุณหภูมิ และความเร็วรอบ รุ่น 4561 M ผลิตโดยบริษัท PARR

8. เครื่องเตาอบ รุ่น MODELL 100-800 ผลิตโดยบริษัท MEMMERT

9. เครื่องเตาเผา รุ่น 2416 EUROTHERM ผลิตโดยบริษัท VECSTAR

10. ครกบดสาร

11. เครื่องอุปกรณ์ชุดจุ่มเคลือบ และ อุปกรณ์ชุดปั่นเคลือบ (Dip-coating and Spin-coating)

12. โถดูดความชื้น (Desiccator)

13. อุปกรณ์เครื่องแก้ว



ภาพที่ 6 เครื่องปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล พร้อมเครื่องควบคุมอุณหภูมิ และความเร็วรอบ รุ่น 4561 M



ภาพที่ 7 เครื่องอุปกรณ์ชุบเคลือบ และ อุปกรณ์ชุบปั่นเคลือบ (Dip-coating and Spin-coating)

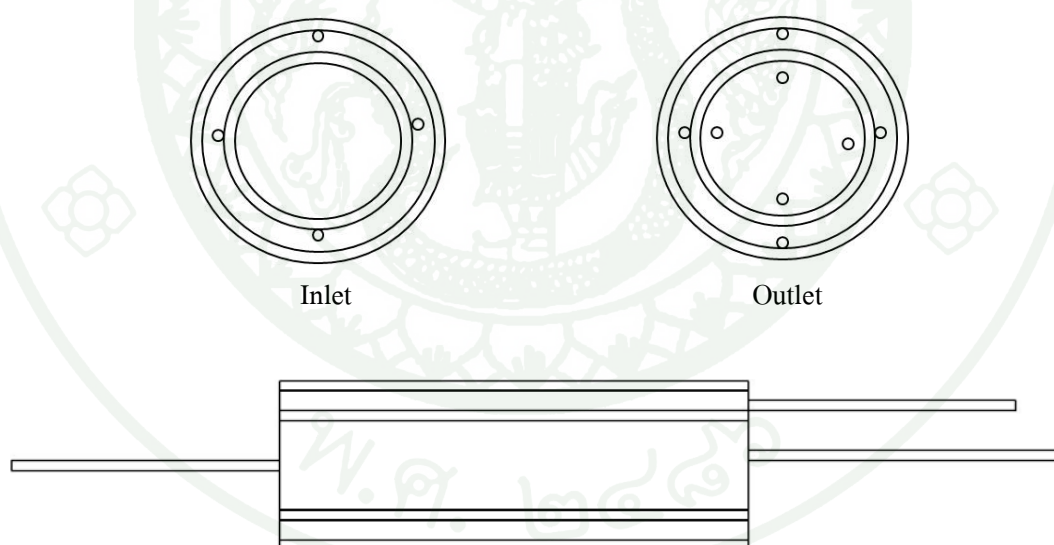
2. อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบความสามารถของการแยกก๊าซผ่านเมมเบรน

1. เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน (Membrane reactor)
2. เครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas chromatography)
3. เครื่องควบคุมอัตราการไหลเชิงมวล (Mass flow controller)
4. เครื่องวัดความดัน (Pressure regulator)

5. เครื่องควบคุมความร้อนและอุณหภูมิ (Heater with temperature controller)
6. Bubble flow
7. เครื่องควบคุมอัตราการไหลเชิงมวล ยี่ห้อ Aalborg รุ่น GFC และยี่ห้อ KOFLOC
8. เข็มฉีดยา (Gas syringes)



ภาพที่ 8 เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน



ภาพที่ 9 เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน font view และ side view



ภาพที่ 10 เครื่องมือวัดการแพร่ของก๊าซเดี่ยวและก๊าซผสมผ่านเมมเบรน

3. เครื่องมือวิเคราะห์

1. เครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) ยี่ห้อ Phillips รุ่น PW1830/40
2. เครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM) ยี่ห้อ Philips รุ่น XL30CP
3. เครื่อง N_2 Adsorption (BET) ยี่ห้อ Quantachrome
4. เครื่องวัดประจุไฟฟ้า (Zetasizer) ยี่ห้อ Malvern Instrument รุ่น 3000 HAS
5. เครื่องก๊าซโครโมโตกราฟี (Gas chromatograph, GC) รุ่น Varian Model CP 3800

ประกอบด้วยดีเทกเตอร์ชนิด TCD (Thermal conductivity detector) และคอลัมน์ชนิด Carboxen GC capillary columns



ภาพที่ 11 X-Ray Diffraction (XRD)



ภาพที่ 12 เครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM)



ภาพที่ 13 เครื่อง N₂ Adsorption (BET)



ภาพที่ 14 เครื่องวัดประจุไฟฟ้า (Zetasizer)



ภาพที่ 15 เครื่องก๊าซโครโมโตกราฟี (Gas chromatograph, GC)

วัตถุดิบและสารเคมี

1. สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ SUZ-4

- เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 35 wt.% (TEAOH, Aldrich)
- ซิลิกาโซล 40 wt.% (LUDOX AS-40, Aldrich)
- แกลบ
- ผงอะลูมินัมบริสุทธิ์ 99.7 wt.% (Hi Media)
- โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 85 wt.% (KOH, Carlo Erba)
- คอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต 99.5 wt.% ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, QREC)
- น้ำกลั่น
- น้ำที่มีประจุต่ำ (Deionized water)
- กรดไฮโดรคลอริก 37 wt.% (HCl, J.T. Baker)

2. สารเคมีที่ใช้ในการเคลือบบนตัวรองรับ

- พอลิเอมีน 50 wt.% (ATC4150, Eka Chemicals)
- เมทิลเอสเทอร์ซัลโฟเนต 88 wt.% (MES, Dallefpra SpA)
- น้ำที่มีประจุต่ำ (Deionized water)
- ท่อมัลไลต์ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 15 mm หนา 2 mm มีความพรุน (porosity)

30 % (Techno Asset Co. Ltd.)

- จุกยางปิดท่อมัลไลต์



ภาพที่ 16 ท่อมัลไลต์

3. สารเคมีที่ใช้ในการทดสอบความสามารถของการแยกก๊าซผ่านเมมเบรน

- ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO) ความเข้มข้น 1000ppm
- ก๊าซออกซิเจน (O_2)
- ก๊าซไนโตรเจน (N_2)
- ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO)
- ก๊าซไฮโดรเจน (H_2)

วิธีการทดลอง

สำหรับกระบวนการผลิตเมมเบรนซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จะเริ่มด้วยขั้นตอนของการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และ Cu/SUZ-4 ผ่านกระบวนการโซลเจลไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้เถ้าแกลบเป็นวัตถุดิบร่วมกับสารเคมีอื่น การเตรียมเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 โดยวิธีการปั่นเคลือบ จากนั้นนำมาศึกษาวิเคราะห์คุณสมบัติและทดสอบความสามารถในการแยกก๊าซของเมมเบรนซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

1. การเตรียมเถ้าแกลบ

เตรียมซิลิกาจากเถ้าแกลบมีวิธีการดังนี้

1.1 นำเถ้าแกลบไปล้างเพื่อล้างเศษหิน ดิน กรวด ทราย และนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นระยะเวลา 12 ชั่วโมง

1.2 ชั่งน้ำหนักเถ้าแกลบ 100 กรัม ต้มกับกรดไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 1 ลิตร เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง

1.3 นำเถ้าแกลบที่ได้จากข้อ (1.2) ไปล้างน้ำจนหมดความเป็นกรด แล้วนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นระยะเวลา 7 ชั่วโมง

1.4 นำเถ้าแกลบที่ได้จากข้อ (1.3) มาเผาไหม้ที่อุณหภูมิ 700 °C โดยมีการเติมอากาศ เพื่อช่วยในการเผาไหม้เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง

1.5 นำเถ้าแกลบที่ผ่านการลดและคัดขนาดอนุภาคเครื่องบดย่อยขนาด และเครื่องตะแกรงร่อนขนาด 200 Mesh เก็บไว้ในโถสุญญากาศ เพื่อร่อนนำไปใช้งาน

2. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 จากถ้ำแคลบผ่านกระบวนการโซลเจลไฮโดรเทอร์มัล

2.1 เตรียมสารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนต โดยนำโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 10.6 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 206 กรัมแล้ว ค่อยๆเติมผงอะลูมินัม 0.76 กรัม ให้ละลายโดยใช้เครื่องกวนแบบ แท่งแม่เหล็กต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง

2.2 เตรียมซิลิกาที่อัตราส่วนโดยโมลของถ้ำแคลบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 50:50 ใช้ซิลิกาโซล 22.5 กรัม แคลบ 9 กรัม ผสมกับสารเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) 15.44 กรัม และเติมน้ำกลั่น 47 กรัม โดยกวนสารต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง

2.3 นำสารละลายจากข้อ (2.2) เติมลงในสารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนตจากข้อ (2.1) โดยกวนสารต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง จะได้สารประกอบอยู่ในรูปของเจล

2.4 นำสารประกอบเจลที่ได้ส่งลงในถ้วยเทฟลอน และนำไปใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ความดัน เป็นระยะเวลา 4 วัน

2.5 นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มากรอง และล้างด้วยน้ำกลั่นให้มีค่า pH เท่ากับ 9 จากนั้นนำไปอบที่ อุณหภูมิ 120 °C เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อ กำจัด TEAOH โดยมีสัดส่วนคือ $7.9\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 21.2\text{SiO}_2 : 2.6\text{TEA}_2\text{O} : 498.6\text{H}_2\text{O}$

3. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ Cu/SUZ-4 โดยวิธี incorporation

สังเคราะห์ซีโอไลต์ Cu/SUZ-4 โดยวิธี incorporation นั้นทำได้เหมือนกับขั้นตอนในข้อ (2) แต่ในขั้นตอน (2.1) จะใช้อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ไนเตรดไตรไฮเดรต ต่ออะลูมินัม เท่ากับ 0.15:0.85, 0.30:0.70 และ 0.40:0.60 ตามลำดับ จากนั้นสังเคราะห์ตามข้อ (2.2) ถึง (2.5) จะได้ Cu/SUZ-4 ที่มีคอปเปอร์สัดส่วนต่างๆ ประกอบอยู่

4. การเตรียมตัวรองรับชนิดมัลไลต์

4.1 นำท่อมัลไลต์ไปตัดให้ได้ขนาด 4 เซนติเมตรด้วยเครื่องตัด (Low speed diamond saw)

4.2 นำท่อมัลไลต์ไปขัดด้วยกระดาษทราย

4.3 นำท่อมัลไลต์ล้างในเครื่องล้างความถี่สูง (Ultrasonic bath) เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง

4.4 นำท่อมัลไลต์เข้าเตาเผาที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง

5. การเตรียมเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4

5.1 เตรียมสารละลายพอลิเอมีนโดยใช้น้ำที่มีประจุต่ำ (Deionized water) เป็นตัวทำละลายเตรียมที่ความเข้มข้นที่ปริมาณ 2, 4, 6, 8 และ 10 wt. %

5.2 นำตัวรองรับมัลไลต์ไปเคลือบด้วยสารละลายพอลิเอมีนด้วยวิธีการจุ่มเคลือบเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง และนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 104 °C เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง

5.3 เตรียมผลึกซีโอไลต์ SUZ-4 หรือ Cu/SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้มาแขวนลอยในน้ำให้อยู่ในรูปคอลลอยด์ ซึ่งประกอบด้วย ซิลิกาโซล 1 wt. % เป็นตัวเชื่อมประสานระหว่างซีโอไลต์ SUZ-4 กับมัลไลต์ เมทิลเอสเทอร์ซัลโฟเนต (MES) 0.4 wt. % เป็นสารลดแรงตึงผิว (ช่วยให้อนุภาค SUZ-4 แขวนลอยอยู่ในน้ำได้ดี) และ ซีโอไลต์ SUZ-4 หรือ Cu/SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้จากแก้วเคลือบ 5 wt. % กวนต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 15 นาที

5.4 นำท่อมัลไลต์มาหมุนในสารละลายคอลลอยด์ซึ่งเป็นการปั่นเคลือบ (Spin-coating) ด้วยอัตราเร็ว 60 รอบต่อนาที (ปิดปลายทั้งสองด้านด้วยจุกยาง) ที่ระยะเวลา 10, 15, 30, 45 และ 60 นาที จากนั้นปั่นในอากาศด้วยอัตราเร็ว 60 รอบต่อนาที เป็นระยะเวลา 10 นาที เพื่อให้ได้ชั้นเมมเบรนที่มีความหนาสม่ำเสมอ

5.5 นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นระยะเวลา 12 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 650 °C เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อให้ซีโอไลต์ยึดติดกับตัวรองรับได้ดียิ่งขึ้น

5.6 เคลือบเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 หรือ Cu/SUZ-4 มากกว่า 1 ครั้ง ทำโดยนำท่อมัลไลต์ ที่ผ่านการเคลือบ SUZ-4 หรือ Cu/SUZ-4 แล้วมาผ่านขั้นตอนการเคลือบสารละลายพอลิเอมีนซ้ำ จนถึงขั้นตอนสุดท้าย คือเผาที่ 650 °C

6. การวิเคราะห์คุณสมบัติของเมมเบรนซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และ Cu/SUZ-4

6.1 นำผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ถูกนำไปวิเคราะห์ชนิดผลึกด้วย X-Ray Diffraction (XRD)

6.2 ทดสอบพื้นฐานวิทยา ลักษณะรูปร่างของเมมเบรน และความหนาของชั้นเมมเบรน ด้วย Scanning Electron Microscopy (SEM)

6.3 หาพื้นที่ผิวจำเพาะ รัศมีรูพรุน และลักษณะการกระจายตัวของรูพรุนด้วยเทคนิคการดูดซับไนโตรเจนด้วยเครื่อง N₂ Adsorption (BET)

6.4 ทดสอบหาค่าประจุไฟฟ้าด้วยเครื่อง Zetasizer

6.5 ร้อยละของปริมาณของซีโอไลต์ SUZ-4 และ Cu/SUZ-4 ที่เกาะบนตัวรองรับมัลไลต์

6.5.1 ชั่งน้ำหนักของท่อมัลไลต์แห้ง

6.5.2 ชั่งน้ำหนักของท่อมัลไลต์ผ่านการปั่นเคลือบของซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สภาวะต่างๆ หลังจากผ่านการคัลไชล์ที่อุณหภูมิ 650 °C

6.5.3 นำค่าน้ำหนักของท่อมัลไลต์แห้งและหลังจากผ่านการปั่นเคลือบของซีโอไลต์ SUZ-4 มาคำนวณค่าร้อยละของปริมาณซีโอไลต์ SUZ-4 และ Cu/SUZ-4 ที่ยึดเกาะบนตัวรองรับมัลไลต์ จากสมการที่ (8)

$$\% \text{ SUZ-4 content} = \frac{\text{Weight}_{\text{spin-coating}} - \text{Weight}_{\text{dry}}}{\text{SUZ-4 loading}} \quad (8)$$

weight spin-coating	=	น้ำหนักของท่อมัลไลต์ที่ผ่านการปั่นเคลือบของ ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สถานะต่างๆ หลังจากผ่านการคัล ไซล์ที่อุณหภูมิ 650 °C
weight dry	=	น้ำหนักของท่อมัลไลต์แห้ง
SUZ-4 loading	=	น้ำหนักของซีโอไลต์ SUZ-4 ในสารละลายคอลลอยด์

7. ศึกษาทดสอบความสามารถในการแพร่ของก๊าซผ่านเมมเบรน

ทดสอบการแพร่ผ่านของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO) ก๊าซไนโตรเจน (N_2) ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ก๊าซออกซิเจน (O_2) และก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ซึ่งจะแบ่งการทดสอบออกเป็น 2 ช่วง ในช่วงที่ 1 จะเป็นการทดสอบการแพร่ผ่านของก๊าซเดี่ยว และในช่วงที่ 2 จะเป็นการทดสอบการแพร่ของก๊าซผสม โดยการทดสอบผ่านทางเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนซึ่งจัดทำขึ้นโดยเฉพาะ ทำจาก stainless steel ข้างในเป็นตัวยึดเพื่อรองรับการใส่เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 และใช้ประเก็นชนิดเทฟลอน และกราไฟต์ จากนั้นนำก๊าซไปวิเคราะห์ผ่านชุดเครื่องวิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas chromatography)

7.1 ทดสอบการแพร่ผ่านของก๊าซเดี่ยว

ทดสอบการแพร่ผ่านของก๊าซแต่ละประเภทโดยการใช้ก๊าซทั้งหมด 5 ประเภท ได้แก่ ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO) ก๊าซไนโตรเจน (N_2) ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ก๊าซออกซิเจน (O_2) และก๊าซไฮโดรเจน (H_2)

7.1.1 ใส่เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 ในเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน

7.1.2 นำเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน ใส่ในชุดเครื่องมือวัดการแพร่ของก๊าซเดี่ยวและก๊าซผสมผ่านเมมเบรน โดยควบคุมอัตราการไหลและความดันขาเข้าของก๊าซ โดยให้อัตราการไหลเท่ากับ 30 ml/min และความดันขาเข้าเท่ากับ 2 bar ทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 30, 60, 90, 120 และ 150 °C โดยกำหนดให้ความดันขาออกเป็นความดันบรรยากาศ จากนั้นวัดอัตราการไหลออกของก๊าซโดยใช้ Bubble flow

7.1.3 นำไปคำนวณหาค่าการแพร่ผ่าน (P_i) จากสมการ (9)

$$P_i = \frac{N_i}{\Delta P_i A} \quad (9)$$

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

7.2 ทดสอบการแพร่ของก๊าซผสม

ทดสอบการแพร่ผ่านของก๊าซแต่ละคู่ คือ H_2/NO , H_2/N_2 , H_2/O_2 , CO/NO , CO/N_2 และ CO/O_2

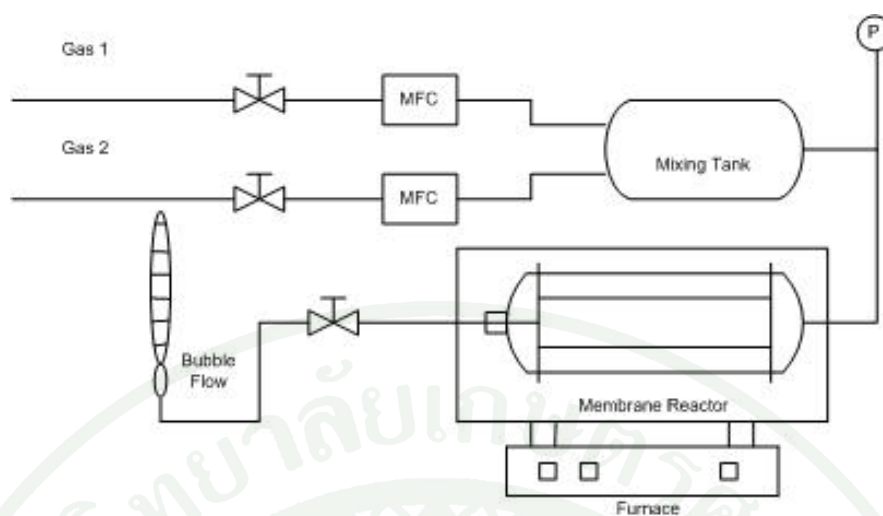
7.2.1 ทำการทดสอบตามขั้นตอนตามในข้อ 7.1.1-7.1.2 โดยการควบคุมอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซคู่ให้มีค่าเท่ากับ 30 ml/min ให้ก๊าซคู่แต่ละชนิดมีอัตราส่วนขาเข้า 1:1

7.2.2 วัดอัตราการไหลออกของก๊าซโดยใช้ Bubble flow และนำก๊าซที่แพร่ผ่านจากเมมเบรนซีโอไลต์ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง วิเคราะห์ก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas chromatography) เพื่อหาอัตราส่วนของก๊าซผสมขาออก

7.2.3 นำไปคำนวณหาค่า การแพร่ผ่าน (P_i) จากสมการ (10) และหาค่าแฟกเตอร์การแพร่ผ่านของก๊าซ (α_{ij}) จากสมการ (10)

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (10)$$

α_{ij}	=	แฟกเตอร์การแพร่ผ่าน
P_i	=	ค่าการแพร่ผ่านของก๊าซชนิด i
P_j	=	ค่าการแพร่ผ่านของก๊าซชนิด j



ภาพที่ 17 แผนภาพกระบวนการแยกก๊าซ

8. การตรวจวิเคราะห์ส่วนประกอบของก๊าซด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas chromatography)

การตรวจวิเคราะห์ผลการทดลอง ทำได้โดยเก็บก๊าซที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน (Membrane reactor)

ปริมาณก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO) ก๊าซไนโตรเจน (N_2) ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ก๊าซออกซิเจน (O_2) และก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ถูกวิเคราะห์ด้วยดีเทกเตอร์ชนิด TCD (Thermal conductivity detector) และคอลัมน์ชนิด Carboxen GC capillary columns สภาวะที่ทำการตรวจสอบคือ

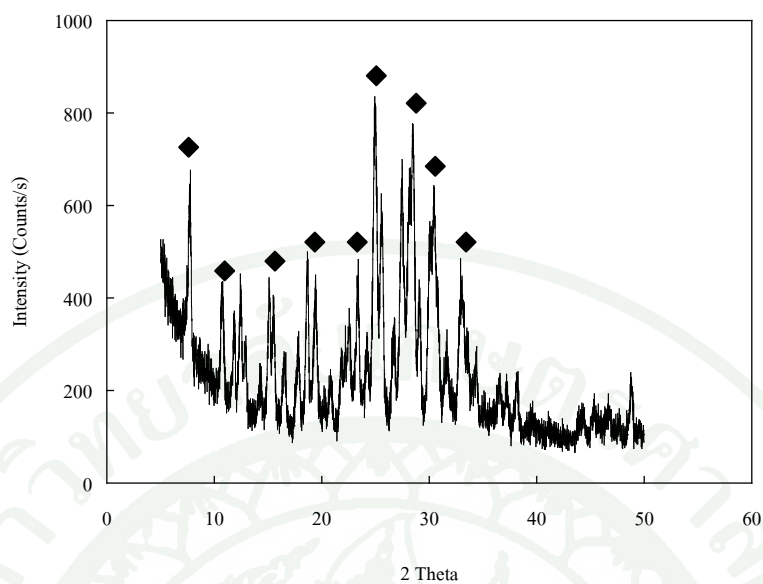
8.1 อุณหภูมิฉีดก๊าซ	200 °C
8.2 อัตราการไหลของก๊าซอาร์กอน	20 ml/min
8.3 อุณหภูมิดีเทกเตอร์	240 °C

ผลและวิจารณ์

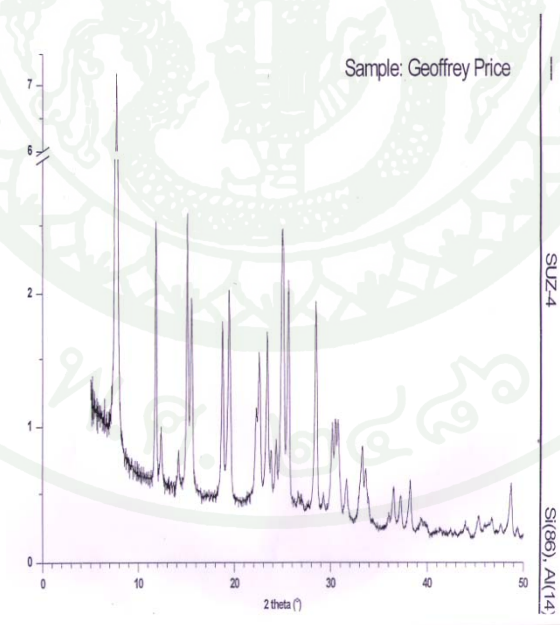
1. ผลของการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 จากเถ้าแกลบผ่านกระบวนการโซลเจลไฮโดรเทอร์มัล

การทดลองนี้เป็นการสังเคราะห์ผลึกซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ผ่านกระบวนการโซลเจลไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้เถ้าแกลบเป็นวัตถุดิบร่วมกับสารเคมีอื่น ซึ่งใช้เถ้าแกลบผสมกับซิลิกาโซลด้วยสัดส่วน 50:50 และควบคุมอัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมต่ออะลูมินาเท่ากับ 7.9 อัตราส่วนโดยโมลของสารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) ต่ออะลูมินาเท่ากับ 2.6 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่ออะลูมินาเท่ากับ 498.6 โดย SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้จะมีสัดส่วน คือ $7.9\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 21.2\text{SiO}_2 : 2.6\text{TEA}_2\text{O} : 498.6\text{H}_2\text{O}$ เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์สมบัติและลักษณะด้วยเครื่อง XRD ผลที่ได้เป็นดังนี้

จากการนำซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้มาตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง XRD ได้ pattern ดังแสดงในภาพที่ 18 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับ pattern ของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มาตรฐาน ดังแสดงในภาพที่ 19 (Robonson and Lillerud, 2001) พบว่ามีพีค (peak) หลักตรงกันทุกพีค จึงสรุปได้ว่าซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากเถ้าแกลบมีโครงสร้างเป็นชนิด SUZ-4



ภาพที่ 18 XRD pattern ของซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ด้วยซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซล เท่ากับ 50:50 (◆ SUZ-4)

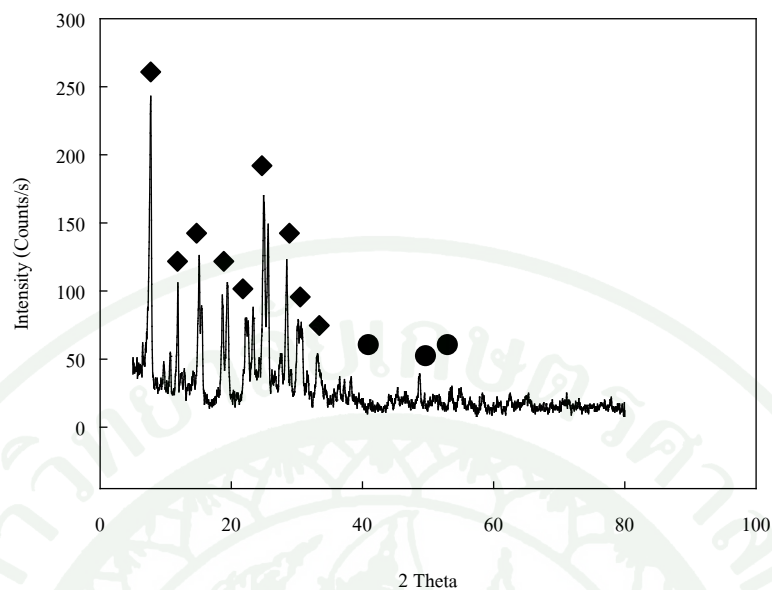


ภาพที่ 19 รูปมาตรฐานซีโอไลต์ SUZ-4

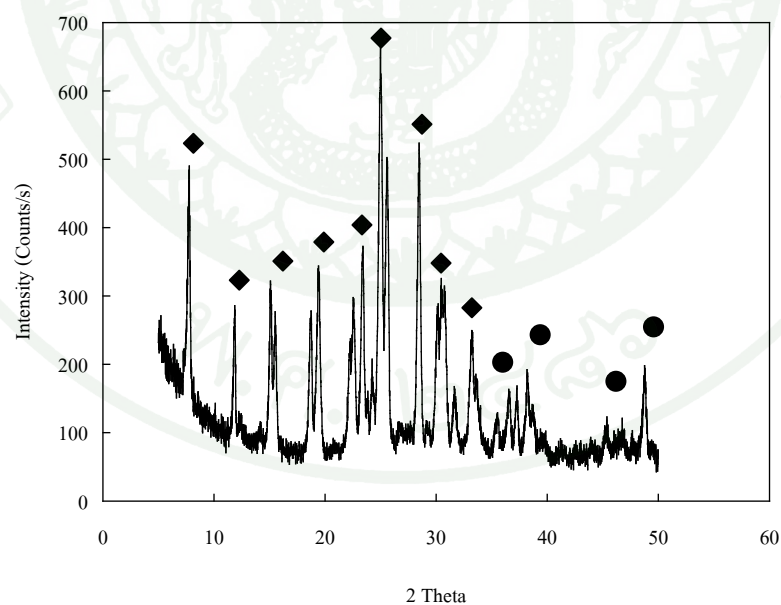
2. ผลของการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Cu/SUZ-4 โดยเทคนิค incorporation

การทดลองนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ Cu/SUZ-4 โดยเทคนิค incorporation โดยเทคนิคการสังเคราะห์แบบโซลเจล โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ไนเตรดไตรไฮเดรต ต่ออะลูมินัม เท่ากับ 0.15:0.85, 0.30:0.70 และ 0.40:0.60 ตามลำดับ จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์สมบัติและลักษณะด้วยเครื่อง XRD เพื่อตรวจสอบความเป็นซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และตรวจสอบว่ามีปริมาณ CuO ตกค้างในโครงสร้างของ SUZ-4 หรือไม่

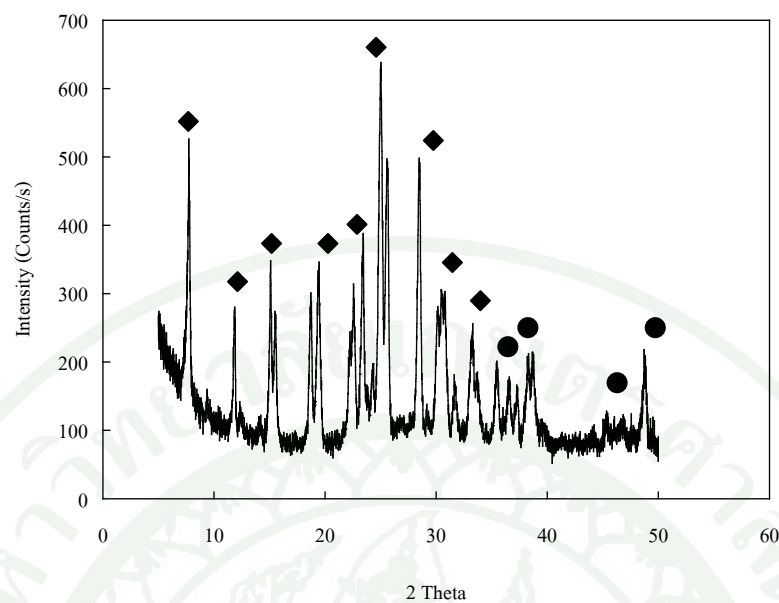
จากการนำ Cu/SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้มาตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง XRD เพื่อตรวจสอบปริมาณ CuO ที่ตกค้างในโครงสร้างของ SUZ-4 ได้ pattern ดังแสดงในภาพที่ 23 พบว่าการสังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ไนเตรดไตรไฮเดรต ต่ออะลูมินัม เท่ากับ 0.15:0.85, 0.30:0.70 และ 0.40:0.60 จะเกิดผลึกซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ทุกอัตราส่วน ดังแสดงในภาพที่ 20-22 โดยที่อัตราส่วนเท่ากับ 0.15:0.85 พบว่าเนื่องจากมี CuO ตกค้างในโครงสร้าง SUZ-4 ปริมาณน้อย ในขณะที่อัตราส่วนเท่ากับ 0.30:0.70 และ 0.40:0.60 พบว่าผลึกที่สังเคราะห์ได้นั้นจะมีปริมาณ CuO ตกค้างในโครงสร้างเป็นปริมาณเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นจึงพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ไนเตรดไตรไฮเดรตต่ออะลูมินัม จะมีปริมาณ CuO ตกค้างในโครงสร้างของ SUZ-4 เป็นปริมาณเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นสรุปได้ว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ไนเตรดไตรไฮเดรต ต่ออะลูมินัม เท่ากับ 0.15:0.85 จะเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ Cu/SUZ-4 เนื่องจากมี CuO ตกค้างในโครงสร้าง SUZ-4 น้อย



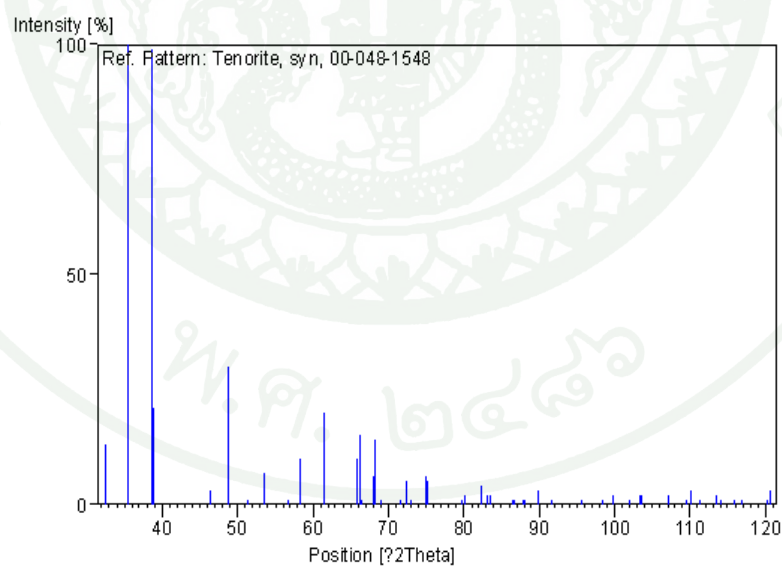
ภาพที่ 20 XRD pattern ของซีโอไลต์ Cu/SUZ-4 ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ไนเตรดไตรไฮเดรต ต่ออะลูมินัม เท่ากับ 0.15:0.85 (◆ SUZ-4, ● CuO)



ภาพที่ 21 XRD pattern ของซีโอไลต์ Cu/SUZ-4 ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ไนเตรดไตรไฮเดรต ต่ออะลูมินัม เท่ากับ 0.30:0.70 (◆ SUZ-4, ● CuO)



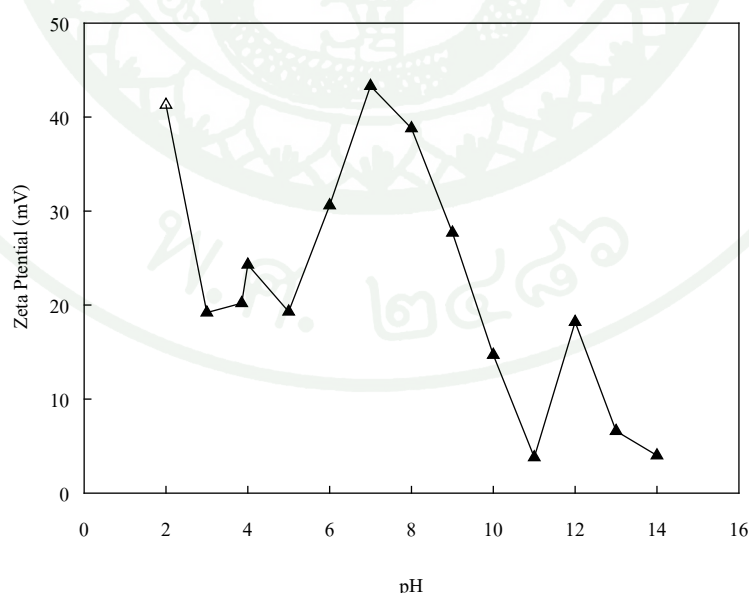
ภาพที่ 22 XRD pattern ของซีโอไลต์ Cu/SUZ-4 ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ต่ออะลูมินัม เท่ากับ 0.40:0.60 (◆SUZ-4, ●CuO)



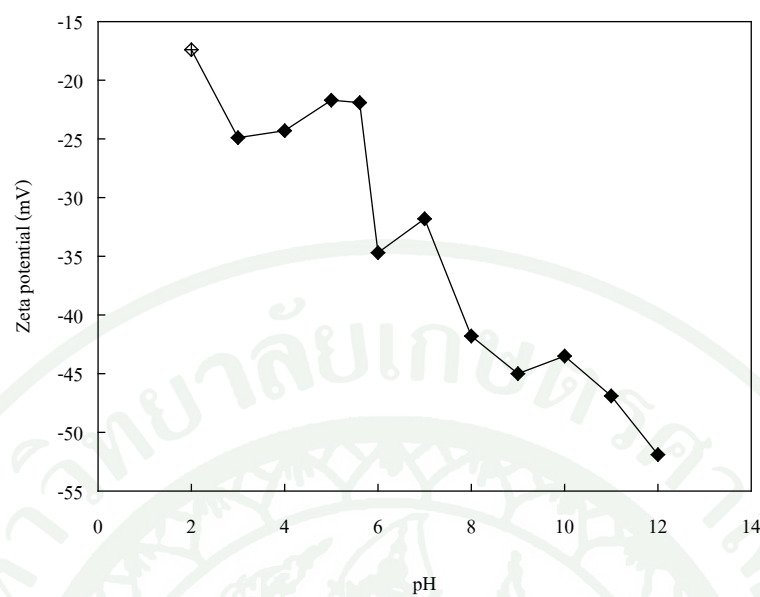
ภาพที่ 23 XRD pattern ของ CuO

3. ค่าของประจุไฟฟ้าของพอลิเอมีน

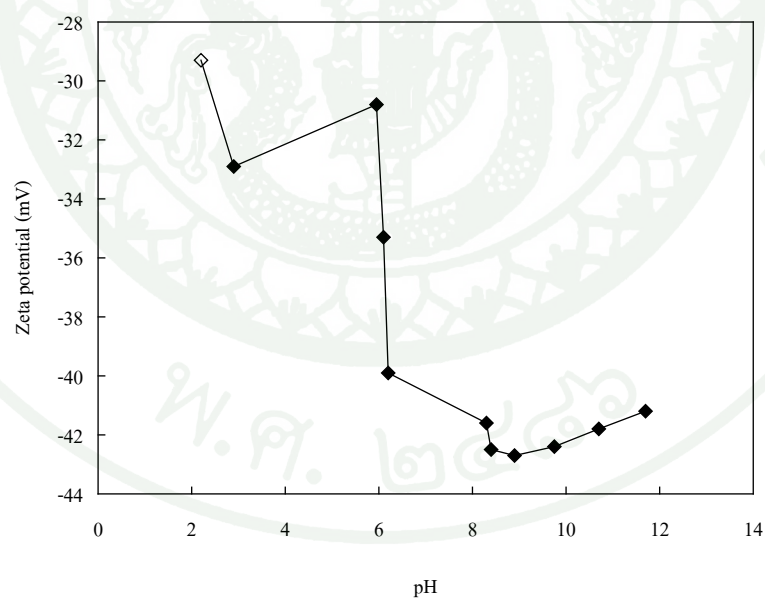
ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้ใช้พอลิเอมีน (ATC4150, Eka Chemicals) มาช่วยในการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 จากการวัดค่าประจุไฟฟ้า (zeta potential) ของสารละลายพอลิเอมีน 4 wt.% ด้วยเครื่อง Zetasizer (Malvern Instrument รุ่น 3000 HAS) ได้ผลดังแสดงในภาพที่ 24 พบว่าสารละลายพอลิเอมีนให้ค่าประจุไฟฟ้าเป็นบวกในทุกค่า pH ที่วัด (pH 2-14) โดยที่สารละลายพอลิเอมีน 4 wt.% จะมีค่า pH ตั้งต้นเท่ากับ 3.85 และมีค่าประจุไฟฟ้าเท่ากับ +20.2 mV ในขณะที่ทุกค่า pH ซีโอไลต์ Cu/SUZ-4, SUZ-4 และมัลไลต์ จะมีค่าประจุไฟฟ้าเป็นลบในทุกค่า ดังแสดงในภาพที่ 25-27 (Worathanakul and Kongkachuichay, 2008) ในส่วนขั้นตอนของการเตรียมผลึกซีโอไลต์ SUZ-4 และ Cu/SUZ-4 ให้อยู่ในรูปคอลลอยด์เพื่อนำมาปั่นเคลือบบนตัวรองรับมัลไลต์ นั้นพบว่าคอลลอยด์จะมี pH ตั้งต้นเท่ากับ 9 ซึ่งค่าประจุไฟฟ้าของ SUZ-4, Cu/SUZ-4 และ มัลไลต์ จะมีค่าเท่ากับ -42.6, -45.0 และ -34.9 ตามลำดับ ดังนั้นค่า pH เริ่มต้นของสารละลายพอลิเอมีน และคอลลอยด์จึงเหมาะสมในการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 บนตัวรองรับมัลไลต์ เนื่องจากที่ pH เริ่มต้นของคอลลอยด์จะมีค่าประจุไฟฟ้าเป็นบวก ดังนั้นการเคลือบพอลิเอมีนบนท่อมัลไลต์ ก่อนนำไปเคลือบซีโอไลต์ SUZ-4 จะทำให้ผิวของมัลไลต์มีประจุไฟฟ้าเป็นบวก ซึ่งตรงกันข้ามกับประจุบนผิวของอนุภาค SUZ-4 และ Cu/SUZ-4 ส่งผลให้การยึดเกาะระหว่างตัวรองรับมัลไลต์ และ SUZ-4 กับ Cu/SUZ-4 ดีขึ้น



ภาพที่ 24 ค่า zeta potential ของสารละลายพอลิเอมีน

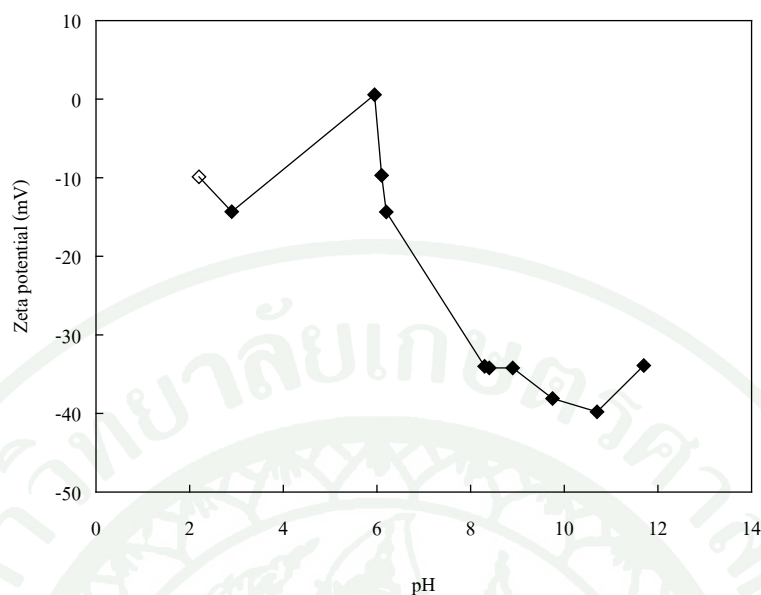


ภาพที่ 25 ค่า zeta potential ของซีโอไลต์ Cu/SUZ-4



ภาพที่ 26 ค่า zeta potential ของซีโอไลต์ SUZ-4

ที่มา: Worathanakul and Kongkachuichay (2008)



ภาพที่ 27 ค่า zeta potential ของมัลไต์

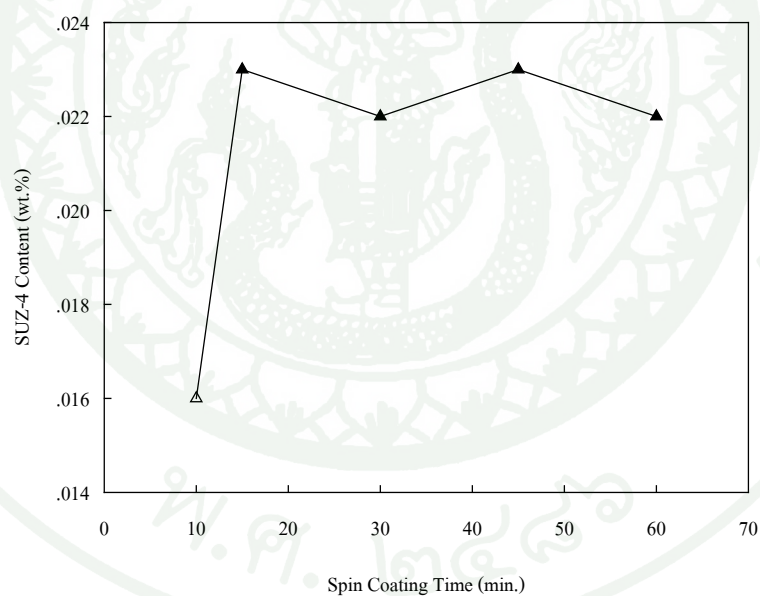
ที่มา: Worathanakul and Kongkachuichay (2008)

4. ผลของระยะเวลาในการเคลือบ

นำท่อมัลไต์มาหมุนในสารละลายคอลลอยด์ซึ่งประกอบด้วยซีโอไลต์ SUZ-4 จำนวน 5 wt.% ปั่นด้วยอัตราเร็ว 60 รอบต่อนาที จากนั้นนำเมมเบรนที่ผ่านการปั่นเคลือบด้วยเวลาที่แตกต่างกัน ไปหาปริมาณ SUZ-4 ที่ติดอยู่บนท่อมัลไต์ด้วยการหาน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นหลังผ่านการคัลไซล์ที่ 650 °C แล้ว ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 6 และภาพที่ 28 จากภาพจะเห็นว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการปั่นเคลือบจาก 10 เป็น 15 นาที ส่งผลให้ซีโอไลต์ SUZ-4 เกาะบนตัวรองรับเพิ่มขึ้นจาก 0.016 เป็น 0.023 wt.% หลังจากนั้นมัลไต์ค่อนข้างคงที่เมื่อเพิ่มเวลามากขึ้น ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าระยะเวลา 15 นาทีเป็นเวลาที่เหมาะสมที่สุดในการปั่นเคลือบซีโอไลต์ SUZ-4 บนตัวรองรับมัลไต์

ตารางที่ 6 ปริมาณซีโอไลต์ SUZ-4 ที่เกาะบนตัวรองรับมัลไลต์ โดยใช้ระยะเวลาการปั่นเคลือบต่างกัน

เวลา (นาที)	น้ำหนักท่อมัลไลต์ (g)			
	ก่อนเคลือบ (g)	เคลือบ SUZ-4 (g)	ปริมาณ SUZ-4 (g)	ปริมาณSUZ-4 (wt.%)
10	8.0763	8.0773	0.0010	0.016
15	8.0781	8.0796	0.0015	0.023
30	8.0889	8.0903	0.0014	0.022
45	8.1016	8.1031	0.0015	0.023
60	7.9990	8.0004	0.0014	0.022



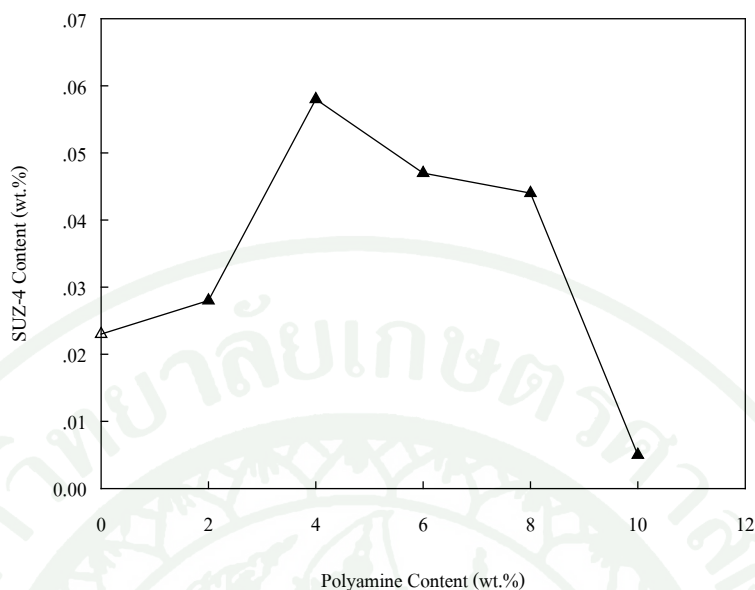
ภาพที่ 28 ปริมาณซีโอไลต์SUZ-4 ที่เคลือบบนตัวรองรับมัลไลต์ โดยใช้ระยะเวลาในการปั่นเคลือบต่างกัน

5. ผลของปริมาณพอลิเอมีนต่อการเคลือบ

เพื่อศึกษาผลของปริมาณพอลิเอมีนต่อการปั่นเคลือบ SUZ-4 บนท่อมัลไลต์ ได้ทดลองจุ่มเคลือบท่อมัลไลต์ในสารละลายพอลิเอมีนที่ความเข้มข้นต่างกัน หลังจากนั้นนำท่อมาปั่นเคลือบ SUZ-4 ด้วยระยะเวลา 15 นาที เมื่อนำท่อมัลไลต์ไปชั่งน้ำหนักเพื่อหาปริมาณ SUZ-4 ที่เคลือบบนท่อ พบว่าการใช้พอลิเอมีนเปลี่ยนประจุบนผิวท่อมัลไลต์ช่วยทำให้ซีโอไลต์ SUZ-4 เกาะบนท่อมัลไลต์ได้มากขึ้นตามที่คาดไว้ ดังแสดงในตารางที่ 7 และภาพที่ 29 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 650 °C พอลิเอมีนสลายตัวทิ้งช่องว่างไว้มาก ส่งผลให้การเกาะตัวของ SUZ-4 บนมัลไลต์ไม่ดี ดังนั้นจึงเลือกใช้พอลิเอมีนเข้มข้น 4 wt.% สำหรับการเคลือบหลายชั้นในการทดลองลำดับถัดไป

ตารางที่ 7 ปริมาณซีโอไลต์ SUZ-4 ที่เกาะบนตัวรองรับมัลไลต์ โดยใช้สารละลายพอลิเอมีนที่มีความเข้มข้นต่างกัน

Polyamine (wt.%)	น้ำหนักท่อมัลไลต์ (g)			
	ก่อนเคลือบ (g)	เคลือบ SUZ-4 (g)	ปริมาณ SUZ-4 (g)	ปริมาณSUZ-4 (wt.%)
2	8.0674	8.0692	0.0018	0.028
4	8.0748	8.0785	0.0037	0.058
6	8.0978	8.1008	0.003	0.047
8	8.0615	8.0643	0.0028	0.044
10	8.0776	8.0779	0.0003	0.005



ภาพที่ 29 ปริมาณซีโอไลต์SUZ-4 ที่เคลือบบนตัวรองรับมัลไลต์ โดยใช้สารละลายพอลิเอมีนที่มี ความเข้มข้นแตกต่างกัน

6. การปั่นเคลือบซ้ำ

เมื่อนำท่อมัลไลต์ที่ผ่านการปั่นเคลือบซีโอไลต์ SUZ-4 มากกว่า 1 ครั้ง ไปวิเคราะห์หา ปริมาณ SUZ-4 ที่เคลือบ และหาความหนาของชั้นเมมเบรนด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM, Philips รุ่น XL30CP) ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 8 และภาพที่ 30 พบว่าการใช้ พอลิเอมีนช่วยเพิ่มปริมาณ SUZ-4 ที่เคลือบบนมัลไลต์ และส่งผลให้ชั้นเมมเบรนที่ได้หนาขึ้นอีก ประมาณ 6 μm สำหรับการเคลือบ SUZ-4 ซ้ำ พบว่าการเพิ่มจำนวนเป็น 2 และ 3 ครั้ง ทำให้ได้ SUZ-4 มายึดเกาะบนตัวรองรับมากขึ้น โดยเพิ่มขึ้น 1.4 และ 1.8 เท่าตามลำดับ และให้เมมเบรน หนาเพิ่มขึ้นประมาณ 20 μm ต่อการเคลือบซ้ำ 1 ครั้ง

เมื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณซีโอไลต์ที่เคลือบจะพบว่าเมื่อเคลือบด้วย Cu/SUZ-4 ที่ สัดส่วนคอปเปอร์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 0.15:0.85 กับเคลือบด้วย SUZ-4 จะพบว่าปริมาณ SUZ-4 ยึดเกาะบนตัวรองรับมากขึ้น 2.4 เท่า

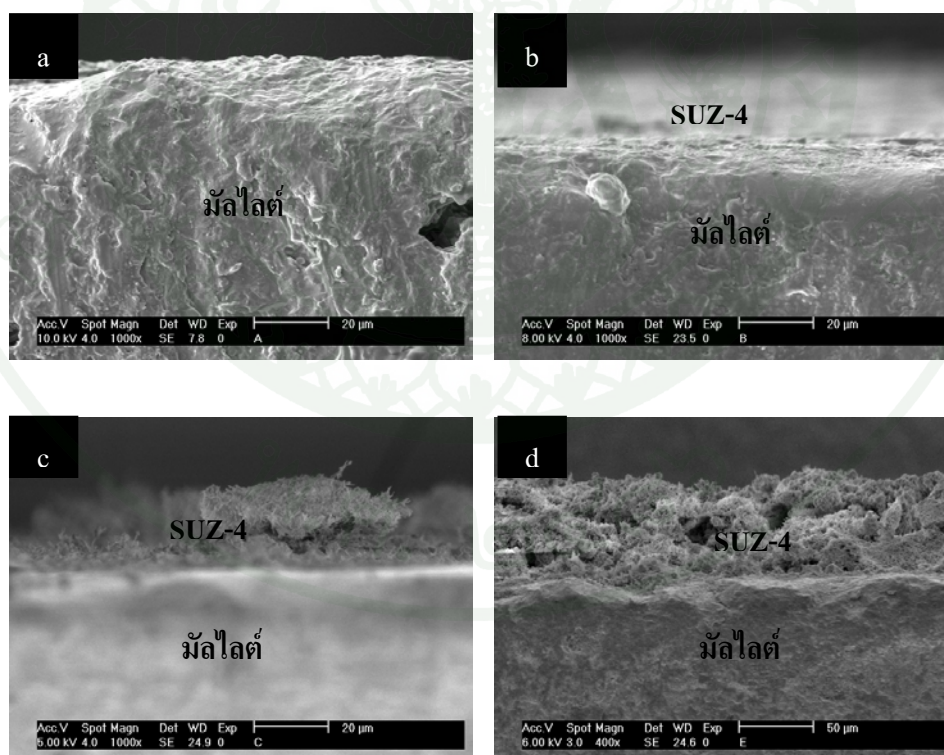
ตารางที่ 8 ปริมาณของซีโอไลต์ SUZ-4 ที่ยึดเกาะบนตัวรองรับมัลไลต์และความหนาของชั้น
เมมเบรน

ตัวอย่าง	ปั่นเคลือบ(ครั้ง)	ปริมาณ SUZ-4 (wt.%)	ความหนา ^a (μm)
M1N ^b	1	0.023	14±3
M1	1	0.058	20±4
M2	2	0.084	48±8
M3	3	0.158	68±6
M3Cu ^c	3	0.374	71±4

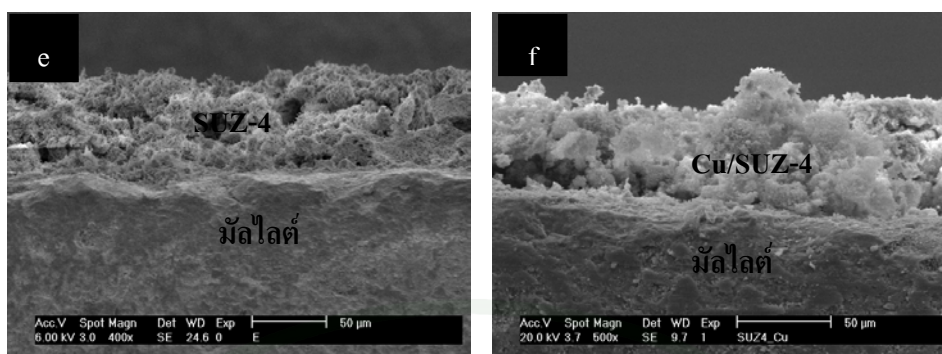
^aเฉลี่ยจากข้อมูล 13 จุด

^bไม่ใช้พอลิเอมีน

^cเคลือบด้วยซีโอไลต์ Cu/SUZ-4 ที่สัดส่วน คอปเปอร์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 0.15:0.85

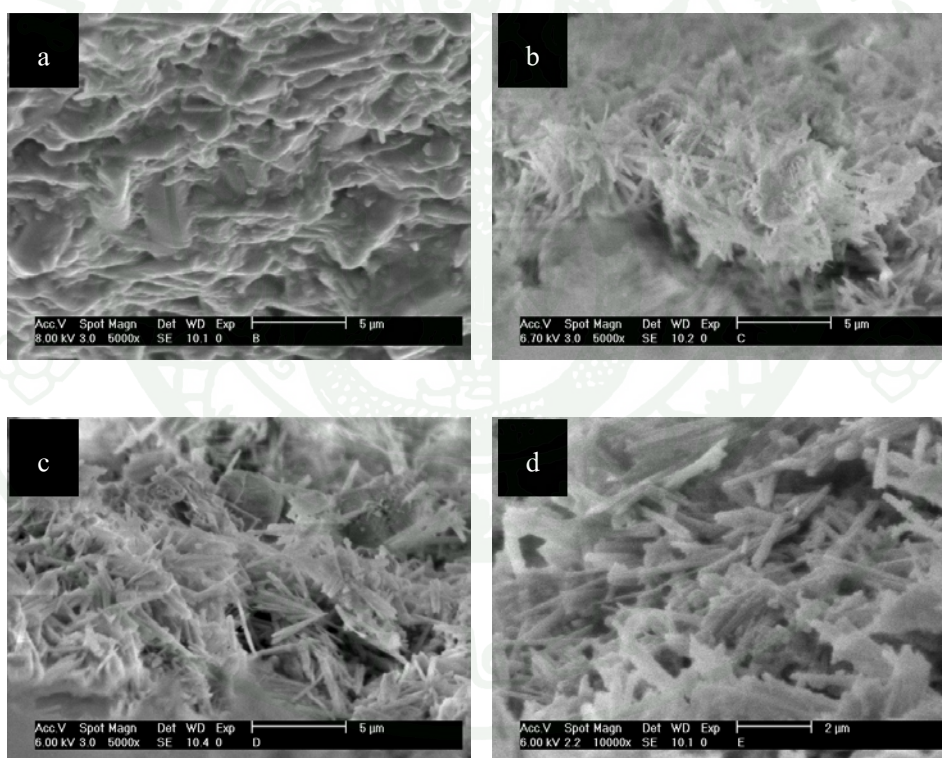


ภาพที่ 30 ภาพตัดขวางของเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 บนตัวรองรับมัลไลต์ (a) ตัวรองรับมัลไลต์
ก่อนเคลือบ (b) M1N (c) M1 (d) M2 (e) M3 (f) M3Cu

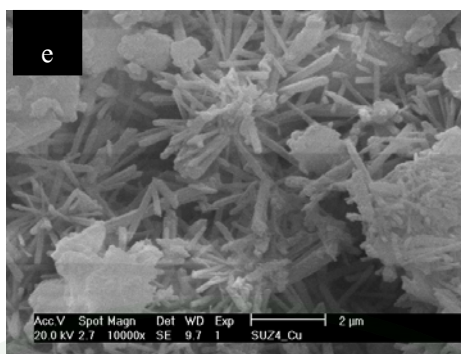


ภาพที่ 30 (ต่อ)

ภาพที่ 31 เป็นภาพ SEM ของผิวด้านนอกของเมมเบรน จะเห็นผลึกรูปเข็มทับซ้อนกัน ซึ่งเป็นผลึกของซีโอไลต์ SUZ-4



ภาพที่ 31 ภาพ SEM แสดงผิวด้านบนของเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 บนตัวรองรับมัลไลต์ (a) M1N (b) M1 (c) M2 (d) M3 (e) M3Cu



ภาพที่ 31 (ต่อ)

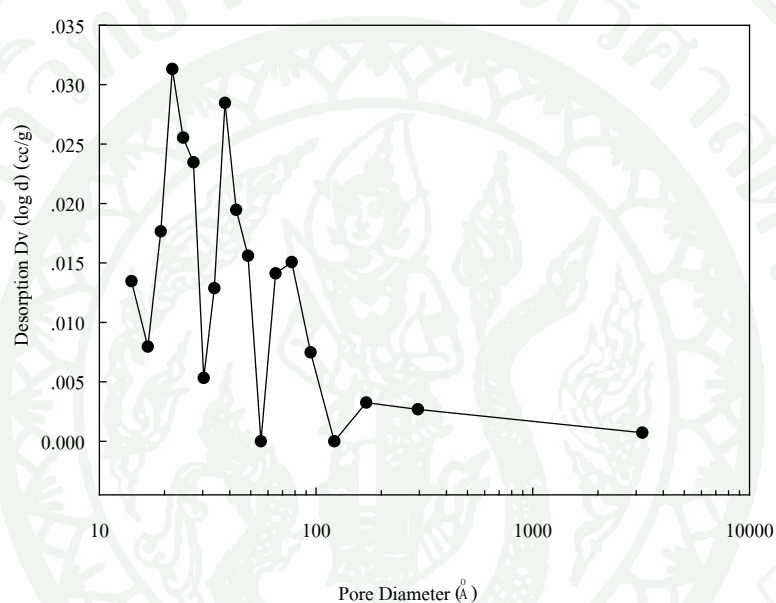
จากการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดเฉลี่ยของรูพรุนของชั้นเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 ที่เคลือบบนตัวรองรับมัลไลต์ด้วยเครื่อง BET Nitrogen Adsorption (Autosorp 1C, Quantachrome) ผลการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 9 พบว่าชั้นเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 ที่ได้จากการปั่นเคลือบมากกว่า 1 ครั้ง ยังคงมีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรวมของรูพรุนไม่แตกต่างจากการเคลือบ 1 ครั้งมากนัก คือ มีพื้นที่อยู่ในช่วง 18-23 ตารางเมตร/กรัม และมีปริมาตรรูพรุนประมาณ 0.016 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม แต่เมมเบรนซีโอไลต์ Cu/SUZ-4 จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำกว่า และมีปริมาตรรวมของรูพรุนมากกว่าเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 เป็น 1.8 เท่า

ตารางที่ 9 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 บนตัวรองรับมัลไลต์

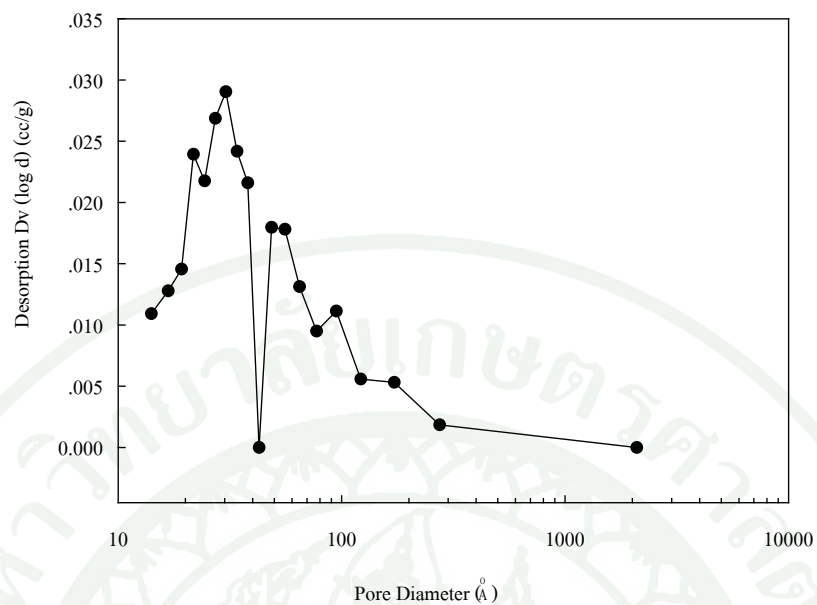
ตัวอย่าง	BET surface area ¹ (m ² /g)	Total pore volume ¹ (cm ³ /g)	Pore diameter ¹ (Å)
M1	18.2	0.0167	21±7, 38±12, 76±31
M2	17.6	0.0161	21±5, 29±7, 47±16
M3	23.1	0.0168	21±6, 37±7, 47±6
M3Cu	15.01	0.0292	27±10, 54±10, 78±15

¹BJH micropore analysis method

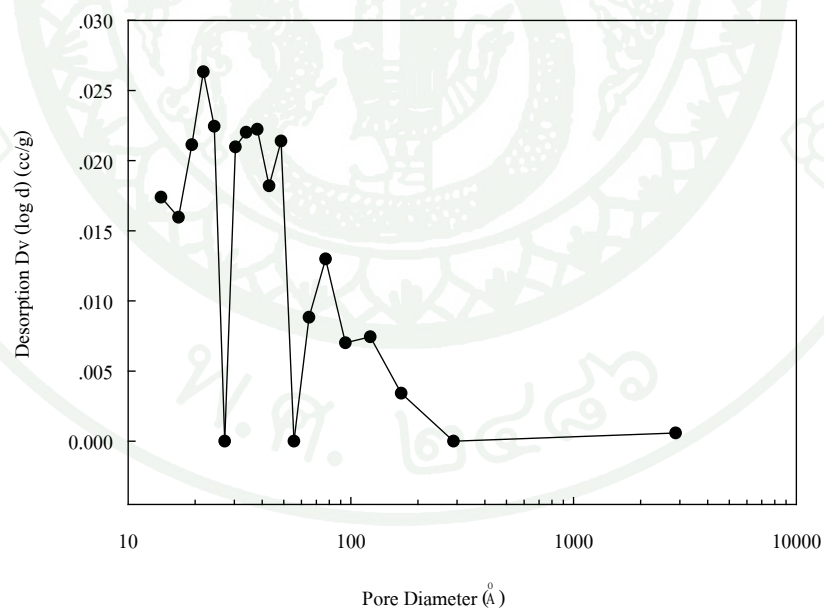
เมื่อพิจารณากราฟการกระจายตัวของรูพรุน ดังแสดงในภาพที่ 32-34 พบประเด็นที่น่าสนใจคือรูพรุนของเมมเบรน M1, M2 และ M3 มีรูปแบบการกระจายตัวแบบ tri-modal ให้ค่าเฉลี่ย 3 ค่า ดังแสดงในตารางที่ 9 โดยที่รูพรุนขนาดเล็ก (21 Å) มีจำนวนรูพรุนมากที่สุด รองลงมาเป็นขนาดกลาง (27-38 Å) และ ขนาดใหญ่ (47-78 Å) ตามลำดับ ซึ่งในตัวอย่าง M3Cu คือเมมเบรน Cu/SUZ-4 ที่ผ่านการปั่นเคลือบจำนวน 3 ชั้น จะมีการกระจายตัวของรูพรุนอยู่ในขนาดกลาง และ ขนาดใหญ่เท่านั้น ดังแสดงในภาพที่ 35



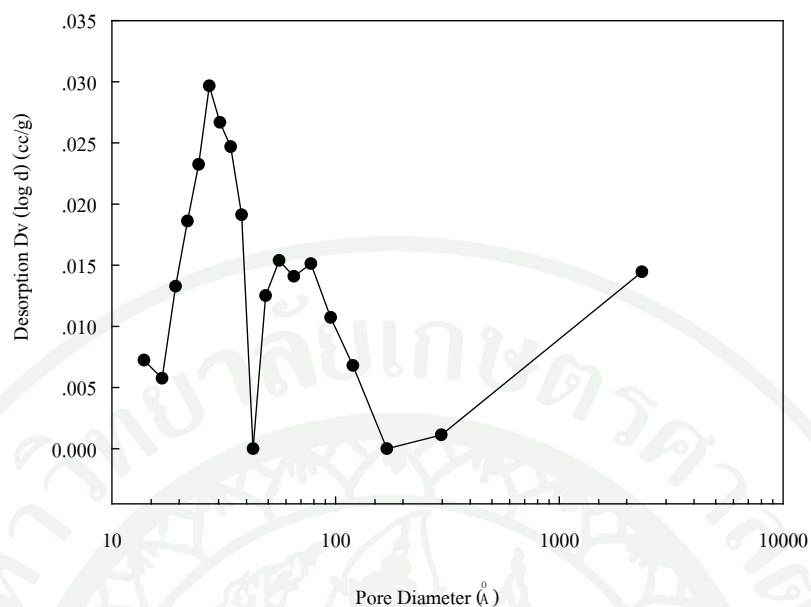
ภาพที่ 32 การกระจายตัวของรูพรุนของเมมเบรน SUZ-4 ตัวอย่าง M1 บนตัวรองรับมัลไลต์



ภาพที่ 33 การกระจายตัวของรูพรุนของเมมเบรน SUZ-4 ตัวอย่าง M2 บนตัวรองรับมัลไลต์



ภาพที่ 34 การกระจายตัวของรูพรุนของเมมเบรน SUZ-4 ตัวอย่าง M3 บนตัวรองรับมัลไลต์

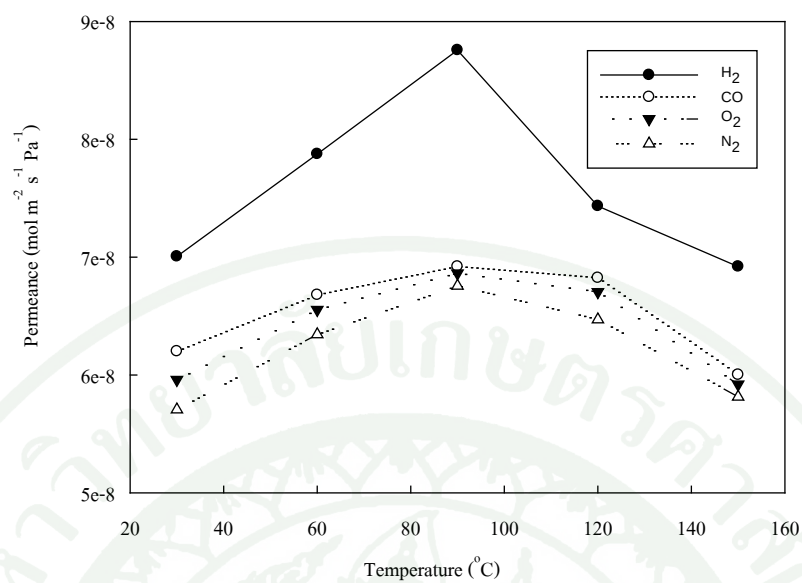


ภาพที่ 35 การกระจายตัวของรูพรุนของเมมเบรน SUZ-4 ตัวอย่าง M3Cu บนตัวรองรับมัลไลต์

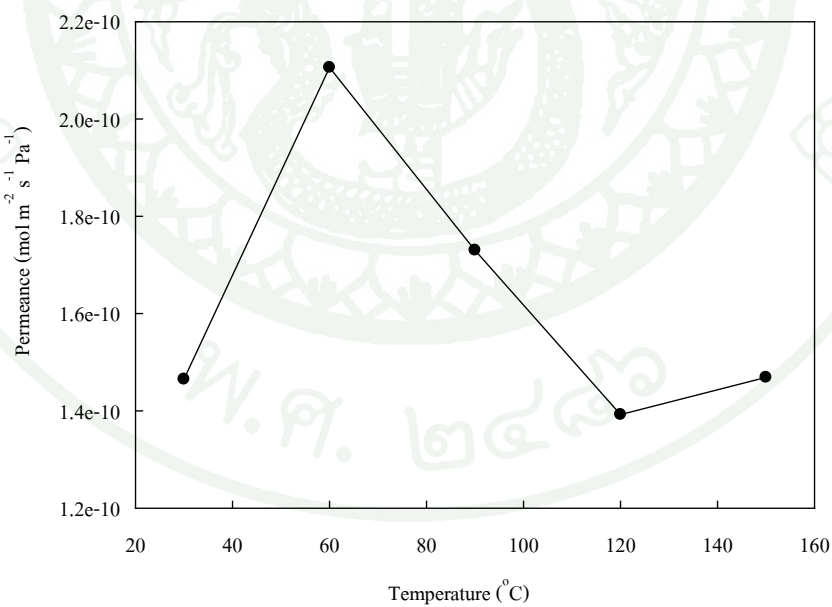
7. การแพร่ของก๊าซผ่านเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4

7.1 ความสามารถในการแพร่ของก๊าซเดี่ยว

นำเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 ที่ผ่านการเคลือบจำนวน 3 ครั้ง ทำการทดสอบความสามารถในการแพร่ของก๊าซแต่ละชนิดได้แก่ ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO) ก๊าซไนโตรเจน (N_2) ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ก๊าซออกซิเจน (O_2) และก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ที่อุณหภูมิ 30, 60, 90, 120 และ 150 °C พบว่าความสามารถในการแพร่ผ่านของก๊าซแต่ละชนิดนั้นขึ้นกับขนาดของโมเลกุล ที่อุณหภูมิต่างๆ ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซออกซิเจน ก๊าซไนโตรเจน และ ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ จะมีความสามารถในการแพร่ของก๊าซลดลงตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 36 และพบว่าที่อุณหภูมิ 90 °C ก๊าซ H_2 , CO, O_2 และ N_2 จะมีความสามารถในการแพร่ผ่านของก๊าซ (P_g) สูงสุด เท่ากับ 8.76×10^{-8} , 6.97×10^{-8} , 6.87×10^{-8} และ $6.75 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ตามลำดับ และความสามารถในการแพร่ผ่านของก๊าซ NO จะมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 60 °C มีค่าเท่ากับ $2.11 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ดังแสดงในภาพที่ 37 จากการทดลองพบว่าแนวโน้มของความสามารถในการแพร่ผ่านของก๊าซจะมีค่าเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิหนึ่งจากนั้นจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 36 ความสามารถในการแพร่ผ่านของก๊าซ H₂, CO, O₂ และ N₂

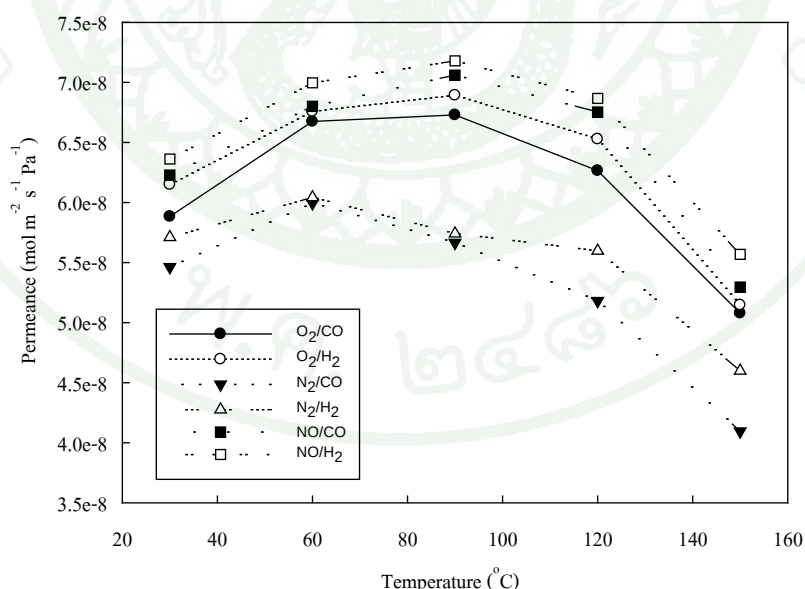


ภาพที่ 37 ความสามารถในการแพร่ผ่านของก๊าซ NO

7.2 ความสามารถในการแพร่ของก๊าซผสม

นำเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 ที่ผ่านการเคลือบจำนวน 3 ครั้ง ทำการทดสอบความสามารถในการแยกก๊าซผสมแต่ละคู่ได้แก่ H_2/NO , H_2/N_2 , H_2/O_2 , CO/NO , CO/N_2 และ CO/O_2 ที่อุณหภูมิ 30, 60, 90, 120 และ 150 °C พบว่าก๊าซผสมแต่ละคู่จะมีความสามารถในการแพร่ที่มีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน นั่นคือความสามารถในการแพร่ผ่านของก๊าซจะมีค่าเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิหนึ่งจากนั้นจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ตามลักษณะเดียวกันกับการแพร่ของก๊าซเดี่ยว ก๊าซ NO/H_2 , NO/CO , O_2/H_2 และ O_2/CO จะมีค่าความสามารถในการแพร่ของก๊าซ (P_g) สูงสุดที่อุณหภูมิ 90 °C ซึ่งมีค่าเท่ากับ 7.18×10^{-8} , 7.07×10^{-8} , 6.89×10^{-8} และ 6.73×10^{-8} ตามลำดับ ก๊าซ N_2/H_2 และ N_2/CO จะมีค่าความสามารถในการแพร่ของก๊าซสูงสุดที่อุณหภูมิ 60 °C ซึ่งมีค่าเท่ากับ 6.04×10^{-8} และ 6×10^{-8} ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 38

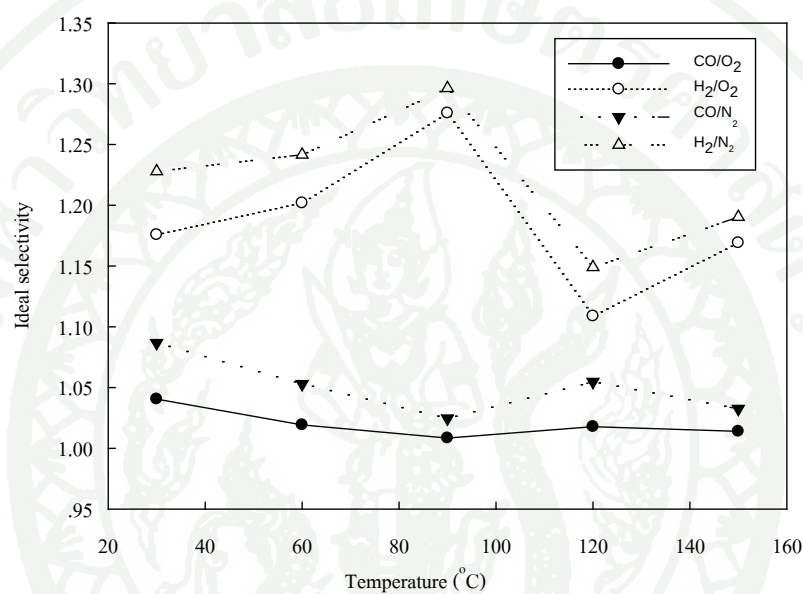
การแพร่ผ่านของก๊าซเดี่ยวและก๊าซผสมถูกควบคุมด้วย 2 กลไก คือ surface diffusion และ gas translation diffusion กลไกแบบ surface diffusion การแพร่แปรโดยตรงกับอุณหภูมิและปริมาณของโมเลกุลของก๊าซที่ถูกดูดซับ และ กลไกแบบ gas translation diffusion การแพร่แปรผกผันกับอุณหภูมิ



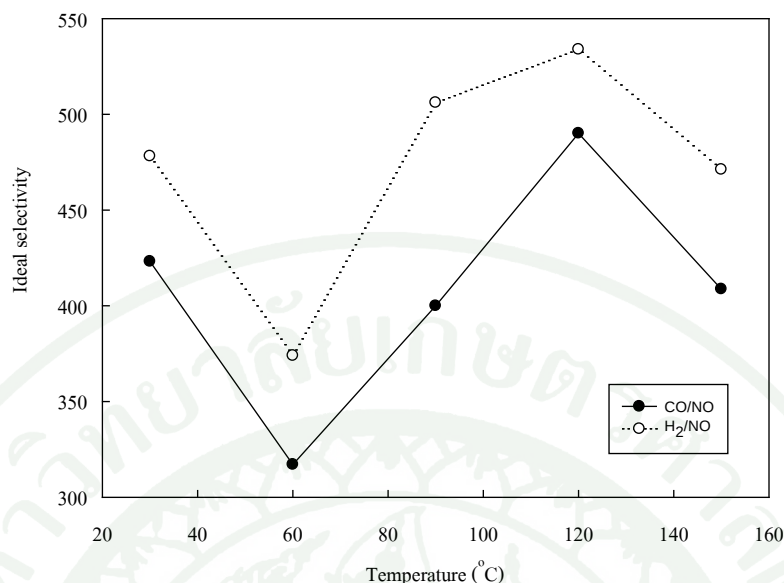
ภาพที่ 38 ความสามารถในการแพร่ผ่านของก๊าซ NO/H_2 , NO/CO , O_2/H_2 , O_2/CO , N_2/H_2 และ N_2/CO

7.3 ค่า selectivity

ค่า ideal selectivity คำนวณได้จากค่าแฟกเตอร์การแพร่ผ่านของก๊าซ (α_{ij}) จากสมการ (10) ค่า ideal selectivity ของก๊าซ CO/N₂ และ CO/O₂ มีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 30 °C มีค่าเท่ากับ 1.09 และ 1.04 ก๊าซ H₂/N₂ และ H₂/O₂ มีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 90 °C มีค่าเท่ากับ 1.30 และ 1.28 ก๊าซ H₂/NO และ CO/NO ค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 120 °C มีค่าเท่ากับ 533.86 และ 490.05 ดังแสดงในภาพที่ 39-40

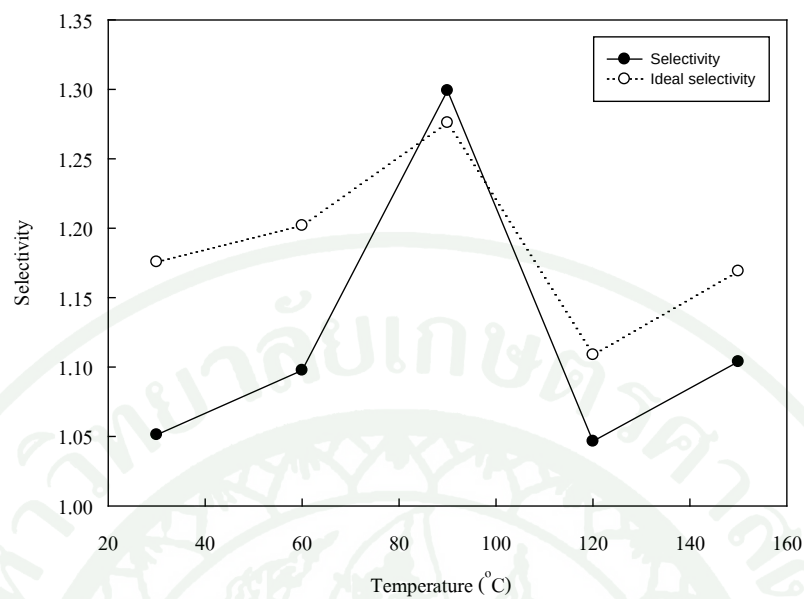


ภาพที่ 39 ideal selectivity ของ ก๊าซ CO/O₂, H₂/O₂, CO/N₂ และ H₂/N₂

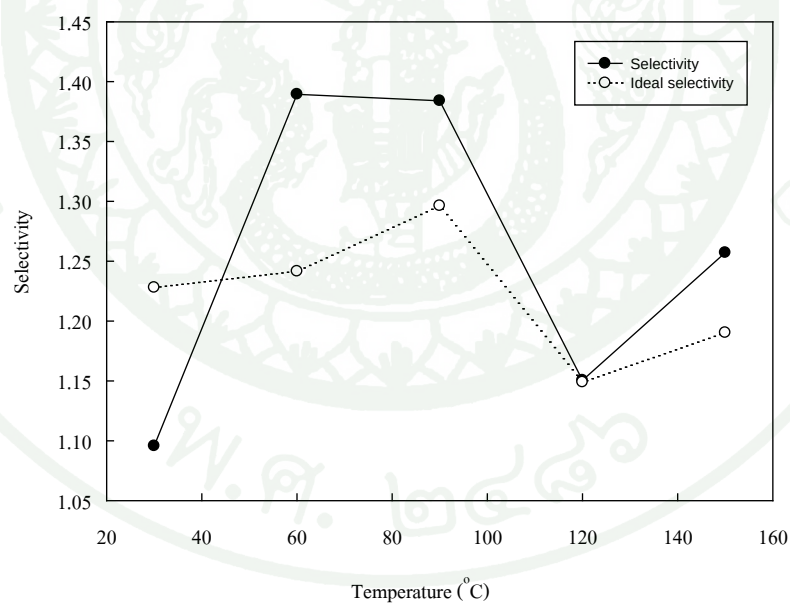


ภาพที่ 40 ideal selectivity ของ ก๊าซ CO/NO และ H₂/NO

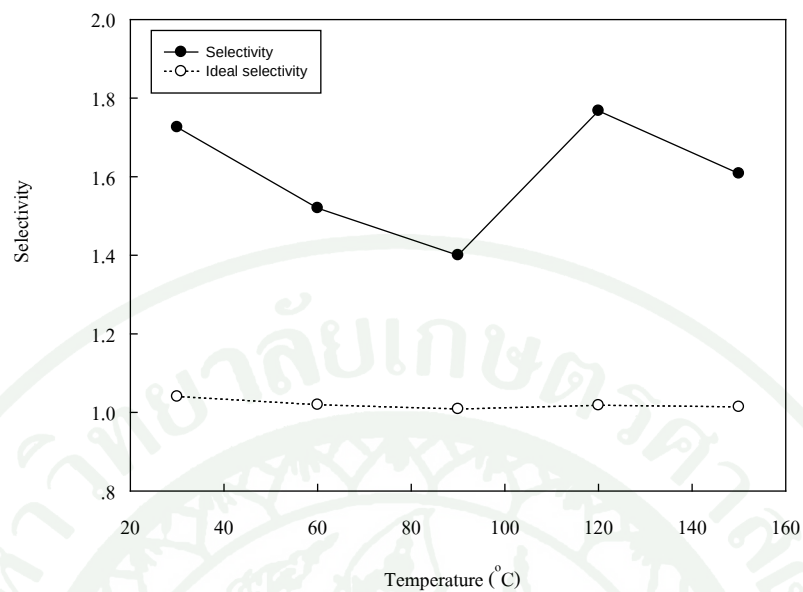
เมื่อเปรียบเทียบค่า selectivity กับค่า ideal selectivity ของก๊าซแต่ละคู่ พบว่ามีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน แต่จะมีค่าไม่เท่ากัน เนื่องจากก๊าซแต่ละคู่เมื่อแพร่ผ่านเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 นั้นจะเกิดปฏิสัมพันธ์ระหว่างกันทำให้ความสามารถในการแยกก๊าซแต่ละชนิดมีค่าแตกต่างไปจากเดิม ดังนั้นจึงส่งผลให้ค่า selectivity จากการทดลองจริงแตกต่างจากค่า ideal selectivity ดังแสดงในภาพที่ 41-46 โดยก๊าซผสมแต่ละคู่ที่โมเลกุลขนาดเล็กกว่าจะสามารถแพร่ผ่านได้ดีกว่าก๊าซที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ เนื่องจากค่า selectivity ของก๊าซผสมแต่ละคู่ที่คำนวณได้นั้นมีค่ามากกว่า 1 ที่ทุกทุกอุณหภูมิ



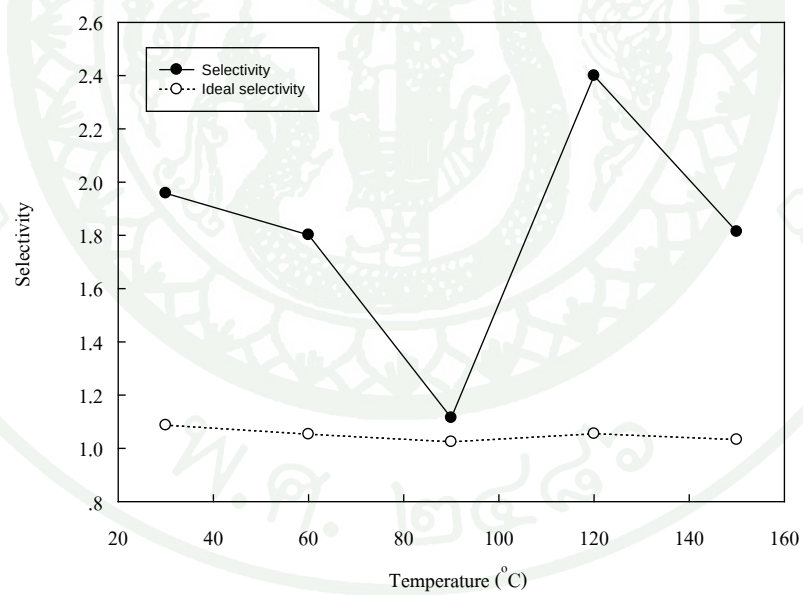
ภาพที่ 41 selectivity และค่า ideal selectivity ของ H_2/O_2



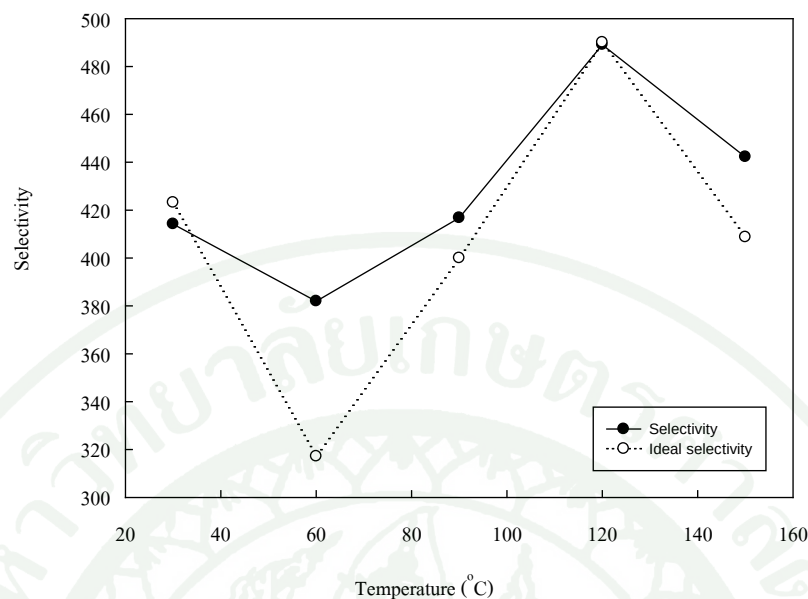
ภาพที่ 42 selectivity และค่า ideal selectivity ของ H_2/N_2



ภาพที่ 43 selectivity และค่า ideal selectivity ของ CO/O₂

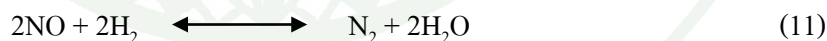


ภาพที่ 44 selectivity และค่า ideal selectivity ของ CO/N₂

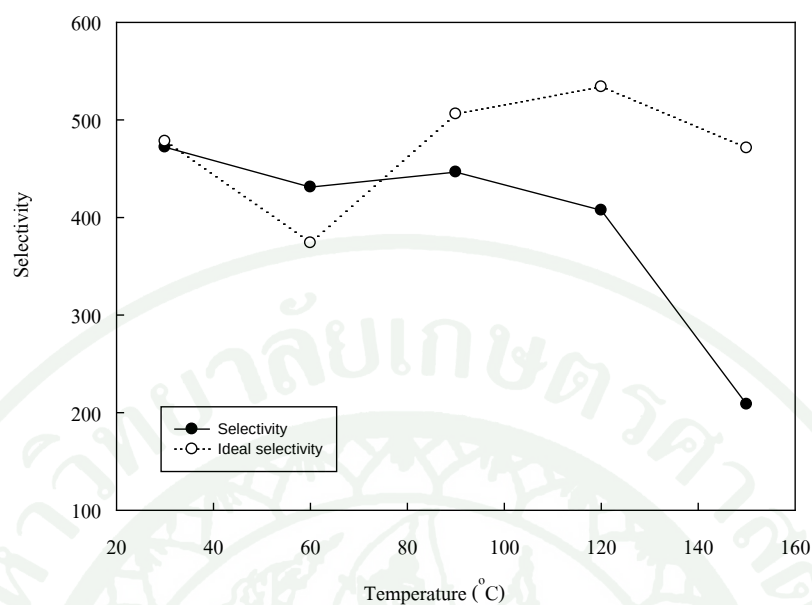


ภาพที่ 45 selectivity และค่า ideal selectivity ของ CO/NO

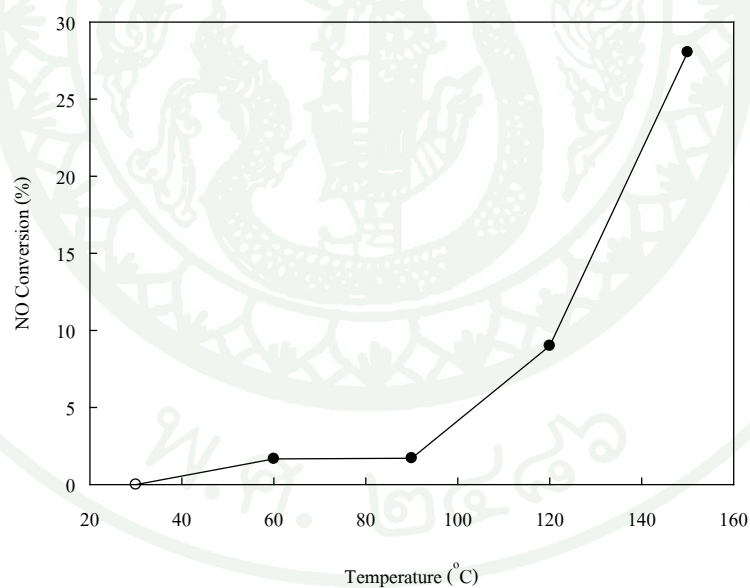
พบว่าค่า selectivity และค่า ideal selectivity ของก๊าซ H_2 /NO จะมีต่างกันมากในช่วงอุณหภูมิ 120-150 °C เนื่องมาจากการแยกก๊าซ H_2 /NO ผ่านเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 ในช่วงอุณหภูมิ 120-150 °C จะพบว่ามีการเกิดไนโตรเจนเกิดขึ้น ส่งผลให้ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO) และก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ที่แพร่ผ่านเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 มีปริมาณน้อยลง ทำให้ค่า selectivity มีค่าแตกต่างกับค่า ideal selectivity มาก ดังแสดงในภาพที่ 46 ซึ่งมีความเป็นไปได้ที่จะเกิดปฏิกิริยา



จากภาพที่ 47 พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 30-90 °C ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO conversion) จะมีค่าเท่ากับ 0-1.7 % และจะมีค่าสูงขึ้นที่อุณหภูมิ 120-150 °C โดยมีค่าสูงสุดเท่ากับ 28.04 % ที่อุณหภูมิ 150 °C แสดงว่าในช่วงอุณหภูมิ 120-150 °C นั้นจะเริ่มเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 11 ซึ่งเมื่อทำการทดสอบการแยกก๊าซ H_2 /NO ผ่านเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 จะเกิดก๊าซไนโตรเจนเกิดขึ้น



ภาพที่ 46 selectivity และค่า ideal selectivity ของ H_2/NO



ภาพที่ 47 การเปลี่ยนแปลง (conversion) ของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ ในกระบวนการแยกก๊าซ H_2/NO บนเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

การสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 โดยใช้ท่อมัลไลต์เป็นตัวรองรับผ่านกระบวนการโซลเจลไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้เถ้าแกลบเป็นวัตถุดิบร่วมกับสารเคมีอื่น ในขั้นตอนของการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ใช้เทคนิคปั่นเคลือบท่อมัลไลต์ในสารแขวนลอยซีโอไลต์ SUZ-4 ก่อนการเคลือบได้มีการใช้พอลิเมอร์ประจุบวกชนิดพอลิเอมีนมาช่วยปรับเปลี่ยนประจุไฟฟ้าบนผิวของมัลไลต์ ช่วยเพิ่มปริมาณซีโอไลต์ SUZ-4 ให้ยึดเกาะบนมัลไลต์ได้มากขึ้นถึง 2.5 เท่า เมื่อใช้สารละลายพอลิเอมีนเข้มข้น 4 wt.% การปั่นเคลือบซ้ำ 2 และ 3 ครั้งทำให้ได้ชั้นเมมเบรนที่หนาขึ้นประมาณ 20 μm ต่อการเคลือบซ้ำ 1 ครั้ง แต่ไม่ได้ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรวมของรูพรุนแตกต่างกันอย่างชัดเจน รูพรุนของชั้นเมมเบรนทั้ง 3 แบบมีรูปแบบการกระจายตัวแบบ tri-modal โดยมีขนาดเฉลี่ย 3 ค่า คือ 21 Å , 29-38 Å และ 47-76 Å

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ Cu/SUZ-4 โดยเทคนิค incorporation ที่อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ไนเตรดไตรไฮเดรต ต่ออะลูมิเนียม เท่ากับ 0.15:0.85 จะเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ Cu/SUZ-4 เนื่องจากมี CuO ตกค้างในโครงสร้าง SUZ-4 น้อย และเมื่อนำไปปั่นเคลือบบนท่อมัลไลต์ จะทำให้มีความหนาขึ้น 4.41 % และให้รูพรุนขนาดใหญ่ขึ้น

ความสามารถในการแพร่ผ่านของก๊าซเดี่ยวผ่านชั้นเมมเบรน เรียงตามลำดับดังนี้ $\text{H}_2 > \text{CO} > \text{O}_2 > \text{N}_2 > \text{NO}$ และสำหรับก๊าซผสมเรียงตามลำดับดังนี้ $\text{NO}/\text{H}_2 > \text{NO}/\text{CO} > \text{O}_2/\text{H}_2 > \text{O}_2/\text{CO} > \text{N}_2/\text{H}_2 > \text{N}_2/\text{CO}$ โดยพบว่าความสามารถในการแพร่ผ่านสอดคล้องกับขนาดโมเลกุลของก๊าซ คือ ก๊าซที่มีโมเลกุลเล็กกว่าจะแพร่ผ่านได้มากกว่าก๊าซที่มีโมเลกุลใหญ่ ดังนั้น H_2 จึงสามารถแพร่ผ่านเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 ได้ปริมาณมากที่สุด เพราะมีขนาดโมเลกุลเล็กที่สุดในบรรดาก๊าซที่นำมาทดสอบ ในช่วงอุณหภูมิที่ทดสอบ พบว่า การแพร่ผ่านของก๊าซถูกควบคุมด้วย 2 กลไก คือ surface diffusion และ gas translation diffusion โดยในช่วงอุณหภูมิต่ำ (ต่ำกว่า 80 °C โดยประมาณ) ความสามารถในการแพร่แปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิและถูกควบคุมด้วยกลไก surface diffusion แต่ในช่วงอุณหภูมิสูง (มากกว่า 80 °C โดยประมาณ) ความสามารถในการแพร่แปรผกผันกับอุณหภูมิและถูกควบคุมด้วยกลไก gas translation diffusion

เมื่อเปรียบเทียบค่า selectivity ที่ได้จากการวัดจริง กับค่า ideal selectivity ของก๊าซแต่ละคู่ พบว่ามีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน แต่จะมีค่าไม่เท่ากัน เนื่องมาจากก๊าซแต่ละคู่เมื่อผ่านเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 นั้นเกิดปฏิกิริยาระหว่างกัน ทำให้ความสามารถในการแพร่ของก๊าซแต่ละชนิดมีค่าแตกต่างไปจากพฤติกรรมของก๊าซเดี่ยว โดยก๊าซผสมแต่ละคู่ที่ก๊าซที่มีโมเลกุลขนาดเล็กกว่าจะสามารถแพร่ผ่านได้ดีกว่าก๊าซที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ และสำหรับคู่ก๊าซ NO/H₂ พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 120-150 °C เริ่มเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ NO ทำให้เกิดก๊าซไนโตรเจนขึ้น โดยมีค่า NO conversion สูงสุดที่อุณหภูมิ 150 °C มีค่าเท่ากับ 28.04 %

ข้อเสนอแนะ

1. การสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4

- 1.1 ในขั้นตอนการปั่นเคลือบควรจะมีการควบคุมอัตราเร็วในการปั่นเคลือบให้แม่นยำ
- 1.2 ในการดึงเมมเบรนขึ้นจากอุปกรณ์การปั่นเคลือบควรมีเครื่องควบคุมอัตราเร็วในการดึงให้สม่ำเสมอ
- 1.3 ควรจะใช้เครื่องตัดที่มีความละเอียดสูงในการตัดท่อมัลไลต์
- 1.4 ควรใช้เครื่องมือในการขัดท่อมัลไลต์แทนกระดาษทรายเพื่อให้ท่อมัลไลต์มีขนาดสม่ำเสมอ

2. การแยกก๊าซผ่านเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4

- 2.1 ควรเพิ่มเครื่องควบคุมอัตราการไหลเชิงมวล (Mass flow controller) เพื่อวัดอัตราการไหลขาออกให้มีความแม่นยำ
- 2.2 ควรเพิ่ม เครื่องวัดความดัน (Pressure regulator) เพื่อวัดความดันขาเข้า และขาออก จากเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน

2.3 ควรใช้คอลัมน์ที่มีลักษณะเฉพาะในการตรวจวัดสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์

2.4 ควรมีสายก๊าซเข้าให้มากกว่านี้ เพื่อป้องกันการผสมกันระหว่างก๊าซแต่ละชนิดกัน



เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- จิระวัฒน์ พันธนิษฐ์. 2550. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ, วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- Asensi, M.A., M.A. Camblor and A. Martinez. 1999. Zeolite SUZ-4: reproducible synthesis, physicochemical characterization and catalytic evaluation for the skeletal isomerization of n-butenes. **Microporous and Mesoporous Materials**. 28: 427-436.
- Basile, A., E. Drioli, F. Santella, V. Violante, G. Capannellid and G. Vitulli. 1996. A Study on Catalytic Membrane Reactors for Water Gas Shift Reaction. **Gas. Sep. Purif.** 10: 53-61.
- Bernal, M.P., J. Coronas, M. Menéndez and J. Santamar. 2002. Characterization of zeolite membranes by temperature programmed permeation and step desorption. **Journal of Membrane Science**. 195: 125–138.
- Caro, J., M. Noack, P. Kolsch and R. Schafer. 2000. Zeolite membranes – state of their development and perspective. **Microporous and Mesoporous Materials**. 38: 3-24.
- Castillo, S., M. Morh-Pineda, V. Molina, R. Gomez and T. Lopez. 1998. Catalytic reduction of nitric oxide on Pt and Rh catalysts supported on alumina and titania synthesized by the sol-gel method. **Applied Catalysis B**. 15: 203-209.
- Chemistry Imperial College. 2006. **Zeolite Structure**. Available Source: <http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/structure.html>, August 25, 2006.
- Chen, H.Y., X. Wang and M.H. Sachtler. 2000. Reduction of NO_x over Various Fe/Zeolite Catalysts. **Applied Catalysis A**. General 194 –195: 159–168.

- Gabriele, C., R. Dittmeyer, S. Perathoner and M. Reif. 2003. Tubular Inorganic Catalytic Membrane Reactors: Advantages and Performance in Multiphase Hydrogenation Reactions. **Catalysis Today**. 79–80: 139–149.
- Gobina, E. and R. Hughes. 1996. Reaction Coupling in Catalytic Membrane Reactors. **Chemical Engineering Science**. 51: 3045-3050.
- Gujar, A.C. and G.L. Price. 2002. Synthesis of SUZ-4 in the K^+/TEA^+ . **Microporous and Mesoporous Materials**. 54: 201-205.
- Katsuki, K., S. Yoneshige, A. Murata and S. Morooka. 1996. Morphology and gas permeance of ZSM-5 type zeolite membrane formed on a porous α -alumina support tube. **Journal of Membrane Science**. 116: 39-46.
- Jaco, Z., M.H. Krieg and C.J. Breytenbach. 2007. Single gas permeation through compositionally different zeolite NaA membranes: Observations on the intercrystalline porosity in an unconventional, semicrystalline layer. **Journal of Membrane Science**. 287: 300–310.
- Joseph, C.P., R.D. Noble and J.L. Falconer. 1999. Temperature and pressure effects on CO_2 and CH_4 permeation through MFI zeolite membranes. **Journal of Membrane Science**. 160: 115-125.
- Lin, Y.S. and M. Kanezashi. 2007. Gas permeation and diffusion in small and intermediate pore zeolite membranes. **International Zeolite Conference**. 40: 847-854.
- Lukyanov, D.B., V.L. Zholobenko, J. Dwyer, S.A.I. Barri and W.J. Smith. 1999. **J. Phys. Chem. B**. 103: 197-202.
- Luyten, J., J. Cooymans, C. Smolders, S. Vercautereq, E. F. Vansant and R. Leysen. 1997. Shaping of multilayer ceramic membranes by dip coating. **Journal of the European**. 17: 273-279.

- Machida, M. and T. Watanabe. 2004. Effect of Na-addition on catalytic activity of Pt-ZSM-5 for low-temperature NO-H₂-O₂ reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**. 52: 281-286.
- Nanba, T., C. Kohno, S. Masukawa, J. Uchisawa, N. Nakayama and A. Obuchi. 2003. Improvements in the N₂ selectivity of Pt catalysts in the NO-H₂-O₂ reaction at low temperatures. **Applied Catalysis B: Environmental**. 46: 353-364.
- Naoki, T., K. Yamazaki, H. Sobukawa and H. Shinjoh. 2007. The low-temperature performance of NO_x storage and reduction catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**. 70: 198-204.
- Phatruk, A. and P. Kongkachuichay. 2009. Synthesis of SUZ-4 Zeolite Catalyst from Rice Husk Ash, **TICChE, The 19th Research Cooperation Between Academies and Industries in Thailand**, October 26-27, 2009.
- Robonson, H. and K.P. Lillerud. 2001. **Verified Synthesis of Zeolitic Materials**, 2nd ed.; Elsevier.
- Romanos, G.E., Th.A. Steriotis, E.S. Kikkinides, N.K. Kanellopoulos, V. Kasselouri, J.D.F. Ramsay, P. Langlois and S. Kallus. 2001. Innovative methods for preparation and testing of Al₂O₃ supported silicalite-1 membranes. **Journal of the European Ceramic Society**. 21: 119-126.
- Sciencedirect. 1997. **Zeolite**. 19: 317-471. Available Source:
<http://www.sciencedirect.com/science/journal/01442449>.
- Sigma Aldrich Technical Information Bulletin. 2008. **Mineral Adsorbents, Filter Agents, and Drying Agents**. Available Source:
http://www.sigmaaldrich.com/Brands/Aldrich/Tech_Bulletins/AL_143/Molecular_Sieves.html.

- Silva, E.R., J.M. Silva, M.F. Vaz, F.A.C. Oliveira and F. Ribeiro. 2009. Cationic polymer surface treatment for zeolite washcoating deposited over cordierite foam. **Materials Letters**. 63: 572–574.
- Souvik, B. and R.K. Das. 2001. Catalytic Reduction of NO_x in Gasoline Engine Exhaust Copper and Nickel Exchanged X-Zeolite Catalysts. **Energy Conversion and Management**. 42: 2019-2027.
- Subbiah, A., B.K. Cho, R.J. Blint, A. Gujar, G.L. Price and J.E. Yie. 2003. NO_x Reduction over Metal-Ion Exchanged Novel Zeolite under Lean Conditions: Activity and Hydrothermal Stability. **Applied Catalysis B: Environmental**. 42: 155–178.
- Torre, A.C., M.F. Ribeiro, C. Henriques and G. Delahay. 1997. Characterisation of CuMFI catalysts by temperature programmed desorption of NO and temperature programmed reduction. Effect of the zeolite Si/Al ratio and copper loading. **Applied Catalysis B: Environmental**. 12: 249-262.
- Vospernik, M., A. Pintar, G. Bercic, J. Batista and J. Levec. 2004. Potentials of Ceramic Membranes as Catalytic Three-Phase Reactors. **Chemical Engineering Research and Design**. 82: 659–666.
- Wee, S.L., C.T. Tye and S. Bhatia. 2008. Membrane Separation Process-Pervaporation through Zeolite Membrane. **Separation and Purification Technology**. 63: 500–516.
- Wei, X., J.C. Diniz-Costa, G.Q. Lu and Z.F. Yan. 2009. **Zeolite Membranes**. Taylor & Francis Group.
- Worathanakul, P. and P. Kongkachuichay. 2008. New SUZ-4 Zeolite Membrane from Sol-Gel Technique. **International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering** 1.

Worathanakul, P., D. Trisuwan, A. hatruk and P. Kongkachuichay. 2011. Effect of sol–gel synthesis parameters and Cu loading on the physicochemical properties of a new SUZ-4 zeolite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**.

Wridzer, J.W.B., L.J.P. van den Broeke, F. Kapteijn, and J.A. Moulijn. 1997. Temperature dependence of one-component permeation through a silicalite-I membrane. **AIChE Journal**. 43: 2203-2214.

WU, Z.Q., Y. XIA, G. LI and F.T. Xu. 2007. Finite element analysis on stresses field of normalized layer thickness within ceramic coating on aluminized steel. *Trans. Nonferrous Met. Soc.China*. 17: 934-939.

Xiaoyan, Y., J. Wang, N. Chu, J. Lu, Y. Zhang and D. Yin. 2010. Zeolite L/Carbon nanocomposite membranes on the porous alumina tubes and their gas separation properties. **Journal of Membrane Science**. 348: 181-189.





ภาคผนวก ก
การคำนวณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และ Cu/SUZ-4

ตารางผนวกที่ ก1 สูตรโมเลกุล ความบริสุทธิ์ และน้ำหนักโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และ Cu/SUZ-4

สารตั้งต้น	สูตรโครงสร้าง	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	น้ำหนักโมเลกุล
สารโครงสร้าง (TEAOH)	$(C_2H_5)_4NOH$	35.00	147.26
โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์	KOH	85.00	56.11
อะลูมินัม (Al)	Al	99.70	26.98
ซิลิกาโซล (SiO_2)	SiO_2	40.00	60.08
เถ้าแกลบ เเผา ที่ 700 °C, 60	SiO_2	99.90	60.08
นาที	Al_2O_3	0.10	101.96
คอปเปอร์ไนเตรด ไตรไฮเดรต	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	99.50	241.60

1. คำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สัดส่วน $7.9K_2O : Al_2O_3 : 21.2SiO_2 : 2.6TEA_2O : 498.6H_2O$



กำหนด ให้ใช้ซิลิกาออกไซด์ (SiO_2) 6 กรัม คือ $6/60.08 = 0.0999$ กรัมโมล
 ซิลิกาโซล 7.5 กรัม
 เถ้าแกลบ 3 กรัม

การคำนวณ

$$\text{ซิลิกาโซล 7.5 กรัม มีซิลิกาออกไซด์ } SiO_2 = \frac{7.5}{60.08} \times 0.4 = 0.0499 \text{ กรัมโมล}$$

$$\text{เถ้าแกลบ 3 กรัม มีซิลิกาออกไซด์ } SiO_2 = \frac{3.0}{60.08} \times 0.997 = 0.0498 \text{ กรัมโมล}$$

$$\text{เถ้าแกลบ 3 กรัม มีอะลูมินาออกไซด์ } Al_2O_3 = \frac{3.0}{101.96} \times 0.001 = 2.9423 \times 10^{-3} \text{ กรัมโมล}$$

ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ กำหนดให้สัดส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 21.2:1 ดังนั้นสามารถคำนวณปริมาณของอะลูมินาที่ใช้ในการสังเคราะห์ได้ดังนี้

$$21.22SiO_2 : Al_2O_3$$

$$0.0999 : 4.7123 \times 10^{-3}$$

ต้องใช้ Al_2O_3 เพิ่มอีก $(4.7123 \times 10^{-3} - 2.9423 \times 10^{-5}) = 4.6829 \times 10^{-3}$ กรัม โมล
จากปฏิกิริยาต้องใช้ผงอะลูมิเนียม (Al) 2 โมลในการทำปฏิกิริยาดังนั้น



$$9.3658 \times 10^{-3} : 4.6829 \times 10^{-3}$$

ในการสังเคราะห์ใช้ผงอะลูมิเนียมบริสุทธิ์ 99.7 % ดังนั้นสามารถคำนวณปริมาณผงอะลูมิเนียมที่ใช้ได้ดังนี้

$$\frac{9.3658 \times 10^{-3}}{0.997} \times 26.98 = 0.2534 \text{ กรัม}$$

จากอัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาเท่ากับ 7.9 และในปฏิกิริยาการเกิดโพแทสเซียมอะลูมิเนตต้องใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) บริสุทธิ์ 85 % จำนวน 2 โมล ดังนั้นสามารถคำนวณปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ได้ดังนี้ $2 \times 7.9 \times 4.6829 \times 10^{-3} \times 0.85 \times 56.11 = 3.5288$ กรัม

จากอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่ออะลูมินาเท่ากับ 498.6 และในปฏิกิริยาต้องใช้น้ำจำนวน 2 โมล ดังนั้นสามารถคำนวณปริมาณของน้ำที่ใช้ได้ดังนี้



$$498.6 : 1$$

$$2.3349 : 4.6829 \times 10^{-3}$$

ดังนั้นใช้น้ำในการทำปฏิกิริยาทั้งหมดเท่ากับ $2 \times 2.3349 \times 18.01 = 84.1031$ กรัม

จากอัตราส่วนโดยโมลของสารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) ต่ออะลูมินาเท่ากับ 2.6 และสารก่อโครงสร้างบริสุทธิ์ 35 % สามารถคำนวณปริมาณสารกำหนดโครงสร้างที่ใช้ได้ดังนี้

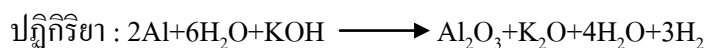


$$2.6 : 21.2$$

$$0.0123 : 0.0999$$

ดังนั้นต้องใช้สารกำหนดโครงสร้าง บริสุทธิ์ 35 % ปริมาณ $(0.0123 \times 147.26) / 0.35 = 5.1751$ กรัม

2. กำหนดปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด Cu/SUZ-4 ที่สัดส่วน $7.9\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 21.2\text{SiO}_2 : 2.6\text{TEA}_2\text{O} : 498.6\text{H}_2\text{O}$



ตัวอย่าง กำหนดปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด Cu/SUZ-4 ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ไนเตรดไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ต่ออะลูมิเนียม เท่ากับ 0.15: 0.85

ปริมาณของซิลิกาโซล เถ้าแกลบ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) และสารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) จะใช้เป็นปริมาณเท่าเดิม (จากคำนวณได้ในข้อที่ 1) ที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ต้องใช้ Al_2O_3 ปริมาณ 4.7123×10^{-3} โมล ซึ่งได้จากเถ้าแกลบ 2.9423×10^{-3} โมล และเตรียมได้จากผงอะลูมิเนียมปริมาณ 4.6829×10^{-3} โมล

$$\begin{aligned} \text{ใช้ อะลูมิเนียม (Al)} &= 4.7123 \times 10^{-3} \times 0.85 = 4.005 \times 10^{-3} \text{ กรัมโมล} \\ \text{ใช้ คอปเปอร์ไนเตรด ไตรไฮเดรต (Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O)} &= 4.7123 \times 10^{-3} \times 0.15 \\ &= 0.7008 \times 10^{-3} \text{ กรัมโมล} \\ \text{ต้องใช้ Al}_2\text{O}_3 \text{ เพิ่มอีก } (4.005 \times 10^{-3} - 2.9423 \times 10^{-3}) &= 3.976 \times 10^{-3} \text{ กรัมโมล} \end{aligned}$$

จากปฏิกิริยาต้องใช้ผงอะลูมิเนียม (Al) 2 โมลในการทำปฏิกิริยาดังนั้น

$$\begin{aligned} 2\text{Al} : \text{Al}_2\text{O}_3 \\ 7.951 \times 10^{-3} : 3.976 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

ในการสังเคราะห์ใช้ผงอะลูมิเนียมบริสุทธิ์ 99.7 % ดังนั้นสามารถคำนวณปริมาณผงอะลูมิเนียมที่ใช้ได้ดังนี้

$$\frac{7.951 \times 10^{-3}}{0.997} \times 26.98 = 0.2152 \text{ กรัม}$$

ต้องใช้ คอปเปอร์ไนเตรด ไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) เป็นปริมาณ $0.7008 \times 10^{-3} \times 232.59 = 0.163 \text{ กรัม}$

ในสารคอปเปอร์ไนเตรด ไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) มีน้ำเป็นส่วนประกอบอยู่ประมาณ $0.7008 \times 10^{-3} \times 3 \times 18.01 = 0.0379$ กรัม

ดังนั้นต้องใช้น้ำในการทำปฏิกิริยาปริมาณ $84.1031 - 0.0379 = 84.0652$ กรัม

3. การคำนวณร้อยละของปริมาณของซีโอไลต์ SUZ-4 ที่เกาะบนตัวรองรับมัลไลต์

3.1 ชั่งน้ำหนักของท่อมัลไลต์แห้ง

3.2 ชั่งน้ำหนักของท่อมัลไลต์ผ่านการปั่นเคลือบของซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สภาวะต่างๆ หลังจากผ่านการคัลไซล์ที่อุณหภูมิ 650°C

3.3 นำค่าน้ำหนักของท่อมัลไลต์แห้งและหลังจากผ่านการปั่นเคลือบของซีโอไลต์ SUZ-4 มาคำนวณค่าร้อยละของปริมาณซีโอไลต์ SUZ-4 และ Cu/SUZ-4 ที่ยึดเกาะบนตัวรองรับมัลไลต์ ตามสมการที่ (ก1)

$$\% \text{ SUZ-4 content} = \frac{\text{Weight}_{\text{spin-coating}} - \text{Weight}_{\text{dry}}}{\text{SUZ-4 loading}} \times 100 \quad (\text{ก1})$$

weight spin-coating = น้ำหนักของท่อมัลไลต์ที่ผ่านการปั่นเคลือบของ ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สภาวะต่างๆ หลังจากผ่านการคัลไซล์ ที่อุณหภูมิ 650°C

weight dry = น้ำหนักของท่อมัลไลต์แห้ง

SUZ-4 loading = น้ำหนักของซีโอไลต์ SUZ-4 ในสารละลายคอลลอยด์

ตัวอย่าง เมมเบรนซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ตัวอย่างที่ M3 คือเมมเบรนที่เตรียมโดยผ่านการจุ่มเคลือบ พอลิเอมีน 4 wt.% และปั่นเคลือบ SUZ-4 ด้วยระยะเวลา 15 นาที ปั่นเคลือบซ้ำจำนวน 3 ครั้ง

ผลึกซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้มาแขวนลอยในน้ำให้อยู่ในรูปคอลลอยด์ ซึ่งจะมี ซีโอไลต์ SUZ-4 5 wt.% คิดเป็นปริมาณ 6.410 กรัม

ตัวอย่าง M3 ตัวรองรับก่อนเคลือบมีน้ำหนัก 8.0531 กรัม และน้ำหนักหลังจากการปั่นเคลือบ 3 ครั้ง เท่ากับ 8.0632 กรัม

$$\begin{aligned}\% \text{ SUZ-4 content} &= \frac{8.0632 - 8.0531}{6.410} \times 100 \\ &= 0.158\end{aligned}$$

ดังนั้นมีปริมาณ SUZ-4 เกาะบนตัวรองรับมัลไลต์ได้ 0.158 wt. %

4. คำนวณความสามารถในการแพร่ผ่านของก๊าซ

ความสามารถในการแพร่ผ่านของก๊าซสามารถคำนวณได้ดังสมการ

$$P_i = \frac{N_i}{\Delta P_i A} \quad (ก2)$$

P_i = ค่าการแพร่ผ่าน ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)

N_i = อัตราการไหลของก๊าซ (mol/s)

ΔP_i = ความแตกต่างของความดัน (Pa)

A = พื้นที่ผิวของเมมเบรน (m^2)

ตัวอย่าง คำนวณค่าการแพร่ผ่านของ H_2 ที่อุณหภูมิ 30°C โดยมีค่า อัตราเร็วการไหลของก๊าซเชิงปริมาตรเท่ากับ 0.33 ml/s

$$\begin{aligned}N_i &= \frac{PV}{RT} \\ &= \frac{(1.01325 \times 10^5) \times (0.33 \times 10^{-6})}{8.314 \times 303} \\ &= 1.33 \times 10^{-5} \text{ mol/s}\end{aligned} \quad (ก3)$$

ในการทดสอบควบคุมความแตกต่างของความดัน เท่ากับ $2 - 1.01325 = 0.9868 \text{ bar}$

$$A = 2\pi(r+t)L \quad (ก4)$$

$$r = \text{รัศมีของท่อมัดไลต์ (m)}$$

$$t = \text{ความหนาของชั้นเมมเบรน (m)}$$

$$L = \text{ความยาวของมอดไลต์ (m)}$$

$$A = 2 \times 3.14 \times (7.5 \times 10^{-3} + 68 \times 10^{-6}) \times 4 \times 10^{-2}$$

$$= 1.9 \times 10^{-3} \text{ m}^2$$

$$P_i = \frac{N_i}{\Delta P_i A}$$

$$= \frac{1.33 \times 10^{-5}}{(0.9868 \times 10^5) \times (1.9 \times 10^{-3})}$$

$$= 7.01 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

ดังนั้นค่าการแพร่ผ่านของ H_2 ที่อุณหภูมิ 30°C มีค่าเท่ากับ $7.01 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$



การวิเคราะห์ผลด้วยเครื่อง GC (Gas chromatography)

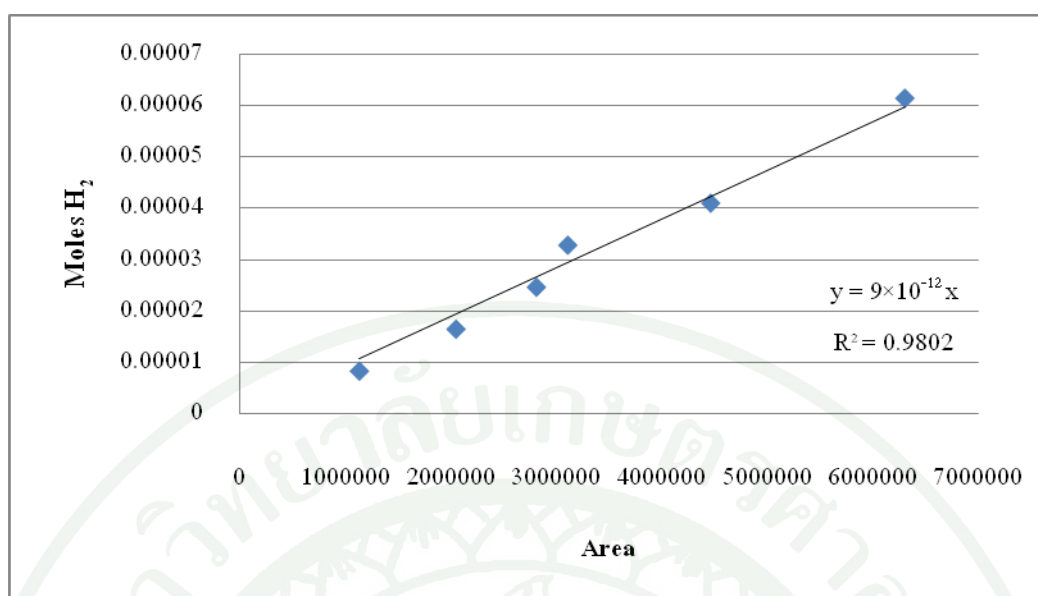
การวิเคราะห์ผลด้วยเครื่อง GC จะอาศัยการเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานของสารแต่ละชนิดที่สภาวะเดียวกับการทดลอง

กราฟมาตรฐานของสารแต่ละชนิด จะทำได้โดยการฉีดสารแต่ละชนิด ที่ทุกปริมาณ 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 และ 1.5 cm³ หาพื้นที่ในแต่ละปริมาตร และนำมาคำนวณหาโมล

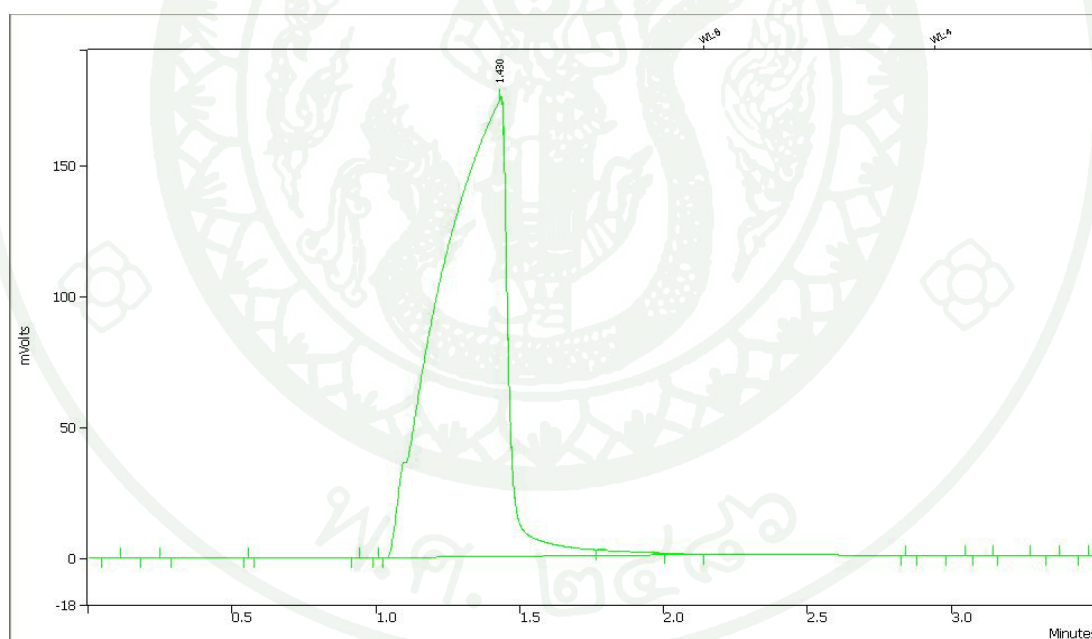
ตัวอย่าง คำนวณหากราฟมาตรฐานของก๊าซไฮโดรเจน

ตารางผนวกที่ ข1 คำนวณกราฟมาตรฐานของก๊าซไฮโดรเจน

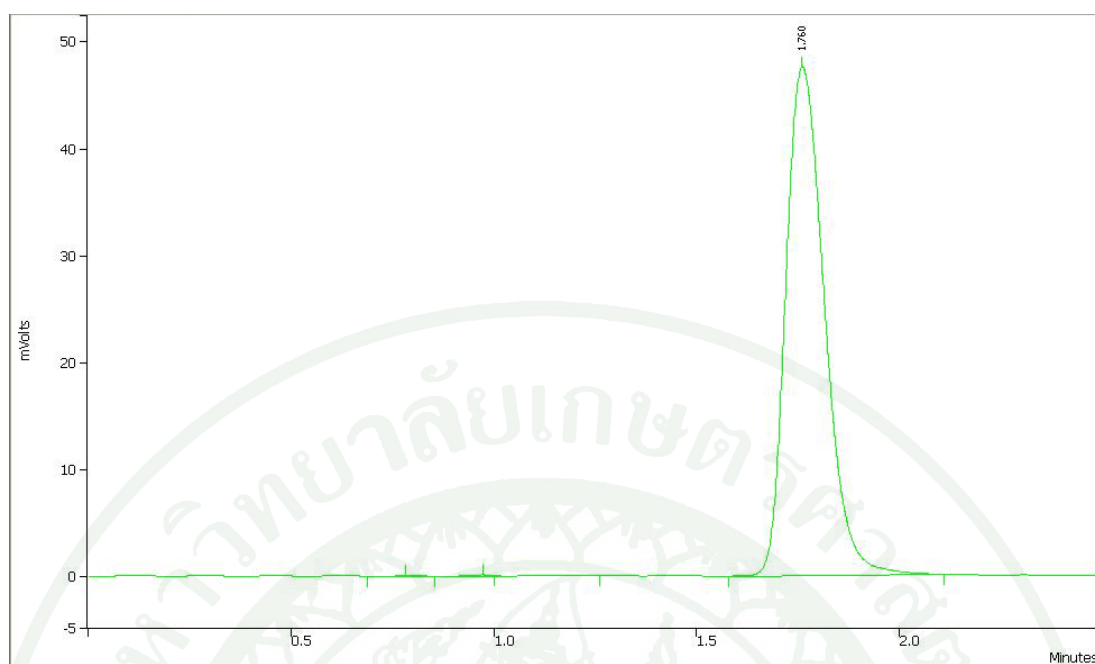
ปริมาตร (cm ³)	พื้นที่	โมล (mol)
0.2	1135671	8.17906×10^{-6}
0.4	2052257	1.63581×10^{-5}
0.6	2814583	2.45372×10^{-5}
0.8	3112327	3.27162×10^{-5}
1	4468048	4.08953×10^{-5}
1.5	6309722	6.13429×10^{-5}



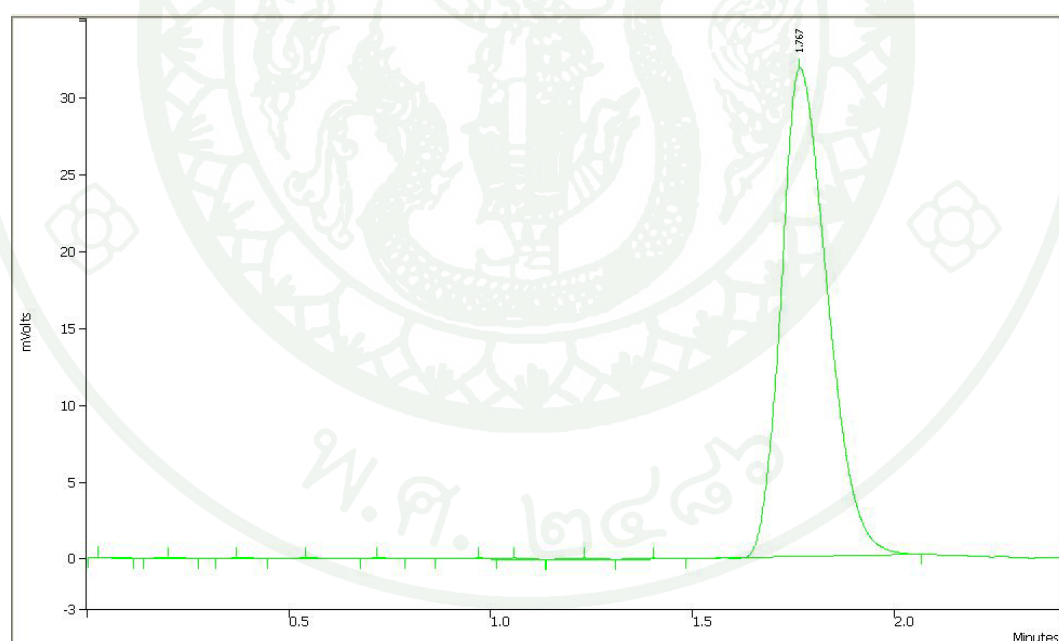
ภาพผนวกที่ ข1 กราฟมาตรฐานของก๊าซไฮโดรเจน



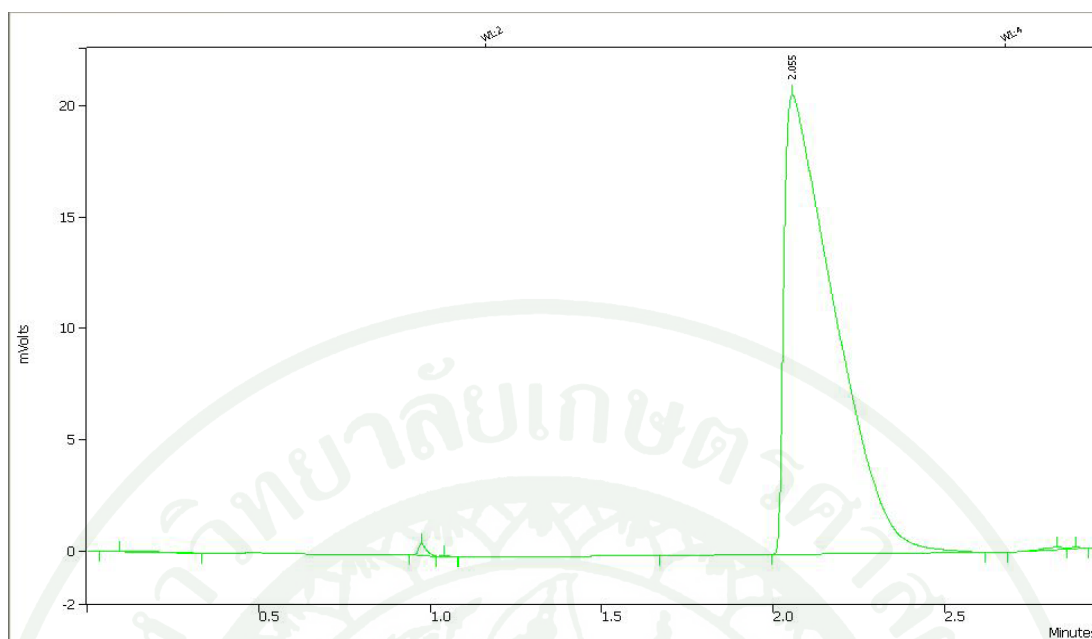
ภาพผนวกที่ ข2 Chromatogram มาตรฐานสำหรับก๊าซ H₂



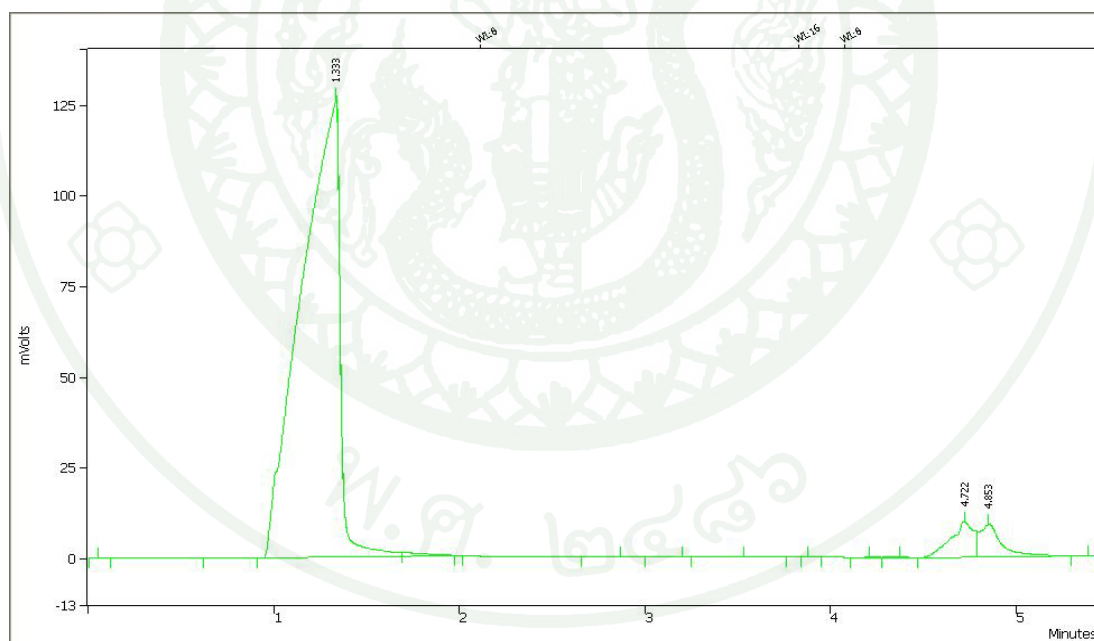
ภาพผนวกที่ ข3 Chromatogram มาตรฐานสำหรับก๊าซ O_2



ภาพผนวกที่ ข4 Chromatogram มาตรฐานสำหรับก๊าซ N_2



ภาพผนวกที่ ข5 Chromatogram มาตรฐานสำหรับก๊าซ CO



ภาพผนวกที่ ข6 Chromatogram มาตรฐานสำหรับก๊าซ NO

ประวัติการศึกษาและการทำงาน

ชื่อ	นางสาวภัครดา แสนสุขสม
เกิดวันที่	18 กันยายน 2528
สถานที่เกิด	เขตธนบุรี จังหวัดกรุงเทพมหานคร
ประวัติการศึกษา	วศ.บ. (วิศวกรรมเคมี) มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (2551)
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัย ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ภายใต้ศูนย์ความเป็นเลิศ แห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง สำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา