

การแยกแก๊สผสมไนโตรเจน/คาร์บอนไดออกไซด์/มีเทนด้วยเมมเบรนฐานโคโคซาน



บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)  
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2559

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SEPARATION OF NITROGEN/CARBON DIOXIDE/METHANE MIXED GAS BY CHITOSAN  
BASED MEMBRANE

Mr. Nattasid Muangmandee



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2016

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การแยกแก๊สผสมไนโตรเจน/คาร์บอนไดออกไซด์/มีเทน ด้วยเมมเบรนฐานไคโตซาน
โดย	นายณัฐศิษฐ์ ม่วงมันดี
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.ชั้นทอง สุนทรภา

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(รองศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ชั้นทอง สุนทรภา)

.....กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา หิณชี่ระนันท์)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ดร.ชุติมา เอี่ยมโชติชวลิต)

ณัฐศิษฐ์ ม่วงมันดี : การแยกแก๊สผสมไนโตรเจน/คาร์บอนไดออกไซด์/มีเทนด้วยเมมเบรน  
ฐานไคโตซาน (SEPARATION OF NITROGEN/CARBON DIOXIDE/METHANE MIXED  
GAS BY CHITOSAN BASED MEMBRANE) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร.ชันทอง  
สุนทรภา, 72 หน้า.

งานวิจัยนี้ใช้เมมเบรนฐานไคโตซานแบบเนื้อแน่นที่ผลิตในประเทศเพื่อศึกษาการแยกแก๊ส  
ไฮโดรคาร์บอนออกจากแก๊สอินทรีย์ ชนิดของเมมเบรนฐานไคโตซานที่ใช้ในงานวิจัย ได้แก่ แบบไม่  
เชื่อมขวาง แบบเชื่อมขวาง แบบไม่เชื่อมขวางไคโตซาน-ซีโอไลต์ แบบเชื่อมขวางไคโตซาน-ซีโอไลต์  
แบบไม่เชื่อมขวางที่มีการปรับปรุงพื้นผิว และแบบเชื่อมขวางที่มีการปรับปรุงพื้นผิว ผลการศึกษา  
ขนาดรูพรุนพบว่าเมมเบรนไคโตซานมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 22 อังสตรอม สารซีโอไลต์ 4A เชิง  
พาณิชย์ที่ใช้มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 11 อังสตรอม ผลของซีโอไลต์ในเมมเบรนไคโตซาน-ซีโอไลต์  
ทำให้ค่าซึมผ่านของแก๊สทุกชนิดลดลง และไม่เกิดการถ่ายโอนมวลผ่านเมมเบรนเมื่อมีปริมาณซีโอไลต์  
10 และ 30% โดยน้ำหนัก พื้นผิวของเมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงด้วยการแช่ในสารละลายซิลเวอร์ไน  
เตรตกลายเป็นสีน้ำตาลอ่อนซึ่งคาดว่าเกิดจากปฏิกิริยาของไอออนซิลเวอร์กับหมู่ฟังก์ชันของไคโตซาน  
นอกจากนั้นยังทำให้ความสามารถทนต่อแรงดึงของเมมเบรนลดลง เมมเบรนที่เหมาะสมในการใช้แยก  
แก๊สมีเทนออกจากแก๊สไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบแก๊สเดี่ยว ที่อุณหภูมิห้องและความ  
ดันขาเข้า 4 บาร์เกจ คือเมมเบรนไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวางที่ผ่านการปรับปรุงผิวด้วยการแช่ใน  
สารละลายซิลเวอร์ไนเตรตความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ทำให้ได้ค่าซึมผ่านแก๊สไนโตรเจน มีเทน และ  
คาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก  $139.9 \pm 14.2$ ,  $184.0 \pm 14.5$  และ  $108.1 \pm 3.6$  บาร์เรอร์ เป็น  
 $4815.0 \pm 306.4$ ,  $8323.0 \pm 652.1$  และ  $3644.6 \pm 313.0$  บาร์เรอร์ ตามลำดับ ได้ค่าเลือกสรรคู่แก๊ส  
มีเทนต่อไนโตรเจนและมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ไม่ได้ผ่าน  
การปรับปรุงพื้นผิวจาก  $1.3 \pm 0.1$  และ  $1.7 \pm 0.2$  เป็น  $1.7 \pm 0.2$  และ  $2.3 \pm 0.2$  ตามลำดับ ผลการศึกษา  
สมรรถนะการแยกแก๊สในระบบแก๊สผสมซึ่งประกอบด้วย แก๊สไนโตรเจน 5% โดยปริมาตร,  
คาร์บอนไดออกไซด์ 8% โดยปริมาตร และมีเทน 87% โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิห้องและความดันขา  
เข้า 4 บาร์เกจ พบว่าค่าเลือกสรรคู่แก๊สข้างต้นลดลงเป็น  $1.2 \pm 0.1$  และ  $1.1 \pm 0.1$  ตามลำดับ เนื่องจาก  
เกิดการแข่งขันระหว่างโมเลกุลของแก๊สทั้งสามชนิดในแก๊สผสม

ภาควิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

ปีการศึกษา 2559

# # 5771986523 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: NATURAL GAS, GAS SEPARATION, CHITOSAN BASED MEMBRANE, MEMBRANE MODIFICATION

NATTASID MUANGMANDEE: SEPARATION OF NITROGEN/CARBON DIOXIDE/METHANE MIXED GAS BY CHITOSAN BASED MEMBRANE. ADVISOR: ASSOC. PROF.KHANTONG SOONTARAPA, Ph.D., 72 pp.

Locally commercial dense chitosan based membranes were studied for the separation of hydrocarbon gas from inorganic gases. The chitosan based membranes used in this work were uncrosslinked, crosslinked, uncrosslinked chitosan-zeolite, crosslinked chitosan-zeolite, surface-modification uncrosslinked and surface-modification crosslinked types. It was found that the average pore size of chitosan membranes and locally commercial zeolite 4A powder were 22 and 11 angstrom, respectively. The addition of zeolite decreased the gas permeability and there was no gas permeation at 10 and 30%wt of zeolite contents. The membrane modification by immersion in the silver nitrate solution turned a light brown surface due to the chemical reaction between silver ions and functional group of chitosan. Moreover, their tensile strengths were deteriorated. The candidate membrane was uncrosslinked chitosan with surface modification in 0.05M silver nitrate solution. Its permeabilities of N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> at room temperature and inlet pressure of 4 barg were increased from 139.9±14.2, 184.0±14.5 and 108.1±3.6 barrers to 4815.0±306.4, 8323.0±652.1 and 3644.6±313.0 barrers, respectively. The gas pair selectivity of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> were increased from untreated uncrosslinked membranes of 1.3±0.1 and 1.7±0.2 to 1.7±0.2 and 2.3±0.2, respectively. For the separation of mixed gas of 5%vol nitrogen, 8%vol carbon dioxide and 87%vol methane at room temperature and inlet pressure of 4 barg, the gas pair selectivity were decreased to 1.2±0.1 and 1.1±0.1, respectively, due to the competition among the three gas molecules in the gas mixture.

Department: Chemical Technology      Student's Signature .....

Field of Study: Chemical Technology      Advisor's Signature .....

Academic Year: 2016

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ จะสำเร็จลุล่วงไม่ได้หากขาดความช่วยเหลือ ความร่วมมือ ตลอดจนคำแนะนำในเรื่องกระบวนการวิจัย การวิเคราะห์ผล การแก้ไขปัญหาที่เกิดขึ้นระหว่างดำเนินงานวิจัย และความดูแลเอาใจใส่ตลอดการดำเนินงานวิจัยจากท่านรองศาสตราจารย์ ดร. ชันทองสุนทรภา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ทำวิจัยขอกราบขอบพระคุณในความกรุณาของอาจารย์เป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้

ขอขอบพระคุณ ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในความอนุเคราะห์สถานที่ในการทำวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา ธิญชีระนันท์ และ ดร.ชุตินา เอี่ยมโชติชวลิต ที่ให้ความกรุณาสละเวลามาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ รวมถึงคำแนะนำที่เป็นประโยชน์ต่างๆ ตลอดการดำเนินการวิจัย

ขอขอบพระคุณ บริษัท เอส เอส เมมเบรน จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์เมมเบรนฐานไคโตซานเพื่อใช้ในการวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณ บริษัท พีทีที โกลบอล เคมิคอล จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์สารตัวอย่างสำหรับทดสอบในงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณ ทุนวิทยบัณฑิตและทุนภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนผู้ทำวิจัยตลอดหลักสูตร

ขอขอบพระคุณ เพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ กำลังใจ ตลอดจนคำแนะนำที่เป็นประโยชน์ในการทำงานวิจัยและทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณ บิดา มารดา และทุกคนในครอบครัว ที่ให้กำลังใจ ความช่วยเหลือ และการสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูป.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 แก๊สธรรมชาติ.....	3
2.1.1 กระบวนการผลิตแก๊สธรรมชาติ.....	4
2.1.1.1 การกำจัดแก๊สกรด.....	4
2.1.1.2 การขจัดน้ำ.....	5
2.1.1.3 การแยกแก๊สไนโตรเจนและฮีเลียม.....	5
2.1.2 ประโยชน์ของแก๊สธรรมชาติ.....	6
2.2 เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน.....	6
2.3 กระบวนการแยกแก๊สด้วยเมมเบรน.....	8
2.3.1 กลไกการถ่ายเทแก๊สผ่านเมมเบรน.....	9
2.3.2 กลไกการถ่ายเทแบบ solution-diffusion.....	12

2.3.3 การแพร่แบบนูดเซ็น (Knudsen diffusion).....	13
2.4 เมมเบรนฐานโคโตซาน.....	14
2.5 มิกซ์เมทริกซ์เมมเบรน.....	15
2.6 ซิลเวอร์.....	16
2.7 ซีโอไลต์.....	18
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	19
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย .....	22
3.1 วัตถุประสงค์.....	22
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ .....	22
3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการปรับปรุงพื้นผิวเมมเบรน .....	22
3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบสมบัติของเมมเบรน.....	22
3.3 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ .....	23
3.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	23
3.4.1 การปรับปรุงพื้นผิวของเมมเบรน.....	23
3.4.2 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน.....	24
3.4.3 การศึกษาโครงสร้างทางเคมี.....	24
3.4.4 การศึกษาสัณฐานวิทยา .....	25
3.4.5 ความสามารถทนต่อแรงดึง .....	25
3.4.6 การทดสอบค่าซึมผ่านของแก๊ส .....	26
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย.....	29
4.1 ผลการทดสอบ Surface Area Analyzer ของเมมเบรนและซีโอไลต์.....	29
4.2 ผลการปรับปรุงพื้นผิวของเมมเบรน.....	30
4.2.1 ผลของเวลาการแช่ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต .....	30



4.2.2 ผลของความเข้มข้นของสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต.....	31
4.3 ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมี.....	33
4.4 ผลการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา.....	35
4.5 ผลการศึกษาความสามารถทนต่อแรงดึง.....	37
4.6 ผลการศึกษาสมรรถนะการแยกแก๊สเดี่ยว.....	39
4.6.1 ผลของความดันที่มีต่อสมรรถนะการแยกแก๊สเดี่ยว.....	39
4.6.2 ผลของการเชื่อมขวางเมมเบรนต่อสมรรถนะการแยกแก๊สเดี่ยว.....	41
4.6.3 ผลของการเติมผงซีโอไลต์ต่อสมรรถนะการแยกแก๊สเดี่ยว.....	42
4.6.4 ผลของการปรับปรุงพื้นผิวด้วยซิลเวอร์ไอออนต่อสมรรถนะการแยกแก๊สเดี่ยว.....	44
4.7 ผลการศึกษาสมรรถนะการแยกแก๊สผสม.....	47
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	50
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	50
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	52
รายการอ้างอิง.....	53
ภาคผนวก ก ข้อมูลการทดลอง.....	58
ภาคผนวก ข ตัวอย่างการคำนวณ.....	67
ภาคผนวก ค สมบัติและรายละเอียดของสาร.....	70
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	72

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ส่วนประกอบโดยทั่วไปของแก๊สธรรมชาติ .....	4
2.2 ประเภทของกระบวนการแยกด้วยเมมเบรน .....	7
2.3 ค่าซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส .....	8
2.4 ค่าซึมผ่านแก๊สของพอลิเมอร์คล้ายยาง (PDMS) และคล้ายแก้ว (PC) .....	10
2.5 ขนาดโมเลกุลของแก๊ส .....	11
2.6 สัมประสิทธิ์การแพร่ การละลาย และค่าซึมผ่านแก๊ส .....	11
2.7 แหล่งวัตถุดิบที่สำคัญของไคติน .....	14
4.1 ผลการทดสอบ Surface Area Analyzer ของเมมเบรนฐานไคโตซานและผงซีโอไลต์ .....	29
4.2 ความหนาและน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปของเมมเบรนฐานไคโตซาน.....	33
4.3 เพอร์เซ็นต์อะตอมิกของธาตุต่างๆ.....	37
4.4 ความสามารถทนต่อแรงดึงของเมมเบรนฐานไคโตซานที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว.....	39
4.5 สมบัติทางเคมีกายภาพ (Physico-chemical properties) ของโมเลกุลแก๊ส .....	48
ก.1.1 ค่าความสามารถในการทนต่อแรงดึงของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง.....	58
ก.1.2 ค่าความสามารถในการทนต่อแรงดึงของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบเชื่อมขวาง.....	58
ก.1.3 เพอร์เซ็นต์การยึดตัวของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง.....	58
ก.1.4 เพอร์เซ็นต์การยึดตัวของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบเชื่อมขวาง.....	59
ก.2.1 ค่าซึมผ่านของแก๊สไนโตรเจนของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 3 บาร์เกจ.....	59
ก.2.2 ค่าซึมผ่านของแก๊สไนโตรเจนของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ.....	59



ตารางที่	หน้า
ก.2.16 ค่าเลือกสรรคู่แก้สมิ์แทนต่อไนโตรเจนของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 5 บาร์เกจ .....	63
ก.2.17 ค่าเลือกสรรคู่แก้สมิ์แทนต่อไนโตรเจนของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบเชื่อมขวาง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ .....	64
ก.2.18 ค่าเลือกสรรคู่แก้สมิ์แทนต่อไนโตรเจนของเมมเบรนฐานเชิงพาณิชย์ชนิดหนึ่ง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ .....	64
ก.2.19 ค่าเลือกสรรคู่แก้สมิ์แทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบไม่เชื่อม ขวาง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ .....	64
ก.2.20 ค่าเลือกสรรคู่แก้สมิ์แทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบเชื่อม ขวาง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ .....	65
ก.2.21 ค่าเลือกสรรคู่แก้สมิ์แทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ของเมมเบรนฐานเชิงพาณิชย์ชนิดหนึ่ง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ .....	65
ก.3.1 ค่าเลือกสรรคู่แก้สมิ์แทนต่อไนโตรเจนของเมมเบรนฐานไคโตซาน ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ .....	65
ก.3.2 ค่าเลือกสรรคู่แก้สมิ์แทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ของเมมเบรนฐานไคโตซาน ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ .....	66
ค.1 สมบัติของสารซีโอไลต์ .....	70
ค.2 รายละเอียดของสารซิลเวอร์ไนเตรต .....	71

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 กลไกการถ่ายเทแก๊สของเมมเบรนชนิดเนื้อแน่นและชนิดมีรูพรุน .....	12
2.2 แสดงลักษณะการแพร่ของแก๊สผ่านเมมเบรนเนื้อแน่น .....	13
2.3 การชนระหว่างโมเลกุลกับผนังของรูพรุน .....	13
2.4 โครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน .....	14
2.5 แบบจำลองของมิกซ์เมทริกซ์เมมเบรน .....	16
2.6 ลักษณะทั่วไปของโลหะเงิน .....	17
2.7 การทำงานของแก๊สเซ็นเซอร์ .....	17
2.8 โครงสร้างของซีไอไลต์เอ .....	18
3.1 เครื่อง Surface Area Analyzer .....	24
3.2 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy .....	24
3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด FESEM และอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน EDS.....	25
3.4 ขนาดและลักษณะชิ้นงานที่ใช้ทดสอบตามมาตรฐาน D882.....	26
3.5 เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกล Universal testing machine.....	26
3.6 ชุดทดสอบการซึมผ่านแก๊ส .....	27
4.1 ลักษณะภายนอกของเมมเบรนฐานไคโตซานของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางและเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการแช่ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตที่ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง .....	30
4.2 ลักษณะการสลายตัวของเมมเบรนแบบเชื่อมขวางในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต.....	32
4.3 โครงสร้างทางเคมีของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบเชื่อมขวาง .....	32
4.4 ลักษณะภายนอกของเมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวหลังจากถูกใช้งานและ/หรือปล่อยให้ทิ้งไว้.....	32

รูปที่	หน้า
4.5 โครงสร้างทางเคมีของเมมเบรนไคโตซานตั้งต้น UCD และ CD.....	33
4.6 โครงสร้างทางเคมีของเมมเบรนฐานไคโตซาน.....	34
4.7 ภาพลักษณะสัณฐานวิทยาผิวหน้าของเมมเบรนไคโตซานตั้งต้น UCD และ CD .....	35
4.8 ภาพลักษณะสัณฐานวิทยาผิวหน้าของเมมเบรนฐานไคโตซาน-ซีโอไลต์.....	36
4.9 ภาพลักษณะสัณฐานวิทยาแสดงผลการปรับปรุงพื้นผิวของเมมเบรนไคโตซาน.....	37
4.10 ความสามารถทนต่อแรงดึงของเมมเบรนฐานไคโตซาน-ซีโอไลต์.....	38
4.11 เปอร์เซ็นต์การยึดตัวของเมมเบรนฐานไคโตซาน-ซีโอไลต์ .....	38
4.12 ผลของความดันต่อค่าซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่อุณหภูมิห้อง .....	40
4.13 ผลของความดันต่อค่าเลือกสรรคู่แก๊สของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่อุณหภูมิห้อง .....	40
4.14 ค่าซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางและแบบเชื่อมขวางที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ.....	41
4.15 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางและแบบเชื่อมขวางที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ.....	42
4.16 ค่าซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนฐานไคโตซาน-ซีโอไลต์แบบเชื่อมขวางที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ.....	43
4.17 ค่าซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนฐานไคโตซาน-ซีโอไลต์แบบไม่เชื่อมขวางที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ.....	43
4.18 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สของเมมเบรนฐานไคโตซาน-ซีโอไลต์ที่อุณหภูมิห้อง .....	44
4.19 ค่าซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ.....	45
4.20 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ.....	45
4.21 ค่าซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนฐานไคโตซาน และเมมเบรนเชิงพาณิชย์ชนิดหนึ่ง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ.....	46

รูปที่

หน้า

4.22 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สของเมมเบรนฐานไคโตซาน และเมมเบรนเชิงพาณิชย์ชนิดหนึ่ง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ.....	47
4.23 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจนของเมมเบรนฐานไคโตซาน ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ.....	48
4.24 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ของเมมเบรนฐานไคโตซาน ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ.....	49



## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

แก๊สธรรมชาติเป็นเชื้อเพลิงฟอสซิลที่สำคัญและถือเป็นเชื้อเพลิงที่ปลอดภัย (เนื่องจากมีน้ำหนักเบากว่าอากาศจึงลอยขึ้นเมื่อรั่ว) และสะอาด แก๊สธรรมชาติไม่มีสีและไม่มีกลิ่นใช้เป็นเชื้อเพลิงได้โดยตรงโดยไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการต่าง ๆ เหมือนอย่างน้ำมันและแก๊สหุงต้ม ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ หลังผ่านกระบวนการแยกในโรงแยกแก๊สฯ ผลิตได้เองจากแหล่งในประเทศ จึงช่วยลดการนำเข้าพลังงานเชื้อเพลิงอื่น ๆ แก๊สธรรมชาติมีส่วนทั่วไปดังนี้ มีเทน 70 – 90% อีเทน โพรเพน และบิวเทน รวมกัน 0 – 20% คาร์บอนไดออกไซด์ 0 – 8% ออกซิเจน 0 – 0.2% ไนโตรเจน 0 – 0.5% ไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0 – 5% และแก๊สอื่น ๆ (อาร์กอน ฮีเลียม นีออน ซีนอน) เล็กน้อย โดยทั่วไปสามารถแบ่งออกตามสมบัติทางเทคนิคได้ 4 ประเภท คือ Sweet gas, Sour gas, Dry gas และ Wet gas ขึ้นกับปริมาณขององค์ประกอบในแก๊สธรรมชาติจากแต่ละแหล่ง [1] เพื่อเพิ่มมูลค่าแก๊สธรรมชาติให้เกิดประโยชน์สูงสุด จึงต้องมีการแยกสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดต่าง ๆ โดยมีเทคโนโลยีเมมเบรนเป็นทางเลือกหนึ่งในการแยกแก๊ส เช่น การแยกแก๊สไนโตรเจนหรือออกซิเจนออกจากอากาศ การแยกแก๊สไฮโดรเจนออกจากแก๊สไนโตรเจนและมีเทน การแยกแก๊สมีเทนออกจากองค์ประกอบอื่น ๆ ในแก๊สชีวภาพการแยกไอน้ำออกจากแก๊สธรรมชาติและแก๊สอื่น ๆ การแยกแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกจากแก๊สธรรมชาติ การแยกของเหลวอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile organic liquid; VOL) ออกจากอากาศเสีย เป็นต้น

งานวิจัยนี้สนใจใช้เมมเบรนฐานโคโตซานแยกแก๊สไฮโดรคาร์บอนและแก๊สอินทรีย์ออกจากกันเป็นทางเลือกหนึ่งของกระบวนการแยกแก๊ส โดยมีสมมติฐานว่าการผสมสารอินทรีย์ เช่น ซีโอล์ต์ เข้าไปในสารละลายโคโตซานก่อนนำมาเตรียมเป็นแผ่น [2] และ/หรือ การเคลือบไอออนซิลเวอร์บนผิวเมมเบรน [3] สามารถแยกแก๊สไฮโดรคาร์บอนออกจากแก๊สอินทรีย์ได้



## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1) ศึกษาผลการแยกแก๊สผสมไนโตรเจน/คาร์บอนไดออกไซด์/มีเทนด้วยเมมเบรนไคโตซาน-ซีโอไลต์
- 2) ศึกษาผลการปรับปรุงเมมเบรนด้วยไอออนซิลเวอร์ต่อการแยกแก๊สผสมไนโตรเจน/คาร์บอนไดออกไซด์/มีเทน

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1) ค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 2) ปรับปรุงผิวของเมมเบรนฐานไคโตซานที่มีปริมาณซีโอไลต์ 0 – 30 % โดยน้ำหนัก ทั้งแบบไม่เชื่อมขวางและแบบเชื่อมขวาง โดยการแช่ในสารละลายซิลเวอร์ในเตรทความเข้มข้น 0.01 0.1 และ 0.5 โมลาร์ ที่ระยะเวลา 3 6 และ 9 ชั่วโมง
- 3) ศึกษาสมบัติของเมมเบรนฐานไคโตซานและที่ได้รับการปรับปรุงผิวหน้า ดังนี้
  - ก. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของเมมเบรน ได้แก่ ค่าความต้านแรงดึง และลักษณะสัณฐานวิทยา
  - ข. วิเคราะห์สมบัติทางเคมี ได้แก่ โครงสร้างทางเคมี
- 4) ศึกษาค่าซึมผ่านเมมเบรนฐานไคโตซานของแก๊สอินทรีย์ ได้แก่ ไนโตรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความดันขาเข้า 3 4 และ 5 บาร์เกจ
- 5) ศึกษาค่าซึมผ่านเมมเบรนฐานไคโตซานของแก๊สมีเทน ที่ความดันขาเข้า 3 4 และ 5 บาร์เกจ
- 6) วิเคราะห์ค่าเลือกสรรคู่แก๊สอินทรีย์ต่อแก๊สมีเทน
- 7) วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้เมมเบรนฐานไคโตซานและภาวะการเตรียมที่เหมาะสมเพื่อใช้แยกแก๊สผสมไนโตรเจน/คาร์บอนไดออกไซด์/มีเทน

## บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 แก๊สธรรมชาติ

ในปัจจุบันแหล่งแก๊สธรรมชาติมีจำนวนมากในทุกทวีป โดยแหล่งแก๊สธรรมชาติถูกค้นพบครั้งแรกที่อเมริกาเหนือในปี ค.ศ. 1950 แก๊สธรรมชาติเป็นเชื้อเพลิงฟอสซิลชนิดหนึ่งที่พบได้บริเวณชั้นใต้ดินลึกลงไปและมักพบอยู่ร่วมแหล่งน้ำมันปิโตรเลียม แก๊สธรรมชาติเกิดขึ้นจากกระบวนการทางชีวภาพและทางความร้อนที่เกิดขึ้นกับสารประกอบอินทรีย์เช่น ซากพืชและสัตว์ และมีแบคทีเรียช่วยในการย่อยสลาย โดยส่วนใหญ่แก๊สธรรมชาติถูกพบในแหล่งกักเก็บในภาวะเหนือวิกฤต (supercritical conditions) ร่วมกับน้ำและ/หรือน้ำมัน และสามารถถูกพบจากแหล่งกักเก็บอื่น ๆ เช่น หินทรายที่มีการซึมผ่านต่ำ (low-permeability sandstone reservoirs) หินเชลแตก (fracture shales) มีเทนจากชั้นถ่านหิน (Coalbed methane) ชั้นหินอุ้มน้ำ (deep aquifers) และไฮเดรต (hydrates) แก๊สธรรมชาติจากแหล่งกักเก็บเหล่านี้จะถูกกักไว้ภายใต้ชั้นหินที่แข็งจึงต้องอาศัยเทคโนโลยีขั้นสูงและใช้เงินลงทุนจำนวนมากแต่ด้วยปริมาณที่พบในแต่ละแหล่งมีไม่มากนักทำให้ไม่คุ้มค่าในการลงทุนเชิงพาณิชย์ [4] โดยทั่วไปแก๊สธรรมชาติประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว เช่น มีเทน อีเทน โพรเพน และบิวเทน แก๊สเฉื่อย เช่น ฮีเลียม คาร์บอนไดออกไซด์ ออกซิเจน และไนโตรเจน และแก๊สเจือปนอื่น ๆ เช่น ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซึ่งแก๊สเหล่านี้ปะปนกันในปริมาณที่ต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ส่วนประกอบโดยทั่วไปของแก๊สธรรมชาติ [4]

ส่วนประกอบ	สัญลักษณ์	ปริมาณในแก๊สธรรมชาติ (%)
มีเทน	CH <sub>4</sub>	60 – 90
อีเทน	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0 – 20
โพรเพน	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0 – 20
บิวเทน	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0 – 20
คาร์บอนไดออกไซด์	CO <sub>2</sub>	0 - 8
ออกซิเจน	O <sub>2</sub>	0 – 0.2
ไนโตรเจน	N <sub>2</sub>	0 - 5
ไฮโดรเจน ซัลไฟด์	H <sub>2</sub> S	0 – 5
แก๊สหายาก	Ar, He	0 - 2

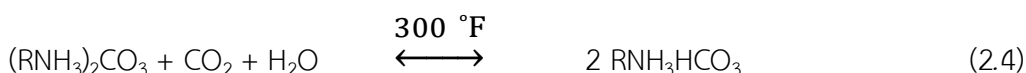
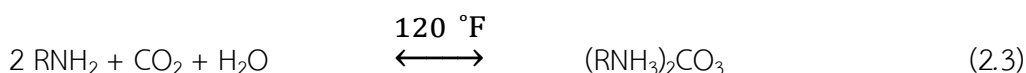
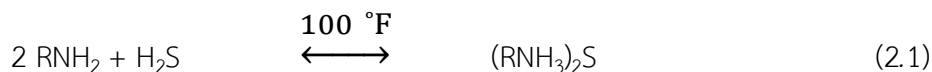
### 2.1.1 กระบวนการผลิตแก๊สธรรมชาติ

เนื่องจากแก๊สธรรมชาติและน้ำมันปิโตรเลียมมักพบในแหล่งเดียวกัน จึงจำเป็นต้องทำการแยกออกจากกันเบื้องต้นก่อนโดยการใช้อุปกรณ์แยกภาคสนาม แก๊สที่ได้ยังคงมีแก๊สเจือปนและน้ำปะปนอยู่มากจึงจำเป็นต้องทำการแยกในกระบวนการอื่น ๆ ต่อไปเพื่อป้องกันการควบแน่นและลดปัญหาการกัดกร่อน

#### 2.1.1.1 การกำจัดแก๊สกรด

การมีแก๊สกรดเช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) และ แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H<sub>2</sub>S) ในแก๊สธรรมชาติ ส่งผลให้เกิดการกัดกร่อนและการอุดตันภายในท่อขนส่งแก๊สทำให้เสียค่าใช้จ่ายในการซ่อมบำรุง เพื่อป้องกันปัญหานี้ จึงต้องทำการกำจัดแก๊สกรดเหล่านี้ให้มีปริมาณเหมาะสมกับท่อขนส่งแก๊ส โดยใช้กระบวนการเอมีน (amine process) ที่ได้รับความนิยมใช้มากที่สุดในกำจัดแก๊สกรด ซึ่งเป็นการใช้ มอโนเอทานอลามีน (monoethanolamine, MEA) หรือใช้ไดเอทานอลามีน (diethanolamine, DEA) เพราะมีราคาถูก และใช้ได้กับแก๊สที่มีปริมาณแก๊สกรดมากกว่าร้อยละ 3 โดยเกิดปฏิกิริยาดังสมการเคมีที่ 2.1 – 2.5 เมื่อ R คือหมู่ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH อีกกระบวนการหนึ่งที่ได้รับ ความนิยมในการกำจัดแก๊สกรดคือ กระบวนการคาร์บอนตร้อน ซึ่งเหมาะกับแก๊สธรรมชาติที่มีแก๊ส

คาร์บอนไดออกไซด์มากกว่าร้อยละ 10 โดยปริมาตร กระบวนการนี้สารละลาย  $K_2CO_3$  ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ เพื่อช่วยในการดูดซับโดยเกิดปฏิกิริยาดังสมการเคมีที่ 2.6 -2.7 [4]



#### 2.1.1.2 การขจัดน้ำ

การขจัดน้ำก่อนเข้ากระบวนการผลิตแก๊สธรรมชาติเป็นการป้องกันการเกิดไฮเดรตและการกัดกร่อนของวัสดุที่ใช้ในกระบวนการผลิตแก๊สธรรมชาติ นอกจากนี้จะทำในส่วนสุดท้ายก่อนที่จะส่งแก๊สเข้าท่อเพื่อจำหน่าย กระบวนการที่นิยมใช้ที่สุดคือ กระบวนการดูดซึม โดยนิยมใช้มอนอเอทิลีนไกลคอล (monoethylene glycol, MEG) ไดเอทิลีนไกลคอล (diethylene glycol, DEG) หรือไตรเอทิลีนไกลคอล (triethylene glycol, TEG) เนื่องจากมีความดันไอต่ำ [4] ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังนี้



#### 2.1.1.3 การแยกแก๊สไนโตรเจนและฮีเลียม

การแยกแก๊สไนโตรเจนออกไปจากแก๊สธรรมชาติจะทำให้ได้ค่าความร้อนที่สูงขึ้น โดยวิธีที่ใช้แยกได้แก่ การกลั่นที่ภาวะเย็นยวดยิ่ง (cryogenic distillation) กระบวนการดูดซึม และการแยกด้วยเมมเบรน (membrane separation) สำหรับแก๊สฮีเลียมที่มักพบพร้อมแก๊สไนโตรเจนจะทำการแยกออกจากแก๊สธรรมชาติร่วมกับการแยกแก๊สไนโตรเจนโดยใช้กระบวนการแยกที่ภาวะเย็นยิ่งยวดและทำให้มีความบริสุทธิ์สูงถึงร้อยละ 99.995 เพื่อนำจำหน่ายต่อไป [4]

### 2.1.2 ประโยชน์ของแก๊สธรรมชาติ

แก๊สธรรมชาติสามารถนำมาใช้แทนน้ำมันเชื้อเพลิงได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาสันดาปแบบสมบูรณ์ไม่มีมลพิษ จึงถือว่าเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาดกว่าเชื้อเพลิงฟอสซิลอื่น ๆ และมีประโยชน์อีกมากดังนี้ [5]

1) ใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับผลิตกระแสไฟฟ้าในโรงงานอุตสาหกรรม และเมื่อนำไปอัดใส่ถังด้วยความดันสูงจะสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในรถยนต์ได้โดยรู้จักกันในชื่อว่า แก๊สธรรมชาติสำหรับยานยนต์ (Natural Gas for Vehicles : NGV)

2) ใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีขั้นต้น สามารถนำไปใช้ผลิตเม็ดพลาสติก เส้นใยพลาสติกชนิดต่าง ๆ เพื่อนำไปใช้แปรรูปต่อไป

3) ใช้เป็นเชื้อเพลิงในครัวเรือนซึ่งเรียกว่าแก๊สปิโตรเลียมเหลว (Liquefied Petroleum Gas : LPG) หรือที่เรียกว่าแก๊สหุงต้ม ใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับยานยนต์ และใช้ในการเชื่อมโลหะในโรงงานอุตสาหกรรม

4) ใช้เป็นส่วนผสมของผลิตภัณฑ์น้ำมันสำเร็จรูปได้ โดยนำแก๊สโซลีนธรรมชาติ หรือ NGL (natural gasoline) และใช้เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมบางประเภทได้

### 2.2 เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน

เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรนมีจุดเด่นในแง่ใช้พลังงานที่ค่อนข้างต่ำ เมมเบรนเป็นตัวกลางขวางกั้นระหว่างเฟสของไหล 2 เฟส ซึ่งมีสมบัติที่ยอมให้สารบางชนิดผ่านได้ โดยส่วนที่ผ่านเมมเบรนไปได้เรียกว่า เพอร์มิเอต (Permeate) และส่วนที่ไม่สามารถผ่านเมมเบรนได้ เรียกว่า รีเทนเตต (Retentate) โดยมีแรงขับเคลื่อน (Driving force) ที่ทำให้เกิดการถ่ายเทมวล ได้แก่ ความดัน ความเข้มข้น แรงเคลื่อนไฟฟ้า เป็นต้น [6, 7]

เมมเบรนที่มีสมรรถนะสูง คือ เมมเบรนที่มีสมบัติต่อไปนี้

- 1) มีฟลักซ์และค่าการเลือกผ่านสูง (High flux and selectivity)
- 2) มีความแข็งแรงเชิงกล (Good mechanical)
- 3) ทนต่อสารเคมีและความร้อนภายใต้สภาวะการดำเนินการได้ (Chemical and thermal stability under operating conditions)
- 4) มีแนวโน้มจับสิ่งสกปรกไว้ที่ผิวได้ต่ำ (Low fouling tendency)

## 5) ราคาไม่แพง (Cost effective)

เมมเบรนสามารถนำไปใช้ได้หลากหลายกระบวนการซึ่งลักษณะดังแสดงในตารางที่ 2.2 โดยกระบวนการไมโครฟิลเตรชัน อัลตราฟิลเตรชัน นาโนฟิลเตรชัน และกระบวนการออสโมซิสผันกลับ มีสารป้อนและเพอร์มิเอต อยู่ในเฟสของเหลว โดยใช้ความดันเป็นแรงขับเคลื่อนให้เกิดการถ่ายโอนมวลขึ้น ขณะที่สารป้อนในกระบวนการเพอร์แวกเพอเรชัน เป็นของเหลว และเพอร์มิเอตอยู่ในเฟสไอ มีความดันย่อยของสารเพอร์มิเอตเป็นแรงขับเคลื่อน สารป้อนและเพอร์มิเอตในกระบวนการเมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออนเป็นของเหลว หรืออยู่ในรูปของไฮโดรเนียมไอออน  $[H^+(H_2O)_n]$  โดยมีแรงเคลื่อนไฟฟ้าเป็นแรงขับ และสารป้อนและเพอร์มิเอตในกระบวนการแยกแก๊สด้วยเมมเบรนอยู่ในเฟสแก๊ส มีความดันย่อยของสารเพอร์มิเอตเป็นแรงขับ

ตารางที่ 2.2 ประเภทของกระบวนการแยกด้วยเมมเบรน [7]

กระบวนการ	สารป้อน	เพอร์มิเอต	แรงขับ
ไมโครฟิลเตรชัน	ของเหลว	ของเหลว	ความดัน
อัลตราฟิลเตรชัน	ของเหลว	ของเหลว	ความดัน
นาโนฟิลเตรชัน	ของเหลว	ของเหลว	ความดัน
ออสโมซิสผันกลับ	ของเหลว	ของเหลว	ความดัน
เพอร์แวกเพอเรชัน	ของเหลว	ไอ	ความดันย่อย
เมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออน	ของเหลว $[H^+(H_2O)_n]$	ของเหลว หรือ $[H^+(H_2O)_n]$	แรงเคลื่อนไฟฟ้า
แยกแก๊สด้วยเมมเบรน	แก๊ส	แก๊ส	ความดันย่อย

### 2.3 กระบวนการแยกแก๊สด้วยเมมเบรน

การนำเมมเบรนมาใช้ในการแยกแก๊สมีมานานกว่า 100 ปี โดยได้ถูกพัฒนาประสิทธิภาพในแง่ของค่าซึมผ่านแก๊ส และค่าเลือกสรรคู่แก๊สเพื่อให้เกิดความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ ดังนั้นการแยกแก๊สด้วยเมมเบรนจึงเป็นกระบวนการที่ค่อนข้างใหม่ แต่มีศักยภาพสูงและสามารถแข่งขันได้กับกระบวนการแยกแก๊สแบบปกติที่ใช้อยู่ เช่น กระบวนการ cryogenic การดูดซับ และการดูดกลืน เป็นต้น การสร้างเมมเบรนสำหรับกระบวนการแยกแก๊ส [8] พอลิเมอร์เป็นวัสดุที่ได้รับความนิยมในการสร้างเมมเบรนมากที่สุดเนื่องจากการผลิตเมมเบรนด้วยพอลิเมอร์นั้นทำได้ง่ายและมีต้นทุนต่ำกว่าวัสดุอื่น ๆ เช่น โลหะ และสารอนินทรีย์ พอลิเมอร์มีมากมายหลากหลายชนิดดังนั้นการเลือกพอลิเมอร์มาสร้างเมมเบรนจะต้องคำนึงถึงสมบัติทางเคมี สมบัติทางกายภาพและการทนต่อความร้อนให้เหมาะสมกับสภาวะที่ใช้ พอลิเมอร์ที่ได้รับความนิยมและได้รับการพัฒนาต่อจนกลายเป็นเมมเบรนเชิงพาณิชย์มีหลากหลายชนิด ดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ค่าซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส [8]

พอลิเมอร์	ค่าซึมผ่านแก๊สที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ( <sup>๑</sup> แบร์เรอร์)				
	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
เซลลูลอสอะซีเตท (CA)	2.63	0.21	0.59	0.21	6.3
พอลิคาร์บอเนท (PC)		0.18	1.36	0.13	4.23
พอลิไดเมทิลไซลอกเซน (PDMS)	550	250	500	800	2700
พอลิอีไมด์ (PI)	28.1	0.32	2.13	0.25	10.7
พอลิเมทิลเพนเทน (PMP)	125	6.7	27	14.9	84.6
พอลิฟีนิลีนออกไซด์ (PPO)	113	3.81	16.8	11	75.8
พอลิซัลโฟน (PSF)	14	0.25	1.4	0.25	5.6
พอลิอีเทอร์ไลต์ (PEI)	7.8	0.047	0.4	0.035	1.32

<sup>๑</sup> แบร์เรอร์ =  $10^{-10}$  (cm<sup>3</sup> (STP)cm)/(s cm<sup>2</sup> cmHg)

### 2.3.1 กลไกการถ่ายเทแก๊สผ่านเมมเบรน

ในปัจจุบันเมมเบรนพอลิเมอร์เนื้อแน่นเป็นเมมเบรนที่ใช้ในกระบวนการแยกแก๊สมากที่สุด ซึ่งจะสามารถอธิบายกลไกการถ่ายเทแก๊สได้จากกลไก Solution-diffusion ร่วมกับกฎของฟิคค์ (Fick's law) ดังแสดงในสมการที่ 2.1 และ 2.2 [7-9]

กฎของฟิคค์ (Fick's law)

$$J_i = -D_{ij} \frac{dc_i}{dx} \quad (2.1)$$

โดย  $J_i$  คือ ฟลักซ์ของสารประกอบ  $i$  ( $\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$ )

$D_{ij}$  คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ ( $\text{m}^2/\text{S}$ )

$\frac{dc_i}{dx}$  คือ ความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงบนความยาว  $x$  ( $\text{mol}/(\text{m}^3 \text{ m})$ )

กฎของฟิคค์ (Fick's law) ที่ปรับปรุงสำหรับเมมเบรน

$$\frac{P_i}{l} = \frac{J_i}{\Delta p_i} \quad (2.2)$$

โดย  $P_i$  คือ ค่าซึมผ่านแก๊สของสารประกอบ  $i$  ( $\text{m}^3 \text{ (STP) m}/(\text{m}^2 \text{ bar h})$ )

$l$  คือ ความหนาของเมมเบรน ( $\text{m}$ )

$\Delta p_i$  คือ ความดันต่างตกคร่อมเมมเบรน ( $\text{bar}$ )

ค่าซึมผ่านแก๊ส ( $P$  : permeability) เป็นผลคูณของสัมประสิทธิ์การแพร่ ( $D$  : diffusion coefficient) และสัมประสิทธิ์การละลาย ( $S$  : solubility coefficient) ดังแสดงในสมการที่ 2.3

$$P = D \cdot S \quad (2.3)$$

ค่าเลือกสรรคู่แก๊ส ( $\alpha_{ij}$  : separation factor or permselectivity) เป็นค่าแสดงความสามารถของเมมเบรนในการแยกแก๊ส 2 ชนิดออกจากกัน ค่าเลือกสรรคู่แก๊สอุดมคติเป็นสัดส่วนของค่าซึมผ่านของแก๊สบริสุทธิ์  $i$  และ  $j$  ดังแสดงในสมการที่ 2.4

$$\alpha_{ij}^* = \frac{P_i}{P_j} \quad (2.4)$$



สำหรับค่าเลือกสรรคู่แก๊สของแก๊สผสม เป็นสัดส่วนโดยโมลของแก๊สที่อยู่ในส่วนขาเข้า (x) และส่วนเพอร์มิเอต (y) แสดงดังในสมการที่ 2.5

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (2.5)$$

จากสมการ 2.3 สัมประสิทธิ์การละลายหรือพารามิเตอร์ S บอถึงค่าความสามารถในการดูดซับแก๊สของเมมเบรนที่ค่าความดันหนึ่งหลังเข้าสู่ภาวะสมดุล ค่าพารามิเตอร์นี้จะขึ้นกับสมบัติทางกายภาพของแก๊ส (แก๊สอุดมคติ, แก๊สจริง) และภาวะของพอลิเมอร์ (คล้ายแก้ว, คล้ายยาง) สำหรับพอลิเมอร์คล้ายแก้วค่าพารามิเตอร์จะมีค่าต่ำกว่าพอลิเมอร์คล้ายยางเนื่องจากการเคลื่อนที่ของสายโซ่ในพอลิเมอร์คล้ายแก้วค่อนข้างจำกัดทำให้สามารถแยกโมเลกุลที่มีขนาดแตกต่างกันเพียงเล็กน้อยได้ ตารางที่ 2.4 แสดงตัวอย่างค่าซึมผ่านแก๊สของพอลิเมอร์คล้ายยาง (PDMS) และคล้ายแก้ว (PC) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าความเป็นผลึกในพอลิเมอร์คล้ายแก้วจะขัดขวางการถ่ายเทของแก๊ส

ตารางที่ 2.4 ค่าซึมผ่านแก๊สของพอลิเมอร์คล้ายยาง (PDMS) และคล้ายแก้ว (PC) [9]

ค่าซึมผ่านแก๊ส (P) หรือ ค่าเลือกสรรคู่แก๊ส ( $\alpha_{A/B}$ )	Polydimethyl siloxane (PDMS)	Polycarbonate (PC)
$P_{He}$	561	14
$\alpha_{He/CH_4}$	0.41	50
$\alpha_{He/C_2H_4}$	0.15	33.7
$P_{CO_2}$	4550	6.5
$\alpha_{CO_2/CH_4}$	3.37	23.2
$\alpha_{CO_2/C_2H_4}$	1.19	14.6
$P_{O_2}$	933	1.48
$\alpha_{O_2/N_2}$	2.12	5.12

สำหรับสัมประสิทธิ์การแพร่หรือพารามิเตอร์  $D$  ขึ้นอยู่กับขนาดของโมเลกุลและภาวะของพอลิเมอร์ โดยแก๊สโมเลกุลขนาดเล็กจะแพร่ผ่านเมมเบรนได้ง่ายกว่าโมเลกุลที่ใหญ่กว่า ยกตัวอย่างเช่น แก๊สออกซิเจนมีขนาดโมเลกุลเล็กกว่าแก๊สไนโตรเจนแต่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า ดังนั้น ค่าซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนควรสูงกว่าไนโตรเจนและเมื่อพิจารณาสัมประสิทธิ์การแพร่แปรผกผันกับขนาดของโมเลกุลซึ่งพบว่าเป็นจริงทั้งพอลิเมอร์ที่อยู่ในภาวะคล้ายแก้วและภาวะคล้ายยาง ดังตารางที่ 2.5 และ 2.6

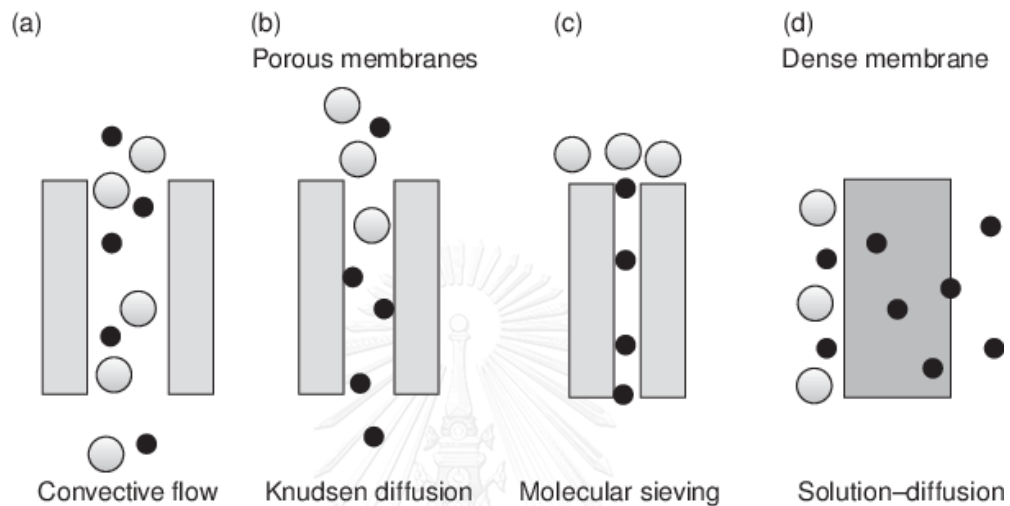
ตารางที่ 2.5 ขนาดโมเลกุลของแก๊ส [10]

ชนิดของแก๊ส	He	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
ขนาดโมเลกุล (Å, อังสตรอม)	2.6	2.89	3.3	3.9	3.46	3.64	3.76	3.80	4.3

ตารางที่ 2.6 สัมประสิทธิ์การแพร่ การละลาย และค่าซึมผ่านแก๊ส [9]

ชนิดของแก๊ส	สัมประสิทธิ์การแพร่ $D$ (m <sup>2</sup> /s)	สัมประสิทธิ์การละลาย $S$ (mol/m <sup>3</sup> .Pa)	ค่าซึมผ่านแก๊ส $P$ (barrer)
พอลิเมอร์ภาวะคล้ายแก้ว			
He	470	0.18	250
H <sub>2</sub>	160	0.54	250
O <sub>2</sub>	7.6	1.58	37
CH <sub>4</sub>	1.9	3.98	22
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.23	17.8	12
พอลิเมอร์ภาวะคล้ายยาง			
He	13	0.06	35
H <sub>2</sub>	109	0.17	54
O <sub>2</sub>	18.4	0.47	26
CH <sub>4</sub>	8.0	1.14	27
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.3	4.8	62

นอกจากนี้เมมเบรนที่มีรูพรุนจะเกิดการถ่ายเทแก๊สจากเพียงหนึ่งกลไกหรือเกิดร่วมกันจากกลไกอื่น ๆ เช่น Knudsen diffusion selective surface flow และ molecular sieving ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ซึ่งปัจจัยสำคัญในการทำนายว่ากลไกใดเกิดขึ้นจะดูที่ขนาดของรูพรุนเฉลี่ยและการกระจายตัวของรูพรุน [9, 11]



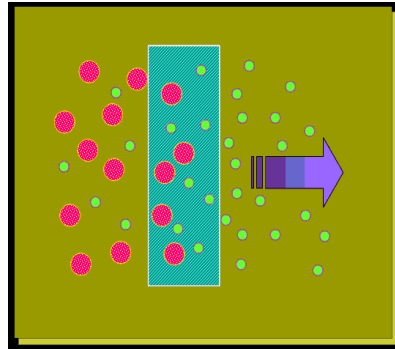
รูปที่ 2.1 กลไกการถ่ายเทแก๊สของเมมเบรนชนิดเนื้อแน่นและชนิดมีรูพรุน [11]

### 2.3.2 กลไกการถ่ายเทแบบ solution-diffusion

กลไกการถ่ายเทแบบ solution-diffusion หรือการละลาย-การแพร่ ใช้อธิบายกลไกการถ่ายเทแก๊สที่เกิดขึ้นในเมมเบรนชนิดเนื้อแน่น [7-9] ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ประกอบด้วย 3 ขั้นตอนคือ

- 1) การละลายหรือการดูดซับของโมเลกุลแก๊สบนผิวของเมมเบรน
- 2) การแพร่ผ่านเมมเบรน
- 3) การคายออกของโมเลกุลแก๊สจากทางเมมเบรนทางด้านเพอร์มิเอต

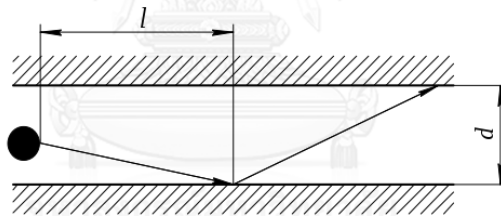
โดยค่าซึมผ่านแก๊สและค่าเลือกสรรแก๊สนั้นจะขึ้นกับการที่โมเลกุลของแก๊สต่างชนิดกันมีการละลายในเมมเบรนและสัมประสิทธิ์การแพร่ผ่านเมมเบรนต่างกัน



รูปที่ 2.2 แสดงลักษณะการแพร่ของแก๊สผ่านเมมเบรนเนื้อแน่น [7]

### 2.3.3 การแพร่แบบนูดเซ็น (Knudsen diffusion)

การแพร่แบบนูดเซ็นหรือ Knudsen diffusion เกิดขึ้นในเมมเบรนอนินทรีย์ที่มีรูพรุนหรือรูเข็ม (pinhole) ในเมมเบรนพอลิเมอร์เนื้อแน่นที่มีขนาดรูพรุนใหญ่กว่า 20 อังสตรอม โดยเกิดจากเส้นทางอิสระเฉลี่ย (mean free path,  $l$ ) ซึ่งเป็นระยะทางเฉลี่ยที่โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ได้ก่อนจะชนกับโมเลกุลอื่น มีขนาดใหญ่มากกว่าขนาดรูพรุน ( $d$ ) จึงเกิดการชน (collision) ระหว่างโมเลกุลกับผนังของรูพรุน [9] ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 การชนระหว่างโมเลกุลกับผนังของรูพรุน [12]

สมการการแพร่แบบนูดเซ็น แสดงดังในสมการที่ 2.6

$$D_{Kn} = \frac{d_p}{3} \bar{v}_A = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}} = 48.5 d_p \sqrt{\frac{T}{M_A}} \quad (2.6)$$

โดย  $d_p$  คือ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (m)

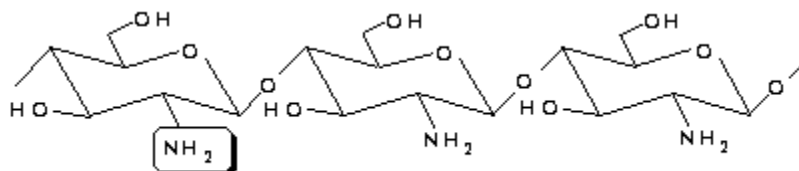
$\bar{v}_A$  คือ ความเร็วเฉลี่ยของโมเลกุลแก๊ส A (m/s)

$M_A$  คือ น้ำหนักโมเลกุลของแก๊ส A (g/mol)

T คือ อุณหภูมิ (K)

## 2.4 เมมเบรนฐานไคโตซาน

ไคโตซาน (Chitosan) คือสารพอลิเมอร์ชีวภาพที่สกัดจากไคติน โดยการกำจัดหมู่ acetyl ของน้ำตาล N-acetyl-D-glucosamine ออกตั้งแต่ 50% ขึ้นไป มีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน [13]

ไคตินเป็นวัสดุชีวภาพในธรรมชาติ มีปริมาณมากเป็นอันดับสองรองจากเซลลูโลส โดยทั่วไป จะพบในรูปสารประกอบปะปนกับสารอื่น ๆ เช่น อยู่ร่วมกับหินปูน หรือแคลเซียม และโปรตีน ในรูป สารประกอบเชิงซ้อน แหล่งวัตถุดิบสำคัญของไคตินแสดงดังในตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 แหล่งวัตถุดิบที่สำคัญของไคติน [13]

สัตว์ไม่มีกระดูกสันหลัง ประเภทมีปล้อง (Arthropods)	แมลง (Insect)	จุลินทรีย์ (Microorganisms)
หนอนทะเล	แมลงป่อง	สาหร่ายสีเขียว
หอย	มด	สาหร่ายสีเขียวแกมน้ำตาล
กุ้งก้ามกราม	แมลงสาบ	ยีสต์
กุ้งนาง	แมลงปีกแข็ง	เชื้อรา (ผนังเซลล์)
ปู	แมงมุม	สปอร์

เมมเบรนฐานไคโตซานสามารถเตรียมได้จากวิธีผกผันเฟส (Phase inversion technique) [7] ของการละลายไคโตซาน ซึ่งได้จากการละลายไคโตซานด้วยสารละลายเอซิดิก ขึ้นรูป (Casting) ให้มีลักษณะเป็นแผ่นมีมิติ (ด้านกว้างและด้านยาว) และความหนาระดับหนึ่งตามที่ต้องการ ทำการระเหยด้วยการให้ความร้อนหรือตั้งทิ้งให้แห้งในอากาศเพื่อไล่ตัวทำละลายเอซิดิก จะได้แผ่นเมมเบรนไคโตซาน สะเทินแผ่นเมมเบรนไคโตซานในสารละลายต่างโซดาไฟ ล้างด้วยน้ำและทำให้แห้ง จะได้แผ่นเมมเบรนไคโตซานแบบเนื้อแน่นไม่เชื่อมขวางนำแผ่นเมมเบรนไคโตซานแบบเนื้อแน่นไม่เชื่อมขวางแช่ในสารละลายกรดซัลฟิวริก ล้างด้วยน้ำและทำให้แห้งจะได้แผ่นเมมเบรนไคโตซานแบบเนื้อแน่นเชื่อมขวาง สำหรับมิกซ์เมทริกซ์เมมเบรนจะทำการผสมกันของเกล็ดไคโตซานและผงซีโอไลต์ในสารละลายกรดเอซิดิกก่อนทำการขึ้นรูป ในงานวิจัยนี้ใช้เมมเบรนฐานไคโตซานเนื้อแน่นที่ได้รับความนิยมเคราะห์จากบริษัท เอส เอส เมมเบรน จำกัด

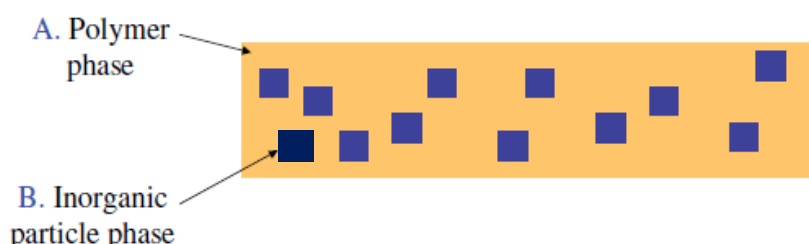
## 2.5 มิกซ์เมทริกซ์เมมเบรน

มิกซ์เมทริกซ์เมมเบรนประกอบไปด้วยเฟสของพอลิเมอร์ชนิดเนื้อแน่นหรือมีรูพรุน และสารตัวเติมอนินทรีย์ (inorganic filler) กระจายตัวอยู่ในเฟสของพอลิเมอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 โดยเฟส A คือเฟสของพอลิเมอร์ และ B คือเฟสของอนุภาคอนินทรีย์ โดยสารอนินทรีย์มีหลากหลายชนิด เช่น ซีโอไลต์ (zeolite) คาร์บอนโมเลกุลาร์ซีฟ (carbon molecular sieves, CMSs) ซิลิกา โลหะออกไซด์ และคาร์บอนนาโนทิวบ์ (carbon nanotube) เพื่อเพิ่มสมรรถนะในการแยกแก็สโดยใช้ได้เปรียบของสารอนินทรีย์ที่มีสมบัติทนทานต่อสภาวะการใช้งานที่สูงและสมบัติการดูดซับ [9, 14] ซึ่งการเลือกชนิดของพอลิเมอร์และสารตัวเติมอนินทรีย์เป็นสิ่งที่สำคัญ โดยต้องอาศัยความรู้เกี่ยวกับสมบัติของสารเช่น ความเข้ากันได้ของวัสดุสองชนิด เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดรอยแยกระหว่างเฟสของพอลิเมอร์และเฟสของอนุภาคตัวเติมซึ่งส่งผลให้สมรรถนะการแยกของมิกซ์เมทริกซ์เมมเบรนลดลง

การเตรียมมิกซ์เมทริกซ์เมมเบรนสามารถทำได้ตามขั้นตอนดังนี้ [14]

- 1) เตรียมสารละลายพอลิเมอร์ในลักษณะเป็นสารผสมเนื้อเดียว โดยการเติมสารตัวเติมลงไป
- 2) เติมน้ำลงในสารละลายไปบนแผ่นกระจกที่ราบเรียบ
- 3) ทำการระเหยตัวทำละลาย
- 4) ทำการจัดตัวทำละลายที่เหลืออยู่ โดยการอบที่อุณหภูมิสูง

อย่างไรก็ตามกลไกการถ่ายเทแก๊สสามารถเกิดตามกลไก solution-diffusion และกลไกอื่นร่วมด้วย เช่น surface diffusion หรือ การคัดกรองตามขนาดโมเลกุล (molecular sieving) โดยขึ้นกับขนาดของรูพรุนเฉลี่ยและการกระจายตัวของรูพรุนที่เกิดขึ้นจากการเตรียมมิกซ์เมมเบรน ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.5 แบบจำลองของมิกซ์เมมเบรน [14]

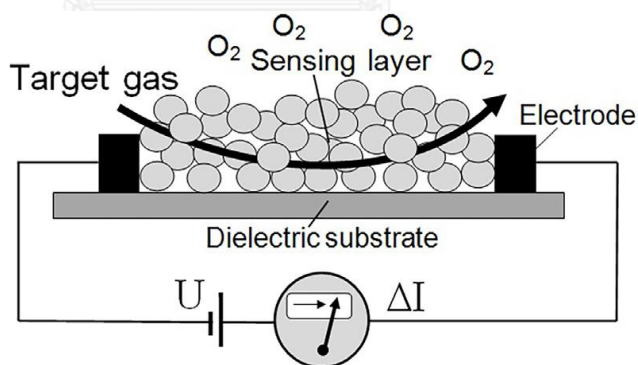
## 2.6 ซิลเวอร์

โดยทั่วไปซิลเวอร์หรือเงินมีลักษณะดังรูปที่ 2.6 มักพบอยู่ในแร่หลายชนิดเช่น อาร์เจนไทต์ (argentite;  $\text{Ag}_2\text{S}$ ), คลอราไทต์ (chlorargyrite;  $\text{AgCl}$ ) นอกจากนี้ยังพบปะปนอยู่ในแร่ของโลหะอื่น ๆ เช่น ทองแดง ทอง ตะกั่ว และสังกะสี ดังนั้นโลหะเงินที่ผลิตได้ส่วนใหญ่จึงเป็นผลพลอยได้จากการแยกโลหะดังกล่าวให้บริสุทธิ์ [15] ซิลเวอร์มีเลขอะตอมเท่ากับ 47 และมีมวลอะตอมเท่ากับ 107.8682 โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 0.288 นาโนเมตร ในทางทฤษฎีอนุภาคของโลหะเงินจะประกอบด้วยอะตอมเดี่ยว แต่ในความเป็นจริงอนุภาคของซิลเวอร์จะประกอบด้วยอะตอมของซิลเวอร์มากกว่าหนึ่งอะตอมรวมตัวกันทำให้มีขนาดใหญ่ กล่าวคือ อนุภาคขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 นาโนเมตร จะประกอบด้วยอะตอมเดี่ยวของซิลเวอร์ 31 อะตอม และอนุภาคขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 นาโนเมตร จะประกอบด้วยอะตอมเดี่ยวของซิลเวอร์ 3900 อะตอม เป็นต้น ธาตุซิลเวอร์หรือเงินมีอิเล็กตรอนประกอบด้วย  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$  การสูญเสียอิเล็กตรอนออร์บิทัลนอกสุด ( $5s^1$ ) เป็นเหตุให้เกิดไอออนประจุบวก ( $\text{Ag}^+$ ) หรือไอออนของซิลเวอร์ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 0.230 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าอะตอมเดี่ยวเล็กน้อย รวมทั้งเกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพบางอย่าง อาทิ โลหะเงินไม่ละลายในน้ำแต่ละลายในกรดไนตริก ( $\text{HNO}_3$ ) ได้ผลิตภัณฑ์คือ ซิลเวอร์ไนเตรต ซึ่งซิลเวอร์ไนเตรตสามารถละลายในน้ำได้ แต่จะไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่าหรือแม้กระทั่งกล้องจุลทรรศน์ [16]



รูปที่ 2.6 ลักษณะทั่วไปของโลหะเงิน [15]

โลหะออกไซด์ (metal oxide) เป็นโลหะที่อยู่ในรูปสารประกอบออกไซด์ นิยมนำไปใช้เป็นตัวนำไฟฟ้าในแก๊สเซ็นเซอร์ (gas sensors) ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการตรวจวัดแก๊สเพื่อป้องกันการเกิดรั่วไหลของแก๊สออกจากเครื่องจักรต่าง ๆ และเพื่อควบคุมไม่ให้โรงงาน เครื่องจักรกล และรถยนต์ปลดปล่อยแก๊สสู่บรรยากาศจนเป็นอันตรายต่อมนุษย์ อนุภาคโลหะที่ใช้ในแก๊สเซ็นเซอร์เมทริกซ์ เช่น Pd, Pt, Au, Rh, และ Ag โดยโลหะออกไซด์มีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะช่วยให้เพิ่มความเร็วในการเกิดปฏิกิริยากับแก๊สและเปลี่ยนแปลงความสามารถในการดูดซับแก๊สของแก๊สเซ็นเซอร์ส่งผลให้กระบวนการตรวจจับแก๊สดีขึ้น โดยการทำงานของแก๊สเซ็นเซอร์อาศัยหลักการวัดค่าการนำไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงของชั้นโลหะที่เกิดปฏิกิริยากับบรรยากาศโดยรอบ [17] ดังแสดงในรูปที่ 2.7

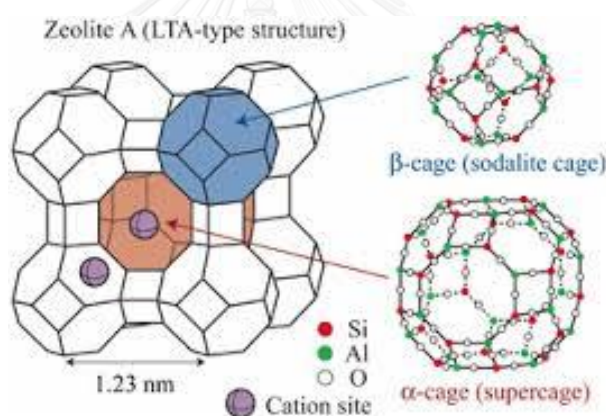


รูปที่ 2.7 การทำงานของแก๊สเซ็นเซอร์ [17]



## 2.7 ซีโอไลต์

ซีโอไลต์ (zeolite) ถูกค้นพบในรูปของแร่ธรรมชาติเมื่อ 250 ปีที่แล้วโดยผู้เชี่ยวชาญด้านแร่ชาวสวีเดน ซีโอไลต์เป็นกลุ่มของแร่เรียกว่า ไฮเดรตอะลูมิโนซิลิเกต (hydrated aluminosilicates) คำว่า ซีโอไลต์นั้นมาจากภาษากรีก โดยคำว่า “ซีโอ (zeo)” แปลว่า เดือด และ “ลิโธส (lithos)” แปลว่า หิน ซึ่งมาจากสมบัติของแร่ซีโอไลต์เมื่อได้รับความร้อนจะปลดปล่อยน้ำออกมา และสามารถดูดซับน้ำกลับคืนได้ง่าย ซีโอไลต์เป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต (alumino-silicates) โครงสร้างเป็นผลึกซึ่งเกิดจากการเชื่อมต่อกันอย่างเป็นระเบียบของหน่วยทรงสี่หน้าของซิลิเกต ( $\text{SiO}_4$ ) และอะลูมินต ( $\text{AlO}_4$ ) ทำให้ภายในโครงสร้างของซีโอไลต์เกิดเป็นช่องว่างระหว่างโมเลกุล ทำให้ซีโอไลต์เป็นผลึกแข็งมีรูพรุนและช่องว่างเชื่อมต่อกันอย่างเป็นระเบียบขนาดตั้งแต่ 2 – 10 อังสตรอม นอกจากนี้ในโครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลต์ยังมีประจุบวกของโลหะ เช่น โซเดียม โพแทสเซียม แคลเซียม เกาะอยู่อย่างหลวมๆ [18, 19] ดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 โครงสร้างของซีโอไลต์เอ [18]

คุณสมบัติของซีโอไลต์

- 1) มีโครงสร้างเป็นผลึกและสามารถกำหนดขนาดผลึกได้
- 2) สามารถกำหนดขนาดของรูพรุนและรูปร่างทางเรขาคณิตได้
- 3) มีสมบัติจำเพาะต่อรูปร่างโมเลกุล (shape selectivity)
- 4) มีสมบัติความเป็นกรดที่แรงและสามารถปรับค่าความแรงของกรดได้
- 5) มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง
- 6) โครงสร้างของซีโอไลต์สามารถปรับปรุงได้หลังจากการสังเคราะห์

เนื่องจากความสามารถในการดูดซับแก๊สของซีโอไลต์ ทำให้ซีโอไลต์มีบทบาทสำคัญต่อกระบวนการดูดซับแก๊สในอุตสาหกรรมซึ่งได้แก่ [20]

### 1. การแยกอากาศ (air separation)

โดยปกติแล้วในอากาศมีออกซิเจนในปริมาณที่มากกว่าไนโตรเจน ซึ่งสามารถทำให้ออกซิเจนมีความบริสุทธิ์ที่ 90 – 95% ได้โดยใช้กระบวนการ pressure swing adsorption (PSA) ซึ่งสามารถผลิตแก๊สออกซิเจนได้สูงถึง 250 ตันต่อวัน โดยใช้ซีโอไลต์สังเคราะห์ชั้นสูงเช่น LiX (Si/Al = 1.0)

### 2. การปรับปรุงคุณภาพของแก๊สธรรมชาติ (natural gas upgrading)

แหล่งพลังงานเช่น แก๊สธรรมชาติ ชั้นถ่านหิน และหลุมฝังกลบ มักพบแก๊สไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เจอปนในปริมาณที่ต่ำ การดูดซับโดยใช้ซีโอไลต์สามารถลดปริมาณแก๊สเหล่านี้ได้ ทำให้ความบริสุทธิ์ของแก๊สธรรมชาติเพิ่มขึ้น

### 3. การแยกแก๊สไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon separation)

กระบวนการแยกสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและสารปิโตรเคมีในโรงกลั่น เช่น แยกโอเลฟินออกจากพาราฟิน เอ็น-พาราฟินออกจากไอโซ-พาราฟิน และ ไซคลิกพาราฟินออกจากอะโรมาติก มักใช้กระบวนการดูดซับของสารดูดซับเชิงพาณิชย์หลากหลายชนิด (SORBEX และ PAREX จาก UOP , Petrofin จาก BOC ) เพื่อเพิ่มความสามารถในการแยกไฮโดรคาร์บอน

## 2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Kraftschik และคณะ [21] ศึกษาการใช้เมมเบรนชนิดเนื้อแน่นของ Copolyamide 6FDA-DAM : DABA (3:2) เพื่อแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) และแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H<sub>2</sub>S) ออกจากแก๊สธรรมชาติชนิดแก๊สเปรี้ยว (sour gas) เพื่อลดการเกิดสนิมและการพุกร่อนของท่อส่งแก๊ส โดยทดลองทั้งในแบบแก๊สเดี่ยวและแก๊สผสม พบว่า เมื่อใช้แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่มีความเข้มข้นสูงจะเกิดปรากฏการณ์ Plasticization ทำให้สมรรถนะในการแยกแก๊สมีค่าเบี่ยงเบนไปมาก จึงมีการใช้การอบอ่อนที่อุณหภูมิต่ำกว่า T<sub>g</sub> ของสารที่ใช้ทำเมมเบรน โดยการอบอ่อนนี้ส่งผลให้เมมเบรนมีความต้านทานการเกิด plasticization จนถึงความดันที่ 2.5 บาร์ พบว่าค่าเลือกสรรคู่แก๊สของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ต่อมีเทนในระบบแก๊สผสม ซึ่งประกอบด้วย 4.98 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ และส่วนที่เหลือคือแก๊สมีเทน มีค่ามากกว่าค่าเลือกสรรคู่แก๊สในระบบแก๊สเดี่ยวเกือบสองเท่า

Lokhanwala และคณะ [22] ศึกษาการใช้เมมเบรนแยกแก๊สไนโตรเจนออกจากแก๊สธรรมชาติเพื่อเป็นอีกทางเลือกหนึ่งของการบำบัดก่อนการขนส่งแก๊สธรรมชาติทางท่อส่งแก๊ส ซึ่งมีข้อจำกัดของปริมาณแก๊สไนโตรเจน ต้องต่ำกว่า 4 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งโดยทั่วไปจะใช้กระบวนการ Cryogenic distillation งานวิจัยนี้ศึกษาเมมเบรน 4 ชนิด คือ (1) Polydimethylsiloxane (PDMS), (2) PDMS อิมัลชันด้วย mineral oil (3) Polyether-polyamide block copolymer (Pebax 2533) และ (4) Propylene oxide-allyl glycidyl ether (PO-AGE) copolymer (Parel 58) โดยผลการแยกของเมมเบรนจะขึ้นกับลักษณะสมบัติของชั้นเนื้อแน่น หากมีสมบัติเป็นพอลิเมอร์คล้ายแก้ว (glassy polymer) จะมีสายโซ่ที่เคลื่อนไหวยากหรือจำกัด ทำให้ Mobility selectivity และขนาดของแก๊สส่งผลต่อการแยก ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) มีความสำคัญมากกว่าค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับ (sorption coefficient) แต่หากชั้นเนื้อแน่นมีสมบัติเป็นพอลิเมอร์คล้ายยาง (rubbery polymer) สายโซ่จะเคลื่อนไหวได้มากกว่า ทำให้ Mobility selectivity และขนาดของแก๊สส่งผลต่อการแยกลดลง ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับ มีความสำคัญมากกว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ ซึ่งจากผลการศึกษาพบว่าเมมเบรนที่ใช้เป็น Methane-selectivity rubbery ให้ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจนเท่ากับ 3 – 3.5

Nady และคณะ [23] ศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวของเมมเบรนกลุ่มพอลิซัลโฟเนอ (Polyarylsulfone เช่น polysulfone และ polyethersulfone) เพื่อลดการเกิดการอุดตันของโปรตีนบนผิวของเมมเบรน ด้วยวิธีแบบต่าง ๆ ดังนี้ 1) Coating 2) Blending 3) Composite 4) Chemical 5) Grafting และ 6) การรวมหลายวิธีผสมกัน พบว่า ทุกวิธีให้ผลการปรับปรุงในทิศทางเดียวกัน คือ สามารถลดการอุดตันโปรตีนหรืออุดตันบนผิวเมมเบรนได้ แต่ในทางปฏิบัติแล้วการเลือกใช้วิธีใด จะต้องคิดถึงปัจจัยอื่นมาร่วมพิจารณาด้วย เช่น Flux หลังการปรับปรุง, ความง่ายในการปรับปรุง, การถอดแบบได้, แ่งสิ่งแวดล้อม และค่าใช้จ่าย

Han และคณะ [24] ศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวของเมมเบรนพอลิเบนโซอิมิดาโซล (Polybenzimidazole) ด้วยสายโซ่โคโตซานโดยใช้ 4-isocyanato-40-(3,30-dimethyl-2,4-dioxo-azetidino) diphenylmethane(IDD) เป็นสารเชื่อมประสาน (Coupling agent) เพื่อปรับปรุงเมมเบรนพอลิเบนโซอิมิดาโซลให้มีค่า ความชอบน้ำ (Hydrophilicity) ความสามารถดูดซับน้ำ (Water solubility) และ ฟลักซ์ (Permeation flux) เพิ่มขึ้นสำหรับกระบวนการดึงน้ำออกด้วยเพอร์แควพอเรชัน (Pervaporation dehydration) ของสารผสมไอโซโพรพานอล/น้ำ

Suzuki และคณะ [25] ศึกษาการใช้เมมเบรนผสมของสารอนินทรีย์และสารอินทรีย์ ซึ่งเตรียมได้จากวิธี Chemical vapor deposition (CVD) โดยใช้ Tetraethylorthosilicate (TEOS), 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) และใช้ silica และ amino-silica เป็น precursors โดยสารเหล่านี้จะทำบนผิวของ alumina support ที่อุณหภูมิสูงและใช้ออกซิเจนเป็นรีเอเจนร่วม วัตถุประสงค์ของการใช้ CVD คือ เพิ่มค่าซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ด้วยการเพิ่มอะมิโนกรุ๊ปบนพื้นผิวเมมเบรน ในงานวิจัยนี้ใช้วิธี XPS analysis ในการตรวจสอบให้เห็นใจว่ามีไนโตรเจนอยู่ที่พื้นผิวของเมมเบรน ซึ่งจะอยู่ในรูป -NH<sub>2</sub> และ -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> ได้ทำการทดลองสัดส่วนของ APTES/(TEOS+APTES) ในช่วง 0 – 100 % เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมในการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากแก๊สมีเทน ซึ่งพบว่าสัดส่วนที่ดีที่สุดในการทดลองนี้คือ 20% โดยได้ค่าซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ  $2.3 \times 10^{-7}$  mol/m<sup>2</sup>·s·Pa และมีค่าเลือกสรรคู่แก๊สของคาร์บอนไดออกไซด์ต่อมีเทน ที่อุณหภูมิ 393 องศาเซลเซียส และความดัน 0.10 เมกะปาสคาล เท่ากับ 40

Xu และคณะ [26] ศึกษาการปรับปรุงเมมเบรนฐานซีโอไลต์ชนิด Na-LTA เพื่อเพิ่มสมรรถนะในการแยกแก๊สไฮโดรเจน โดยการปรับเปลี่ยนขนาดรูพรุนของเมมเบรนผ่านการแลกเปลี่ยนประจุไอออนซิลเวอร์ ทำให้เกิดการแทนที่ของไอออนซิลเวอร์แทนไอออนโซเดียมในซีโอไลต์ (Ag-LTA) ผลการทดลองบ่งชี้ว่า การปรับปรุงเมมเบรนเพิ่มค่าเลือกสรรคู่แก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สอื่น ๆ เนื่องจากขนาดรูพรุนที่ลดลงทำให้แก๊สที่ขนาดโมเลกุลใหญ่ผ่านได้ยากขึ้น นอกจากนี้ในระบบแก๊สผสมที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และความดัน 2.0 บาร์ พบว่าค่าเลือกสรรคู่แก๊สไฮโดรเจนต่ออีเทน มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 19.4 เป็น 120.8 เมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนซีโอไลต์ที่ได้ผ่านการปรับปรุง

Yan และ Chen [27] ศึกษาการปรับปรุงเมมเบรนฐานซิลิกาเพื่อเพิ่มสมรรถนะในการแยกแก๊สไฮโดรเจนออกจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นการเพิ่มหมู่เมทิล (Methyl group) และไอออนซิลเวอร์เข้าไปเมมเบรนโดยใช้วิธีโซล-เจล (sol-gel) พบว่าการปรับปรุงเมมเบรนส่งผลให้ขนาดรูพรุนเฉลี่ยและปริมาตรของรูพรุนมีค่ามากขึ้น ค่าซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนที่มีการเพิ่มหมู่เมทิล (M-SiO<sub>2</sub>) และ เมมเบรนที่มีการเพิ่มหมู่เมทิลและไอออนซิลเวอร์ (Ag/M-SiO<sub>2</sub>) ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และความดันตกคร่อม 0.35 เมกะปาสคาล มีค่าเพิ่มขึ้น 34.25% และ 148.34% ตามลำดับ สำหรับค่าเลือกสรรคู่แก๊สไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ของเมมเบรน M-SiO<sub>2</sub> มีค่าลดลง 10.93% ในขณะที่เมมเบรน Ag/M-SiO<sub>2</sub> มีค่าเพิ่มขึ้น 10.61%

## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินการวิจัย

#### 3.1 วัสดุดิบ

- 1) เมมเบรนฐานไคโตซานเนื้อแน่นเชิงพาณิชย์แบบไม่เชื่อมขวาง และแบบเชื่อมขวาง ที่มีปริมาณซีโอโลต์ 0 – 30% โดยน้ำหนัก : บริษัท เอส เอส เมมเบรน จำกัด
- 2) ซิลเวอร์ไนเตรต (Silver nitrate)
- 3) แก๊สไนโตรเจน ( $N_2$ ) ความเข้มข้นร้อยละ 99.99 : PRAXAIR
- 4) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $CO_2$ ) ความเข้มข้นร้อยละ 99.99 : PRAXAIR
- 5) แก๊สมีเทน ( $CH_4$ ) ความเข้มข้นร้อยละ 99.99 : LINDE
- 6) แก๊สผสมไนโตรเจน/คาร์บอนไดออกไซด์/มีเทน : LINDE

#### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

##### 3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการปรับปรุงพื้นผิวเมมเบรน

- 1) เครื่องชั่ง (Analytical balance) : METTLER TOREDO รุ่น AB204-S
- 2) เครื่องกวนสาร (Hotplate stirrer) : Thermolyne รุ่น Cimarac 1
- 3) กระจกนาฬิกา
- 4) แท่งแม่เหล็กกวนสาร
- 5) ปีกเกอร์ขนาด 50 และ 250 มิลลิลิตร
- 6) แท่งแก้วกวนสาร
- 7) กระจกตวงวาร์ขนาด 100 มิลลิลิตร

##### 3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบสมบัติของเมมเบรน

- 1) ไมโครมิเตอร์
- 2) มีดตัดตามวงกลม
- 3) เครื่องวัดอัตราการไหลแบบฟองสบู่อ

- 4) ชุดทดสอบค่าซิมผ่านแก๊ส

### 3.3 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์

- 1) เครื่อง Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM : JEOL รุ่น JSM-7610F (ศูนย์เครื่องมือวิจัยทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
- 2) เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy : Thermo รุ่น Nicolet 6700 (ศูนย์เครื่องมือวิจัยทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
- 3) เครื่อง Surface Area Analyzer : Quantachrome รุ่น Autosorb-1 (วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
- 4) เครื่องทดสอบ Universal Testing : LLOYD Instruments LR 5K (ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
- 5) เครื่อง Gas chromatography : shimadzu รุ่น GC-2014 (ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

### 3.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

#### 3.4.1 การปรับปรุงพื้นผิวของเมมเบรน

ปรับปรุงพื้นผิวของเมมเบรนฐานไคโตซานเนื้อแน่นแบบไม่เชื่อมขวาง และแบบเชื่อมขวางด้วยไอออนซิลเวอร์ โดยมีขั้นตอนการปรับปรุงดังนี้

- 1) ตัดเมมเบรนให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 เซนติเมตร
- 2) นำไปซั่งน้ำหนักแห้งและวัดความหนาของเมมเบรน
- 3) เตรียมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรทในปิเกอร์ที่ห่อด้วยกระดาษฟอยล์เพื่อป้องกันปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับแสง ในงานวิจัยได้ทำการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายซิลเวอร์ไนเตรทที่ 0.005 0.01 0.05 0.1 และ 0.5 โมลาร์
- 4) นำเมมเบรนในข้อ 1) ไปแช่ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรทที่เตรียมไว้เป็นระยะเวลา 3 6 และ 9 ชั่วโมง
- 5) เมื่อครบระยะเวลาที่กำหนด นำเมมเบรนจากที่แช่ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรทไปล้างน้ำกลั่นโดยทำการกวนปั่นเป็นเวลา 30 นาที

6) เมื่อครบระยะเวลาที่กำหนด นำเมมเบรนไปตากแห้งที่กระจกนาฬิกา ๓ อุณหภูมิห้อง

7) นำไปชั่งน้ำหนักแห้งและวัดความหนาของเมมเบรน

#### 3.4.2 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน

วิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของซีโอไลต์และเมมเบรนฐานโคโตซานเนื้อแน่นแบบไม่เชื่อมขวาง และแบบเชื่อมขวาง ที่มีปริมาณซีโอไลต์ 0 – 30% โดยน้ำหนัก ด้วยเครื่อง Surface Area Analyzer แสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 เครื่อง Surface Area Analyzer

#### 3.4.3 การศึกษาโครงสร้างทางเคมี

ศึกษาโครงสร้างทางเคมีของเมมเบรนฐานโคโตซานเนื้อแน่น โดยใช้เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy แสดงดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy

### 3.4.4 การศึกษาสัณฐานวิทยา

ตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาทั้งพื้นผิวและภาพตัดขวางของเมมเบรนฐานไคโตซานเนื้อแน่นทั้งแบบเชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM และเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, EDS แสดงดังรูปที่ 3.3 เพื่อศึกษาองค์ประกอบของธาตุทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ



รูปที่ 3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด FESEM และอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน EDS

### 3.4.5 ความสามารถทนต่อแรงดึง

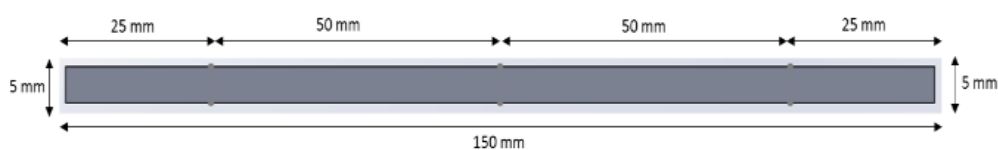
ในการทดสอบความสามารถในการทนแรงดึง (Tensile strength) และร้อยละการยืดออก (% Elongation) ของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบเนื้อแน่นทั้งแบบเชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวางดำเนินการตามมาตรฐาน D882 มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

- 1) ตัดเมมเบรนให้มีความกว้าง 5 มิลลิเมตรและยาว 150 มิลลิเมตร แสดงดังรูปที่ 3.4
- 2) วัดความหนาของเมมเบรนด้วยไมโครมิเตอร์
- 3) ทดสอบความสามารถทนต่อแรงดึงด้วยเครื่อง Universal Testing machine แสดงดังรูปที่ 3.5



โดยมีภาวะที่ใช้ในการทดสอบดังนี้

- ก. ใช้โหลดเซลล์ (Load cell) ขนาด 10 กิโลนิวตัน
- ข. ใช้ความเร็วในการดึง (Crosshead speed) เท่ากับ 50 มิลลิเมตรต่อนาที
- ค. ระยะในการจับชิ้นงาน (Initial grip) เท่ากับ 50 มิลลิเมตร



รูปที่ 3.4 ขนาดและลักษณะชิ้นงานที่ใช้ทดสอบตามมาตรฐาน D882



รูปที่ 3.5 เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกล Universal testing machine

#### 3.4.6 การทดสอบค่าซึมผ่านของแก๊ส

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องมือในการทดสอบค่าซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนแสดงดังรูปที่ 3.6 ซึ่งเป็นการวัดแบบความดันคงที่ โดยผ่านแก๊สที่ต้องการทดสอบเข้าไปทางด้านบนของเมมเบรน ควบคุมความดันขาเข้าให้คงที่ ส่วนด้านขาออกเปิดสู่บรรยากาศ และทำการวัดอัตราการไหลแก๊สขาออกด้วยเครื่องวัดอัตราการไหลแบบฟองสบู่ เพื่อนำไปคำนวณค่าซึมผ่านแก๊สดังสมการที่ 3.1 แสดงในหน่วยแบร์เรอร์ (โดย 1 แบร์เรอร์ =  $10^{-10}$  (cm<sup>3</sup> (STP cm)/(s cm<sup>2</sup> cmHg)) การคำนวณค่าเลือกสรรคู่แก๊สอุดมคติตามสมการที่ 3.2 และค่าเลือกสรรคู่แก๊สผสมตามสมการที่ 3.3

โดยในงานวิจัยนี้จะทำการทดสอบค่าซึมผ่านของแก๊สเชิงเดี่ยว 3 ชนิด ได้แก่ แก๊สไนโตรเจน ( $N_2$ ) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $CO_2$ ) แก๊สมีเทน ( $CH_4$ ) และแก๊สผสมซึ่งประกอบด้วย แก๊สไนโตรเจน 5% โดยปริมาตร คาร์บอนไดออกไซด์ 8% โดยปริมาตร และแก๊สมีเทน 87% โดยปริมาตร ตามภาวะดังต่อไปนี้

- 1) ค่าซึมผ่านของแก๊สไนโตรเจน ที่ความดันขาเข้า 3, 4 และ 5 บาร์เกจ ที่อุณหภูมิห้อง
- 2) ค่าซึมผ่านของแก๊สมีเทน ที่ความดันขาเข้า 3, 4 และ 5 บาร์เกจ ที่อุณหภูมิห้อง
- 3) ค่าซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ ที่อุณหภูมิห้อง
- 4) ค่าซึมผ่านของแก๊สผสม ที่ความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ ที่อุณหภูมิห้อง

$$P = \frac{QL}{A\Delta P} \quad (3.1)$$

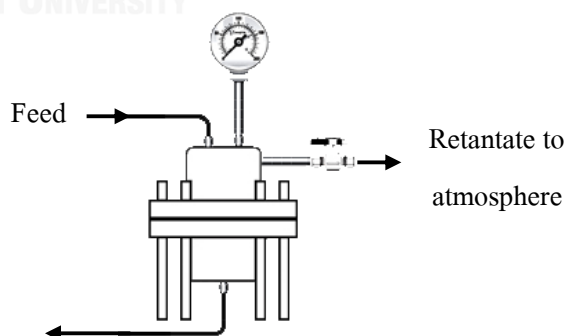
โดย P คือ ค่าซึมผ่านแก๊ส ( $cm^3$  (STP)  $cm$ )/(s  $cm^2$   $cmHg$ )

Q คือ อัตราการไหลของแก๊สผ่านเมมเบรน (Sccs)

L คือ ความหนาของเมมเบรน (cm)

$\Delta P$  คือ ความดันต่าง (cmHg)

A คือ พื้นที่ของเมมเบรนที่ตั้งฉากกับทิศทางการไหล ( $cm^2$ )



Permeate to bubble flow

รูปที่ 3.6 ชุดทดสอบการซึมผ่านแก๊ส

(ซ้าย) ภาพถ่ายชุดทดสอบ (ขวา) ไดอะแกรมชุดทดสอบ

ค่าซีมผ่านแก๊สเดี่ยวที่ได้นำมาคำนวณค่าเลือกสรรคู่แก๊สอุดมคติ ตามสมการที่ 3.2

$$\alpha_{ij}^* = \frac{P_i}{P_j} \quad (3.2)$$

โดย  $\alpha_{ij}^*$  คือ ค่าเลือกสรรคู่แก๊สอุดมคติ i ต่อ j

$P_i$  และ  $P_j$  คือค่าซีมผ่านแก๊ส i และ j (แบร์เรอร์) ตามลำดับ

สำหรับค่าเลือกสรรคู่แก๊สของแก๊สผสม ( $\alpha_{ij}$ ) เป็นสัดส่วนโดยโมลของแก๊สที่อยู่ในส่วนขาเข้า (x) และส่วนเพอร์มิเอต (y) แสดงดังในสมการที่ 3.3 โดยการนำแก๊สฝั่งเพอร์มิเอตไปวิเคราะห์หาปริมาณของแก๊ส ด้วยเครื่อง Gas chromatography (GC)

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (3.3)$$



## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย

#### 4.1 ผลการทดสอบ Surface Area Analyzer ของเมมเบรนและซีโอไลต์

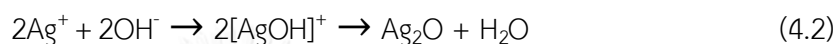
สมบัติของเมมเบรนและซีโอไลต์ แสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่าการเติมผงซีโอไลต์ลงไปในการละลายพอลิเมอร์ไคโตซาน เมื่อทำเป็นแผ่นเมมเบรน ทำให้เมมเบรนฐานไคโตซานทั้งแบบไม่เชื่อมขวางและแบบเชื่อมขวางมีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นจาก 0.491 เป็น 0.706  $\text{m}^2/\text{g}$  และ 2.667 เป็น 2.965  $\text{m}^2/\text{g}$  ตามลำดับ โดยไม่ทำให้ขนาดรูพรุนเฉลี่ยของเมมเบรนเปลี่ยนไปมากนัก (22.52 และ 23.18 Å สำหรับเมมเบรนไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวางที่มีปริมาณซีโอไลต์ 0 และ 30% ตามลำดับ หรือ 22.83 และ 22.87 Å สำหรับเมมเบรนไคโตซานแบบเชื่อมขวางที่มีปริมาณซีโอไลต์ 0 และ 30% ตามลำดับ) แต่ทั้งหมดมีค่าต่ำกว่าของผงซีโอไลต์ซึ่งเท่ากับ 3.127  $\text{m}^2/\text{g}$  แสดงว่าผงซีโอไลต์ที่เติมลงไปในการละลายพอลิเมอร์ไคโตซาน น่าจะกระจายแทรกตัวอยู่ในพอลิเมอร์เมทริกซ์ เพราะพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดของรูพรุนของเมมเบรนฐานไคโตซานที่วัดได้ใกล้เคียงกับเมมเบรนที่ไม่มีการเติมซีโอไลต์มากกว่า นอกจากนี้ยังมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยในเมมเบรนไคโตซานทั้งแบบไม่เชื่อมขวางและแบบเชื่อมขวางและที่ไม่มีและที่มีการผสมผงซีโอไลต์ใกล้เคียงกัน การที่เมมเบรนฐานไคโตซานแบบเชื่อมขวางมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าเมมเบรนฐานไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง คาดว่าเนื่องจากผลของการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์คนละสายโซ่ด้วยกรดซัลฟิวริกที่หมู่เอมีน ทำให้เกิดช่องว่างระหว่างสายโซ่ที่แข็งแรง (Rigid gap) ท่างขึ้น

ตารางที่ 4.1 ผลการทดสอบ Surface Area Analyzer ของเมมเบรนฐานไคโตซานและผงซีโอไลต์

วัสดุ	Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Average pore size (Å)
ผงซีโอไลต์ชนิด Na-4A	3.127	11.40
เมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวาง (UCD)	0.491	22.52
เมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวาง-ซีโอไลต์ 30% โดยน้ำหนัก (UCD 30% zeolite)	0.706	23.18
เมมเบรนแบบเชื่อมขวาง (CD)	2.667	22.83
เมมเบรนแบบเชื่อมขวาง-ซีโอไลต์ 30% โดยน้ำหนัก (CD 30% zeolite)	2.965	22.87

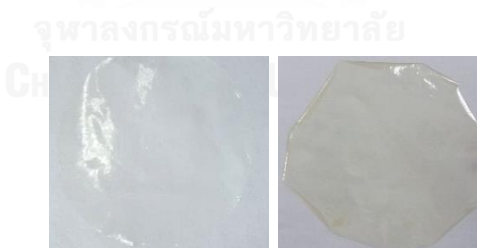
#### 4.2 ผลการปรับปรุงพื้นผิวของเมมเบรน

ไอออนซิลเวอร์สามารถเกิดปฏิกิริยาที่หมู่ฟังก์ชันที่มีสมบัติให้อิเล็กตรอนได้ (Electron donor) เรียกว่าลิแกนด์ (Ligand) เช่น หมู่ไฮดรอกซิล ( $\text{OH}^-$ ) และหมู่เอมีน ( $\text{NH}_2$ ) ของโครงสร้างไคโตซาน โดยการเกิดคีเลชัน (Chelation) ระหว่างลิแกนด์กับไอออนซิลเวอร์เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของซิลเวอร์ ดังสมการเคมีที่ 4.1 [28, 29] นอกจากนี้ไอออนซิลเวอร์สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีกับหมู่ไฮดรอกซิลเกิดเป็นสารประกอบซิลเวอร์ออกไซด์ (Silver oxide) ดังสมการเคมีที่ 4.2 [30] ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสีจากใสไม่มีสีเป็นสีน้ำตาลอ่อนหรือน้ำตาลอ่อน



##### 4.2.1 ผลของเวลาการแช่ในสารละลายซิลเวอร์ในเตรต

รูปที่ 4.1 (ขวา) แสดงลักษณะภายนอกของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการแช่ในสารละลายซิลเวอร์ในเตรตที่ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับเมมเบรนตั้งต้นที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุง (ซ้าย) พบว่าเมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวกลายเป็นสีน้ำตาลอ่อน แสดงว่าเกิดปฏิกิริยาของไอออนซิลเวอร์กับหมู่ฟังก์ชันของไคโตซาน แต่สีของเมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวไม่มีความแตกต่างแม้เพิ่มเวลาในการแช่ ดังนั้นจึงเลือกเวลาการแช่ในสารละลายเป็นเวลา 3 ชั่วโมง สำหรับการทดลองในหัวข้อถัดไป



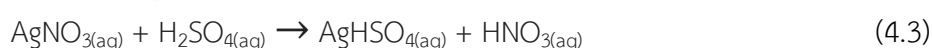
รูปที่ 4.1 ลักษณะภายนอกของเมมเบรนฐานไคโตซาน

(ซ้าย) เมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวาง (ขวา) เมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการแช่ในสารละลายซิลเวอร์ในเตรตที่ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

#### 4.2.2 ผลของความเข้มข้นของสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต

จากการปรับปรุงพื้นผิวของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางและแบบเชื่อมขวางในสารละลายไนเตรตที่ความเข้มข้น 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 และ 0.5 โมลาร์ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าเกิดการขาดและการละลายบางส่วนของเมมเบรนแบบเชื่อมขวางผสมเป็นเนื้อเดียวกับสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตที่ความเข้มข้น 0.05, 0.1 และ 0.5 โมลาร์ โดยสีของสารละลายเปลี่ยนสีจากใสไม่มีสีเป็นสีน้ำตาลอ่อน ดังแสดงในรูปที่ 4.2 คาดว่าเนื่องจากไอออนซิลเวอร์ทำปฏิกิริยากับหมู่เอไมด์  $\text{NH}_3^+$  ซึ่งเกิดจากการเชื่อมขวางดังแสดงในรูปที่ 4.3 ทำให้หมู่ซัลเฟต  $\text{SO}_4^{2-}$  หลุดออกจากหมู่เอไมด์กลับมาอยู่ในรูปของกรดซัลฟิวริก ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับไอออนซิลเวอร์ ดังสมการเคมีที่ 4.3 – 4.4 [31] เกิดกรดไนตริกซึ่งสามารถละลายโคโคซานได้ [32] ในทางตรงกันข้ามเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางสามารถคงรูปเป็นแผ่นได้ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตที่ความเข้มข้นเดียวกัน ดังนั้นเมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวเพื่อนำไปทดสอบสมรรถนะการแยกแก๊ส ได้แก่

- 1) เมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวาง ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต 0.005 โมลาร์ (UCD 0.005)
- 2) เมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวาง ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต 0.01 โมลาร์ (UCD 0.01)
- 3) เมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวาง ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต 0.05 โมลาร์ (UCD 0.05)
- 4) เมมเบรนแบบเชื่อมขวาง ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต 0.005 โมลาร์ (CD 0.005)
- 5) เมมเบรนแบบเชื่อมขวาง ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต 0.01 โมลาร์ (CD 0.01)

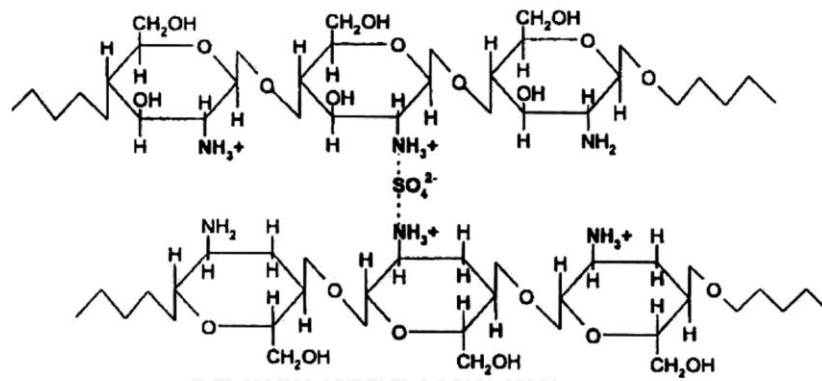


จากการพิจารณาลักษณะภายนอกของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว พบว่าสีของแผ่นเมมเบรนเป็นสีน้ำตาลอ่อนไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น แต่แผ่นเมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวจะมีสีดำน้ำตาลชัดเจนมากขึ้นหลังจากถูกใช้งานและ/หรือปล่อยให้ทิ้งไว้ ซึ่งสีดำน้ำตาลปรากฏชัดเจนมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.4 โดยคาดว่าเป็นสารประกอบซิลเวอร์ออกไซด์ ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) จากปฏิกิริยาเคมีดังสมการเคมีที่ 4.2 ซึ่งทำให้เมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตที่ความเข้มข้น 0.005 0.01 และ 0.05 โมลาร์ มีความหนาเพิ่มขึ้นจากเดิม 4.1, 7.4 และ 9.2 ไมครอน ตามลำดับ และน้ำหนักเพิ่มขึ้นจากเดิม 0.0083, 0.0165 และ 0.0192 กรัม ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ในทางตรงกันข้ามเมมเบรนแบบเชื่อมขวางที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตที่

ความเข้มข้น 0.005 และ 0.01 โมลาร์ จะมีค่าความหนาลดลง 6.0 และ 7.8 ไมครอน ตามลำดับ และ น้ำหนักลดลง 0.0010 และ 0.0025 กรัม ตามลำดับ เนื่องจากการสลายตัวของเมมเบรนบางส่วน ส่งผลให้ความหนาและน้ำหนักลดลง



รูปที่ 4.2 ลักษณะการสลายตัวของเมมเบรนแบบเชื่อมขวางในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต



รูปที่ 4.3 โครงสร้างทางเคมีของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบเชื่อมขวาง [32]



(ก)

(ข)

(ค)

(ง)

(จ)

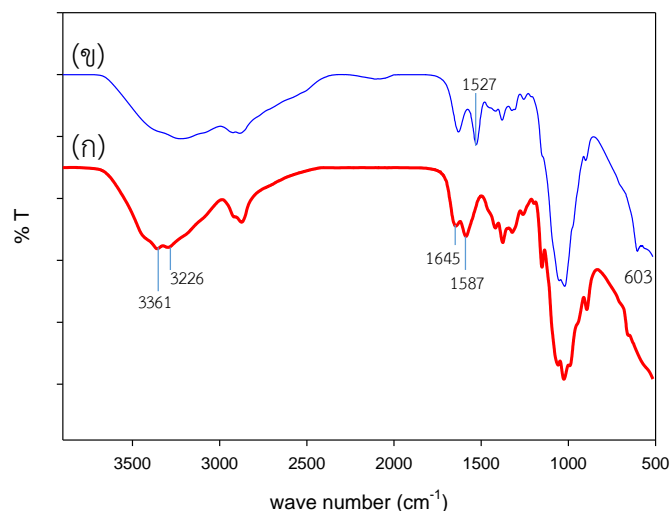
รูปที่ 4.4 ลักษณะภายนอกของเมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวหลังจากถูกใช้งานและ/หรือปล่อยให้ทิ้งไว้ (ก) UCD 0.005 (ข) UCD 0.01 (ค) UCD 0.05 (ง) CD 0.005 (จ) CD 0.01

ตารางที่ 4.2 ความหนาและน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปของเมมเบรนฐานไคโตซาน

ชนิดของเมมเบรน	ความหนาที่เปลี่ยนแปลง (ไมครอน)	น้ำหนักที่เปลี่ยนแปลง (กรัม)
UCD 0.005	+4.1	+0.0083
UCD 0.01	+7.4	+0.0165
UCD 0.05	+9.2	+0.0192
CD 0.005	-6.0	-0.0010
CD 0.01	-7.8	-0.0025

#### 4.3 ผลการศึกษาโครงสร้างทางเคมี

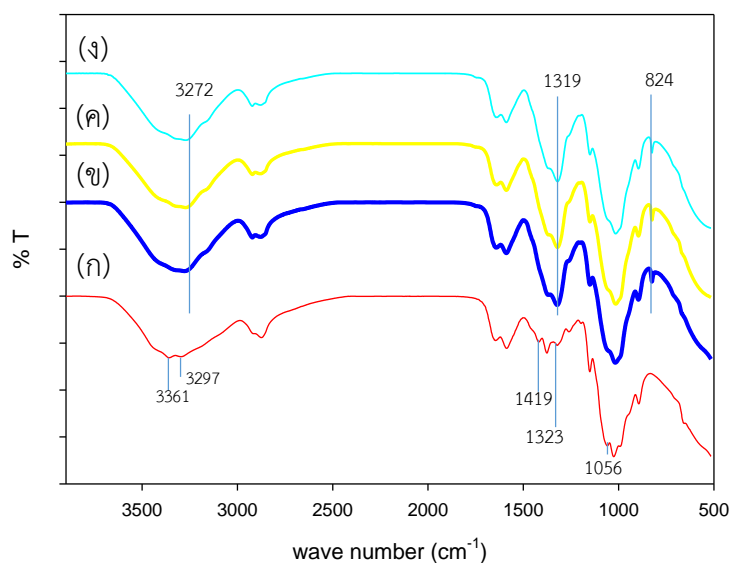
รูปที่ 4.5 แสดงโครงสร้างทางเคมีของเมมเบรนไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง (ก) และแบบเชื่อมขวาง (ข) พบว่าเมมเบรนทั้งสองแบบปรากฏพิกัดสำคัญที่แสดงหมู่ฟังก์ชันของไคโตซาน คือพิกัดของหมู่ N-H และ O-H stretching ที่หมายเลขคลื่น  $3361\text{ cm}^{-1}$  และ  $3226\text{ cm}^{-1}$  และ Amine deformation ( $\text{NH}_2$ ) ที่หมายเลขคลื่น  $1645\text{ cm}^{-1}$  ผลการเชื่อมขวางเมมเบรนด้วยกรดซัลฟิวริกทำให้พบการเลื่อนของพิกัดหมู่ N-H bending จากที่หมายเลขคลื่น  $1587\text{ cm}^{-1}$  ไปที่หมายเลขคลื่น  $1527\text{ cm}^{-1}$  [32] และเกิดพิกัดใหม่ที่หมายเลขคลื่น  $603\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพิกัดของหมู่ S-O จึงยืนยันได้ว่าเกิดพันธะของหมู่ซัลเฟตกับหมู่เอมีนของโครงสร้างไคโตซาน [32, 33]



รูปที่ 4.5 โครงสร้างทางเคมีของเมมเบรนไคโตซานตั้งต้น (ก) UCD (ข) CD



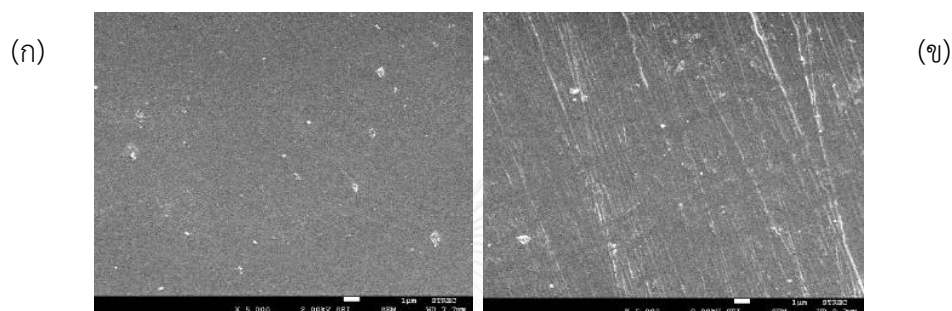
รูปที่ 4.6 แสดงโครงสร้างทางเคมีของเมมเบรนไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง (ก) และแบบไม่เชื่อมขวางที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการแช่ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตความเข้มข้น 0.005 (ข) 0.01 (ค) และ 0.05 โมลาร์ (ง) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการแช่ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ปรากฏพีคของหมู่ N-H และ O-H stretching เลื่อนจากที่หมายเลขคลื่น  $3297\text{ cm}^{-1}$  ไปที่หมายเลขคลื่น  $3272\text{ cm}^{-1}$  และความเข้มของพีคลดลง ซึ่งเป็นผลจากหมู่เอมีนของโครงสร้างไคโตซานเกิดปฏิกิริยากับไอออนซิลเวอร์ นอกจากนี้ ไอออนซิลเวอร์สามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลผ่านอะตอมออกซิเจนทำให้พีคของหมู่ O-H bending ที่หมายเลขคลื่น  $1419\text{ cm}^{-1}$  หมู่  $\text{CH}_2$  wagging ที่หมายเลขคลื่น  $1323\text{ cm}^{-1}$  และหมู่ C-O และ C-N stretching ที่หมายเลขคลื่น  $1056\text{ cm}^{-1}$  มีความเข้มของพีคลดลง และปรากฏพีคใหม่ที่หมายเลขคลื่น  $824\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งตรงกับหมู่ไนเตรต ( $\text{NO}_3^-$ ) คาดว่าเกิดจากการดูดซับไอออน  $\text{NO}_3^-$  ในสารละลาย [34, 35]



รูปที่ 4.6 โครงสร้างทางเคมีของเมมเบรนฐานไคโตซาน  
(ก) UCD (ข) UCD 0.005 (ค) UCD 0.01 (ง) UCD 0.05

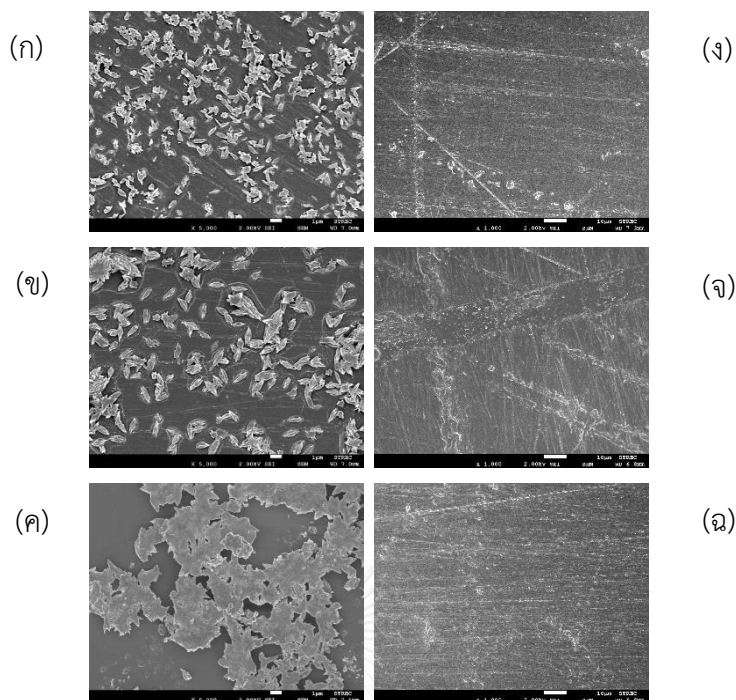
#### 4.4 ผลการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา

รูปที่ 4.7 แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาผิวหน้าด้วยเทคนิค FE-SEM ของเมมเบรนไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง (ก) และแบบเชื่อมขวาง (ข) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า พบว่าโครงสร้างของเนื้อเมมเบรนแบบเชื่อมขวางอัดกันแน่นมากกว่าแบบไม่เชื่อมขวาง ทั้งนี้เนื่องจากผลของการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่ของโครงสร้างไคโตซานด้วยกรดซัลฟิวริกของเมมเบรนแบบเชื่อมขวาง



รูปที่ 4.7 ภาพลักษณะสัณฐานวิทยาผิวหน้าของเมมเบรนไคโตซานตั้งต้น (ก) UCD (ข) CD

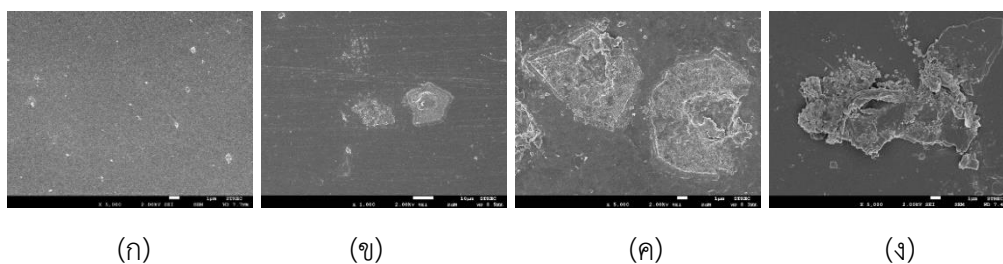
รูปที่ 4.8 แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาผิวหน้าด้วยเทคนิค FE-SEM ของเมมเบรนฐานไคโตซาน-ซีโอไลต์แบบไม่เชื่อมขวาง (ก ถึง ค) และของแบบเชื่อมขวาง (ง ถึง ฉ) พบว่าปรากฏผงซีโอไลต์ที่ผิวหน้าของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางมากกว่าบนผิวหน้าของเมมเบรนแบบเชื่อมขวาง อธิบายได้จากวิธีการเตรียมเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวาง หลังจากการละลายผสมกันของเกล็ดไคโตซานและผงซีโอไลต์ในสารละลายกรดแอสติคและขึ้นรูปเป็นแผ่นแล้ว จะแช่แผ่นเมมเบรนในสารละลายด่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ ทำให้ซีโอไลต์เปลี่ยนรูปจาก  $H^+$ -form กลับมาเป็นเกลือของโซเดียมตกผลึกบนผิวหน้าของเมมเบรน และหากมีปริมาณซีโอไลต์มากเกินไป เช่นที่ 10% และ 30% โดยน้ำหนัก อาจสะสมเป็นชั้นบนผิวหน้าของเมมเบรนได้ ขณะที่ซีโอไลต์ในเมมเบรนแบบเชื่อมขวางจะเปลี่ยนรูปจาก  $Na^+$ -form กลับมาเป็น  $H^+$ -form จากกรรมวิธีการเชื่อมขวางด้วยการแช่แผ่นเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางในสารละลายกรดซัลฟิวริก ทำให้ซีโอไลต์ในรูปของ  $H^+$ -form ละลายเข้าไปในเนื้อไคโตซานและ/หรือละลายออกจากแผ่นเมมเบรนเข้าไปในสารละลายกรดซัลฟิวริกได้ทำให้ไม่เห็นหรือเห็นน้อยมากของเกลือโซเดียมซีโอไลต์บนผิวหน้าของเมมเบรนแบบเชื่อมขวาง



รูปที่ 4.8 ภาพลักษณะสัณฐานวิทยาผิวหน้าของเมมเบรนฐานไคโตซาน-ซีโอไลต์

(ก) UCD 1% zeolite (ข) UCD 10% zeolite (ค) UCD 30% zeolite (ง) CD 1% zeolite (จ) CD 10% zeolite (ฉ) CD 30% zeolite

รูปที่ 4.9 แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาผิวหน้าด้วยเทคนิค FE-SEM ของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง (ก) และเมมเบรนฐานไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวางที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการแช่ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตความเข้มข้น 0.005 (ข) 0.01 (ค) และ 0.05 (ง) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าเห็นอนุภาคซิลเวอร์บนผิวหน้าของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการแช่ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต และเกิดการเกาะกลุ่มเป็นก้อนเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับค่าเปอร์เซ็นต์อะตอมมิกของซิลเวอร์ แสดงดังตารางที่ 4.3 โดยพบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตเพิ่มขึ้นจาก 0.005 เป็น 0.05 โมลาร์ ค่าเปอร์เซ็นต์อะตอมมิกของซิลเวอร์จะมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 1.84 เป็น 3.93 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ



รูปที่ 4.9 ภาพลักษณะสัณฐานวิทยาแสดงผลการปรับปรุงพื้นผิวของเมมเบรนไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง (ก) UCD (ข) UCD 0.005 (ค) UCD 0.01 (ง) UCD 0.05

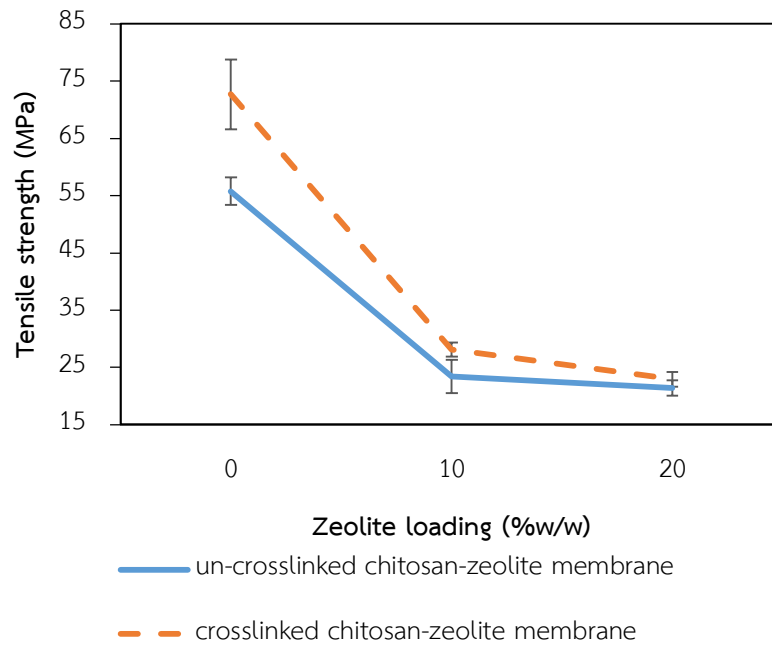
ตารางที่ 4.3 เปอร์เซนต์อะตอมของธาตุต่างๆ

ธาตุ	เปอร์เซ็นต์อะตอม		
	UCD 0.005	UCD 0.01	UCD 0.05
C	47.1±0.9	46.6±1.7	48.0±0.3
N	14.7±0.6	17.3±1.3	20.2±1.0
O	36.4±0.3	33.7±3.0	27.9±1.7
Ag	1.8±0.0	2.4±0.1	3.9±1.0

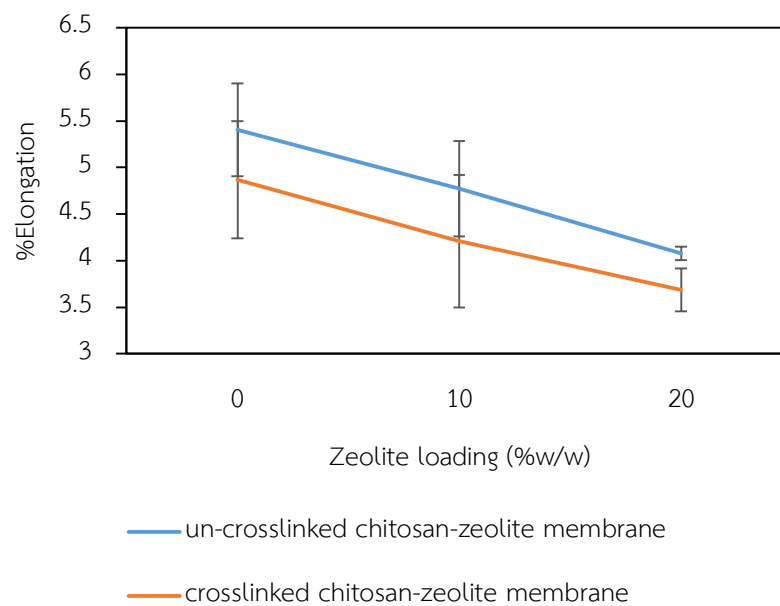
#### 4.5 ผลการศึกษาความสามารถทนต่อแรงดึง

รูปที่ 4.10 และ 4.11 แสดงความสามารถทนต่อแรงดึงและเปอร์เซ็นต์การยืดตัวของเมมเบรนฐานไคโตซาน-ซีโอไลต์ พบว่าเมมเบรนแบบเชื่อมขวาง มีค่าความสามารถทนต่อแรงดึง (Tensile strength) เท่ากับ  $72.7 \pm 6.1$  เมกะปาสคาล ซึ่งมากกว่าเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางซึ่งมีค่าเท่ากับ  $55.8 \pm 2.5$  เมกะปาสคาล เนื่องจากผลของการเชื่อมขวางด้วยหมู่  $\text{SO}_4^{2-}$  ทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์เพิ่มขึ้นแต่ทำให้มีค่าเปอร์เซ็นต์การยืดต่ำกว่าเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวาง และเมื่อมีการเติมผงซีโอไลต์ในปริมาณซีโอไลต์ 10 และ 20% โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ค่าความสามารถทนต่อแรงดึงและเปอร์เซ็นต์การยืดตัวของเมมเบรนลดลง โดยแบบเชื่อมขวางมีค่าความสามารถทนต่อแรงดึงเท่ากับ  $28.2 \pm 1.2$  และ  $22.9 \pm 1.3$  เมกะปาสคาล ตามลำดับ ค่าเปอร์เซ็นต์การยืดเท่ากับ  $4.2 \pm 0.7$  และ  $3.7 \pm 0.2$  ตามลำดับ และแบบไม่เชื่อมขวางมีค่าเท่ากับ  $23.4 \pm 2.9$  และ  $21.4 \pm 1.3$  เมกะปาสคาล ตามลำดับ ค่าเปอร์เซ็นต์การยืดเท่ากับ  $4.8 \pm 0.5$  และ  $4.1 \pm 0.1$  ตามลำดับ คาดว่าการมีซีโอไลต์ในไคโตซานเมทริกซ์ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดความแข็งแรงกระด้างระหว่างพื้นผิวของซีโอไลต์

และไคโตซาน [36, 37] ส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์มีความยืดหยุ่นลดลงความสามารถทนต่อแรงดึงของเมมเบรนทั้งสองแบบจึงลดลง



รูปที่ 4.10 ความสามารถทนต่อแรงดึงของเมมเบรนฐานไคโตซาน-ซีโอไลต์



รูปที่ 4.11 เปอร์เซ็นต์การยืดตัวของเมมเบรนฐานไคโตซาน-ซีโอไลต์

ผลการทดสอบความสามารถทนต่อแรงดึงและเปอร์เซ็นต์การยืดตัวของเมมเบรนฐานไคโตซานที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการแช่ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตเป็นเวลา 3 ชั่วโมง แสดงดังตารางที่ 4.4 พบว่าเมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวมีค่าความสามารถทนต่อแรงดึงต่ำกว่าเมมเบรนที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว คาดว่าเนื่องจากการมีอนุภาคซิลเวอร์เข้าไปแทรกอยู่ในสายโซ่พอลิเมอร์ส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์มีความยืดหยุ่นลดลง นอกจากนี้ค่าความสามารถทนต่อแรงดึงและเปอร์เซ็นต์การยืดตัวของเมมเบรนแบบเชื่อมขวางที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว มีค่าเท่ากับ  $15.2 \pm 2.4$  เมกะปาสคาล และ  $1.5 \pm 0.1$  ตามลำดับ ซึ่งต่ำกว่าค่าความสามารถทนต่อแรงดึงและเปอร์เซ็นต์การยืดตัวของเมมเบรนแบบเชื่อมขวางที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวที่มีค่าเท่ากับ  $72.7 \pm 6.1$  เมกะปาสคาล และ  $4.9 \pm 0.6$  ตามลำดับ คาดว่าไอออนซิลเวอร์เกิดปฏิกิริยากับหมู่ซัลเฟต  $\text{SO}_4^{2-}$  ซึ่งเป็นตัวเชื่อมขวางสายโซ่พอลิเมอร์ ดังกล่าวในหัวข้อ 4.2

ตารางที่ 4.4 ความสามารถทนต่อแรงดึงของเมมเบรนฐานไคโตซานที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว

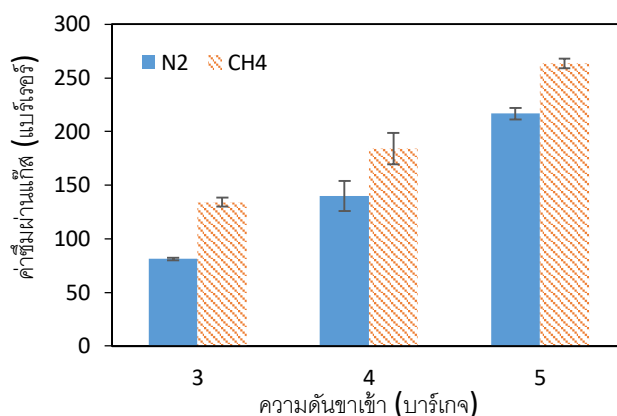
ชนิดของเมมเบรน	ค่าความสามารถทนต่อแรงดึง (เมกะปาสคาล)	เปอร์เซ็นต์การยืดตัว
UCD	$55.8 \pm 2.5$	$5.4 \pm 0.5$
UCD 0.05	$45.1 \pm 1.8$	$5.7 \pm 0.3$
CD	$72.7 \pm 6.1$	$4.9 \pm 0.6$
CD 0.01	$15.2 \pm 2.4$	$1.5 \pm 0.1$

#### 4.6 ผลการศึกษาสมรรถนะการแยกแก๊สเดี่ยว

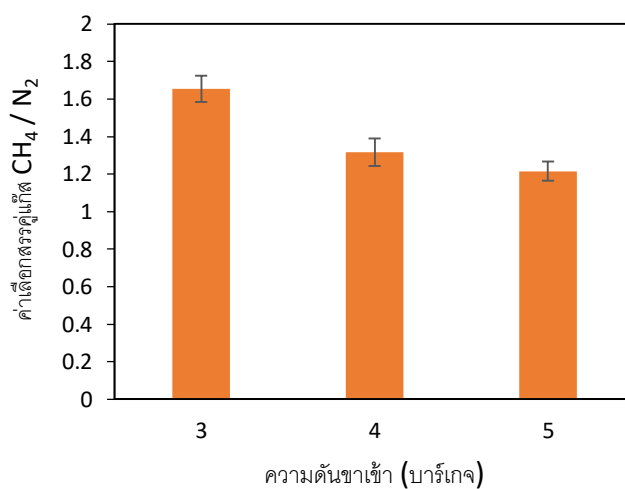
##### 4.6.1 ผลของความดันที่มีต่อสมรรถนะการแยกแก๊สเดี่ยว

จากการศึกษาผลของความดันที่มีต่อสมรรถนะการแยกแก๊สเดี่ยวของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 3, 4 และ 5 บาร์เกจ ดังแสดงในรูปที่ 4.12 และ 4.13 พบว่าค่าซีมผ่านของแก๊สไนโตรเจนมีค่าเท่ากับ  $81.1 \pm 1.0$ ,  $139.9 \pm 14.2$  และ  $216.8 \pm 5.4$  บาร์เรอร์ตามลำดับ และค่าซีมผ่านของแก๊สมีเทนมีค่าเท่ากับ  $134.2 \pm 3.9$ ,  $184.0 \pm 14.5$  และ  $263.2 \pm 4.5$  บาร์เรอร์ ตามลำดับ อธิบายผลได้ว่าในกระบวนการแยกแก๊สด้วยเมมเบรนมีความดันย่อยของสารเพอร์มิเอตเป็นแรงขับ (Driving force) [7] ดังนั้นค่าซีมผ่านของแก๊สจึงเพิ่มขึ้นตามความดันที่เพิ่มขึ้น

แต่ส่งผลให้ค่าเลือกสรรแก๊สมีเทนต่อไนโตรเจนที่ความดันขาเข้า 3, 4 และ 5 บาร์เกจ ลดลงมีค่าเท่ากับ  $1.7 \pm 0.1$ ,  $1.3 \pm 0.1$  และ  $1.2 \pm 0.1$  ตามลำดับ



รูปที่ 4.12 ผลของความดันต่อค่าซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่อุณหภูมิห้อง

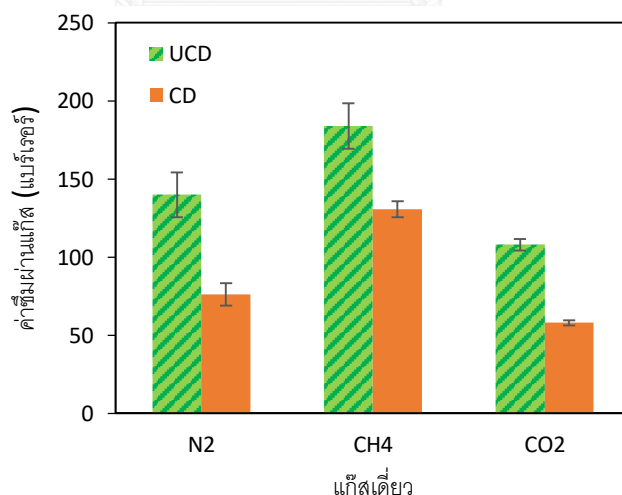


รูปที่ 4.13 ผลของความดันต่อค่าเลือกสรรคู่แก๊สของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่อุณหภูมิห้อง

จากผลการทดลองในส่วนนี้ พบว่าค่าความดันขาเข้าที่ 4 บาร์เกจ จะให้ค่าซึมผ่านของแก๊สไนโตรเจนและแก๊สมีเทนค่อนข้างสูงและถ่วงดุล (Trade-off) กับค่าเลือกสรรแก๊สมีเทนต่อไนโตรเจนของเมมเบรน จึงเลือกใช้ค่าความดันขาเข้านี้ ทำการศึกษาสมรรถนะการแยกแก๊สในส่วนอื่น ๆ ต่อไป

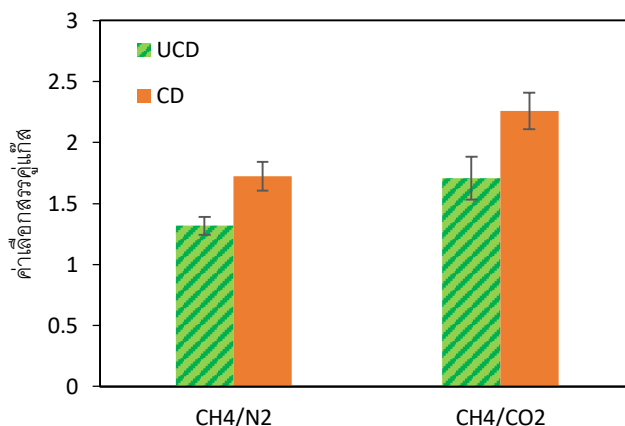
#### 4.6.2 ผลของการเชื่อมขวางเมมเบรนต่อสมรรถนะการแยกแก๊สเดี่ยว

จากการศึกษาผลการเชื่อมขวางเมมเบรนต่อสมรรถนะการแยกแก๊สเดี่ยวที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ ดังแสดงในรูปที่ 4.14 และ 4.15 พบว่าค่าซึมผ่านแก๊สไนโตรเจน, มีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ของเมมเบรนแบบเชื่อมขวางมีค่าเท่ากับ  $76.1 \pm 7.2$ ,  $130.7 \pm 5.2$  และ  $57.9 \pm 1.8$  บาร์เรอร์ ตามลำดับ และแบบไม่เชื่อมขวางมีค่าเท่ากับ  $139.9 \pm 14.2$ ,  $184.0 \pm 14.5$  และ  $108.1 \pm 3.6$  บาร์เรอร์ ตามลำดับ โดยเมมเบรนไคโตซานให้แก๊สมิเทนผ่านได้มากกว่าแก๊สไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ ตามลำดับ เนื่องจากเมมเบรนไคโตซานมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยมากกว่า 20 อังสตรอม (ดังที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.1) จึงเกิดกลไกการแพร่แบบนูดเซน (Knudsen's diffusion) [9] กล่าวคือสัมประสิทธิ์การแพร่เป็นสัดส่วนผกผันกับน้ำหนักโมเลกุล ( $CO_2 > N_2 > CH_4$ ) นอกจากนี้ ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมิเทนต่อไนโตรเจน และแก๊สมิเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ของเมมเบรนแบบเชื่อมขวางมีค่าเท่ากับ  $1.7 \pm 0.1$  และ  $2.3 \pm 0.2$  ตามลำดับ สูงกว่าเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวาง ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $1.3 \pm 0.1$  และ  $1.7 \pm 0.2$  ตามลำดับ เนื่องจากการเชื่อมขวางเมมเบรนทำให้สายโซ่พอลิเมอร์มีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบมากขึ้น ทำให้ช่องว่างระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ลดลง จึงเป็นเหตุให้โมเลกุลของแก๊สมิเทน, ไนโตรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์เคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนได้ลดลง ส่งผลให้ค่าซึมผ่านแก๊สทั้งสามชนิดของเมมเบรนแบบเชื่อมขวางมีค่าน้อยกว่าแบบไม่เชื่อมขวาง



รูปที่ 4.14 ค่าซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางและแบบเชื่อมขวางที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ



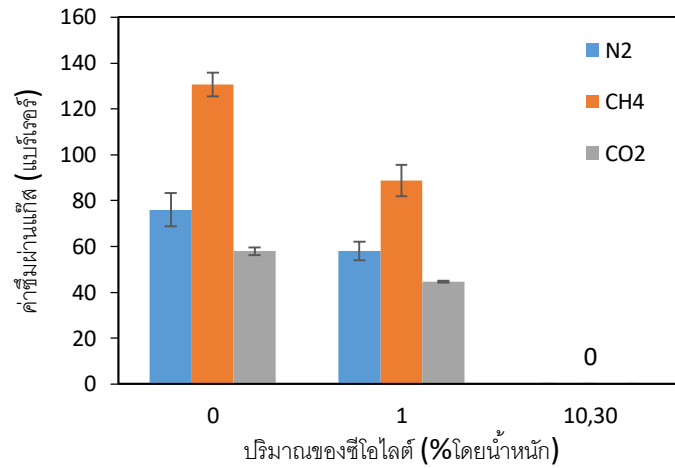


รูปที่ 4.15 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางและแบบเชื่อมขวางที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ

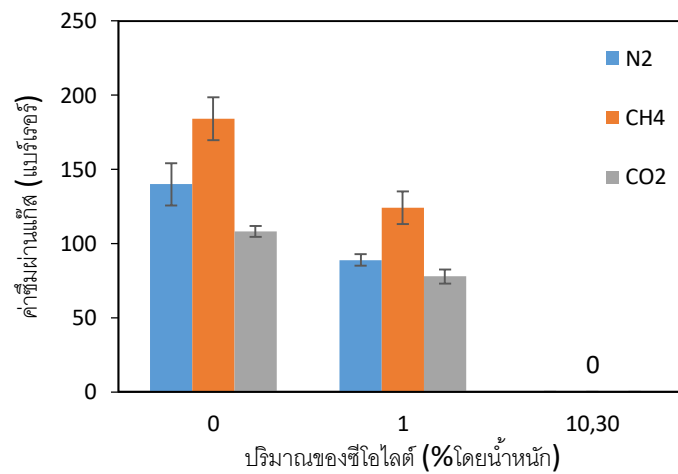
#### 4.6.3 ผลของการเติมผงซีโอไลต์ต่อสมรรถนะการแยกแก๊สเดี่ยว

ผลการศึกษาของการเติมผงซีโอไลต์ต่อสมรรถนะการแยกแก๊สเดี่ยวที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ ดังแสดงในรูปที่ 4.16, 4.17 และ 4.18 พบว่า การเติมซีโอไลต์ 1% โดยน้ำหนัก ในเมมเบรนฐานไคโตซาน ทำให้ค่าซึมผ่านแก๊สไนโตรเจน, มีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ของเมมเบรนแบบเชื่อมขวางมีค่าเท่ากับ  $58.1 \pm 4.0$ ,  $88.8 \pm 6.9$  และ  $44.7 \pm 0.5$  บาร์เรอร์ ตามลำดับ (เทียบกับ  $76.1 \pm 7.2$ ,  $130.7 \pm 5.2$  และ  $57.9 \pm 1.8$  บาร์เรอร์ ตามลำดับ ในเมมเบรนตั้งต้น) และแบบไม่เชื่อมขวางมีค่าเท่ากับ  $88.8 \pm 3.8$ ,  $124.1 \pm 11.1$  และ  $77.8 \pm 4.7$  บาร์เรอร์ ตามลำดับ (เทียบกับ  $139.9 \pm 14.2$ ,  $184.0 \pm 14.5$  และ  $108.1 \pm 3.6$  บาร์เรอร์ ตามลำดับ ในเมมเบรนตั้งต้น) คาดว่าการมีซีโอไลต์ในไคโตซานเมทริกซ์ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดความแข็งกระด้าง เรียกว่าปรากฏการณ์นี้ว่า “ความไม่อ่อนไหวของสายโซ่พอลิเมอร์ (Polymer chain rigidification)” หรือเกิดการเกาะกลุ่มของซีโอไลต์ [37] ทำให้ไปดบังรูพรุนของไคโตซานที่มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 22 อังสตรอม ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 11 อังสตรอม ดังกล่าวในหัวข้อ 4.1 ส่งผลให้ค่าซึมผ่านแก๊สลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ไม่ได้เติมผงซีโอไลต์ สำหรับค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจนและแก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ของเมมเบรนแบบเชื่อมขวางมีค่าเท่ากับ  $1.5 \pm 0.2$  และ  $2.0 \pm 0.2$  ตามลำดับ และแบบไม่เชื่อมขวางมีค่าเท่ากับ  $1.4 \pm 0.1$  และ  $1.6 \pm 0.1$  ตามลำดับ ไม่แตกต่างจากเมมเบรนที่ไม่ได้เติมผงซีโอไลต์ นอกจากนี้ผลการเติมซีโอไลต์ 10 และ 30% โดยน้ำหนัก ในเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางและแบบเชื่อมขวาง พบว่าทำให้ได้ค่าซึมผ่านของแก๊สทั้งสามชนิดเท่ากับ 0 บาร์เรอร์ แสดงว่าไม่เกิดการถ่ายโอนมวลผ่านเมมเบรน คาดว่าเกิดจากการเกาะ

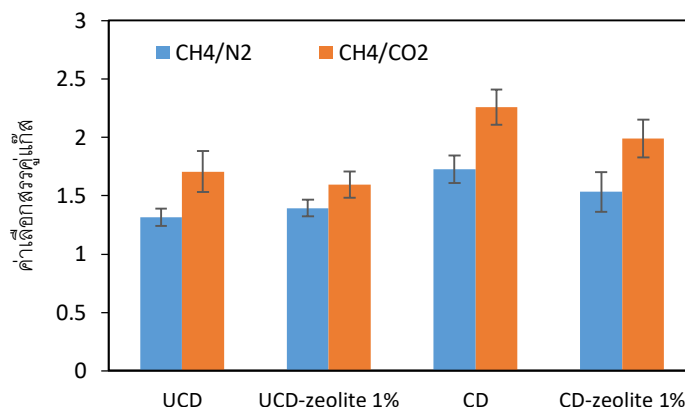
กลุ่มของซีโอไลต์ในปริมาณมาก ดังแสดงในรูปที่ 4.8 ทำให้โมเลกุลของแก๊สในฝั่งขาเข้าไม่สามารถผ่านเข้าสู่เมมเบรนได้



รูปที่ 4.16 ค่าซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนฐานไคโตซาน-ซีโอไลต์แบบเชื่อมขวางที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ



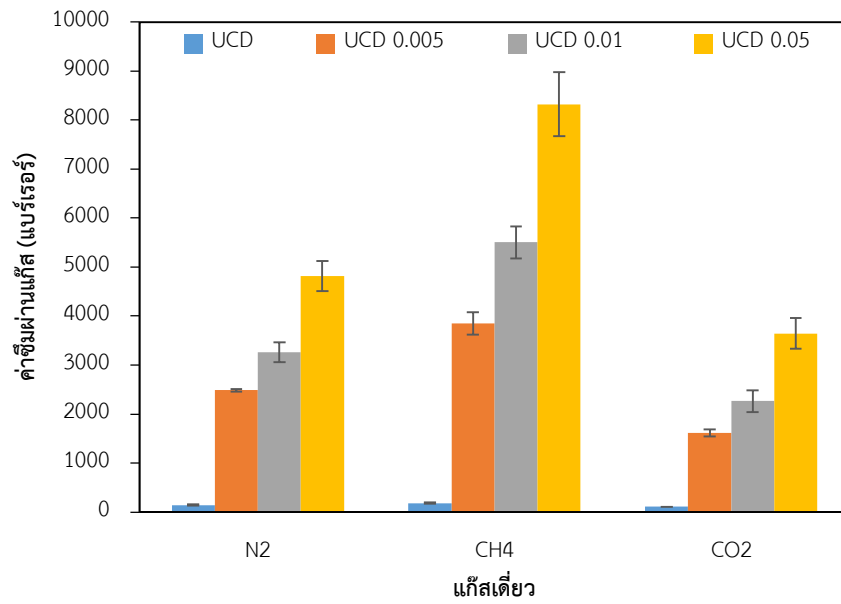
รูปที่ 4.17 ค่าซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนฐานไคโตซาน-ซีโอไลต์แบบไม่เชื่อมขวางที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ



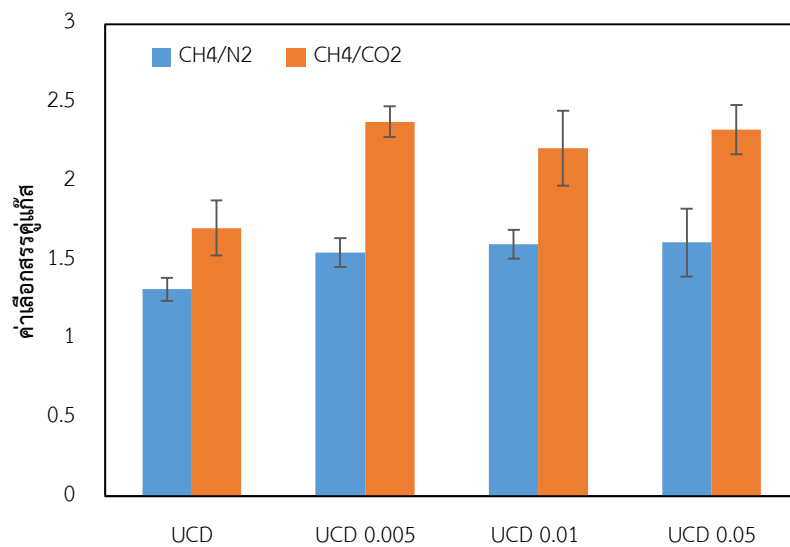
รูปที่ 4.18 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สของเมมเบรนฐานโคโตซาน-ซีโอไลต์ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ

#### 4.6.4 ผลของการปรับปรุงพื้นผิวด้วยซิลเวอร์ไอออนต่อสมรรถนะการแยกแก๊สเดี่ยว

ผลการศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวด้วยซิลเวอร์ไอออนต่อสมรรถนะการแยกแก๊สเดี่ยวที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ ดังแสดงในรูปที่ 4.19 และ 4.20 พบว่าค่าซึมผ่านของแก๊สไนโตรเจน, มีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการแช่ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตความเข้มข้น 0.005 โมลาร์ มีค่าเท่ากับ  $2484.2 \pm 25.2$ ,  $3852.5 \pm 227.3$  และ  $1617.5 \pm 69.0$  แบริเรอร์ ตามลำดับ ค่าซึมผ่านแก๊สทั้งสามชนิดเมื่อความเข้มข้นสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตเพิ่มขึ้นเป็น 0.01 โมลาร์ มีค่าเท่ากับ  $3263.9 \pm 204.7$ ,  $5504.7 \pm 324.3$  และ  $2264.3 \pm 220.1$  แบริเรอร์ ตามลำดับ และเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นเป็น 0.05 โมลาร์ มีค่าเท่ากับ  $4815.0 \pm 306.4$ ,  $8323.0 \pm 652.1$  และ  $3644.6 \pm 313.0$  แบริเรอร์ ตามลำดับ คาดว่าอนุภาคซิลเวอร์หรือสารประกอบซิลเวอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนผิวเมมเบรนเพิ่มความสามารถในการดูดซับแก๊สทั้งสามชนิดของเมมเบรน [17, 27] ส่งผลให้โมเลกุลของแก๊สทั้งสามชนิดผ่านเมมเบรนได้มากขึ้น และทำให้ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว โดยค่าเลือกสรรแก๊สมีเทนต่อไนโตรเจนของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการแช่ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตความเข้มข้น 0.005, 0.01 และ 0.05 โมลาร์ มีค่าเท่ากับ  $1.6 \pm 0.1$ ,  $1.7 \pm 0.1$  และ  $1.7 \pm 0.2$  ตามลำดับ และค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการแช่ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตความเข้มข้น 0.005, 0.01 และ 0.05 โมลาร์ มีค่าเท่ากับ  $2.4 \pm 0.1$ ,  $2.4 \pm 0.2$  และ  $2.3 \pm 0.2$  ตามลำดับ

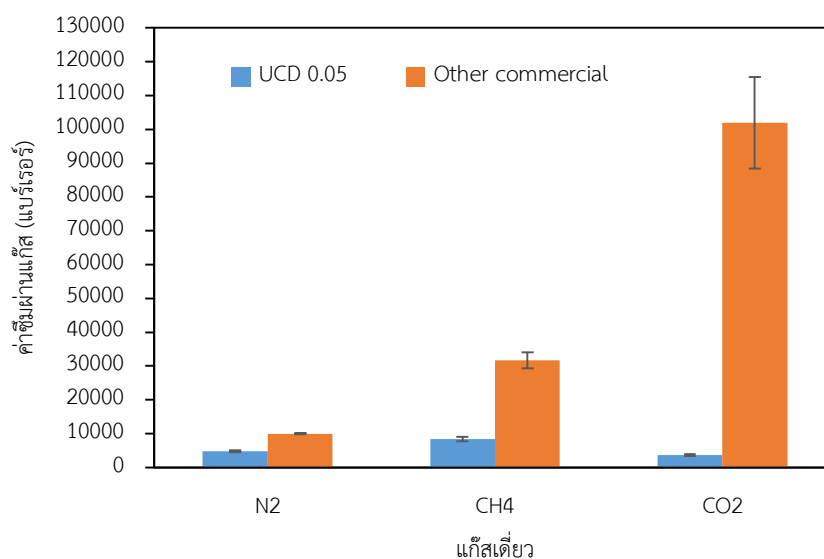


รูปที่ 4.19 ค่าซีมผ่านแก๊สของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ

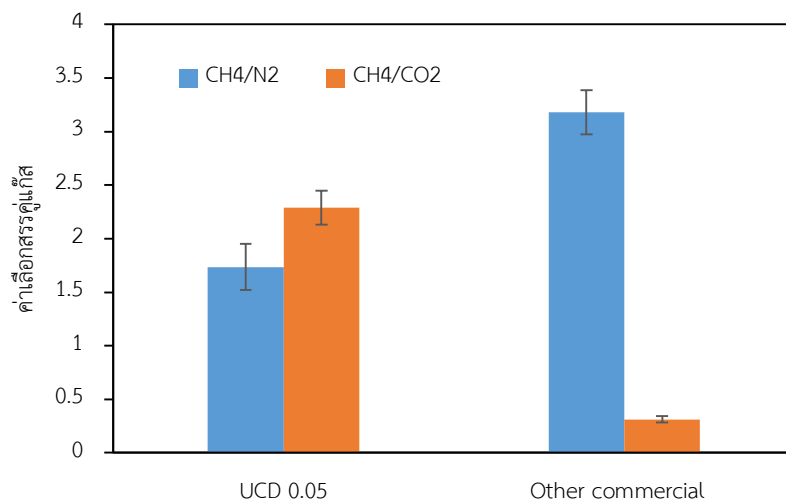


รูปที่ 4.20 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ

จากรูปที่ 4.21 และ 4.22 เป็นการเปรียบเทียบสมรรถนะการแยกแก๊สเดี่ยวที่อุณหภูมิต่ำ และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ ของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการแช่ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ และเมมเบรนเชิงพาณิชย์ชนิดหนึ่ง พบว่าค่าซึมผ่านแก๊สไนโตรเจน มีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ ของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว มีค่าเท่ากับ  $4815.0 \pm 306.4$ ,  $8323.0 \pm 652.1$  และ  $3644.6 \pm 313.0$  บาร์เรอร์ ตามลำดับ ซึ่งต่ำกว่าเมมเบรนเชิงพาณิชย์ มีค่าเท่ากับ  $9951.2 \pm 181.0$ ,  $31661.0 \pm 2420.2$  และ  $101986.8 \pm 13566.2$  บาร์เรอร์ ตามลำดับ สำหรับค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจนของเมมเบรนทั้งสองชนิดมีค่าเท่ากับ  $1.7 \pm 0.2$  และ  $3.2 \pm 0.2$  และค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ของเมมเบรนทั้งสองชนิดมีค่าเท่ากับ  $2.3 \pm 0.2$  และ  $0.3 \pm 0.0$  ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าแม้เมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการแช่ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต จะมีค่าซึมผ่านแก๊สต่ำกว่าเมมเบรนเชิงพาณิชย์ แต่มีค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงกว่าเมมเบรนเชิงพาณิชย์ จึงมีความเหมาะสมในการใช้แยกแก๊สมีเทนออกจากแก๊สไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์



รูปที่ 4.21 ค่าซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนฐานโพลีเอทิลีน และเมมเบรนเชิงพาณิชย์ชนิดหนึ่งที่อุณหภูมิต่ำ และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ



รูปที่ 4.22 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สของเมมเบรนฐานโคโตน และเมมเบรนเชิงพาณิชย์ชนิดหนึ่ง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ

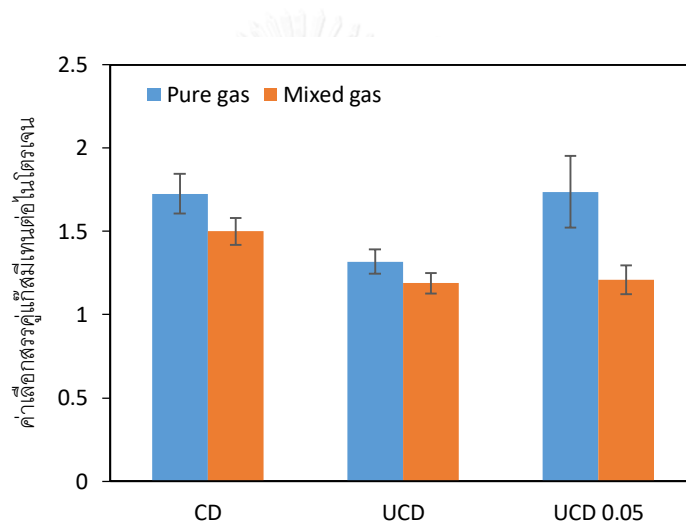
#### 4.7 ผลการศึกษาสมรรถนะการแยกแก๊สผสม

จากผลการทดลองในหัวข้อ 4.6 ผู้วิจัยได้เลือกเมมเบรน 3 ชนิด คือ เมมเบรนแบบเชื่อมขวาง (CD) เมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวาง (UCD) และเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่ทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการแช่ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ซึ่งมีค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจนเท่ากับ  $1.7 \pm 0.1$ ,  $1.3 \pm 0.1$  และ  $1.7 \pm 0.2$  ตามลำดับ และ ค่าเลือกเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ  $2.3 \pm 0.2$ ,  $1.7 \pm 0.2$  และ  $2.3 \pm 0.2$  ตามลำดับ มาทำการทดสอบสมรรถนะการแยกแก๊สผสม ซึ่งแก๊สผสมประกอบด้วย แก๊สไนโตรเจน 5% โดยปริมาตร, คาร์บอนไดออกไซด์ 8% โดยปริมาตร และมีเทน 87% โดยปริมาตร โดยใช้เครื่องมือในการทดสอบค่าซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนเดียวกับเครื่องมือในหัวข้อ 4.6 ที่อุณหภูมิห้องและความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ จากรูปที่ 4.23 และ 4.24 พบว่าค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจนในระบบแก๊สผสมของเมมเบรนทั้งสามชนิดมีค่าเท่ากับ  $1.5 \pm 0.1$ ,  $1.2 \pm 0.1$  และ  $1.2 \pm 0.1$  ตามลำดับ และค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบแก๊สผสมมีค่าเท่ากับ  $1.1 \pm 0.0$ ,  $1.2 \pm 0.1$  และ  $1.1 \pm 0.1$  ตามลำดับ ซึ่งมีค่าต่ำกว่าค่าเลือกสรรคู่แก๊สในระบบแก๊สเดี่ยว คาดว่าเกิดการแข่งขันระหว่างโมเลกุลของแก๊สทั้งสาม [38, 39] ซึ่งขึ้นกับความสามารถในการเกิดขั้วของแก๊ส (Polarizability) ที่เป็นสมบัติทางเคมีกายภาพของแก๊ส โดยค่าความสามารถในการเกิดขั้วของแก๊สมีเทน, ไนโตรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเท่ากับ 2.448, 1.710 และ 2.507 Å<sup>3</sup> ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.5 ส่งผลให้ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจนและมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าลดลง

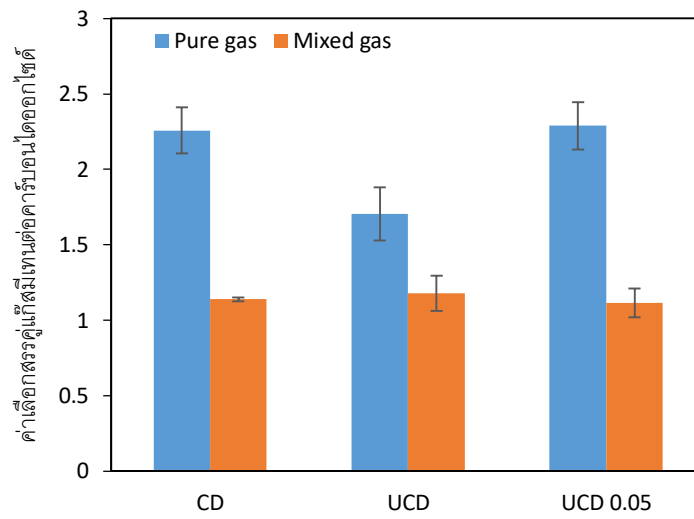
ตารางที่ 4.5 สมบัติทางเคมีกายภาพ (Physico-chemical properties) ของโมเลกุลแก๊ส [10]

Molecule	Kinetic diameter (Å)	Polarizability (Å <sup>3</sup> )	Dipole moment (D)	Mean free path (Å)*
CH <sub>4</sub>	3.80	2.448	0.0	390
N <sub>2</sub>	3.64	1.710	0.0	481
CO <sub>2</sub>	3.30	2.507	0.0	588

หมายเหตุ: Å = Angstrom, D = Debye, \*(Joseph et al., 1954)



รูปที่ 4.23 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจนของเมมเบรนฐานไคโตซาน ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ



รูปที่ 4.24 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ของเมมเบรนฐานไคโตซาน ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ



## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

ชนิดของเมมเบรนฐานไคโตซานที่ใช้ในการศึกษานี้เพื่อแยกแก๊สไนโตรเจน, มีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ ประกอบด้วย เมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวาง เมมเบรนแบบเชื่อมขวาง เมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวาง-ซีโอไลต์ เมมเบรนแบบเชื่อมขวาง-ซีโอไลต์ เมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่มีการปรับปรุงพื้นผิว และเมมเบรนแบบเชื่อมขวางที่มีการปรับปรุงพื้นผิว ได้ผลการศึกษาดังนี้

##### 1) ผลการปรับปรุงพื้นผิวของเมมเบรน

เมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงด้วยการแช่ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตจะมีพื้นผิวเป็นสีนํ้าตาลอ่อนซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาของไอออนซิลเวอร์กับหมู่ฟังก์ชันของไคโตซาน และคอลลอยด์น้ำตาลอ่อนไม่เปลี่ยนแปลงแม้เพิ่มเวลาในการแช่และความเข้มข้นของสารละลาย แผ่นเมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวจะมีสีดํานํ้าตาลชัดเจนมากขึ้นหลังจากถูกใช้งานและ/หรือปล่อยทิ้งไว้ ซึ่งสีดํานํ้าตาลปรากฏชัดเจนมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับค่าเปอร์เซ็นต์อะตอมมิคของซิลเวอร์ที่มีค่าเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ความสามารถทนต่อแรงดึงของเมมเบรนทั้งแบบไม่เชื่อมขวางและแบบเชื่อมขวางจะมีค่าลดลง โดยเฉพาะเมมเบรนแบบเชื่อมขวาง เนื่องจากเมมเบรนแบบเชื่อมขวางมีหมู่ซัลเฟต ซึ่งทำปฏิกิริยากับไอออนซิลเวอร์แล้วเกิดกรดไนตริกส่งผลให้เกิดขาดและการละลายบางส่วนของเมมเบรนแบบเชื่อมขวาง

##### 2) ผลของความดันที่มีต่อสมรรถนะการแยกแก๊สเดี่ยว

ค่าซีมผ่านของแก๊สทั้งสามชนิดเพิ่มขึ้นตามความดันที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากในกระบวนการแยกแก๊สด้วยเมมเบรนมีความดันย่อยของสารเพอร์มิเอตเป็นแรงขับ (Driving force) ดังนั้นเมื่อความดันมีค่าเพิ่มขึ้น จะทำให้โมเลกุลของแก๊สสามารถเมมเบรนได้ง่ายขึ้น แต่ส่งผลให้ค่าเลือกสรรแก๊สมีค่าลดลง

### 3) ผลของการเชื่อมขวางเมมเบรนต่อสมรรถนะการแยกแก๊สเดี่ยว

การเชื่อมขวางเมมเบรนทำให้สายโซ่พอลิเมอร์มีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบมากขึ้น ทำให้ช่องว่างระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ลดลง จึงเป็นเหตุให้โมเลกุลของแก๊สมีเทน, ไนโตรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์เคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนได้ลดลง ส่งผลให้ค่าซึมผ่านแก๊สทั้งสามชนิดของเมมเบรนแบบเชื่อมขวางมีค่าน้อยกว่าแบบไม่เชื่อมขวาง แต่มีค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจน และแก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ สูงกว่าเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวาง

### 4) ผลของการเติมผงซีโอไลต์ต่อสมรรถนะการแยกแก๊สเดี่ยว

การเติมซีโอไลต์ 1% โดยน้ำหนักในเมมเบรนฐานโพลีเอทิลีน ทำให้ค่าซึมผ่านแก๊สทั้งสามชนิดมีค่าลดลง เนื่องจากการมีซีโอไลต์ในโพลีเอทิลีนเมทริกซ์ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดความแข็งแรงต่าง หรือเกิดการเกาะกลุ่มของซีโอไลต์ทำให้ไปบดบังรูพรุนของโพลีเอทิลีนที่มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 22 อังสตรอม ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 11 อังสตรอม ส่งผลให้ค่าซึมผ่านแก๊สลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนที่ไม่ได้เติมผงซีโอไลต์ สำหรับค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจนและแก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ของเมมเบรนแบบเชื่อมขวางมีค่าไม่แตกต่างจากเมมเบรนที่ไม่ได้เติมผงซีโอไลต์ นอกจากนี้การเติมซีโอไลต์ 10 และ 30% โดยน้ำหนักในเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางและแบบเชื่อมขวางจะทำให้เกิดจากการเกาะกลุ่มของซีโอไลต์ในปริมาณมาก ทำให้ไม่เกิดการถ่ายโอนมวลผ่านเมมเบรน

### 5) ผลของการปรับปรุงพื้นผิวด้วยซิลเวอร์ไอออนต่อสมรรถนะการแยกแก๊สเดี่ยว

การปรับปรุงพื้นผิวของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางด้วยซิลเวอร์ไอออน ทำให้ค่าซึมผ่านแก๊สทั้งสามชนิดเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตเพิ่มขึ้น เนื่องจากอนุภาคซิลเวอร์หรือสารประกอบซิลเวอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนผิวเมมเบรนเพิ่มความสามารถในการดูดซับแก๊สทั้งสามชนิดของเมมเบรน โดยเมมเบรนที่น่าสนใจคือเมมเบรนฐานโพลีเอทิลีนแบบไม่เชื่อมขวางที่ผ่านการปรับปรุงผิวด้วยการแช่ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ เนื่องจากมีค่าซึมผ่านแก๊ส และค่าเลือกสรรคู่แก๊สสูงกว่าเมมเบรนชนิดอื่น ๆ

#### 6) ผลการศึกษาสมรรถนะการแยกแก๊สผสม

การศึกษาสมรรถนะการแยกแก๊สผสมได้นำเมมเบรนแบบเชื่อมขวาง เมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวาง และเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการแช่ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ มีค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจน และค่าเลือกเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบแก๊สเดี่ยวสูงกว่าเมมเบรนชนิดอื่น ๆ มาทำการทดสอบกับแก๊สผสมซึ่งประกอบด้วย แก๊สไนโตรเจน 5% โดยปริมาตร, คาร์บอนไดออกไซด์ 8% โดยปริมาตร และมีเทน 87% โดยปริมาตร พบว่าค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่ำกว่าค่าเลือกสรรคู่แก๊สในระบบแก๊สเดี่ยว คาดว่าเกิดการแข่งขันระหว่างโมเลกุลของแก๊สทั้งสาม ซึ่งขึ้นกับความสามารถในการเกิดขั้วของแก๊ส (Polarizability) ที่เป็นสมบัติทางเคมีกายภาพของแก๊ส ส่งผลให้ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจน และมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าลดลง

#### 5.2 ข้อเสนอแนะ

- 1) การเติมซีโอไลต์ในเมมเบรนฐานโพลีเอทิลีนควรรลดปริมาณลงให้ต่ำกว่า 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพื่อลดการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อน ซึ่งน่าจะเห็นผลของการเติมซีโอไลต์ในเมมเบรนฐานโพลีเอทิลีนต่อสมรรถนะการแยกแก๊สได้ชัดเจนมากขึ้น
- 2) การปรับปรุงพื้นผิวของเมมเบรนควรศึกษาอายุการใช้งานเมมเบรน เนื่องจากเมมเบรนที่ผ่านการปรับปรุงแล้วจะมีสีดำน้ำตาลชัดเจนมากขึ้นหลังจากถูกใช้งานและ/หรือปล่อยให้แห้ง ซึ่งอาจส่งผลกับสมรรถนะการแยกแก๊ส

## รายการอ้างอิง

1. Natural gas. [Online]. Available from: [https://en.wikipedia.org/wiki/Natural\\_gas](https://en.wikipedia.org/wiki/Natural_gas). [07/01/2017]
2. Kosinov, N.; et al. Recent developments in zeolite membranes for gas separation. Journal of Membrane Science 499(2016): 65-79.
3. Zhang, L.; et al. Surface modified silver-carbonate mixed conducting membranes for high flux CO<sub>2</sub> separation with enhanced stability. Journal of Membrane Science 453(2014): 36-41.
4. กัญญา บุญเกียรติ และ ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย. เทคโนโลยีแยกแก๊สธรรมชาติ. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.
5. วีระศักดิ์ มะโนน้อม. เชื้อเพลิงและวัสดุหล่อลื่น. กรุงเทพฯ : บริษัท สำนักพิมพ์เอมพันธ์ จำกัด, 2547.
6. Ravanchi, T.M.; Kaghazchi, T.; and Kargari, A. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. Desalination 235(2009): 199-244.
7. ชันทอง สุนทรภา. เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2547.
8. Harlacher, T.; and Wessling, M. Progress in Filtration and Separation. Chapter Thirteen - Gas-Gas Separation by Membranes, 557-584. Oxford : Academic Press, 2015.
9. May-Britt H. Handbook of Membrane Separations. Membranes in Gas Separation. 66-102. Taylor & Francis Group, 2009.
10. Tagliabue, M.; et al. Natural gas treating by selective adsorption: material science and chemical engineering interplay. Chemical Engineering Journal 155(2009): 553-566.
11. Sheima, J.; et al. Review of silica membranes for hydrogen separation prepared by chemical vapor deposition. Inorganic, Polymeric and Composite Membranes (2011): 25-60.

12. Knudsen diffusion. [Online]. Available from: [https://en.wikipedia.org/wiki/Knudsen\\_diffusion](https://en.wikipedia.org/wiki/Knudsen_diffusion) [11/01/2017]
13. นวลใจ โคตรแสง, กชพรรณ วงค์เจริญ และคมสัน นามตะคุ. การประยุกต์ใช้ประโยชน์ไคตินและไคโตซานในด้านเกษตร. ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏกาฬสินธุ์
14. Chung, T.S.; et al. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. Progress in Polymer Science,. 32(2007): 483-507.
15. Silver. [Online]. Available from: <https://en.wikipedia.org/wiki/Silver>. [01/03/2017]
16. Francis S. and George, M. P. *Ions, Atoms and Charged Particles*. Silver-Colloids.com. 2001.
17. Korotcenkov, G.; and Cho, B.K. Metal oxide composites in conductometric gas sensors: achievements and challenges. Sensors and Actuators B: Chemical 244(2017): 182-210.
18. Wan Ngah, W.S.; et al. Preparation and characterization of chitosan-zeolite composites. Journal of Applied Polymer Science 125(2012): 2417-2425.
19. ศิรินุช ลอยหา. ซีโอไลต์และเทคโนโลยีซีโอไลต์. ว.วิทย. มข. 41(2556): 56-66.
20. Ackley, M. Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. Microporous and Mesoporous Materials 61(2003): 25-42.
21. Kraftschik, B.; et al. Dense film polyimide membranes for aggressive sour gas feed separations. Journal of Membrane Science 428(2013): 608-619.
22. Lokhandwala, K.A.; et al. Membrane separation of nitrogen from natural Gas: a case study from membrane synthesis to commercial deployment. Journal of Membrane Science 346(2010): 270-279.
23. Nady, N.; et al. Modification methods for poly(arylsulfone) membranes: a mini-review focusing on surface modification. Desalination 275(2011): 1-9.
24. Han, Y.-J.; et al. Hydrophilic chitosan-modified polybenzimidazole membranes for pervaporation dehydration of isopropanol aqueous solutions. Journal of Membrane Science 463(2014): 17-23.

25. Suzuki, S.; et al. Development of inorganic–organic hybrid membranes for carbon dioxide/methane separation. Journal of Membrane Science 471(2014): 402-411.
26. Xu, K.; et al. Silver-exchanged zeolite LTA molecular sieving membranes with enhanced hydrogen selectivity. Journal of Membrane Science 511(2016): 1-8.
27. Yang, J.; and Chen, J. Hydrophobic modification and silver doping of silica membranes for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization 3(2013): 21-29.
28. Chudobova, D.; et al. Complexes of silver(I) ions and silver phosphate nanoparticles with hyaluronic acid and/or chitosan as promising antimicrobial agents for vascular grafts. Int J Mol Sci. 14(2013): 13592-614.
29. Zofia, M.; Roman, Z.; and Jan, S. Synthesis of silver nanoparticles in a chitosan solution. Progress on Chemistry and Application of Chitin and Its 15(2010): 63-72.
30. Yong, N.L.; Ahmad, A.; Mohammad, W.A. Synthesis and characterization of silver oxide nanoparticles by a novel method. International Journal of Scientific & Engineering Research 4(2013): 155-158.
31. Malinowski, P.J.; et al. Ag(II)SO<sub>4</sub>: a genuine sulfate of divalent silver with anomalously strong one-dimensional antiferromagnetic interactions. Angew Chem Int Ed Engl. 49(2010): 16-36.
32. Soontarapa, K.; and Intra, U. Chitosan-based fuel cell membranes. Chemical Engineering Communications 193(2006): 855-868.
33. Clasen, C.; Wilhelms, T.; and Kulicke, W.M. Formation and characterization of chitosan Membranes. Biomacromolecules 7(2006): 3210-3222.
34. Kumar-Krishnan, S.; et al. Chitosan/silver nanocomposites: synergistic antibacterial action of silver nanoparticles and silver ions. European Polymer Journal 67(2015): 242-251.
35. Shipra, T.; Kmehrotra, G.; and Dutta, P.K., Chitosan–silver oxide nanocomposite Film: preparation and antimicrobial activity. Bulletin of Materials Science 34(2011): 29–35.

36. Li, Y.; et al.; Effects of novel silane modification of zeolite surface on polymer chain rigidification and partial pore blockage in polyethersulfone (PES)–zeolite a mixed matrix membranes. Journal of Membrane Science 275(2006): 17-28.
37. Li, Y.; et al. The effects of polymer chain rigidification, zeolite pore size and pore blockage on polyethersulfone (PES)-zeolite a mixed matrix membranes. Journal of Membrane Science 260(2005): 45-55.
38. Vopička, O.; et al. Mixed gas sorption in glassy polymeric membranes: II. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures in a polymer of intrinsic microporosity (PIM-1). Journal of Membrane Science 459(2014): 264-276.
39. Scholes, C.A.; Stevens, G.W.; and Kentish, S.E. Membrane gas separation applications in natural gas processing. Fuel 96(2012): 15-28.





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY



ภาคผนวก ก  
ข้อมูลการทดลอง

1. ค่าความสามารถในการทนต่อแรงดึง

ตารางที่ ก.1.1 ค่าความสามารถในการทนต่อแรงดึงของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง

ชนิดของเมมเบรน	ค่าความสามารถทนต่อแรงดึง (เมกะปาสคาล)
Un-crosslinked chitosan	55.8 ± 2.5
Un-crosslinked chitosan-zeolite 10%	23.4 ± 2.9
Un-crosslinked chitosan-zeolite 20%	21.4 ± 1.3
Un-crosslinked chitosan- 0.05 M AgNO <sub>3</sub>	45.1 ± 1.8

ตารางที่ ก.1.2 ค่าความสามารถในการทนต่อแรงดึงของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบเชื่อมขวาง

ชนิดของเมมเบรน	ค่าความสามารถทนต่อแรงดึง (เมกะปาสคาล)
Crosslinked chitosan	72.7 ± 6.1
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	28.2 ± 1.2
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	22.9 ± 1.3
Crosslinked chitosan- 0.01 M AgNO <sub>3</sub>	15.2 ± 2.4

ตารางที่ ก.1.3 เปอร์เซ็นต์การยึดตัวของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง

ชนิดของเมมเบรน	เปอร์เซ็นต์การยึดตัว
Un-crosslinked chitosan	5.4 ± 0.5
Un-crosslinked chitosan-zeolite 10%	4.8 ± 0.5
Un-crosslinked chitosan-zeolite 20%	4.1 ± 0.1
Un-crosslinked chitosan- 0.05 M AgNO <sub>3</sub>	5.6 ± 0.3

ตารางที่ ก.1.4 เปอร์เซ็นต์การยึดตัวของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบเชื่อมขวาง

ชนิดของเมมเบรน	เปอร์เซ็นต์การยึดตัว
Crosslinked chitosan	4.9 ± 0.6
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	4.2 ± 0.7
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	3.7 ± 0.2
Crosslinked chitosan- 0.01 M AgNO <sub>3</sub>	1.5 ± 0.1

## 2. สมรรถนะการแยกแก๊สเดี่ยว

### 2.1 ค่าซึมผ่านของแก๊สไนโตรเจน

ตารางที่ ก.2.1 ค่าซึมผ่านของแก๊สไนโตรเจนของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 3 บาร์เกจ

ชนิดของเมมเบรน	ค่าซึมผ่านของแก๊สไนโตรเจน (แบร์เรอร์)
Un-crosslinked chitosan	81.1 ± 1.0

ตารางที่ ก.2.2 ค่าซึมผ่านของแก๊สไนโตรเจนของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ

ชนิดของเมมเบรน	ค่าซึมผ่านของแก๊สไนโตรเจน (แบร์เรอร์)
Un-crosslinked chitosan	139.9 ± 14.2
Un-crosslinked chitosan-zeolite 1%	88.8 ± 3.8
Un-crosslinked chitosan-zeolite 10%	0
Un-crosslinked chitosan-zeolite 30%	0
Un-crosslinked chitosan- 0.005 M AgNO <sub>3</sub>	2484.2 ± 25.2
Un-crosslinked chitosan- 0.01 M AgNO <sub>3</sub>	3263.9 ± 204.7
Un-crosslinked chitosan- 0.05 M AgNO <sub>3</sub>	4815.0 ± 306.4

ตารางที่ ก.2.3 ค่าซึมผ่านของแก๊สไนโตรเจนของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 5 บาร์เกจ

ชนิดของเมมเบรน	ค่าซึมผ่านของแก๊สไนโตรเจน (แบร์เรอร์)
Un-crosslinked chitosan	216.8 ± 5.4

ตารางที่ ก.2.4 ค่าซึมผ่านของแก๊สไนโตรเจนของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบเชื่อมขวาง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ

ชนิดของเมมเบรน	ค่าซึมผ่านของแก๊สไนโตรเจน (แบร์เรอร์)
Crosslinked chitosan	76.1 ± 7.2
Crosslinked chitosan-zeolite 1%	58.1 ± 4.0
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	0
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	0

ตารางที่ ก.2.5 ค่าซึมผ่านของแก๊สไนโตรเจนของเมมเบรนฐานเชิงพาณิชย์ชนิดหนึ่ง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ

ชนิดของเมมเบรน	ค่าซึมผ่านของแก๊สไนโตรเจน (แบร์เรอร์)
Other commercial	9951.2 ± 181.0

## 2.2 ค่าซึมผ่านของแก๊สมีเทน

ตารางที่ ก.2.6 ค่าซึมผ่านของแก๊สมีเทนของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 3 บาร์เกจ

ชนิดของเมมเบรน	ค่าซึมผ่านของแก๊สมีเทน (แบร์เรอร์)
Un-crosslinked chitosan	134.2 ± 3.9

ตารางที่ ก.2.7 ค่าซึมผ่านของแก๊สมีเทนของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ

ชนิดของเมมเบรน	ค่าซึมผ่านของแก๊สมีเทน (แบร์เรอร์)
Un-crosslinked chitosan	184.0 ± 14.5
Un-crosslinked chitosan-zeolite 1%	124.1 ± 11.1
Un-crosslinked chitosan-zeolite 10%	0
Un-crosslinked chitosan-zeolite 30%	0
Un-crosslinked chitosan- 0.005 M AgNO <sub>3</sub>	3852.5 ± 227.3
Un-crosslinked chitosan- 0.01 M AgNO <sub>3</sub>	5504.7 ± 324.3
Un-crosslinked chitosan- 0.05 M AgNO <sub>3</sub>	8323.0 ± 652.1

ตารางที่ ก.2.8 ค่าซึมผ่านของแก๊สมีเทนของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 5 บาร์เกจ

ชนิดของเมมเบรน	ค่าซึมผ่านของแก๊สมีเทน (แบร์เรอร์)
Un-crosslinked chitosan	263.2 ± 4.5

ตารางที่ ก.2.9 ค่าซึมผ่านของแก๊สมีเทนของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบเชื่อมขวาง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ

ชนิดของเมมเบรน	ค่าซึมผ่านของแก๊สมีเทน (แบร์เรอร์)
Crosslinked chitosan	130.7 ± 5.2
Crosslinked chitosan-zeolite 1%	88.8 ± 6.9
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	0
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	0

ตารางที่ ก.2.10 ค่าซึมผ่านของแก๊สมีเทนของเมมเบรนฐานเชิงพาณิชย์ชนิดหนึ่ง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ

ชนิดของเมมเบรน	ค่าซึมผ่านของแก๊สไนโตรเจน (แบร์เรอร์)
Other commercial	31661.0 ± 2420.2

### 2.3 ค่าซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ตารางที่ ก.2.11 ค่าซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ

ชนิดของเมมเบรน	ค่าซึมผ่านของแก๊สมีเทน (แบร์เรอร์)
Un-crosslinked chitosan	108.1 ± 3.6
Un-crosslinked chitosan-zeolite 1%	77.8 ± 4.7
Un-crosslinked chitosan-zeolite 10%	0
Un-crosslinked chitosan-zeolite 30%	0
Un-crosslinked chitosan- 0.005 M AgNO <sub>3</sub>	1617.5 ± 69.0
Un-crosslinked chitosan- 0.01 M AgNO <sub>3</sub>	2264.3 ± 220.1
Un-crosslinked chitosan- 0.05 M AgNO <sub>3</sub>	3644.6 ± 313.0

ตารางที่ ก.2.12 ค่าซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบเชื่อมขวาง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ

ชนิดของเมมเบรน	ค่าซึมผ่านของแก๊สมีเทน (แบร์เรอร์)
Crosslinked chitosan	57.9 ± 1.8
Crosslinked chitosan-zeolite 1%	44.7 ± 0.5
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	0
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	0

ตารางที่ ก.2.13 ค่าซึมผ่านของแก๊สมีเทนของเมมเบรนฐานเชิงพาณิชย์ชนิดหนึ่ง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ

ชนิดของเมมเบรน	ค่าซึมผ่านของแก๊สไนโตรเจน (แบร์เรอร์)
Other commercial	101986.8 ± 13566.2

#### 2.4 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจน

ตารางที่ ก.2.14 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจนของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 3 บาร์เกจ

ชนิดของเมมเบรน	ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจน
Un-crosslinked chitosan	1.7 ± 0.1

ตารางที่ ก.2.15 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจนของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ

ชนิดของเมมเบรน	ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจน
Un-crosslinked chitosan	1.3 ± 0.1
Un-crosslinked chitosan-zeolite 1%	1.4 ± 0.1
Un-crosslinked chitosan- 0.005 M AgNO <sub>3</sub>	1.6 ± 0.1
Un-crosslinked chitosan- 0.01 M AgNO <sub>3</sub>	1.7 ± 0.1
Un-crosslinked chitosan- 0.05 M AgNO <sub>3</sub>	1.7 ± 0.2

ตารางที่ ก.2.16 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจนของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 5 บาร์เกจ

ชนิดของเมมเบรน	ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจน
Un-crosslinked chitosan	1.2 ± 0.1

ตารางที่ ก.2.17 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจนของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบเชื่อมขวาง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ

ชนิดของเมมเบรน	ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจน
Crosslinked chitosan	1.7 ± 0.1
Crosslinked chitosan-zeolite 1%	1.5 ± 0.2

ตารางที่ ก.2.18 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจนของเมมเบรนฐานเชิงพาณิชย์ชนิดหนึ่ง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ

ชนิดของเมมเบรน	ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจน
Other commercial	3.2 ± 0.2

#### 2.5 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์

ตารางที่ ก.2.19 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ

ชนิดของเมมเบรน	ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์
Un-crosslinked chitosan	1.7 ± 0.2
Un-crosslinked chitosan-zeolite 1%	1.6 ± 0.1
Un-crosslinked chitosan- 0.005 M AgNO <sub>3</sub>	2.4 ± 0.1
Un-crosslinked chitosan- 0.01 M AgNO <sub>3</sub>	2.4 ± 0.2
Un-crosslinked chitosan- 0.05 M AgNO <sub>3</sub>	2.3 ± 0.2

ตารางที่ ก.2.20 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ของเมมเบรนฐานไคโตซานแบบเชื่อมขวาง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ

ชนิดของเมมเบรน	ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์
Crosslinked chitosan	$2.3 \pm 0.2$
Crosslinked chitosan-zeolite 1%	$2.0 \pm 0.2$

ตารางที่ ก.2.21 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ของเมมเบรนฐานเชิงพาณิชย์ชนิดหนึ่ง ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ

ชนิดของเมมเบรน	ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจน
Other commercial	$0.3 \pm 0.0$

### 3. สมรรถนะการแยกแก๊สผสม

#### 3.1 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจน

ตารางที่ ก.3.1 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจนของเมมเบรนฐานไคโตซาน ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ

ชนิดของเมมเบรน	ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจน
Crosslinked chitosan	$1.5 \pm 0.1$
Un-crosslinked chitosan	$1.2 \pm 0.1$
Un-crosslinked chitosan- 0.05 M AgNO <sub>3</sub>	$1.2 \pm 0.1$



### 3.2 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจน

ตารางที่ ก.3.2 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ของเมมเบรนฐานไคโตซาน ที่อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 4 บาร์เกจ

ชนิดของเมมเบรน	ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์
Crosslinked chitosan	$1.1 \pm 0.0$
Un-crosslinked chitosan	$1.2 \pm 0.1$
Un-crosslinked chitosan- 0.05 M AgNO <sub>3</sub>	$1.1 \pm 0.1$



ภาคผนวก ข  
ตัวอย่างการคำนวณ

1. ค่าซึมผ่านแก๊ส

อัตราการไหลของแก๊สผ่านเมมเบรน	=	0.0083	Sccs
ความดันต่าง	=	291.9052	cmHg
ความหนาของเมมเบรน	=	0.0047	cm
พื้นที่หน้าตัดของเมมเบรน	=	7.79	cm <sup>2</sup>

$$P = \frac{QL}{A\Delta P}$$

โดย	P	คือ	ค่าซึมผ่านแก๊ส (cm <sup>3</sup> (STP) cm)/(s cm <sup>2</sup> cmHg)
	Q	คือ	อัตราการไหลของแก๊สผ่านเมมเบรน (Sccs)
	L	คือ	ความหนาของเมมเบรน (cm)
	$\Delta P$	คือ	ความดันต่าง (cmHg)
	A	คือ	พื้นที่ของเมมเบรนที่ตั้งฉากกับทิศทางการไหล (cm <sup>2</sup> )
	P	=	$\frac{0.0083 \times 0.0047}{7.79 \times 291.9052} = 1.73 \times 10^{-8}$ (cm <sup>3</sup> (STP) cm)/(s cm <sup>2</sup> cmHg)
		=	173.0 barrer
			(1 barrer = 10 <sup>-10</sup> (cm <sup>3</sup> (STP) cm)/(s cm <sup>2</sup> cmHg))

## 2. ค่าเลือกสรรคู่แก๊ส

### 2.1 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สในระบบแก๊สเดียว

ค่าซึมผ่านของแก๊สมีเทน = 173.1 บาร์เรอร์

ค่าซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ = 112.3 บาร์เรอร์

$$\alpha_{\text{CH}_4/\text{CO}_2}^* = \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{CO}_2}}$$

โดย  $\alpha_{\text{CH}_4/\text{CO}_2}^*$  คือ ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์

$P_{\text{CH}_4}$  คือ ค่าซึมผ่านของแก๊สมีเทน (บาร์เรอร์)

$P_{\text{CO}_2}$  คือ ค่าซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (บาร์เรอร์)

$$\alpha_{\text{CH}_4/\text{CO}_2}^* = \frac{173.1}{112.3} = 1.3$$

### 2.2 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สในระบบแก๊สผสม

เปอร์เซ็นต์โดยโมลของแก๊สมีเทนที่อยู่ในส่วนขาเข้า = 88.9

เปอร์เซ็นต์โดยโมลของแก๊สไนโตรเจนที่อยู่ในส่วนขาเข้า = 5.0

เปอร์เซ็นต์โดยโมลของแก๊สมีเทนที่อยู่ในส่วนขาออก = 91.2

เปอร์เซ็นต์โดยโมลของแก๊สไนโตรเจนที่อยู่ในส่วนขาออก = 4.5

$$\alpha_{\text{CH}_4/\text{N}_2} = \frac{y_{\text{CH}_4}/y_{\text{N}_2}}{x_{\text{CH}_4}/x_{\text{N}_2}}$$

โดย $\alpha_{\text{CH}_4/\text{N}_2}$	คือ	ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์
$y_{\text{CH}_4}$	คือ	เปอร์เซ็นต์โดยโมลของแก๊สมีเทนที่อยู่ในส่วนขาออก
$y_{\text{N}_2}$	คือ	เปอร์เซ็นต์โดยโมลของแก๊สไนโตรเจนที่อยู่ในส่วนขาออก
$x_{\text{CH}_4}$	คือ	เปอร์เซ็นต์โดยโมลของแก๊สมีเทนที่อยู่ในส่วนขาเข้า
$x_{\text{N}_2}$	คือ	เปอร์เซ็นต์โดยโมลของแก๊สไนโตรเจนที่อยู่ในส่วนขาเข้า

$$\alpha_{\text{CH}_4/\text{N}_2} = \frac{91.2/4.5}{88.9/5.0} = 1.1$$

ภาคผนวก ค  
สมบัติและรายละเอียดของสาร

- ซีโอไลต์ ชนิด Na-4A จาก บริษัท ไทยซิลิเกตเคมีคัล จำกัด

ตารางที่ ค.1 สมบัติของสารซีโอไลต์

สมบัติของสาร	ค่าของสาร
ลักษณะของสาร	ลักษณะเป็นผงที่ลื่นไหล (Free flowing powder)
น้ำหนักที่หายไปหลังการเผาที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)	18.96
ความหนาแน่นรวม (กรัม/มิลลิลิตร)	0.390
ความชื้น (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)	2.14
ฝุ่นหยาบ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)	0.073
ขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ย (ไมครอน)	2.60

## 2. ซิลเวอร์ในเตรต AR เกรด จาก บริษัท อาร์ซีไอ แล็บสแกน จำกัด

ตารางที่ ค.2 รายละเอียดของสารซิลเวอร์ในเตรต

รายละเอียด	ค่าของสาร
ลักษณะของสาร	ผลึกใสไม่มีสี
ความชื้น (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)	< 0.06%
สารที่ไม่ละลายในน้ำ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)	< 0.01%
สารที่ไม่ตกตะกอนในกรดไฮโดรคลอริก (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)	< 0.06%
ปริมาณของสาร (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)	
คลอไรด์	< 0.001%
ซัลเฟต	< 0.01%
คอปเปอร์	< 0.002%
เหล็ก	< 0.001%
ตะกั่ว	< 0.002%
สังกะสี	< 0.002%

### ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายณัฐศิษฐ์ ม่วงมันต์ เกิดเมื่อวันที่ 7 พฤศจิกายน พ.ศ. 2534 จบการศึกษาปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตร์บัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ มหาลัยศิลปากร ในปีการศึกษา 2556 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค ในปี 2557 จนสำเร็จการศึกษาในปีการศึกษาในปีการศึกษา 2559 และเข้าร่วมการประชุมวิชาการ เสนอผลงานวิจัยบัณฑิตศึกษา ระดับชาติและนานาชาติ 2560 (The National and International Graduate Research Conference 2017, NIGRC KKU-2017) ณ อาคารพจน์ สารสิน มหาวิทยาลัยขอนแก่น

