

การแยกแก๊สผสมไนโตรเจน/เฮกเซน/1-บิวทีนด้วยเมมเบรนคอมพอสิตโคโตะซาน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

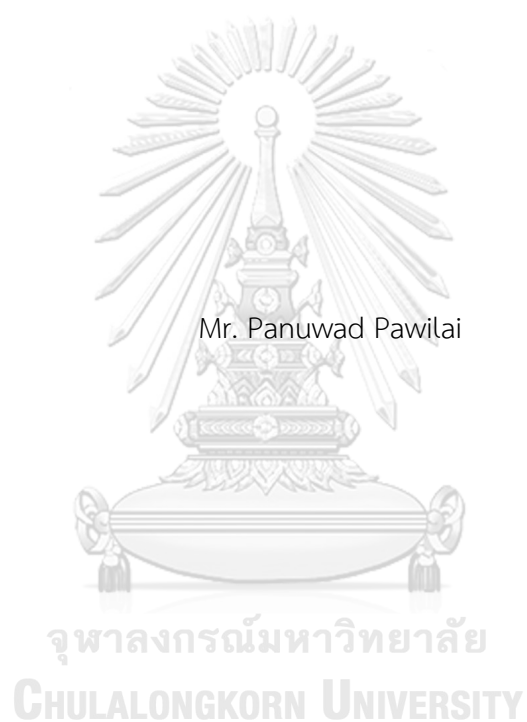
สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2561

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SEPARATION OF NITROGEN/HEXANE/1-
BUTENE MIXED GAS BY CHITOSAN COMPOSITE MEMBRANE



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Fuel Technology
Department of Chemical Technology
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2018
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การแยกแยะผสมไนโตรเจน/เฮกเซน/1-บิวทีนด้วยเมมเบรน
	นคอมพอสิตโคโตะซาน
โดย	นายภาณุวัฒน์ ภาวิไล
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเชื้อเพลิง
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.ชั้นทอง สุนทรภา

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของ
การศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	
.....	ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)	
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.ชั้นทอง สุนทรภา)	
.....	กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา ใหญ่ชีระนันท์)	
.....	กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.ชุติมา เอี่ยมโชติชวลิต)	

ภาณุวัฒน์ ภาวิไล : การแยกแก๊สผสมไนโตรเจน/เฮกเซน/1-บิวทีนด้วยเมมเบรนคอมพอสิตไคโตซาน. (SEPARATION OF NITROGEN/HEXANE/1-BUTENE MIXED GAS BY CHITOSAN COMPOSITE MEMBRANE) อ.ที่ปรึกษาหลัก :
รศ. ดร.ชั้นทอง สุนทรภา

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการแยกแก๊สผสมไนโตรเจน/เฮกเซน/1-บิวทีนด้วยเมมเบรนคอมพอสิตไคโตซานที่ผสมผสานเทคนิคการเตรียม 4 รูปแบบ ได้แก่ 1) การเติมอนุภาคซีโอไลต์ชนิด 4A ปริมาณร้อยละ 0, 1 และ 5 โดยน้ำหนักของไคโตซาน 2) การปรับความหนาของชั้นฟิล์มไคโตซาน 100 และ 50 ไมครอน 3) การใช้วัสดุฐานรองเป็นผ้าสปันบอนด์ชนิดพอลิโพรพิลีนและพอลิเอสเตอร์ และ 4) การเชื่อมขวางเมมเบรนคอมพอสิตด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลการสะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไตรเอทิลอลูมิเนียม (TEAL) ที่ใช้ในกระบวนการผลิตพอลิเอทิลีนด้วยเทคโนโลยี CX บนเมมเบรนคอมพอสิตไคโตซานต่อสมรรถนะการแยกแก๊ส จากการศึกษาพบว่าเมมเบรนคอมพอสิตไม่เชื่อมขวางที่มีความหนาของชั้นฟิล์มไคโตซานหนา 100 ไมครอน ผสมผงซีโอไลต์ 4A ปริมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และใช้วัสดุฐานรองผ้าสปันบอนด์ชนิดพอลิโพรพิลีน มีค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สสูงถึง 2.08 ± 0.06 สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/เฮกเซน และ 1.28 ± 0.10 สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/1-บิวทีน ในขณะที่ค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊สเท่ากับ 5127 ± 745 บาร์เรอร์ เมื่อใช้อุณหภูมิดำเนินการ 10 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สผสมขาเข้าเมมเบรน 4 บาร์ ความดันฝั่งเพอมีเอตเป็นความดันบรรยากาศ (1 บาร์) ความเข้มข้นเฮกเซนและ 1-บิวทีน ในแก๊สผสมเป็นร้อยละ 0.50 และ 4.50 โดยปริมาตร ตามลำดับ แต่ประสิทธิภาพในการแยกแก๊สของเมมเบรนจะลดลงเมื่อได้รับ TEAL และสูญเสียความสามารถในการแยกแก๊สเมื่อถูกแช่ในสารละลาย TEAL ที่ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

สาขาวิชา เทคโนโลยีเชื้อเพลิง
ปีการศึกษา 2561

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

5872106923 : MAJOR FUEL TECHNOLOGY

KEYWORD: CX Technology, Chitosan Membrane, Nitrogen Recovery, Hexane Recovery, Butene Recovery

Panuwad Pawilai : SEPARATION OF NITROGEN/HEXANE/1-BUTENE MIXED GAS BY CHITOSAN COMPOSITE MEMBRANE. Advisor: Assoc. Prof. KHANTONG SOONTARAPA, Ph.D.

This research was aimed to study the performance of chitosan composite membranes on mixed gas separation. They were prepared with 4 types of modification; 1) adding inorganic zeolite 4A powder in the amount of 0, 1 and 5% by weight of chitosan, 2) adjusting film thickness of 50 and 100 μm , 3) casting chitosan film on nonwoven spunbond support of polyester or polypropylene and 4) crosslinking with sulphuric acid solution. In addition, effects of TEAL catalyst in CX HDPE technology on membrane performances was studied. 100 μm uncross-linked chitosan membrane filled with 1 wt % zeolite 4A on polypropylene support showed the highest nitrogen/n-hexane separation factor of 2.08 ± 0.06 and nitrogen/1-butene separation factor of 1.28 ± 0.10 with the corresponding gas permeability of 5127 ± 745 barrers for the nitrogen/n-hexane/1-butene mixed gas at a temperature of 10°C , trans-membrane pressure of 4 bars at feed side to atmospheric pressure in permeate side, a stage cut of 0.62, n-hexane and 1-butene volume fraction of 0.5% and 4.5% respectively. However, the separation performance of aforementioned membrane continuously decreased with TEAL accumulation and completely lost the separation ability when immersed in TEAL solution which concentration reached 5 wt% for 24 hours.

Field of Study: Fuel Technology

Student's Signature

Academic Year: 2018

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความร่วมมือ ความเสียสละ ความช่วยเหลือ ตลอดไปจนถึงความเอื้อเฟื้อในด้านอุปกรณ์และสถานที่จากบุคคลหลายฝ่ายหลายองค์กร ผู้เขียนจึงอยากขอกราบขอบพระคุณทุกท่านเป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ชันทอง สุนทรธาดา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ สำหรับความช่วยเหลือ ความดูแลเอาใจใส่ รวมไปถึงคำแนะนำที่เป็นประโยชน์มากมายทั้งในด้านกระบวนการวิจัย การวิเคราะห์ผล และการแก้ไขปัญหาต่างๆตลอดระยะเวลาดำเนินงานวิจัย

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ หัวหน้าภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา หิณชี่ระนันท์ อาจารย์ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และ ดร.ชุตินา เอี่ยมโชติชวลิต รองผู้อำนวยการยุทธศาสตร์ และจัดการนวัตกรรม สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย สำหรับความกรุณาเสียสละเวลามาเป็นคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบพระคุณภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับการจัดสรรทุนอุดหนุนการศึกษาตลอดช่วงเวลาที่ทำการศึกษาในภาควิชา และขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ประจำภาควิชาทุกท่านสำหรับความร่วมมือและความช่วยเหลือต่างๆในการดำเนินงานวิจัย

ขอขอบพระคุณบริษัท พีทีที โกลบอล เคมิคอล จำกัด (มหาชน) สำหรับการอภิปรายข้อมูลปัญหาที่เกิดขึ้นในอุตสาหกรรมจนเกิดเป็นที่มาและความสำคัญของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ นอกจากนี้ยังให้การอนุเคราะห์ด้านเทคนิควิเคราะห์ รวมไปถึงการสนับสนุนทุนอุดหนุนทั้งในด้านอุปกรณ์และสารเคมีตลอดการดำเนินงานวิจัย

ขอขอบพระคุณบริษัท เอส เอส เมมเบรน จำกัด สำหรับการเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซานทั้งหมดที่ใช้ในงานวิจัยของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบพระคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ สำหรับทุนอุดหนุนการศึกษา ทุนอุดหนุนค่าวัสดุ และการจัดการประชุมต่างๆที่ก่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนองค์ความรู้ระหว่างสมาชิกภายในและภายนอกกลุ่มวิจัยอันเป็นประโยชน์ต่อตัวผู้เขียนอย่างมาก

สุดท้ายนี้สำหรับทุกท่านที่คอยให้ความช่วยเหลือและคำแนะนำด้านต่างๆที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัยแต่อาจยังไม่ได้กล่าวถึงในข้างต้น ผู้เขียนขออภัยและขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงครับ

ภาณุวัฒน์ ภาวิไล

สารบัญ

	หน้า
.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	3
บทที่ 2 ข้อมูลและทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย.....	4
2.1 เทคโนโลยี CX.....	4
2.2 เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน.....	7
2.3 กระบวนการแยกแกล้ด้วยเมมเบรน.....	9
2.4 เมมเบรนคอมพอสิต.....	13
2.5 เมมเบรนฐานไคโตซาน.....	15
2.6 การเชื่อมขวางเมมเบรนพอลิเมอร์.....	17
2.7 อนุภาคซีไอไลต์ 4A.....	19

2.8 ผลกระทบของ TEAL ต่อเมมเบรนพอลิเมอร์	22
2.9 การตรวจสอบองค์ประกอบแก้วด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี	24
2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	26
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	30
3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	30
3.1.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมเมมเบรนคอมพอสิต	30
3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดสอบสมรรถนะเมมเบรน	30
3.2 เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย	31
3.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	31
3.4 การดำเนินงานวิจัย	33
3.4.1 การเตรียมเมมเบรนคอมพอสิต	33
3.4.2 การศึกษาผลการปรับปรุงเมมเบรนคอมพอสิต	36
3.4.3 การศึกษาผลกระทบของ TEAL ต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต	37
3.4.4 การศึกษาผลของภาวะดำเนินการต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต	37
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลการวิจัย	38
4.1 ผลการศึกษาลักษณะและสมบัติของเมมเบรนคอมพอสิตไคโตซาน	38
4.1.1 ผลการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุน	38
4.1.2 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา	39
4.1.3 ผลการศึกษาโครงสร้างเชิงเคมี	41
4.1.4 ผลการศึกษาความแข็งแรงเชิงกล	42
4.2 ผลการปรับปรุงเมมเบรนคอมพอสิตต่อสมรรถนะการแยกแก๊สผสม	45
4.2.1 ผลการเติมผงซีโอไลต์ 4A	45
4.2.2 ผลของความหนาชั้นฟิล์มไคโตซาน	46
4.2.3 ผลการเลือกใช้วัสดุฐานรองนอนวูฟเวน	47

4.2.4 ผลการเชื่อมขวางเมมเบรนคอมพอสิต	48
4.3 ผลของ TEAL ต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต.....	52
4.4 ผลของภาวะดำเนินการต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต.....	53
4.4.1 ผลของความดันดำเนินการต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต	53
4.4.2 ผลของอุณหภูมิดำเนินการต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต.....	54
4.4.3 ผลการใช้ภาวะดำเนินการที่เหมาะสมต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต	55
บทที่ 5 การสรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	57
5.1 การสรุปผลการวิจัย.....	57
5.1.1 ผลการปรับปรุงเมมเบรนคอมพอสิต	57
5.1.2 ผลของ TEAL ต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต	58
5.1.3 ผลของภาวะดำเนินการต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต	58
5.2 ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัย.....	59
บรรณานุกรม.....	60
ภาคผนวก.....	65
ภาคผนวก ก ข้อมูลการทดลอง.....	66
ภาคผนวก ข ตัวอย่างการคำนวณ	77
ภาคผนวก ค รายละเอียดของสารที่ใช้ในงานวิจัย.....	81
ประวัติผู้เขียน.....	83

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 องค์ประกอบของแก๊สผสมจากกระบวนการเป่าแห้งในเทคโนโลยี CX	6
ตารางที่ 2 ประเภทของกระบวนการแยกด้วยเมมเบรน	8
ตารางที่ 3 แหล่งกำเนิดที่สำคัญของไคติน	15
ตารางที่ 4 ตัวอย่างการใช้เมมเบรนฐานไคโตซานในระบบการแยกสารผสมต่างๆ	16
ตารางที่ 5 ตัวอย่างการปรับปรุงเมมเบรนพอลิเมอร์โดยการเชื่อมขวาง.....	18
ตารางที่ 6 สมบัติโดยทั่วไปของซีโอไลต์ 4A	20
ตารางที่ 7 ตัวอย่างการใช้ซีโอไลต์ในระบบการแยกด้วยเมมเบรน	21
ตารางที่ 8 เมมเบรนคอมพอสิตไคโตซานที่ใช้ในงานวิจัย	35
ตารางที่ 9 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิค BET	38
ตารางที่ 10 ผลการวิเคราะห์ความแข็งแรงเชิงกลด้วย UTM	44
ตารางที่ 11 มวลและขนาดเชิงจลนศาสตร์ของโมเลกุลแก๊สที่ใช้ในงานวิจัยนี้.....	50
ตารางที่ 12 ผลการทดสอบสมรรถนะเมมเบรนคอมพอสิตด้วยหน่วยทดสอบการซึมผ่านแก๊ส	51
ตารางที่ 13 สมรรถนะของเมมเบรนสำหรับการแยกแก๊สผสมไนโตรเจน/เฮกเซน.....	56
ตารางที่ 14 ค่าความสามารถในการต้านทานแรงดึงของเมมเบรนคอมพอสิต	66
ตารางที่ 15 ค่าร้อยละการยืดตัวของเมมเบรนคอมพอสิต.....	67
ตารางที่ 16 ค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊สผสมของเมมเบรนคอมพอสิต.....	68
ตารางที่ 17 ค่าפקเตอร์การแยกแก๊สไนโตรเจน/เฮกเซนของเมมเบรนคอมพอสิต	69
ตารางที่ 18 ค่าפקเตอร์การแยกแก๊สไนโตรเจน/1-บิวทีนของเมมเบรนคอมพอสิต	70
ตารางที่ 19 ค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊สผสมหลังการแช่สายละลาย TEAL	71
ตารางที่ 20 ค่าפקเตอร์การแยกแก๊สไนโตรเจน/เฮกเซนหลังการแช่สายละลาย TEAL	71
ตารางที่ 21 ค่าפקเตอร์การแยกแก๊สไนโตรเจน/1-บิวทีนหลังการแช่สายละลาย TEAL.....	72

ตารางที่ 22	ค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊สผสมที่ความดันดำเนินการต่างๆ.....	72
ตารางที่ 23	ค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สไนโตรเจน/เฮกเซนที่ความดันดำเนินการต่างๆ.....	73
ตารางที่ 24	ค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สไนโตรเจน/1-บิวทีนที่ความดันดำเนินการต่างๆ.....	74
ตารางที่ 25	ค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊สผสมที่อุณหภูมิดำเนินการต่างๆ.....	75
ตารางที่ 26	ค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สไนโตรเจน/เฮกเซนที่อุณหภูมิดำเนินการต่างๆ.....	75
ตารางที่ 27	ค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สไนโตรเจน/1-บิวทีนที่อุณหภูมิดำเนินการต่างๆ.....	75
ตารางที่ 28	สมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิตที่อุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส.....	76
ตารางที่ 29	รายละเอียดของโคโตะซาน.....	81
ตารางที่ 30	รายละเอียดของซีโอดี 4A.....	82



สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1 แผนผังกระบวนการผลิต HDPE ของ CX Technology.....	1
รูปที่ 2 แผนผังการจัดการแก๊สผสมจากกระบวนการ CX.....	2
รูปที่ 3 อุตสาหกรรม HDPE ที่ติดตั้งเทคโนโลยี CX และดำเนินการผลิตอยู่ในปัจจุบัน	4
รูปที่ 4 ปฏิกริยา Ethylene Polymerization โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ziegler-Natta.....	5
รูปที่ 5 ระบบปฏิกรณ์คู่ในกระบวนการผลิต HDPE ของ CX Technology.....	5
รูปที่ 6 กลไกการแยกด้วยเมมเบรน	7
รูปที่ 7 กลไกการแยกแก๊สด้วยเมมเบรน	9
รูปที่ 8 แผนภาพจำลองขนาดรูพรุน (d) และค่าระยะอิสระเฉลี่ย (l) ของการแพร่แบบ Knudsen.	11
รูปที่ 9 โครงสร้างพื้นฐานของเมมเบรนคอมพอสิต.....	13
รูปที่ 10 ลักษณะของเมมเบรนแบบดั้งเดิม (ซ้าย) แบบคอมพอสิตบนวัสดุรองรับมีรูพรุน (กลาง) และแบบคอมพอสิตมีกซ์เมทริกซ์ (ขวา)	14
รูปที่ 11 โครงสร้างเชิงเคมีของไคติน (ซ้าย) และไคโตซาน (ขวา).....	15
รูปที่ 12 โครงสร้างพอลิเมอร์แบบเส้น (ซ้าย) และโครงสร้างพอลิเมอร์แบบเชื่องขวาง (ขวา).....	17
รูปที่ 13 หน่วยโครงสร้างทรงสี่หน้าของซีโอไลต์	19
รูปที่ 14 หน่วยโครงสร้างของซีโอไลต์ 4A.....	20
รูปที่ 15 โครงสร้างของ TEAL แบบมอนอเมอร์ (ซ้าย) และแบบไดเมอร์ (ขวา).....	22
รูปที่ 16 FTIR Spectrum ของเมมเบรนไคโตซานที่ผ่านการแช่สารละลาย TEAL.....	23
รูปที่ 17 แผนผังองค์ประกอบเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ	25
รูปที่ 18 หน่วยทดสอบการซึมผ่านแก๊ส PTTGC.....	32
รูปที่ 19 แผนภาพหน่วยทดสอบการซึมผ่านแก๊ส PTTGC.....	32
รูปที่ 20 แผนภาพภายใน Membrane Cell.....	33

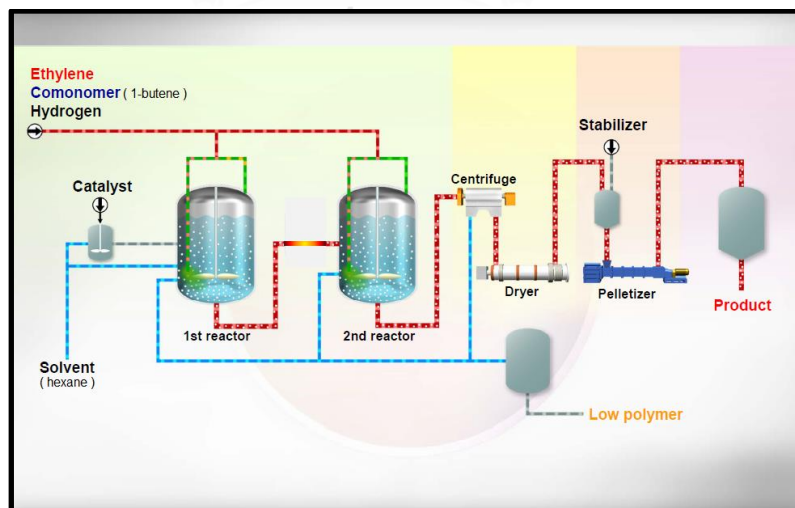
รูปที่ 21 แผนภาพการเตรียมเมมเบรนคอมพอสิตไคโตซาน และเมมเบรนคอมพอสิตไคโตซานชนิดเชื่อมขวางโดยบริษัท เอส เอส เมมเบรน จำกัด	34
รูปที่ 22 รูปทรงเมมเบรนคอมพอสิตสำหรับทดสอบความแข็งแรงด้วย UTM	36
รูปที่ 23 โครงสร้างหน่วยอนุภาคซีโอไลต์ 4A (A) และภาพตัดขวาง (B).....	38
รูปที่ 24 ภาพถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดย FESEM.....	40
รูปที่ 25 โครงสร้างทางเคมีโดยเทคนิค FTIR ของเมมเบรนคอมพอสิตไคโตซาน	41
รูปที่ 26 ผลของการเติมซีโอไลต์ 4A ต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต ที่มีชั้นฟิล์มหนา 100 ไมครอน บนผ้าสปันบอนด์ชนิด PP	46
รูปที่ 27 ผลของความหนาชั้นฟิล์มไคโตซานต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต บนผ้าสปันบอนด์ชนิด PP ที่ไม่เติมซีโอไลต์	47
รูปที่ 28 ผลของชนิดวัสดุฐานรองนอนวูฟเวนต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต ที่มีชั้นฟิล์มหนา 100 ไมครอน และไม่เติมซีโอไลต์	48
รูปที่ 29 ผลของการเชื่อมขวางต่อสมรรถนะเมมเบรนคอมพอสิต ที่มีชั้นฟิล์มหนา 100 ไมครอน บนผ้าสปันบอนด์ชนิด PP และไม่เติมซีโอไลต์.....	49
รูปที่ 30 Chelation ที่หมู่ NH ₂ ในโครงสร้างไคโตซาน.....	52
รูปที่ 31 ผลของ TEAL ต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต.....	52
รูปที่ 32 ผลของความดันดำเนินการต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต	54
รูปที่ 33 ผลของอุณหภูมิดำเนินการต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต	55

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

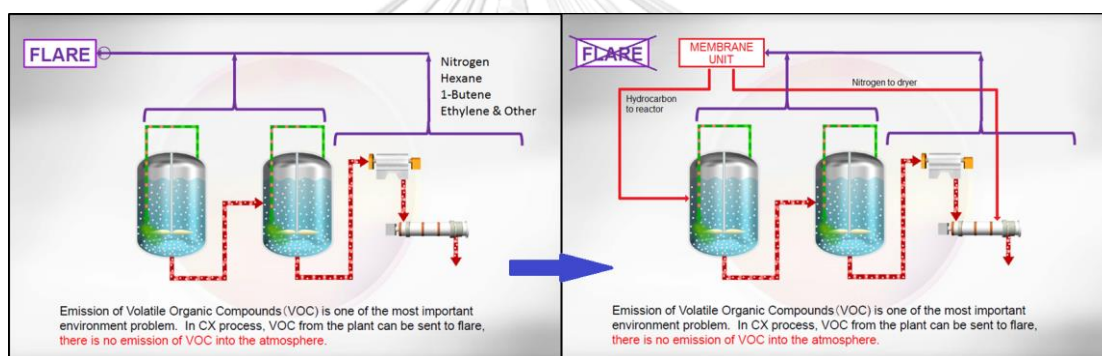
กระบวนการผลิตพอลิเอทิลีน (Polyethylene, PE, $(C_2H_4)_n$) ชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE) ของโรงงานกรณีศึกษา (บริษัท พีทีที โกลบอล เคมิคอล จำกัด) ใช้เทคโนโลยี CX (The HDPE Manufacturing Technology Which Combines Ideal Process & Catalyst And Leads To Excellent Quality) ซึ่งเป็นกระบวนการแบบสล러리 (Slurry Process) ที่ได้รับความนิยมอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากเนื้อพลาสติกที่ได้จากกระบวนการมีคุณภาพดีและสามารถนำไปขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ได้หลากหลาย กระบวนการ CX จะใช้เอทิลีน (Ethylene, C_2H_4), 1-บิวทีน (1-Butene, C_4H_8) และไฮโดรเจน (Hydrogen, H_2) เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา โดยมีเฮกเซน (n-Hexane, C_6H_{12}) เป็นสารทำให้เจือจาง (Diluent) ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ (Titanium Tetrachloride, $TiCl_4$) และไตรเอทิลอลูมิเนียม (Triethylaluminum, TEAL) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในปฏิกรณ์ CSTR 2 ตัว เมื่อสิ้นสุดการทำปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์จะผ่านไปยังเครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuge) เพื่อแยกสารทำให้เจือจางออกจากพอลิเมอร์ แล้วเป่าไล่สารทำให้เจือจางที่เหลืออยู่ด้วยแก๊สไนโตรเจน (Nitrogen, N_2) ก่อนนำไปเติมสารทำให้คงตัวและขึ้นรูปเป็นเม็ดพลาสติกต่อไปตามแผนผังกระบวนการในรูปที่ 1



รูปที่ 1 แผนผังกระบวนการผลิต HDPE ของ CX Technology

(Mitsui-Chemicals, 2015)

จากกระบวนการ CX ดังกล่าวทำให้เกิดแก๊สผสมจากกระบวนการเผาไหม้ที่องค์ประกอบเป็นไนโตรเจน เฮกเซน และ 1-บิวทีน รวมมากกว่าร้อยละ 99 ของปริมาตรแก๊สผสมรวม (โดยมีปริมาณไนโตรเจนมากกว่าร้อยละ 85) โดยทั่วไปแก๊สผสมนี้จะถูกส่งไปกำจัดด้วยการเผาไหม้ ถึงแม้การกำจัดด้วยวิธีนี้จะไม่ก่อให้เกิดภาวะมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมมากนัก แต่องค์ประกอบหลายชนิดในแก๊สผสมยังคงมีมูลค่าสูง มีประโยชน์ และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการผลิตได้ เพื่อลดอัตราการสูญเสียดังกล่าว จึงมีการปรับปรุงกระบวนการผลิตโดยการติดตั้งระบบการแยกด้วยเมมเบรน (Membrane Separation System) ดังแผนผังในรูปที่ 2 เพื่อแยกแก๊สให้มีความบริสุทธิ์เหมาะสมสำหรับการป้อนกลับเข้าสู่กระบวนการผลิตอีกครั้ง ซึ่งระบบการแยกด้วยเมมเบรนจัดเป็นระบบการแยกที่ติดตั้งและดำเนินการได้ง่าย ใช้พลังงานและค่าใช้จ่ายในการติดตั้งและดำเนินการต่ำ และสามารถดำเนินการได้อย่างต่อเนื่องเมื่อเปรียบเทียบกับเทคโนโลยีการแยกอื่นๆ ในปัจจุบัน



รูปที่ 2 แผนผังการจัดการแก๊สผสมจากกระบวนการ CX

ก่อนการติดตั้งระบบการแยกด้วยเมมเบรน (ซ้าย)

และหลังการติดตั้งระบบการแยกด้วยเมมเบรน (ขวา)

(Mitsui-Chemicals, 2015)

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาการใช้เมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน (Chitosan Composite Membranes) ในการแยกแก๊สผสมไนโตรเจน เฮกเซน และ 1-บิวทีน ที่เป็นองค์ประกอบหลักของแก๊สผสมจากกระบวนการผลิตพอลิเอทิลีนโดยเทคโนโลยี CX รวมไปถึงศึกษาความทนทานต่อ TEAL ที่มีปะปนมากับแก๊สผสม ซึ่งสามารถก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติของเมมเบรนไคโตซานได้จากปฏิกิริยาคีเลชัน (Chelation) ที่กลุ่มเอมีน โดยความสนใจในการใช้เมมเบรนไคโตซานเนื่องจากไคโตซานมีความทนทานต่อตัวทำละลายอินทรีย์ สามารถหาซื้อได้ภายในประเทศ ราคาไม่สูง ทำจากไบโอพอลิเมอร์ที่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และมีความสามารถในการแยกสารที่หลากหลาย จากงานวิจัยมากมายที่มีการเผยแพร่ในปัจจุบัน

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) ศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความดันต่อความสามารถในการแยกแก๊สผสมไนโตรเจน/เฮกเซน/1-บิวทีน ของเมมเบรนคอมพอสิตไคโตซาน
- 2) ศึกษาผลกระทบของไตรเอทิลอะลูมิเนียมต่อความสามารถในการแยกแก๊สผสมไนโตรเจน/เฮกเซน/1-บิวทีน ของเมมเบรนคอมพอสิตไคโตซาน

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) ใช้เมมเบรนคอมพอสิตไคโตซานเตรียมสำเร็จ (Ready-Made Chitosan Composite Membranes) ที่เตรียมขึ้นโดยบริษัท เอส เอส เมมเบรน จำกัด (S.S. Membrane Ltd.) ด้วยเครื่องมือมาตรฐานระดับอุตสาหกรรม เพื่อให้เมมเบรนที่ได้มีมาตรฐาน และสามารถทำซ้ำได้ในปริมาณที่เพียงพอต่อการใช้งานในระดับอุตสาหกรรม
- 2) ปรับปรุงชนิดเมมเบรนคอมพอสิตไคโตซานโดย
 - i) การเติมผงอนุภาคซีโอไลต์ 4A (Zeolite 4A Particles)
 - ii) การปรับความหนาของชั้นฟิล์มไคโตซาน 2 ระดับ ได้แก่ 50 และ 100 ไมครอน
 - iii) การเปลี่ยนวัสดุฐานรองนอนวovens (Nonwoven Supporter) 2 ชนิด ได้แก่ โพลีเอสเตอร์ (Polyester, PES) และโพลีโพรพิลีน (Polypropylene, PP)
 - iv) การเชื่อมขวางเมมเบรน (Polymeric Membrane Cross-Linking)
- 3) ใช้ชุดทดสอบการซึมผ่านแก๊ส PTTGC (PTTGC Gas Permeation Test Unit) ในการหาค่าความสามารถในการแพร่ผ่านเมมเบรนและความสามารถในการแยกแก๊สผสมไนโตรเจน/เฮกเซน/1-บิวทีน
- 4) ศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 10 ถึง 50 องศาเซลเซียส ช่วงความดันขาเข้า 2 ถึง 6 บาร์ และช่วงความดันขาออก 0 ถึง 1 บาร์ ใกล้เคียงกับภาวะที่ดำเนินการได้ในกระบวนการ CX

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

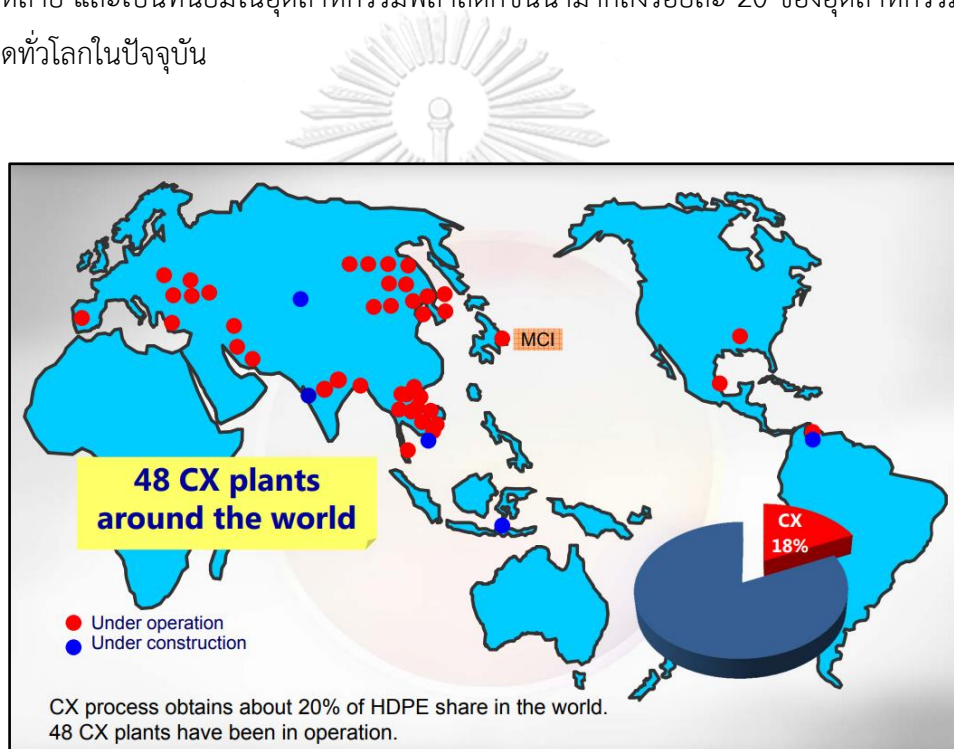
ได้เมมเบรนคอมพอสิตไคโตซานและภาวะที่เหมาะสมต่อการแยกแก๊สผสมไนโตรเจน/เฮกเซน/1-บิวทีน

บทที่ 2

ข้อมูลและทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

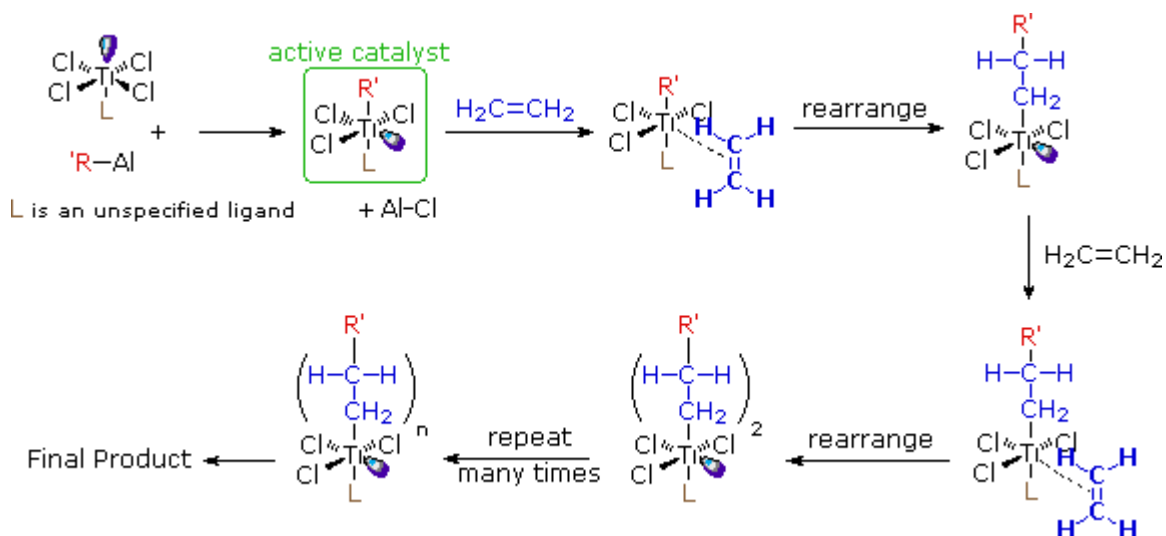
2.1 เทคโนโลยี CX

เทคโนโลยี CX ถือครองสิทธิบัตรโดยบริษัท มิตซุชิ เคมิคอล จำกัด (Mitsui Chemicals Inc.) เป็นการผลิต HDPE ที่มีการออกแบบกระบวนการผลิตร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม เพื่อให้เนื้อพลาสติกที่ได้มีคุณสมบัติเชิงกลที่ยืดหยุ่น สามารถนำไปขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ได้หลากหลาย และเป็นที่ยอมรับในอุตสาหกรรมพลาสติกชั้นนำมากถึงร้อยละ 20 ของอุตสาหกรรม HDPE ทั้งหมดทั่วโลกในปัจจุบัน



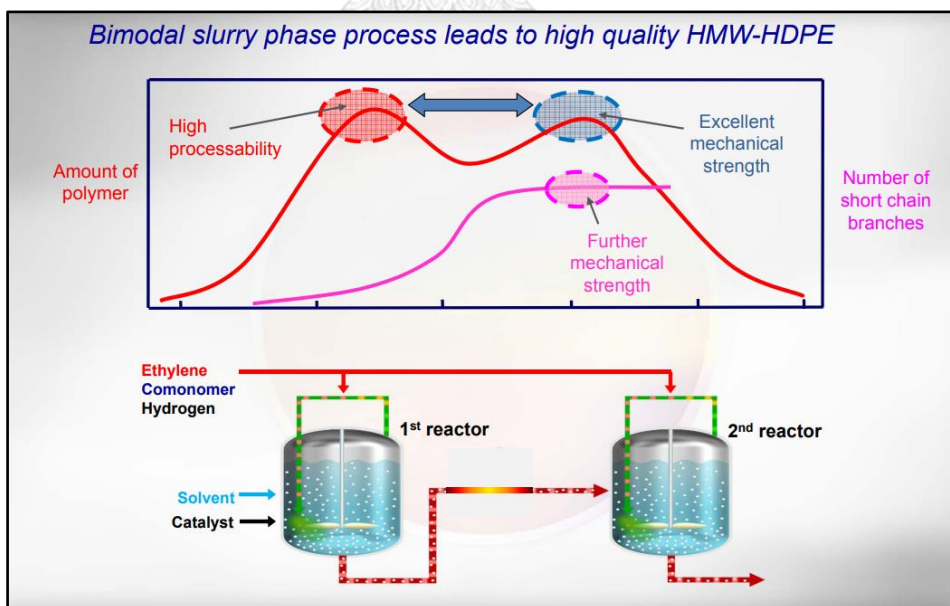
รูปที่ 3 อุตสาหกรรม HDPE ที่ติดตั้งเทคโนโลยี CX และดำเนินการผลิตอยู่ในปัจจุบัน
(Mitsui-Chemicals, 2015)

กระบวนการ CX ถูกออกแบบให้ใช้ระบบปฏิกรณ์คู่แตกต่างจากกระบวนการผลิต HDPE โดยทั่วไป การผลิตจะใช้เอทิลีนเป็นมอนอเมอร์หลัก 1-บิวทีนเป็นมอนอเมอร์ร่วม ไฮโดรเจนเป็นตัวควบคุมปฏิกิริยา เฮกเซนเป็นสารทำให้เจือจาง (Diluent) และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคู่ชนิด Ziegler-Natta (TiCl_4 & TEAL) ปฏิกิริยาเอทิลีนพอลิเมอไรเซชัน (Ethylene Polymerization) จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วภายในปฏิกรณ์แรก โดยมีกลไกปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4 ปฏิกิริยา Ethylene Polymerization โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ziegler-Natta (Hoff & Mathers, 2010)

ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลมากหรือมีสายยาวจากปฏิกิริยาแรกจะถูกส่งเข้าสู่ปฏิกิริยาที่สองเพื่อทำปฏิกิริยาต่อ ช่วยให้สายพอลิเมอร์ในผลิตภัณฑ์สุดท้ายสามารถเรียงตัวแนบชิดกันได้มากขึ้น เป็นการเพิ่มความหนาแน่นและคุณภาพเชิงกลให้กับเนื้อพลาสติก



รูปที่ 5 ระบบปฏิกิริยาในกระบวนการผลิต HDPE ของ CX Technology (Mitsui-Chemicals, 2015)

เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจากปฏิกิริยาเคมี เนื้อพลาสติกเหลวจะถูกส่งไปทำการปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกเอาพอลิเมอร์ สายสั้นและส่วนที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออกไป จากนั้นจะทำการเป่าลดความชื้นจากตัวทำละลาย ด้วยแก๊สไนโตรเจนภายในเครื่องเป่าแห้ง ก่อนนำไปเติมสารทำให้คงตัวและขึ้นรูปเป็นเม็ดพลาสติก HDPE ต่อไป

จากขั้นตอนการเป่าแห้งด้วยแก๊สไนโตรเจนในกระบวนการ CX ทำให้เกิดแก๊สผสมจากกระบวนการเป่าแห้งที่มีองค์ประกอบดังแสดงในตารางที่ 1 ในปริมาณมากอย่างต่อเนื่องตลอดการดำเนินการผลิต

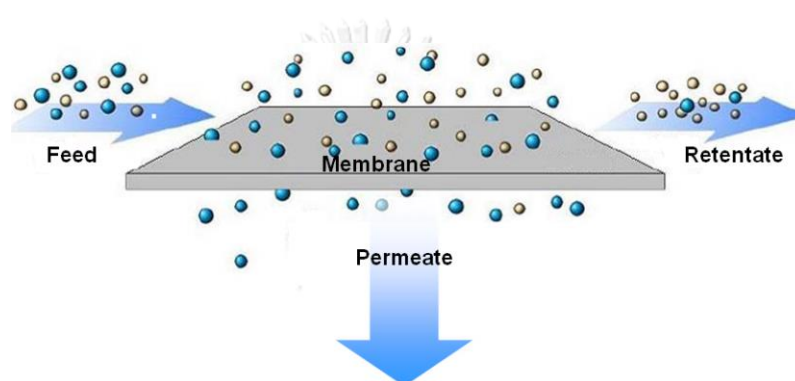
ตารางที่ 1 องค์ประกอบของแก๊สผสมจากกระบวนการเป่าแห้งในเทคโนโลยี CX

องค์ประกอบ	ปริมาณ (ร้อยละโดยปริมาตร)
ไนโตรเจน	85 – 98
เฮกเซน	4 – 9
1-บิวทีน	1 – 6
TEAL และอื่นๆ	น้อยกว่า 1

โดยทั่วไปแก๊สผสมที่ประกอบไปด้วยสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile Organic Compounds, VOCs) จากกระบวนการผลิตจะถูกส่งไปเผาเพื่อป้องกันการปลดปล่อย VOCs สู่สิ่งแวดล้อม เพราะการสะสม VOCs ในบรรยากาศจะส่งผลกระทบต่อชั้นโอโซนของโลกที่ทำหน้าที่ป้องกันรังสี UV นอกจากนี้ยังเป็นอันตรายต่อร่างกายของสิ่งมีชีวิตอย่างมากอีกด้วย แต่นอกจากการติดตั้งระบบการกำจัด VOCs ของเทคโนโลยี CX ที่มีมาตรฐานแล้ว ปัจจุบันยังมีการพัฒนาระบบกู้คืน (Recovery) องค์ประกอบต่างๆของแก๊สผสมเหล่านี้ด้วย เนื่องจากองค์ประกอบภายในแก๊สผสมยังคงมีมูลค่า มีประโยชน์ และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการผลิตได้ ซึ่งเป็นการลดอัตราการสูญเสียและลดอัตราการก่อภาวะมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมได้อย่างมาก แต่ด้วยองค์ประกอบส่วนใหญ่ที่เป็นแก๊สไนโตรเจน และมีองค์ประกอบมูลค่าสูงอื่นๆค่อนข้างน้อย การกู้คืนด้วยระบบการแยกที่ต้องใช้ค่าใช้จ่ายและพลังงานในการดำเนินการสูงจึงไม่เหมาะสมต่อการใช้งานในเทคโนโลยี CX ทำให้ระบบที่ได้รับความนิยมสูงสุดในปัจจุบันจึงเป็นระบบการแยกด้วยเมมเบรน ซึ่งเป็นระบบที่ติดตั้งและดำเนินการได้ง่าย ใช้พลังงานและค่าใช้จ่ายในการติดตั้งและดำเนินการต่ำ และสามารถดำเนินการได้อย่างต่อเนื่องเมื่อเปรียบเทียบกับเทคโนโลยีการแยกอื่นๆ

2.2 เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน

การแยกด้วยเมมเบรน (Membrane Separation) เป็นการแยกสารที่มีส่วนประกอบหลายชนิดออกจากกันหรือทำให้มีสัดส่วนองค์ประกอบสารแตกต่างไปจากเดิมโดยอาศัยภาวะของสารผสมที่ป้อนเข้าระบบเมมเบรน (Feed) เป็นแรงขับเคลื่อน (Driving Force) ให้เกิดการถ่ายเทมวลสาร เช่น ความดัน ความเข้มข้น แรงเคลื่อนไฟฟ้า เป็นต้น ของเหลวที่ผ่านเมมเบรนมาได้จะเรียกว่า เพอร์มิเอต (Permeate) และส่วนที่ไม่ผ่านเมมเบรนจะเรียกว่า รีเทนเตต (Retentate) ดังแสดงการจำลองกลไกการแยกด้วยเมมเบรนในรูปที่ 6



รูปที่ 6 กลไกการแยกด้วยเมมเบรน

(Patwardhan, 2017)

เมมเบรนในปัจจุบันมีหลากหลายชนิดทั้งแบบที่เป็นวัสดุธรรมชาติและวัสดุสังเคราะห์ขึ้นเพื่อนำไปใช้งานในระบบการแยกที่มีลักษณะแตกต่างกันหลายรูปแบบตามชนิด ขนาดอนุภาค สถานะ และสมบัติอื่นๆของสารที่ต้องการแยก โดยเกณฑ์การเลือกชนิดเมมเบรนที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานในระบบการแยกต่างๆมีดังนี้

- 1) เมมเบรนให้ค่าฟลักซ์การซึมผ่าน (Permeation Flux) สูง และให้ค่าแฟกเตอร์การแยก (Separation Factor) สูงในระบบสารผสมที่ต้องการแยก
- 2) เมมเบรนมีความทนทานต่อสารผสมที่ต้องการแยก
- 3) เมมเบรนมีความแข็งแรงเชิงกล ทนต่อความดันและอุณหภูมิดำเนินการในระบบได้
- 4) เมมเบรนมีอัตราการสะสมสิ่งสกปรกบนพื้นผิว (Fouling) ต่ำ
- 5) เมมเบรนมีอายุการใช้งานยาวนาน และ
- 6) เมมเบรนมีราคาและต้นทุนการผลิตต่ำและสามารถผลิตมีขนาดใหญ่ตามความต้องการใช้งาน

กระบวนการแยกด้วยเมมเบรนสามารถแบ่งประเภทตามระบบการแยกและสมบัติของสารผสมได้ดังแสดงในตารางที่ 2 การกรองด้วยเมมเบรนเป็นการแยกสารผสมที่มีสถานะเป็นของเหลวโดยใช้ความดันเป็นแรงขับเคลื่อน กลไกการแยกจะเกิดจากสมบัติของเมมเบรนและองค์ประกอบแต่ละชนิดในของเหลวนั้น เช่น ขนาดรูพรุนของเมมเบรนและขนาดอนุภาคที่เจือปนในของเหลว ความเป็นขั้ว (Polarity) ของวัสดุเมมเบรนและองค์ประกอบในของเหลวผสม เป็นต้น ซึ่งระบบการกรองด้วยเมมเบรนเป็นระบบที่ได้รับความนิยมและมีการใช้งานสูงที่สุดในระบบการแยกด้วยเมมเบรนทั้งหมด เนื่องจากระบบการแยกอื่นๆใช้เมมเบรนที่ค่อนข้างมีความจำเพาะ บางระบบต้องใช้พลังงานในการสร้างแรงขับเคลื่อนสารผ่านเมมเบรนสูง ทำให้ในปัจจุบันยังคงมีการวิจัยและพัฒนาเมมเบรนเหล่านี้อย่างต่อเนื่อง เพื่อให้เมมเบรนมีประสิทธิภาพเพียงพอและก่อให้เกิดความคุ้มค่าเชิงเศรษฐศาสตร์มากที่สุด

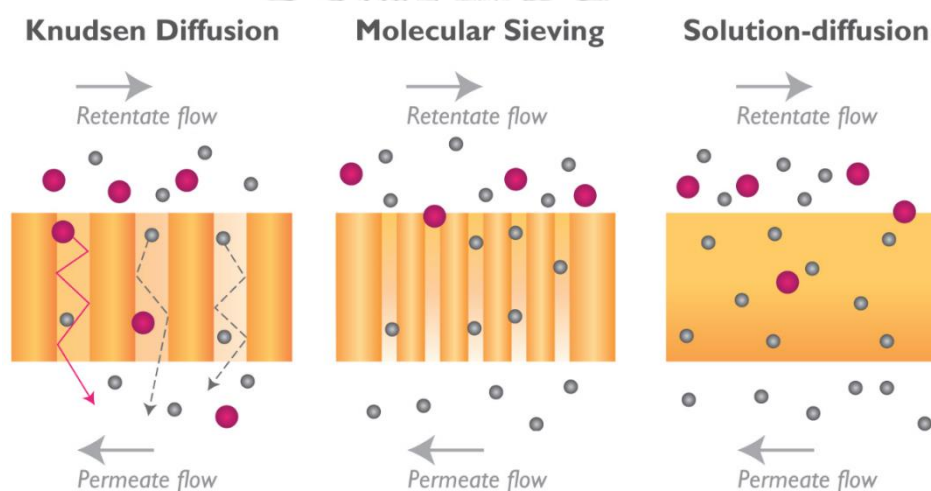
ตารางที่ 2 ประเภทของกระบวนการแยกด้วยเมมเบรน

กระบวนการแยก	เฟอมีเอตหลัก	รีเทนเทตหลัก	แรงขับเคลื่อน
การกรองระดับไมครอน (Microfiltration)	น้ำ, โมเลกุลที่ละลายน้ำ	สารแขวนลอย, อนุภาคคอลลอยด์	ความดัน 100-150 kPa
การกรองระดับอัลตรา (Ultrafiltration)	น้ำ, สาร MW < 1000	อนุภาคคอลลอยด์, สาร MW > 1000	ความดัน 100-800 kPa
การกรองระดับนาโน (Nanofiltration)	น้ำ, ไอออนประจุเดี่ยว	อนุภาคคอลลอยด์, สาร MW > 200	ความดัน 1-2 MPa
ออสโมซิสผันกลับ (Reverse Osmosis)	น้ำ, ตัวทำละลาย	อนุภาคคอลลอยด์, ตัวถูกละลาย	ความดัน 1-10 MPa
เพอร์แวกพอเรชัน (Pervaporation)	ไอร่หะเหย (ขึ้นอยู่กับเมมเบรน)	ของเหลว (ขึ้นอยู่กับเมมเบรน)	ความดัน, ความเข้มข้น
เมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-Exchange Membranes)	ไอออนประจุตรงข้าม กับเมมเบรน	ไอออนประจุเหมือน กับเมมเบรน	แรงเคลื่อนไฟฟ้า
การแยกแก๊สด้วยเมมเบรน (Gas Separation Membranes)	แก๊ส, ไอร่หะเหย (ขึ้นอยู่กับเมมเบรน)	แก๊ส, ไอร่หะเหย (ขึ้นอยู่กับเมมเบรน)	ความดัน, ความเข้มข้น

(Soontarapa, 2004)

2.3 กระบวนการแยกแก๊สด้วยเมมเบรน

ระบบการแยกแก๊สด้วยเมมเบรนเริ่มมีการพัฒนาและติดตั้งในอุตสาหกรรมต่างๆ มาแล้วกว่า 100 ปี ทำหน้าที่แยกแก๊สเบื้องต้นก่อนเข้าสู่ระบบอื่นๆ เช่น เมมเบรนแยกแก๊สกรดและเมมเบรนแยกไนโตรเจนเบื้องต้นในอุตสาหกรรมการกลั่นปิโตรเลียม เมมเบรนแยกและกักเก็บสารทำละลาย (Solvent, Diluent) ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี และเมมเบรนแยกแก๊สอันตรายจากไอเสียในอุตสาหกรรมต่างๆ เป็นต้น ในปัจจุบันเมมเบรนฐานพอลิเมอร์ได้รับความนิยมสูงสุดในระบบการแยกแก๊ส เนื่องจากเนื้อพอลิเมอร์โดยทั่วไปมีความยืดหยุ่นสูง ขึ้นรูปเป็นเมมเบรนได้ง่าย ทนต่อการเปลี่ยนแปลงความดันแก๊สได้ดี และมีราคาค่อนข้างต่ำ เมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนชนิดอื่นๆ เช่น เมมเบรนฐานซีโอไลต์ (Zeolitic Membrane) และเมมเบรนฐานโลหะ (Metallic Membrane) กลไกการแยกแก๊สของเมมเบรนสามารถแบ่งได้เป็น 3 กลไกหลักตามขนาดของรูพรุนในเนื้อของเมมเบรนดังแสดงในรูปที่ 7



รูปที่ 7 กลไกการแยกแก๊สด้วยเมมเบรน

(Scholes, Kentish, & Stevens, 2010b)

1) กลไกการละลายและการแพร่ (Solution-Diffusion Mechanism)

กลไกการแพร่และการละลายเป็นกลไกการแยกแก๊สของเมมเบรนชนิดที่ไม่มีรูพรุน (Nonporous Membrane) หรือเมมเบรนที่มีรูพรุนขนาดเล็กกว่าขนาดของโมเลกุลแก๊สหลายๆ โมเลกุลแก๊สจะไม่สามารถเคลื่อนที่ผ่านรูพรุนได้โดยตรง ต้องอาศัยการละลายเข้าสู่เนื้อเมมเบรนและการแพร่ผ่านเมมเบรนสู่ฝั่งเพอร์มิเอต การแยกแก๊สจะเกิดจากความแตกต่างของความสามารถในการซึมผ่านเมมเบรนของแก๊สแต่ละชนิด (Wijmans & Baker, 1995) โดยสามารถคำนวณค่าสัมประสิทธิ์ความสามารถในการซึมผ่าน (Permeability Coefficient) ดังสมการที่ 1

$$P_i^G = \frac{D_i \cdot y_i}{y_{i(m)} \cdot p_{i\text{sat}}} = D_i \cdot S_i \quad (1)$$

- เมื่อ P_i^G คือ สัมประสิทธิ์ความสามารถในการซึมผ่านเมมเบรนของแก๊ส i
- D_i คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ผ่านเมมเบรน (Diffusion Coefficient) ของแก๊ส i
- y_i คือ สัมประสิทธิ์แอกทิวิตี (Activity Coefficient) ของแก๊ส i ที่ป้อนเข้าสู่เมมเบรน
- $y_{i(m)}$ คือ สัมประสิทธิ์แอกทิวิตี (Activity Coefficient) ของแก๊ส i ภายในเมมเบรน
- $p_{i\text{sat}}$ คือ ความดันไออิ่มตัวของแก๊ส i ที่ป้อนเข้าสู่เมมเบรน
- และ S_i คือ สัมประสิทธิ์การดูดซับเข้าสู่เมมเบรน (Sorption Coefficient) ของแก๊ส i

จากสมการ ความสามารถในการซึมผ่านจะสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์การดูดซับและการแพร่ผ่านเมมเบรน แก๊สที่มีค่าสัมประสิทธิ์ความสามารถในการซึมผ่านสูงจะซึมผ่านไปสู่อานเพอร์มิเอตได้ง่าย ส่งผลให้แก๊สเพอร์มิเอตมีสัดส่วนของแก๊สดังกล่าวสูงขึ้นและแก๊สรีเทนเทนตมีสัดส่วนของแก๊สดังกล่าวต่ำลงเมื่อเทียบกับแก๊สที่ป้อนเข้าสู่เมมเบรน ซึ่งปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์ความสามารถในการซึมผ่านเมมเบรนคือสมบัติของแก๊สแต่ละชนิด (เช่น ขนาดโมเลกุล ความเข้มข้น หมู่ฟังก์ชันในโมเลกุล ความดันไออิ่มตัว เป็นต้น) และสมบัติของวัสดุเมมเบรน (เช่น เมมเบรนพอลิเมอร์มีภาวะคล้ายแก้วหรือคล้ายยาง ความหนาแน่นของเนื้อเมมเบรน หมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างของเมมเบรน เป็นต้น)

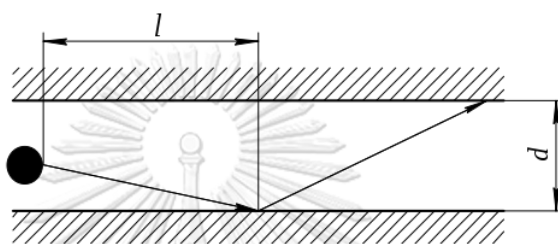
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2) กลไกการกรองระดับโมเลกุล (Molecular Sieving Mechanism)

กลไกการกรองระดับโมเลกุลจะเกิดในรูพรุนที่มีขนาดในช่วง 3 อังสตรอม ถึง 5 อังสตรอม ซึ่งใกล้เคียงกับค่าขนาดโมเลกุลของแก๊ส โดยทั่วไปจะใช้ค่าขนาดเชิงจลนศาสตร์ (Kinetic Diameter) หรือขนาดโมเลกุลในสภาพเคลื่อนที่ เนื่องจากขนาดโมเลกุลในรูปแบบอื่นๆ เช่น ค่ารัศมีแวนเดอร์วาลส์ (Van Der Waals Radius) หรือค่ารัศมีเลนาร์ด-โจนส์ (Lennard-Jones Radius) ขาดการพิจารณาในส่วนของรูปร่างโมเลกุล ซึ่งจัดเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อความสามารถในการซึมผ่านเมมเบรน โมเลกุลแก๊สที่สามารถซึมผ่านกลไกการกรองนี้ได้จะต้องมีขนาดโมเลกุลเล็กกว่าขนาดรูพรุนของเมมเบรนและมีพลังงานจลน์สูงมากพอ แต่ความสามารถในการแยกแก๊สจะต่ำลงเมื่อใช้อุณหภูมิและความดันดำเนินการสูง เนื่องจากโมเลกุลแก๊สจะมีพลังงานจลน์สูงเกินไป ส่งผลให้องค์ประกอบทั้งหมดในแก๊สที่ป้อนเข้าสู่ระบบซึมผ่านเมมเบรนได้ดีขึ้น (Hägg, 2009)

3) กลไกการแพร่แบบนูดเซน (Knudsen Diffusion Mechanism)

กลไกการแพร่แบบ Knudsen มักเกิดขึ้นในเมมเบรนที่มีขนาดรูพรุนใหญ่ในช่วง 2 ถึง 50 นาโนเมตร ซึ่งเป็นขนาดที่โมเลกุลแก๊สมีค่าระยะอิสระเฉลี่ย (Mean Free Path) สูงกว่าขนาดของรูพรุนมากๆ โดยค่าระยะอิสระเฉลี่ยคือค่าเฉลี่ยของระยะทางที่โมเลกุลของแก๊สสามารถเคลื่อนที่เข้าสู่รูพรุนได้ก่อนจะเกิดการชน (Collision) กับผนังรูพรุนหรือโมเลกุลแก๊สอื่นๆ ดังแสดงในรูปที่ 8 ทำให้โมเลกุลแก๊สเกิดการชนกับผนังรูพรุนบ่อยกว่าการชนกันเอง ทำให้โมเลกุลแก๊สที่เบากว่าสามารถแพร่ผ่านรูพรุนของเมมเบรนออกไปได้มากกว่า



รูปที่ 8 แผนภาพจำลองขนาดรูพรุน (d) และค่าระยะอิสระเฉลี่ย (l) ของการแพร่แบบ Knudsen

ค่าความสามารถในการแพร่ผ่านเมมเบรนแบบ Knudsen สามารถคำนวณได้จากสมการ 2 ซึ่งจากสมการ ความสามารถในการแพร่ผ่านเมมเบรนแบบ Knudsen ของแก๊สแต่ชนิดจะมีความสัมพันธ์กับขนาดรูพรุน อุณหภูมิ และมวลโมเลกุลของแก๊สชนิดนั้นๆ หากแก๊สมีมวลโมเลกุลมาก จะส่งผลให้ค่าความสามารถในการแพร่ต่ำเนื่องจากสูญเสียพลังงานจลน์จากการชนมากกว่าแก๊สที่มีมวลโมเลกุลน้อย (Weidong, Weiqiang, & James, 2014)

$$D_{Ki} = \frac{d_p}{3} \bar{V}_i = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} = 48.5 d_p \sqrt{\frac{T}{M_i}} \quad (2)$$

เมื่อ D_{Ki} คือ ความสามารถในการแพร่แบบ Knudsen ของโมเลกุลแก๊ส i

d_p คือ เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนที่เกิดการแพร่ผ่าน (m)

\bar{V}_i คือ ความเร็วเฉลี่ยของโมเลกุลแก๊ส i (m/s)

R คือ ค่าคงตัวของแก๊ส (8.3144 J/mol K)

M_i คือ มวลโมเลกุลแก๊ส i (g/mol)

และ T คือ อุณหภูมิ (K)

เมมเบรนแยกแก๊สส่วนใหญ่จะมีค่าการกระจายตัวของขนาดรูพรุนค่อนข้างสูงเนื่องจากเป็นเมมเบรนฐานพอลิเอมร์ การควบคุมขนาดรูพรุนในหลักอังสตรอมในขั้นตอนการเตรียมเมมเบรนทำได้ยาก กลไกการแยกแก๊สในเนื้อเมมเบรนจึงมักเกิดร่วมกันหลายกลไก แต่กลไกหลักที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการแยกมากที่สุดจะเป็นกลไกของรูพรุนขนาดใหญ่ เช่น กลไกการแพร่แบบ Knudsen เนื่องจากรูพรุนขนาดใหญ่จะให้ค่าพลັกซ์การซึมผ่านของแก๊สสูง องค์ประกอบหลักแก๊สเพอร์มิเอตจึงเกิดจากกลไกการแยกดังกล่าว การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเมมเบรนแยกแก๊สแต่ละชนิดจำเป็นต้องพิจารณาจาก 2 ค่าสำคัญได้แก่ ค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊ส (Gas Permeability) และค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊ส (Gas Separation Factor) (Baker, Wijmans, & Huang, 2010) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3 และ 4 ตามลำดับ

$$IP = \frac{Q \cdot L}{A \cdot \Delta P} \quad (3)$$

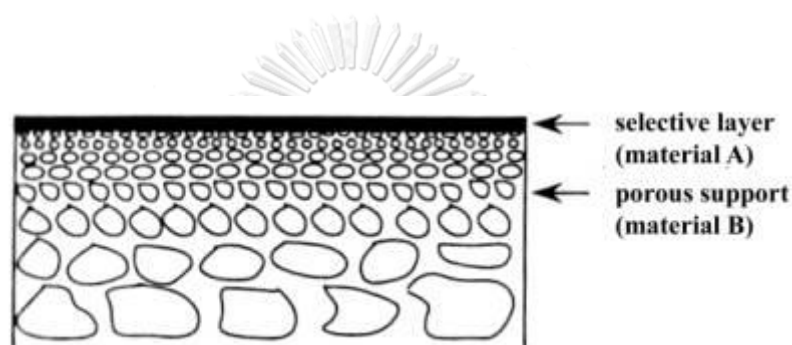
- เมื่อ IP คือ ความสามารถในการซึมผ่านแก๊ส [Barrer]
 (1 Barrer = 10^{-10} cm³ cm s⁻¹ cm⁻² cmHg⁻¹)
- Q คือ อัตราการไหลของแก๊สเพอร์มิเอตที่ภาวะมาตรฐาน (STP) [cm³ s⁻¹]
- L คือ ความหนาเมมเบรน [cm]
- A คือ พื้นที่เมมเบรน [cm²]
- และ ΔP คือ ความแตกต่างของความดันฝั่งแก๊สป้อนเข้าและแก๊สเพอร์มิเอต [cmHg]

$$\alpha_{i/j} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (4)$$

- เมื่อ $\alpha_{i/j}$ คือ แฟกเตอร์การแยกแก๊ส
- x_i/x_j คือ สัดส่วนแก๊สที่ป้อนเข้าสู่เมมเบรนของแก๊ส i และ j ตามลำดับ
- และ y_i/y_j คือ สัดส่วนแก๊สเพอร์มิเอตของแก๊ส i และ j ตามลำดับ

2.4 เมมเบรนคอมพอสิต

เมมเบรนคอมพอสิต (Composite Membrane) หมายถึงเมมเบรนที่มีโครงสร้างหลักตั้งแต่สอง 2 ชั้นขึ้นไป เป็นการพัฒนาเมมเบรนจากเมมเบรนชนิดพื้นฐานที่มักเป็นแผ่นเมมเบรนบางเพื่อให้มีค่าฟลักซ์การซึมผ่านของเพอร์มิเอตสูง ทำให้เมมเบรนชนิดพื้นฐานมีความแข็งแรงต่ำ ฉีกขาดง่าย ไม่สามารถใช้งานภายใต้ภาวะความดันสูงๆได้ การเพิ่มชั้นวัสดุรองรับเมมเบรนที่มีความแตกต่างกันในเชิงโครงสร้างหรือชนิดวัสดุอื่นๆจึงมีจุดประสงค์เพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้เมมเบรนหรืออาจเพิ่มความสามารถในการเลือกผ่านสารในเมมเบรนบางชนิดด้วย ดังแสดงโครงสร้างโดยทั่วไปของเมมเบรนคอมพอสิตในรูปที่ 9



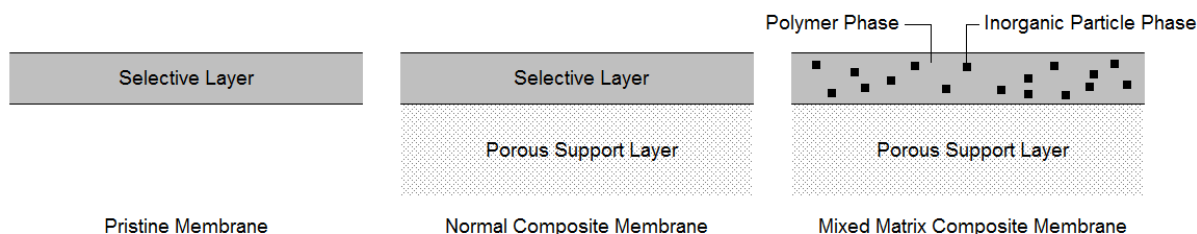
รูปที่ 9 โครงสร้างพื้นฐานของเมมเบรนคอมพอสิต

(J. Wang & Ba, 2003)

โครงสร้างของเมมเบรนสามารถแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ

- 1) ชั้นฟิล์มเมมเบรนที่มีความสามารถในการเลือกผ่าน (Membrane Selective Layer) แบ่งออกเป็น 2 ชนิดหลัก คือ แผ่นฟิล์มเมมเบรนแบบดั้งเดิมทำจากวัสดุเพียง 1 ชนิดหรือมากกว่า 1 ชนิด แต่ผสมกันเป็นเฟสเดียว (รูป 10 ซ้าย) และเมมเบรนชนิดมิกซ์เมทริกซ์ (Mixed Matrix Membrane) (รูป 10 ขวา) ซึ่งประกอบด้วย 2 เฟส ได้แก่ เฟสพอลิเมอร์ที่เป็นวัสดุฐานของเมมเบรน และเฟสของอนุภาคอนินทรีย์ที่กระจายตัวอยู่ภายในเนื้อฟิล์มเมมเบรน อนุภาคอนินทรีย์ส่วนใหญ่นำมาเติมเป็นอนุภาคที่มีความสามารถในการกรองระดับโมเลกุล แต่มีความยืดหยุ่นต่ำ ไม่เหมาะสมต่อการนำไปขึ้นรูปเป็นเมมเบรนเพียงชนิดเดียว เช่น อนุภาคซีโอไลต์ (Zeolite Particles) อนุภาคซิลิกา (Silica Particles) อนุภาคคาร์บอนชนิดกรองโมเลกุล (Carbon Molecular Sieves, CMSs) อนุภาคโลหะออกไซด์ (Metal-Oxide Particles) คาร์บอนนาโนทิวบ์ (Carbon Nanotube) เป็นต้น

2) ชั้นวัสดุรองรับเมมเบรน (Membrane Support Layer) เป็นชั้นที่มีรูพรุนขนาดใหญ่เพื่อไม่ให้เป็นอุปสรรคต่อการซึมผ่านของสารเพอร์มิเอต ทำหน้าที่เพิ่มความแข็งแรงให้กับเมมเบรนคอมพอสิต (รูป 10 กลาง)



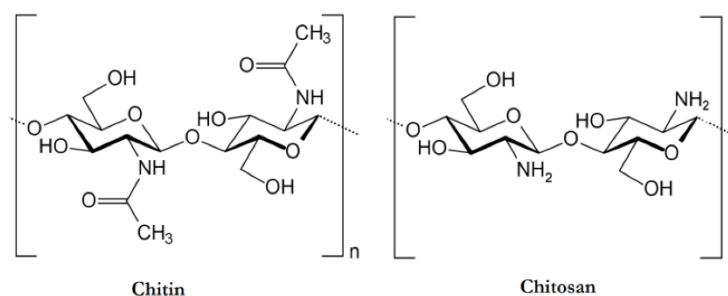
รูปที่ 10 ลักษณะของเมมเบรนแบบดั้งเดิม (ซ้าย) แบบคอมพอสิตบนวัสดุรองรับมีรูพรุน (กลาง) และแบบคอมพอสิตมีกซ์เมทริกซ์ (ขวา)

การเตรียมเมมเบรนคอมพอสิตมีกรรมวิธีหลากหลายขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุฐานของเมมเบรน โดยเมมเบรนคอมพอสิตฐานพอลิเมอร์สามารถเตรียมได้ด้วยเทคนิคการผกผันเฟส (Phase Inversion Technique) (H. Y. Wang, Kobayashi, & Fujii, 1996) ซึ่งมีขั้นตอนทั่วไปดังต่อไปนี้

- 1) เตรียมสารละลายพอลิเมอร์ และเติมอนุภาคอินทรีย์ในกรณีของการเตรียมเมมเบรนคอมพอสิตชนิดมีกซ์เมทริกซ์ แล้วผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน
- 2) เทสารละลายลงบนวัสดุรองรับ และปาดสารละลายเป็นระยะทางยาวตามที่กำหนด โดยมีการควบคุมระดับความหนาตามที่ต้องการด้วย
- 3) ระเหยตัวทำละลายพอลิเมอร์ออกที่ภาวะอุณหภูมิและระยะเวลาตามที่กำหนด เพื่อให้เกิดฟิล์มเมมเบรนที่มีโครงสร้างรูพรุนในช่วงขนาดที่ต้องการ
- 4) กำจัดตัวทำละลายที่ตกค้างในฟิล์มเมมเบรนออกเพื่อให้กลายเป็นฟิล์มเมมเบรนในเฟสของแข็งโดยสมบูรณ์ โดยแช่เมมเบรนในสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลาย (Nonsolvent) และ
- 5) ระเหยสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลายออกจากเมมเบรน

2.5 เมมเบรนฐานไคโตซาน

ไคโตซาน (Chitosan) เป็นสารพอลิเมอร์ชนิดอินทรีย์ที่เตรียมได้จากไคติน (Chitin) โดยการกำจัดหมู่ Acetyl ของน้ำตาล N-Acetyl-D-Glucosamine ออกไปไม่ต่ำกว่าร้อยละ 50 ของโมเลกุล น้ำตาลทั้งหมดในสายโซ่ไคติน ดังแสดงโครงสร้างเชิงเคมีในรูปที่ 11



รูปที่ 11 โครงสร้างเชิงเคมีของไคติน (ซ้าย) และไคโตซาน (ขวา)

(Younes & Rinaudo, 2015)

ไคตินเป็นวัสดุชีวภาพในธรรมชาติที่มีปริมาณมากเป็นอันดับ 2 รองจากเซลลูโลส (Cellulose) โดยทั่วไปจะอยู่ในรูปสารประกอบเชิงซ้อนปะปนกับสารอื่นๆ เช่น หินปูน แคลเซียม และโปรตีน เป็นต้น ซึ่งส่วนใหญ่เกิดจากสะสมตัวของซากสัตว์และจุลินทรีย์ดังแสดงในตารางที่ 3 และด้วยคุณสมบัติของไคโตซานที่เป็นวัสดุชีวภาพที่หาได้ง่าย มีราคาถูก มีความเป็นพิษต่ำมาก และมีความทนทานต่อตัวทำละลายอินทรีย์สูง งานวิจัยเกี่ยวกับการนำไคโตซานมาขึ้นรูปเป็นแผ่นเมมเบรนเพื่อใช้ในระบบการแยกสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon) และตัวทำละลายอินทรีย์จึงได้รับความนิยมนำมาอย่างต่อเนื่อง

ตารางที่ 3 แหล่งกำเนิดที่สำคัญของไคติน

สัตว์ไม่มีกระดูกสันหลังประเภทปล้อง (Arthropods)		จุลินทรีย์ (Microorganisms)
หอนอนทะเล	แมงป่อง	สาหร่ายสีเขียว
หอย	มด	สาหร่ายสีเขียวแกมน้ำตาล
กิ้งก่ามกราม	แมลงสาบ	ยีสต์
กิ้งนาง	แมลงปีกแข็ง	เชื้อรา (ผนังเซลล์)
ปู	แมงมุม	สปอร์ของแบคทีเรีย

(Kotsaeng, Vongcharoen, & Namtaku, 2012)

2.6 การเชื่อมขวางเมมเบรนพอลิเมอร์

การเชื่อมขวางพอลิเมอร์ (Polymer Cross-Linking) เป็นการเชื่อมสายโซ่พอลิเมอร์สายหนึ่งไปยังสายโซ่พอลิเมอร์ข้างเคียง มีทั้งการเชื่อมด้วยมอนอเมอร์ของพอลิเมอร์ชนิดนั้นเองหรือเชื่อมด้วยหมู่ฟังก์ชันอื่นๆ พอลิเมอร์ที่ผ่านการเชื่อมขวางจะมีโครงสร้างเป็นตาข่ายแบบร่างแหดังแสดงในรูปที่ 12 การเชื่อมขวางจะส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลขยับตัวยากเมื่อได้รับแรงหรือความร้อน วัสดุพอลิเมอร์ที่ผ่านการเชื่อมขวางจึงรับแรงได้ดี แข็งแรง แต่มีความยืดหยุ่นต่ำ และมักไม่หลอมเหลวเมื่อได้รับความร้อน เมื่อความร้อนสูงถึงอุณหภูมิสลายตัว (Degradation Temperature) วัสดุจะสลายตัวไปเนื่องจากพันธะเคมีแตกหัก การเชื่อมขวางนิยมทำกับวัสดุพอลิเมอร์ที่ต้องการความแข็งแต่ไม่ต้องการความยืดหยุ่น เช่น หลังคาไฟเบอร์ (Fiberglass Roof) และถ้วยชามเมลามีน (Melamine Bowl) เป็นต้น (Nontali, Laosamathisakul, Kijawang, & Sanguan, 2009)



รูปที่ 12 โครงสร้างพอลิเมอร์แบบเส้น (ซ้าย)
และโครงสร้างพอลิเมอร์แบบเชื่อมขวาง (ขวา)
(Nontali et al., 2009)

การเชื่อมขวางในเมมเบรนพอลิเมอร์นอกจากเป็นการเสริมความแข็งแรงให้กับเมมเบรนแล้ว การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างพอลิเมอร์ให้เป็นแบบร่างแหยังส่งผลต่อสมรรถนะของเมมเบรนด้วย การเชื่อมขวางนิยมทำในเมมเบรนพอลิเมอร์สำหรับการแยกแก๊สผสมเนื่องจากโครงสร้างของพอลิเมอร์มีผลต่อการเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนของโมเลกุลแก๊สโดยตรง แตกต่างจากระบบการแยกที่ใช้เมมเบรนที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ ผลการเชื่อมขวางเมมเบรนพอลิเมอร์ในงานวิจัยต่างๆแสดงในตารางที่ 5 การเชื่อมขวางเมมเบรนพอลิเมอร์ส่วนมากมักเป็นการลดความสามารถในการซึมผ่านเมมเบรนของแก๊สลงแต่เพิ่มความสามารถในการแยกสารผสมให้มีค่าสูงขึ้นเนื่องจากโครงสร้างพอลิเมอร์แบบเชื่อมขวางมีความซับซ้อน โมเลกุลแก๊สที่มีขนาดใหญ่เคลื่อนที่ผ่านได้ยากขึ้นเมื่อเทียบกับโครงสร้างเมมเบรนแบบเส้นที่ไม่ผ่านการเชื่อมขวาง

ตารางที่ 5 ตัวอย่างการปรับปรุงเมมเบรนพอลิเมอร์โดยการเชื่อมขวาง

วัสดุประกอบเมมเบรน	ระบบการแยก	ภาวะดำเนินการ	สมรรถนะ	อ้างอิง
^B Chitosan (H ₂ SO ₄ Cross-Linked) ^F Zeolite 4A Powder	Gas Separation ⁱ Carbon Dioxide ^j Methane	^T 30 °C ^P 1 Bars	^P ≈230 Barrers ^X α 32.8 ^X	#1
^B Chitosan (H ₂ SO ₄ Cross-Linked)	Gas Separation ⁱ Methane ^j Nitrogen	^T 25 °C ^P 4 Bars	^P 140 Barrers ^P 76 Barrers ^X α 1.2 α 1.5 ^X	#2
^B Polyimide (EDA Cross-Linked) ^F ZIF-8 (Zeolite Framework)	Gas Separation (ทดสอบแก๊สเดียว) ⁱ Oxygen ^j Nitrogen	^T 35 °C ^P 3.5 Bars	^P 450 Barrers O ₂ ^P 17 Barrers O ₂ ^X ^P 137 Barrers N ₂ ^P 2 Barrers N ₂ ^X α 3.3 α 8.5 ^X	#3
^B Polyvinyl Alcohol (Ti Cross-Linked) ^B Polyamidoamine	Gas Separation ⁱ Carbon Dioxide ^j Hydrogen	^T 40 °C ^P 7 Bars	^P >20 Barrers ^X α >30 ^X	#4

^B ฐานพอลิเมอร์

^F อนุภาคอินทรีย์

^S วัสดุรองรับ

#1 (Ussaratnivas, 2008)

#2 (Muangmandee, 2016)

ⁱ เฟอร์มิเอตที่ต้องการ

^j รีเทนเทตที่ต้องการ

CHULALONGKORN UNIVERSITY

^T อุณหภูมิ

^P ความดัน

#3 (Wijenayake et al., 2013)

#4 (Duan, Kai, Saito, Yamazaki, & Ikeda, 2014)

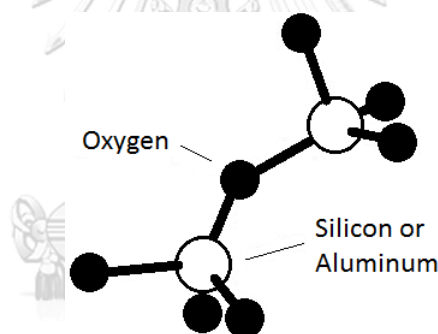
^P ความสามารถในการซึมผ่าน

α แฟกเตอร์การแยก (i/j)

^X สมรรถนะหลังเชื่อมขวาง

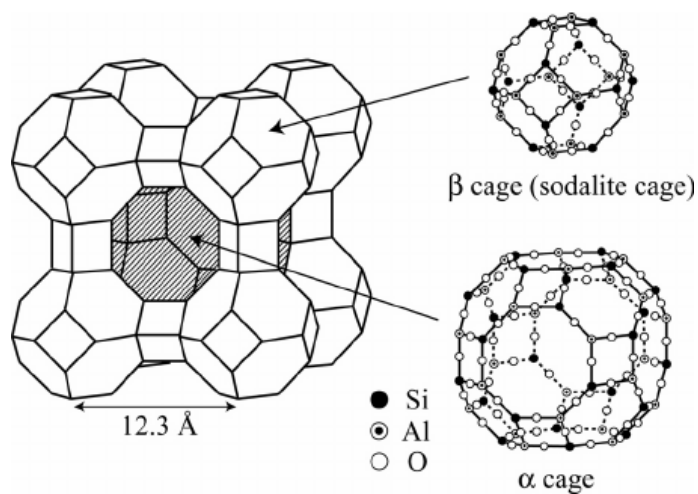
2.7 อนุภาคซีโอไลต์ 4A

ซีโอไลต์ (Zeolite) ถูกค้นพบในรูปของแร่ธรรมชาติเมื่อ 250 ปีก่อนในสวีเดน จัดเป็นกลุ่มของแร่ที่เรียกว่าไฮเดรตอะลูมิโนซิลิเกต (Hydrated Alumino-Silicates) เนื่องจากสมบัติของแร่ซีโอไลต์คือสามารถดูดซับน้ำได้ง่ายและเมื่อได้รับความร้อนจะปลดปล่อยน้ำออกมา ลักษณะโดยทั่วไปซีโอไลต์จะเป็นผลึกแข็ง โครงสร้างซีโอไลต์เกิดจากการเชื่อมต่อกันอย่างเป็นระเบียบแบบทรงสี่หน้า (Tetrahedral) ของหน่วยซิลิเกต (Silicate, SiO_4) และอะลูมินต (Aluminate, AlO_4) ทำให้เกิดเป็นช่องว่างระหว่างโมเลกุลเชื่อมต่อกันอย่างเป็นระเบียบ ขนาดตั้งแต่ 2 – 10 อังสตรอม นอกจากนี้ภายในโครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลต์ที่พบทั่วไปในรูปแบบของแร่ธรรมชาติมักมีประจุบวกของโลหะ เช่น โซเดียม โพแทสเซียม แคลเซียม เกาะอยู่อย่างหลวมๆภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ด้วย (Ooppacha & Wattapoj, 2009) ปัจจุบันซีโอไลต์มีมากกว่า 600 ชนิด ซึ่งความแตกต่างในโครงสร้างมีผลต่อสมบัติต่างๆของซีโอไลต์ เช่น โครงสร้างผลึก ความหนาแน่น และขนาดของโพรง เป็นต้น การจำแนกชนิดของซีโอไลต์นั้นอาศัยขนาดและรูปร่างของโพรงซีโอไลต์เป็นหลัก ซึ่งเป็นส่วนที่ทำให้ซีโอไลต์สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในงานที่แตกต่างกันได้



รูปที่ 13 หน่วยโครงสร้างทรงสี่หน้าของซีโอไลต์

ซีโอไลต์ 4A เป็นซีโอไลต์ที่มีคุณสมบัติด้านการดูดซับแก๊สและการกรองระดับโมเลกุล เนื่องจากโครงสร้างผลึกมีขนาด 12.3 อังสตรอม และมีรูพรุนขนาด 4.2 อังสตรอม เป็นขนาดช่องเปิดที่ใกล้เคียงกับขนาดเชิงจลนศาสตร์ของโมเลกุลแก๊สหลายชนิด ดังแสดงในรูปที่ 14 และตารางที่ 6 แสดงสมบัติโดยทั่วไปของอนุภาคซีโอไลต์ 4A ด้วยสมบัติดังกล่าวทำให้ปัจจุบันมีการศึกษาและประยุกต์ใช้งานอนุภาคซีโอไลต์ 4A ในระบบการดูดซับและการแยกแก๊สต่างๆมากมายดังแสดงตัวอย่างงานวิจัยในตารางที่ 7



รูปที่ 14 หน่วยโครงสร้างของซีโอไลต์ 4A

(Nakano & Nozue, 2007)

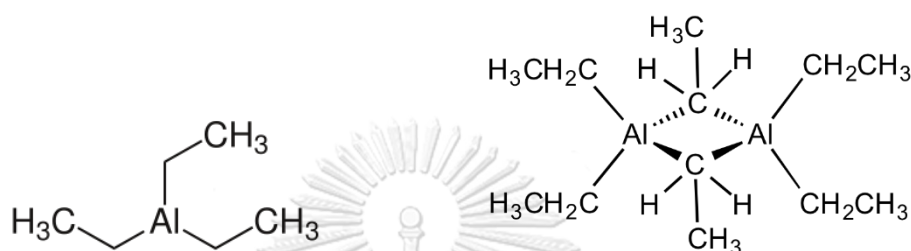
ตารางที่ 6 สมบัติโดยทั่วไปของซีโอไลต์ 4A

ปัจจัย	สมบัติ
รูปแบบ	อิสระ
สี (ผง)	ขาว - เทา
ขนาดอนุภาค (ผง)	4 - 6 ไมโครเมตร
ความหนาแน่น	0.4 - 0.5 กรัมต่อมิลลิลิตร
รูปทรงผลึก	ลูกบาศก์
ขนาดโครงสร้างผลึก	12.3 อังสตรอม
ขนาดรูพรุน	4.2 อังสตรอม
ความนิยมนำไปใช้งานในอุตสาหกรรม	<ol style="list-style-type: none"> กำจัดคาร์บอนไดออกไซด์จากแก๊สธรรมชาติ อากาศ แก๊สเฉื่อย และแก๊สอุตสาหกรรม กำจัดสารประกอบไฮโดรคาร์บอน แอมโมเนีย และเมทานอล จากแก๊สเชื้อเพลิงสังเคราะห์ (Syngas) เป็นส่วนประกอบในระบบเบรกรถบรรทุกหนัก เป็นส่วนประกอบในสารดูดความชื้นชนิดพร้อมใช้งาน

(Breck, 1975), (CHEMXIN-Network-Studio, 2016)

2.8 ผลกระทบของ TEAL ต่อเมมเบรนพอลิเมอร์

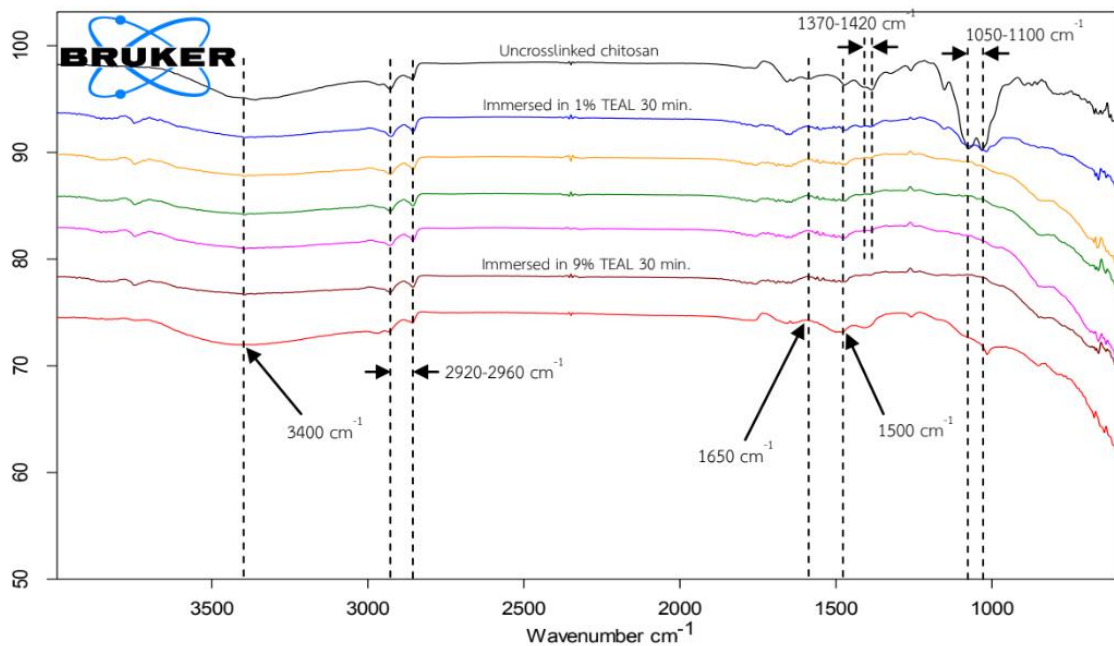
TEAL หรือไตรเอทิลอะลูมิเนียม (Triethylaluminum, $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$) เป็นสารประกอบอะลูมิเนียมที่นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (Co-Catalyst) ในอุตสาหกรรมการผลิตพอลิเอทิลีนและพอลิโพรพิลีน TEAL โดยทั่วไปจะอยู่ในรูปไดเมอร์มีสถานะเป็นของเหลวระเหยง่าย ไอระเหยอยู่ในรูปมอนอเมอร์ มีความเป็นพิษสูงและเป็นอันตรายต่อระบบทางเดินหายใจอย่างมาก โครงสร้างของ TEAL แสดงในรูปที่ 15



รูปที่ 15 โครงสร้างของ TEAL แบบมอนอเมอร์ (ซ้าย) และแบบไดเมอร์ (ขวา)
(Vass, Tarczay, Magyarfalvi, Bödi, & Szepes, 2002)

TEAL ในเทคโนโลยี CX ทำงานร่วมกับไททาเนียมเตตระคลอไรด์ (Titanium Tetrachloride, TiCl_4) ในรูปแบบตัวเร่งปฏิกิริยาคู่ชนิด Ziegler-Natta ในปฏิกิริยาพอลิเอทิลีนพอลิเมอไรเซชันดังกล่าวในหัวข้อที่ 2.1 เมื่อเสร็จสิ้นปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์พลาสติกเหลวจะถูกส่งไปเป่าแห้งด้วยไนโตรเจน แก๊สผสมที่เกิดขึ้นจากการเป่าแห้งจะเข้าสู่ระบบการแยกด้วยเมมเบรน ไอระเหยของ TEAL ที่ปะปนมากับแก๊สผสมอาจเกิดการคีเลชัน (Chelation) ระหว่างอะตอมอะลูมิเนียมและบางหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างของเมมเบรนพอลิเมอร์ ถึงแม้ปริมาณ TEAL ในแก๊สผสมจะมีเพียงเล็กน้อยแต่เมื่อสะสมในปริมาณมากย่อมส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและอาจส่งผลกระทบต่อสมรรถนะของเมมเบรน

รูปที่ 16 แสดงผลการทดสอบ FTIR (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) ของเมมเบรนไคโตซานที่ผ่านการแช่ในสารละลาย TEAL ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นเวลา 30 นาที FTIR Spectrum แสดงให้เห็นการเกิดคีเลชันของอะตอมอะลูมิเนียมกับหมู่ฟังก์ชันเอมีน (NH Groups) จากการลดลงของจุดยอดช่วงหมายเลขคลื่น $1050-1100 \text{ cm}^{-1}$ (C-N Stretching (Alkyl)) เมื่อแช่ในสารละลาย TEAL ที่มีความเข้มข้นตั้งแต่ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักขึ้นไป



รูปที่ 16 FTIR Spectrum ของเมมเบรนไคโตซานที่ผ่านการเชื่อมละลาย TEAL

อย่างไรก็ตามการเกิดพันธะของอะตอมอะลูมิเนียมกับหมู่ฟังก์ชันใดๆในเมมเบรนพอลิเมอร์ยังไม่สามารถบอกการเปลี่ยนแปลงสมรรถนะของเมมเบรนในเทอมของความสามารถในการซึมผ่านและความสามารถในการแยกโดยตรงได้ トラバドที่เมมเบรนยังไม่ฉีกขาดหรือเสียหาย จึงควรใช้การทดสอบการซึมผ่านแก๊สผสมเพื่อเปรียบเทียบความสามารถในการต้านทาน TEAL ที่ความเข้มข้นต่างๆของเมมเบรนแต่ละชนิด เพื่อนำไปวิเคราะห์เป็นอายุการใช้งานและความคุ้มค่าในเชิงเศรษฐศาสตร์ต่อไป

2.9 การตรวจสอบองค์ประกอบแก๊สด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารโดยมีแก๊สเป็นเฟสเคลื่อนที่ และคอลัมน์ (GC Column) เป็นเฟสอยู่กับที่ ตัวอย่างที่สามารถวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิคนี้ได้จะต้องสามารถระเหยกลายเป็นไอได้ง่าย ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีจะเรียกว่า “โครมาโตแกรม (Chromatogram)” และเรียกค่าปริมาณองค์ประกอบที่แยกออกจากกันว่า “พีค (Peak)” ซึ่งแต่ละพีคจะบ่งบอกถึงจำนวนของสารผสมที่อยู่ในตัวอย่างนั้น เราสามารถวิเคราะห์ผลเชิงคุณภาพ (Qualitative) ได้โดยการเปรียบเทียบเวลาที่สารถูกชะออกจากคอลัมน์ระหว่างสารมาตรฐานและตัวอย่าง และสามารถวิเคราะห์ผลเชิงปริมาณ (Quantitative) ได้โดยใช้ขนาดสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์ตัวอย่างไปเทียบกับสัญญาณของสารมาตรฐานเช่นกัน ส่วนประกอบที่สำคัญสำหรับเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟดังแสดงในรูปที่ 17 ได้แก่

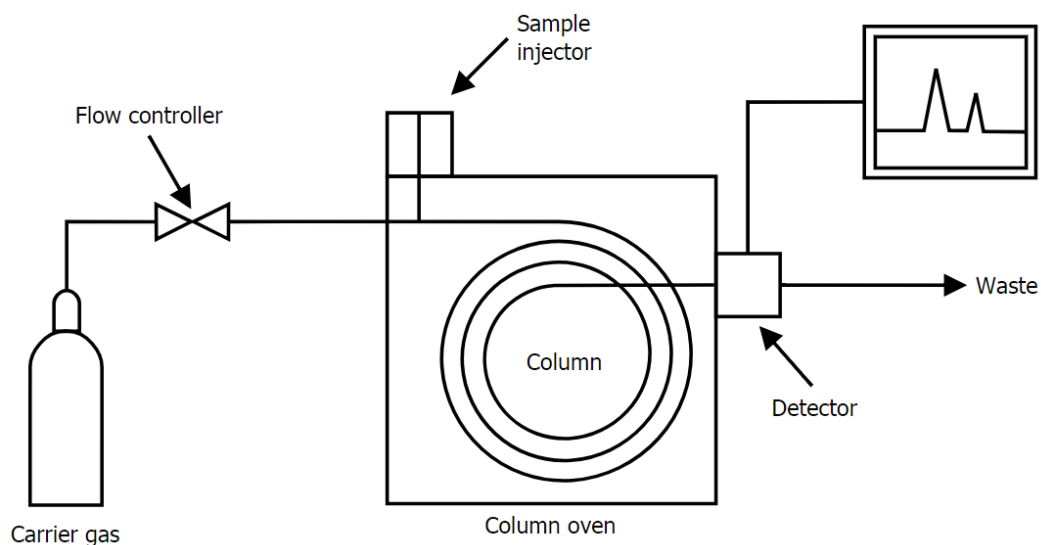
1. แก๊สตัวพา (Carrier Gas) ทำหน้าที่พาแก๊สตัวอย่างเข้าสู่คอลัมน์เพื่อแยกองค์ประกอบและพาเข้าสู่ตัวตรวจวัดเพื่อบันทึกสัญญาณ แก๊สตัวพาควรเป็นแก๊สเฉื่อยและไม่เป็นชนิดเดียวกับองค์ประกอบในแก๊สตัวอย่าง การจ่ายแก๊สตัวพาต้องจ่ายคงที่และต่อเนื่องตลอดเวลาที่ทำการตรวจวัด

2. ส่วนฉีดสาร (Injector) ทำหน้าที่รับแก๊สตัวอย่างที่ถูกฉีดเข้าสู่ระบบและระเหยทุกองค์ประกอบในตัวอย่างให้กลายเป็นไอ ส่วนฉีดสารจำเป็นต้องได้รับการตั้งค่าความร้อนให้เหมาะสมกับแก๊สตัวอย่าง

3. คอลัมน์ (Column) และตู้อบคอลัมน์ (Column Oven) ทำหน้าที่แยกแก๊สตัวอย่างและควบคุมอุณหภูมิเพื่อป้องกันการควบแน่นขององค์ประกอบในแก๊สตัวอย่างตามลำดับ

4. ตัวตรวจวัด (Detector) ทำหน้าที่ในการตรวจวัดตัวอย่างที่ถูกแยกเรียบร้อยแล้วให้สามารถแปรผลได้ด้วยระบบไฟฟ้าและคอมพิวเตอร์

5. ซอฟต์แวร์และคอมพิวเตอร์สำหรับการประมวลผล ทำหน้าที่ในการบันทึกข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ ประมวลผล และรายงานผลการวิเคราะห์



รูปที่ 17 แผนผังองค์ประกอบเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี

(Daniel, 1999)

โดยในการแยกสารผสมให้เป็นสารเชิงเดี่ยวของคอลัมน์นั้นจะอาศัยความแตกต่างของสมบัติของแต่ละองค์ประกอบในสารผสมตัวอย่าง เช่น น้ำหนักโมเลกุล จุดเดือด โครงสร้างของสาร และสมบัติทางเคมี ในการทำปฏิกิริยากับสารที่อยู่ภายในคอลัมน์ ซึ่งแตกต่างกันไปในคอลัมน์แต่ละชนิด หลังจากที้องค์ประกอบของสารผสมแต่ละชนิดถูกแยกเป็นสารเชิงเดี่ยวแล้ว จะเคลื่อนที่อยู่ภายในคอลัมน์ในเวลาที่แตกต่างกัน จากนั้นสารเชิงเดี่ยวแต่ละชนิดจะผ่านเข้าตัวตรวจจับสัญญาณและแปรผลออกมาเป็นโครมาโทแกรม ซึ่งสารเชิงเดี่ยวแต่ละสารจะมีระยะเวลาที่อยู่ในคอลัมน์ (Retention Time, RT) เฉพาะตัว ในการวิเคราะห์ผลจึงสามารถนำพื้นที่ใต้พีคของแต่ละสารมาคำนวณผลเปรียบเทียบกับโครมาโทแกรมของสารมาตรฐานก็จะคำนวณปริมาณของสารตัวอย่างได้

2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Shen และคณะ (2014) ศึกษาการใช้เมมเบรนฐาน Chitosan ที่ได้รับการปรับปรุงโดยการเติมอนุภาค Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWNTs) ผสม Silver Ion เพื่อใช้ในระบบการแยก Benzene และ Cyclohexane แบบ Pervaporation พบว่าเมมเบรน Chitosan แบบดั้งเดิมมีค่าความสามารถในการซึมผ่านและค่าแฟกเตอร์การแยก Benzene จาก Cyclohexane เท่ากับ $30 \text{ g/m}^2/\text{hr}$ และ 15 ตามลำดับ ที่ 20°C และความเข้มข้น Benzene 10% แต่เมื่อทำการเติมอนุภาค Multi-Walled Carbon Nanotubes ผสม Silver Ion ปริมาณ 1.5% ค่าความสามารถในการซึมผ่านและค่าแฟกเตอร์การแยกสูงขึ้นถึง $278 \text{ g/m}^2/\text{hr}$ และ 31 ตามลำดับ เนื่องจากโมเลกุลของ Benzene ประกอบไปด้วยพันธะคู่ที่อุดมไปด้วยอิเล็กตรอนจำนวนมาก การเติม Silver Ion ที่เป็นประจุบวกจึงช่วยให้ Benzene ซึมเข้าสู่เนื้อเมมเบรนได้รวดเร็วขึ้น ส่งผลให้ค่าความสามารถในการซึมผ่านและค่าแฟกเตอร์การแยก Benzene จาก Cyclohexane มีค่าสูงขึ้น

Dharupaneedi และคณะ (2014) ศึกษาการใช้เมมเบรนฐาน Chitosan ที่ได้รับการปรับปรุงโดยการเติมอนุภาค Graphene Sheets เพื่อใช้ในระบบการแยกน้ำและ Ethanol แบบ Pervaporation พบว่าเมมเบรน Chitosan แบบดั้งเดิมมีค่าความสามารถในการซึมผ่านเมมเบรนของแก๊สและค่าแฟกเตอร์การแยกน้ำจาก Ethanol เท่ากับ 67 Barrers และ 237 ตามลำดับ ที่ 30°C และความเข้มข้นสารละลาย Ethanol 90% แต่เมื่อเติมอนุภาค Graphene Sheets ปริมาณ 2.5% โดยน้ำหนัก เมมเบรนจะมีค่าความสามารถในการซึมผ่านและค่าแฟกเตอร์การแยกน้ำจาก Ethanol สูงถึง 84 Barrers และ 1093 ตามลำดับ เนื่องจาก Graphene Sheets มีความชอบน้ำ (Hydrophilicity) สูง การเติมอนุภาค Graphene Sheets จึงเป็นการช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับน้ำให้กับเมมเบรน ส่งผลให้เมมเบรนสามารถแยกน้ำออกจากสารละลาย Ethanol ได้ดีขึ้น

Zhang และคณะ (2013) ศึกษาการเคลือบตาข่ายทองแดงขนาด 300 ช่องต่อตารางนิ้วด้วย Chitosan แล้วนำไปใช้ในระบบการกรองแยกน้ำเกลือ (จำลองน้ำทะเล) และน้ำมัน เลียนแบบการขจัดคราบน้ำมันที่สะสมบนเปลือกของสัตว์ทะเลจำพวกกุ้งและปู พบว่า Chitosan ช่วยให้ตาข่ายทองแดงสามารถกัก Hexane, Gasoline, Diesel และ Crude Oil ไว้ได้ ในขณะที่ปล่อยให้ น้ำเกลือ ผ่านตาข่ายทองแดงไป โดยน้ำเกลือที่ได้นั้นมีความบริสุทธิ์สูงถึง 99.99 %, 99.90%, 99.00% และ 99.90% ตามลำดับ

ชมพูนุช อุศรัตนิवास (2008) ศึกษาการใช้เมมเบรนฐาน Chitosan ที่ได้รับการปรับปรุงโดยการเติมอนุภาค Zeolite 4A และเชื่อมขวางด้วยสารละลายกรด Sulfuric เพื่อใช้ในระบบการแยก Methane จาก Bio-Gas (Carbon Dioxide, Hydrogen, Nitrogen) พบว่าที่อุณหภูมิ 30°C ความดันขาเข้าเมมเบรน 2 Bars ความดันฝั่งเพอร์มิเอตที่ความดันบรรยากาศ เมมเบรน Chitosan ที่มีปริมาณอนุภาค Zeolite 4A ผสมอยู่ 40% โดยน้ำหนัก มีความสามารถในการแยกสูงที่สุด โดยมีค่าแฟกเตอร์การแยก CO_2/CH_4 , H_2/CH_4 และ N_2/CH_4 เท่ากับ 32.8, 71.9 และ 1.4 ตามลำดับ ขณะที่ค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊ส CO_2 , CH_4 , H_2 และ N_2 เท่ากับ 195.6, 6.0, 428.0 และ 8.2 Barrers ตามลำดับ เนื่องจากอนุภาค Zeolite 4A มีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงกลไกการแยกแก๊สแบบ Molecular Sieving และการเชื่อมขวางเป็นการเพิ่มความซับซ้อนให้กับโครงสร้าง Chitosan จึงทำให้เมมเบรน Chitosan ที่ผ่านการปรับปรุงดังกล่าวมีความสามารถในการแยกแก๊สสูง

ณัฐศิษฐ์ ม่วงมันดี (2016) ศึกษาการใช้เมมเบรนฐาน Chitosan ที่ได้รับการปรับปรุงโดยการแช่ในสารละลาย Silver Nitrate (AgNO_3) เพื่อเติมอนุภาค Silver Ion (Ag^+) ในโครงสร้างเมมเบรนสำหรับใช้ในระบบการแยกแก๊สผสม Nitrogen/Carbon Dioxide/Methane พบว่าการแช่เมมเบรน Chitosan ในสารละลาย Silver Nitrate เข้มข้น 0.05 Molar ช่วยเสริมความสามารถในการซึมผ่านแก๊สและค่าแฟกเตอร์การแยก CH_4/N_2 และ CH_4/CO_2 ของเมมเบรนจาก 140 Barrers, 1.3 และ 1.7 ตามลำดับ เพิ่มเป็น 4800 Barrers, 1.7 และ 2.3 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 30°C ความดันขาเข้าเมมเบรน 5 Bars ความดันฝั่งเพอร์มิเอตที่ความดันบรรยากาศ จากผลการทดสอบคาดว่า Ag^+ มีส่วนช่วยในการเพิ่มความสามารถในการดูดซับแก๊สให้กับเมมเบรน Chitosan

Wijenayake และคณะ (2013) ศึกษาการปรับปรุงเมมเบรนชนิดมิกซ์เมทริกซ์ Polyimide/ZIF-8 (Zeolitic Imidazole Framework) โดยการเชื่อมขวางผิวหน้าเมมเบรนด้วย Ethylenediamine (EDA) Vapor และทดสอบความสามารถในการแยกแก๊สเดี่ยว (การทดสอบและเปรียบเทียบอัตราการซึมผ่านเมมเบรนของแก๊สเดี่ยวแต่ละชนิด) พบว่าการเชื่อมขวางผิวหน้าเมมเบรนช่วยเพิ่มความสามารถในการแยกแก๊สเดี่ยว H_2/CO_2 , H_2/N_2 , O_2/N_2 และ H_2/CH_4 จาก 1.4, 16.0, 3.3 และ 15.3 เป็น 13.1, 155.0, 8.6 และ 222.1 ตามลำดับ ในขณะที่ความสามารถในการซึมผ่านแก๊สเดี่ยว H_2 , CO_2 , N_2 , CH_4 และ O_2 ลดลงจาก 2136.6, 1552.9, 137.3, 140.3 และ 449.7 เป็น 283.5, 23.7, 2.0, 1.40 และ 16.9 Barrers ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 35°C ความดันขาเข้าเมมเบรน 4.5 Bars ความดันฝั่งเพอร์มิเอตที่ความดันบรรยากาศ

Duan และคณะ (2014) ศึกษาการใช้เมมเบรนที่เตรียมขึ้นจาก Polyamidoamine (PAMAM) และ Polyvinyl Alcohol (PVA) ที่ผ่านการเชื่อมขวางด้วย Ti-Based Cross-Linkers (TC-400, TC-310, T-2678) ในระบบการแยกแก๊ส Carbon Dioxide จาก Hydrogen พบว่าการเชื่อมขวาง Polyvinyl Alcohol ช่วยเพิ่มความแข็งแรงเชิงกลและความเสถียรเชิงอุณหภูมิให้กับเมมเบรน การใช้ Ti-Based Cross-Linkers แต่ละชนิดส่งผลต่อความสามารถในการแยกของเมมเบรน แตกต่างกัน โดยชนิด TC-400 ช่วยให้เมมเบรนมีค่าแฟกเตอร์การแยกสูงที่สุด คือมากกว่า 30 ในขณะที่ค่าการซึมผ่านเมมเบรนของ Carbon Dioxide มากกว่า $1.0 \times 10^{-10} \text{ m}^3(\text{STP})/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ ที่อุณหภูมิ 40°C ความดันย่อยของ Carbon Dioxide เท่ากับ 560 kPa

Zhong และคณะ (2014) ศึกษาการเตรียมเมมเบรนจาก Zeolite ชนิด ZIF-8 (Zeolitic Imidazole Framework) บนวัสดุรองรับ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Disc ด้วยวิธี Facile Solvothermal Seed Growth เพื่อใช้ในระบบการแยก Nitrogen จาก Gasoline (n-Pentane, n-Hexane, n-Heptane) พบว่าที่อุณหภูมิ 25°C ความแตกต่างความดันระหว่างฝั่งขาเข้าเมมเบรนและเพอร์มิเอต 0.05 MPa และความเข้มข้นของ Gasoline 30% เมมเบรน ZIF-8 มีค่าการซึมผ่านเมมเบรนของแก๊สผสม $\text{N}_2/\text{n-C}_5\text{H}_{12}$, $\text{N}_2/\text{n-C}_6\text{H}_{14}$ และ $\text{N}_2/\text{n-C}_7\text{H}_{16}$ เท่ากับ 9.20×10^{-8} , 7.16×10^{-8} และ $9.20 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ ตามลำดับ ในขณะที่ค่าแฟกเตอร์การแยกของแก๊สผสมดังกล่าวมีค่าเท่ากับ 2.03, 2.46 และ 2.60 ตามลำดับ

Cakal และคณะ (2008) ศึกษาการเตรียมเมมเบรนชนิดมิกซ์เมทริกซ์ Polyethersulfone/SAPO-34 (Zeolitic Catalyst) เพื่อใช้ในระบบทดสอบการแยกแก๊สเดี่ยว Hydrogen, Carbon Dioxide และ Methane พบว่าที่อุณหภูมิ 25°C ความแตกต่างความดันระหว่างฝั่งขาเข้าเมมเบรนและเพอร์มิเอต 3 บรรยากาศ เมมเบรนที่มีส่วนผสมของ SAPO-34 ปริมาณ 20% โดยน้ำหนัก มีค่าความสามารถในการแยกแก๊สเดี่ยว H_2/CO_2 , H_2/CH_4 และ CO_2/CH_4 เท่ากับ 2.24, 82.8 และ 37.0 ตามลำดับ ซึ่งคำนวณได้ตามสัดส่วนความสามารถในการซึมผ่านแก๊ส H_2 , CO_2 และ CH_4 ที่มีค่าเท่ากับ 12.92, 5.77 และ 0.156 ตามลำดับ ซึ่งมีความสามารถในการแยกสูงกว่าเมมเบรน Polyethersulfone แบบดั้งเดิมที่มีค่าความสามารถในการแยกแก๊สเดี่ยว H_2/CO_2 , H_2/CH_4 และ CO_2/CH_4 เท่ากับ 2.01, 66.7 และ 33.2 ตามลำดับ ซึ่งคำนวณจากความสามารถในการซึมผ่านแก๊ส H_2 , CO_2 และ CH_4 ที่มีค่าเท่ากับ 8.94, 4.45 และ 0.134 Barrers ตามลำดับ เนื่องจาก SAPO-34 ช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับแก๊สต่างๆ ให้กับเมมเบรน และเพิ่มขึ้นน้อยลงสำหรับแก๊สที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ขึ้น ส่งผลให้ H_2 ซึมผ่านได้รวดเร็วมากขึ้นมากกว่า CO_2 และ CH_4

Ismail และคณะ (2012) ศึกษาการเตรียมเมมเบรนชนิดมิกซ์เมทริกซ์ Polyethersulfone /Zeolite 4A Hollow Fiber เพื่อใช้ในกระบวนการแยก Carbon Dioxide จาก Methane และกระบวนการแยก Oxygen จาก Nitrogen พบว่าที่อุณหภูมิ 25°C ความแตกต่างความดันระหว่างฝั่งขาเข้าเมมเบรนและเพอร์มิเอต 10 บรรยากาศ เมมเบรนที่ผ่านการเติม Zeolite 4A ด้วยการเชื่อมของ Dynasylan Ameo (DA) Silane ปริมาณ 20% มีความสามารถในการซึมผ่านแก๊สเดี่ยว CO₂, CH₄, O₂ และ N₂ เท่ากับ 6.67, 0.232, 2.71 และ 0.567 Barrers ตามลำดับ สามารถนำมาคำนวณเป็นความสามารถในการแยกแก๊สเดี่ยว CO₂/CH₄ และ O₂/N₂ ได้เท่ากับ 28.75 และ 4.78 ตามลำดับ ซึ่งเพิ่มขึ้นจากเมมเบรน Polyethersulfone แบบดั้งเดิมที่มีค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊สเดี่ยว CO₂, CH₄, O₂ และ N₂ เท่ากับ 33.77, 11.81, 8.94 และ 4.19 Barrers ตามลำดับ นำมาคำนวณความสามารถในการแยกแก๊สเดี่ยว CO₂/CH₄ และ O₂/N₂ ได้เท่ากับ 2.86 และ 2.13 ตามลำดับ การลดลงของความสามารถในการซึมผ่านและการเพิ่มขึ้นของความสามารถในการแยกแก๊สเดี่ยวเป็นผลมาจากอนุภาค Zeolite 4A มีขนาดรูพรุนขนาดเล็กกว่าเนื้อเมมเบรน Polyethersulfone และอยู่ในช่วงกลไกการแยกแก๊สแบบ Molecular Sieving ที่สามารถดักแก๊สโมเลกุลใหญ่ได้ดี

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมเมมเบรนคอมพอสิต

- 1) ไคโตซาน (Shrimp Chitosan Polymer Flake Type) (94.56% Deacetylation):
Taming Enterprises Co., Ltd.
- 2) ผงซีโอไลต์ 4A (Zeolite Na-4A Powder) (Commercial Grade):
Thai Silicate Chemicals Co., Ltd.
- 3) กรดแอสติค (CH_3COOH) ความเข้มข้นร้อยละ 99.5 (Commercial Grade)
- 4) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้นร้อยละ 50 (Commercial Grade)
- 5) กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ความเข้มข้นร้อยละ 98 (Commercial Grade)
- 6) ฝ้านอนวูฟเวนสปันบอนด์ชนิดพอลิโพรพิลีน (PP Spunbond Nonwoven Fabric) (น้ำหนัก 40 กรัมต่อตารางเมตร): CNC International Co., Ltd.
- 7) ฝ้านอนวูฟเวนสปันบอนด์ชนิดพอลิเอสเตอร์ (PES Spunbond Nonwoven Fabric) (EB050 3OW): Thai Unitika Spunbond Co., Ltd.

3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดสอบสมรรถนะเมมเบรน

- 1) ไตรเอทิลอลูมิเนียม (TEAL) (Catalytic Grade): PTT Global Chemicals Co., Ltd.
- 2) แก๊สผสม ไนโตรเจน/เฮกเซน/1-บิวทีน (95.0% N_2 /0.5% $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ /4.5% $1\text{-C}_4\text{H}_8$):
Linde

3.2 เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย

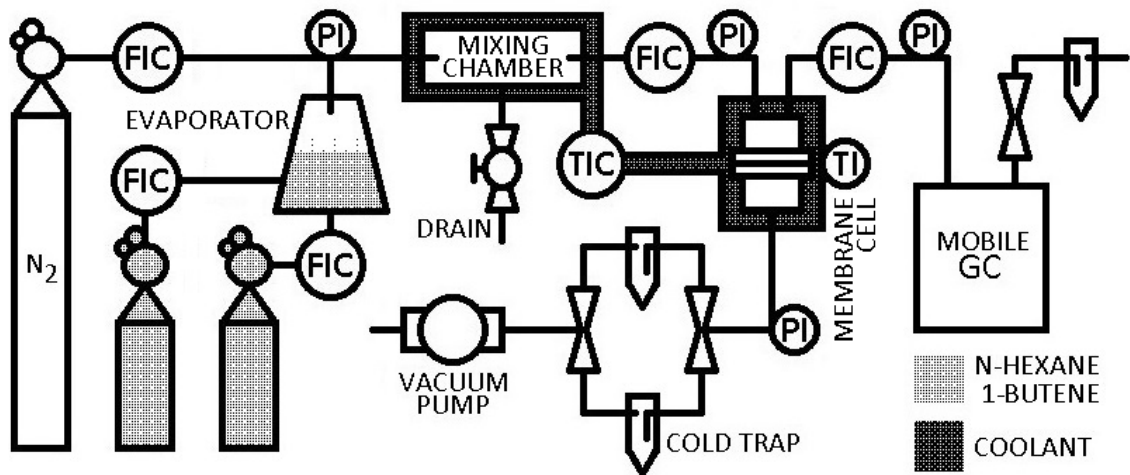
- 1) Brunauer-Emmett-Teller (BET) Surface Area Analyzer:
Quantachrome Autosorb-1 (PTTGC Laboratory Service Center)
- 2) Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM): JEOL JSM-7001F
(ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
- 3) Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometer: Bruker VERTEX 70
(PTTGC Laboratory Service Center)
- 4) Universal Testing Machine (UTM): LLOYD Instruments LR 5K
(ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
- 5) Gas Chromatograph (GC): Agilent 490 Micro GC
(PTTGC Laboratory Service Center)

3.3 อุปกรณ์ใช้ในงานวิจัย

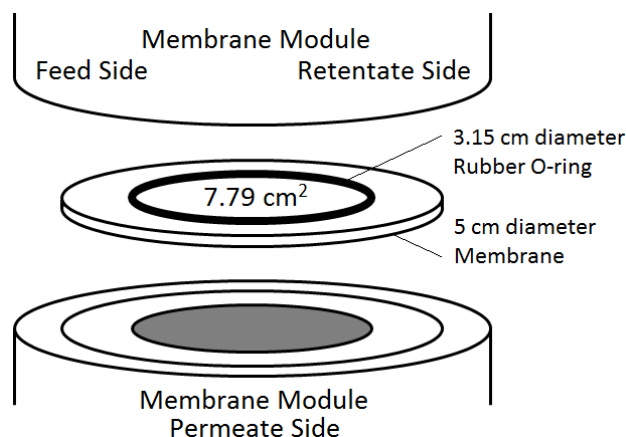
หน่วยทดสอบการซึมผ่านแก๊ส PTTGC (PTTGC Gas Permeation Testing Unit) ดังแสดงในรูปที่ 18 ได้รับการออกแบบโดยคณะวิจัยร่วม 3 ฝ่าย ระหว่างจุฬาลงกรณ์ฯ PTTGC (บริษัท พีทีที โกลบอล เคมิคอล จำกัด) และ Brave Engineering Ltd. (บริษัทผู้จัดสร้าง) ด้วยงบประมาณของ PTTGC มีองค์ประกอบดังแสดงในรูปที่ 19 เพื่อใช้ทดสอบสมรรถนะของเมมเบรนในการแยกแก๊สผสม (ไนโตรเจน/เฮกเซน/1-บิวทีน) ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยมีหน่วยทำให้กลายเป็นไอ (Evaporator) เพื่อเปลี่ยนเฟสเฮกเซนและ 1-บิวทีน ซึ่งเป็นของเหลว ณ อุณหภูมิและความดันบรรยากาศให้กลายเป็นไอ ในสัดส่วนที่ต้องการไหลผ่านไปผสมกับแก๊สไนโตรเจนที่ห้องผสมแก๊ส (Mixing Chamber) ก่อนเข้าเซลล์เมมเบรน (Membrane Cell) เป็นการทดสอบสมรรถนะของเมมเบรนในการแยกแก๊สผสมแทนการหาสมรรถนะเชิงอุทกคติของแก๊สเดี่ยว อย่างไรก็ตามด้วยข้อจำกัดของอุปกรณ์และเครื่องมือวัด ทำให้ไม่สามารถสร้างแก๊สผสมตามที่ต้องการ งานวิจัยนี้จึงเปลี่ยนเป็นการซื้อแก๊สผสม และด้วยข้อจำกัดของผู้ผลิตก็ไม่อาจได้สัดส่วนหลากหลายตามที่ต้องการ งานวิจัยนี้จึงได้ดำเนินการศึกษากับแก๊สผสมของไนโตรเจน/เฮกเซน/1-บิวทีน ที่อัตราส่วน 95.0%/0.5%/4.5% เท่านั้น ที่ภาวะอุณหภูมิและความดันใกล้เคียงกับภาวะที่ดำเนินการจริงของโรงงานกรณีศึกษา



รูปที่ 18 หน่วยทดสอบการซึมผ่านแก๊ส PTTGC



รูปที่ 19 แผนภาพหน่วยทดสอบการซึมผ่านแก๊ส PTTGC



รูปที่ 20 แผนภาพภายใน Membrane Cell

เมมเบรนจะถูกตัดเป็นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 เซนติเมตร แล้วบรรจุภายในเซลล์เมมเบรน (Membrane Cell) ที่ภายในมียาง O-ring ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.15 เซนติเมตร ประกบเมมเบรนเพื่อป้องกันแก๊สทดสอบรั่วไหลสู่ภายนอกระบบ ทำให้พื้นที่ในการซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนที่ถูกควบคุมโดยยาง O-ring มีขนาดเท่ากับ 7.79 ตารางเซนติเมตร ดังแสดงในรูปที่ 20 แก๊สที่ใช้ในการทดสอบจะถูกควบคุมอัตราการไหลโดยเครื่องควบคุมและตรวจวัดอัตราการไหล (Flow Indicator & Controller, FIC) ก่อนเข้าสู่ห้องผสมแก๊ส (Mixing Chamber) ที่มีการควบคุมอุณหภูมิให้เท่ากับภายในเซลล์เมมเบรนด้วยเครื่องควบคุมและตรวจวัดอุณหภูมิ (Temperature Indicator & Controller, TIC) แก๊สผสมจะถูกจ่ายด้วยเครื่องควบคุมและตรวจวัดอัตราการไหลเข้าสู่เซลล์เมมเบรนที่ติดตั้งเครื่องตรวจวัดความดัน (Pressure Indicator, PI) ฝั่งเพอมีเอตของเซลล์เมมเบรนเชื่อมกับปั๊มสุญญากาศ (Vacuum Pump) ฝั่งรีเทนเตตของเซลล์เมมเบรนเชื่อมต่อกับเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) เพื่อตรวจวัดสัดส่วนแก๊สที่เหลือจากการซึมผ่านเมมเบรนและนำไปวิเคราะห์สมรรถนะในการแยกแก๊สของเมมเบรนต่อไป

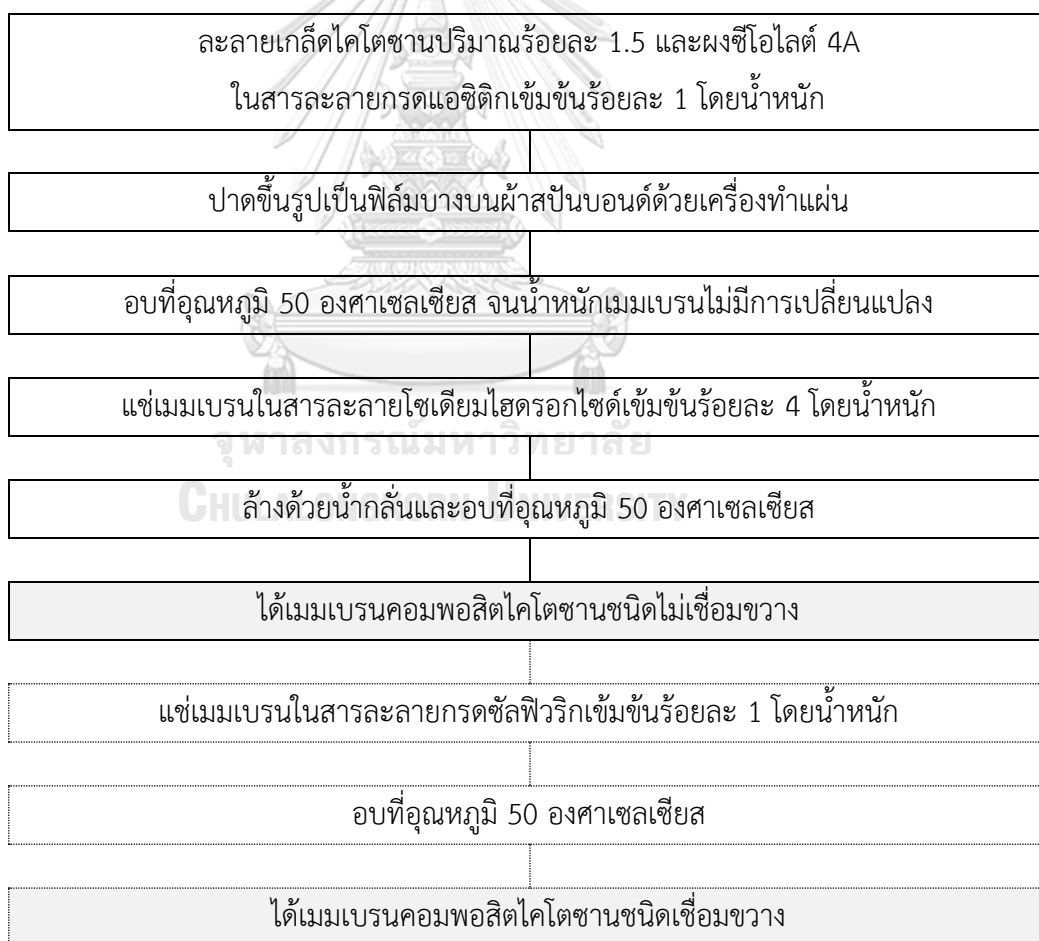
3.4 การดำเนินงานวิจัย

3.4.1 การเตรียมเมมเบรนคอมพอสิต

เมมเบรนคอมพอสิตไคโตซานที่ใช้ในงานวิจัยทั้งหมดเตรียมโดยบริษัท เอส เอส เมมเบรน จำกัด (S.S. Membrane Ltd.) เพื่อให้เมมเบรนที่เตรียมได้มีมาตรฐานและสามารถทำซ้ำได้ในปริมาณเพียงพอต่อการใช้งานในระดับอุตสาหกรรม เมมเบรนคอมพอสิตถูกเตรียมขึ้น 4 รูปแบบ ได้แก่

- 1) การเติมผงซีโอไลต์ 4A ปริมาณร้อยละ 0, 1 และ 5 โดยน้ำหนักของผงซีโอไลต์ต่อน้ำหนักเกล็ดไคโตซาน
- 2) การกำหนดความหนาเมื่อแห้งของชั้นไคโตซานเป็น 100 ไมครอน และ 50 ไมครอน โดยวัดจากความแตกต่างระหว่างความหนาชั้นวัสดุฐานรองนอนนอวูฟเวนและความหนาชั้นวัสดุฐานรองนอนนอวูฟเวนรวมกับชั้นเนื้อไคโตซาน ซึ่งผู้ผลิตแผ่นเมมเบรน (S.S. Membrane Ltd.) เป็นผู้เตรียมให้
- 3) การเลือกวัสดุฐานรองนอนนอวูฟเวน (Nonwoven Supporter) เป็นผ้าสปันบอนด์ ชนิดพอลิโพรพิลีน (PP Support) และพอลิเอสเตอร์ (PES Support)
- 4) การเชื่อมขวางเมมเบรนคอมพอสิตไคโตซานด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก

ทำให้ได้เมมเบรนในงานวิจัยทั้งหมด 24 ชนิด ดังแสดงในตารางที่ 8 และมีขั้นตอนการเตรียมเมมเบรนดังแสดงเป็นแผนภาพในรูปที่ 21



รูปที่ 21 แผนภาพการเตรียมเมมเบรนคอมพอสิตไคโตซาน

และเมมเบรนคอมพอสิตไคโตซานชนิดเชื่อมขวางโดยบริษัท เอส เอส เมมเบรน จำกัด

ตารางที่ 8 เมมเบรนคอมพอสิตไคโตซานที่ใช้ในงานวิจัย

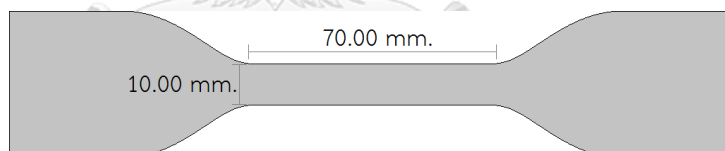
ลำดับ	เมมเบรน
1	100 micron Uncross-Linked Chitosan Membranes (PP Support)
2	100 micron Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support)
3	100 micron Uncross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PP Support)
4	50 micron Uncross-Linked Chitosan Membranes (PP Support)
5	50 micron Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support)
6	50 micron Uncross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PP Support)
7	100 micron Uncross-Linked Chitosan Membranes (PES Support)
8	100 micron Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PES Support)
9	100 micron Uncross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PES Support)
10	50 micron Uncross-Linked Chitosan Membranes (PES Support)
11	50 micron Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PES Support)
12	50 micron Uncross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PES Support)
13	100 micron Cross-Linked Chitosan Membranes (PP Support)
14	100 micron Cross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support)
15	100 micron Cross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PP Support)
16	50 micron Cross-Linked Chitosan Membranes (PP Support)
17	50 micron Cross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support)
18	50 micron Cross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PP Support)
19	100 micron Cross-Linked Chitosan Membranes (PES Support)
20	100 micron Cross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PES Support)
21	100 micron Cross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PES Support)
22	50 micron Cross-Linked Chitosan Membranes (PES Support)
23	50 micron Cross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PES Support)
24	50 micron Cross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PES Support)

MMM: Mixed Matrix Membranes

3.4.2 การศึกษาผลการปรับปรุงเมมเบรนคอมพอสิต

เมมเบรนคอมพอสิตไคโตซานที่ใช้ในงานวิจัยนี้ซึ่งผ่านการปรับปรุงสมบัติ 4 รูปแบบ ได้แก่ การเติมอนุภาคซีโอไลต์ การปรับความหนาของชั้นฟิล์มไคโตซาน การเลือกวัสดุฐานรองนอนวูฟเวน และการเชื่อมขวางด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก จะถูกนำไปทดสอบความแข็งแรงเชิงกลด้วย Universal Testing Machine (UTM) และทดสอบสมรรถนะในการแยกแก๊สผสมด้วยหน่วยทดสอบการซึมผ่านแก๊ส PTTGC

การทดสอบความแข็งแรงของเมมเบรนคอมพอสิตด้วยค่าความสามารถในการต้านทานแรงดึง (Tensile Strength) และร้อยละการยืดตัว (Elongation Percentage) โดย UTM ในงานวิจัยนี้ ใช้การทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D638 (Standard Test Method for Tensile Properties of Plastic) ซึ่งเทียบเท่ากับมาตรฐาน ISO 527-1 ครอบคลุมการทดสอบสมบัติแรงดึงของพลาสติกทั้งชนิดไม่เสริมแรงและเสริมแรง (Unreinforced and Reinforced Plastics) ที่มีความหนาจนถึง 14 มิลลิเมตร (แต่สำหรับแผ่นฟิล์มบางหนาน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร มาตรฐาน ASTM D882 จะเหมาะสมกว่า) ในการทดสอบเมมเบรนคอมพอสิตจะต้องถูกตัดเป็นรูปทรงดัมเบล (Dumbbell Shape) ดังแสดงในรูปที่ 22 โดยใช้ภาวะในการทดสอบเป็นโหลดเซลล์ (Load Cell) ขนาด 10 กิโลนิวตัน ความเร็วในการดึง (Crosshead Speed) 50 มิลลิเมตรต่อนาที และระยะในการจับชิ้นงาน 70 มิลลิเมตร



รูปที่ 22 รูปทรงเมมเบรนคอมพอสิตสำหรับทดสอบความแข็งแรงด้วย UTM

ในการทดสอบสมรรถนะการแยกแก๊สผสมด้วยหน่วยทดสอบการซึมผ่านแก๊ส PTTGC สำหรับงานวิจัยนี้จะใช้แก๊สผสมสำเร็จรูปที่มีองค์ประกอบเป็นไนโตรเจนร้อยละ 95.0 เฮกเซนร้อยละ 0.5 และ 1-บิวทีนร้อยละ 4.5 โดยปริมาตร (จำลองแก๊สผสมจากเทคโนโลยี CX ที่มีองค์ประกอบเป็นไนโตรเจนประมาณร้อยละ 95 และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนประมาณร้อยละ 5 โดยปริมาตร) ภาวะดำเนินการที่ใช้ในขั้นตอนนี้จะทดสอบที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความดันขาเข้าเมมเบรน 3 บาร์ และความดันฝั่งเพอมีเอตเป็นสุญญากาศจากการใช้ปั๊มสุญญากาศ (จำลองภาวะที่ใช้ดำเนินการอยู่ในเทคโนโลยี CX ของโรงงานกรณีศึกษา) การคำนวณค่าสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิตใช้การคำนวณค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊ส (Permeability) และค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊ส (Separation Factor) ดังแสดงไว้แล้วในบทที่ 2 หัวข้อที่ 2.3 สมการที่ 3 และ 4 ตามลำดับ

3.4.3 การศึกษาผลกระทบของ TEAL ต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต

การศึกษาผลของ TEAL (Triethylaluminum) ต่อสมรรถนะของเมมเบรน ในงานวิจัยนี้จะใช้การแช่เมมเบรนในสารละลาย TEAL ที่ความเข้มข้นต่างๆ (จำลองการได้รับ TEAL ของเมมเบรนในเทคโนโลยี CX) ดังต่อไปนี้

- 1) แช่สารละลาย TEAL เข้มข้นร้อยละ 0.10 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จำลองการได้รับ TEAL ในปริมาณเล็กน้อย
- 2) แช่สารละลาย TEAL เข้มข้นร้อยละ 0.50 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จำลองการได้รับ TEAL ในปริมาณมากขึ้น แต่ยังไม่สามารถตรวจพบการเปลี่ยนแปลงเชิงโครงสร้างของเมมเบรนโคโตะซานได้
- 3) แช่สารละลาย TEAL เข้มข้นร้อยละ 0.75 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จำลองการได้รับ TEAL ในปริมาณมากขึ้นจนเริ่มสามารถตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงเชิงโครงสร้างของเมมเบรนได้ด้วยเทคนิค FTIR และ
- 4) แช่สารละลาย TEAL เข้มข้นร้อยละ 1.00, 5.00 และ 7.50 เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จำลองการได้รับ TEAL ในปริมาณมากขึ้นเรื่อยๆ

หลังจากผ่านการแช่ในสารละลาย TEAL ที่ความเข้มข้นต่างๆ เมมเบรนคอมพอสิตจะถูกนำไปทดสอบสมรรถนะในการแยกแก๊สผสมด้วยหน่วยทดสอบการซึมผ่านแก๊ส PTTGC อีกครั้ง เพื่อตรวจสอบว่าเมมเบรนคอมพอสิตมีสมรรถนะเปลี่ยนแปลงไปอย่างไร

3.4.4 การศึกษาผลของภาวะดำเนินการต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต

การศึกษาผลของภาวะดำเนินการต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิตใช้การทดสอบในหน่วยทดสอบการซึมผ่านแก๊ส PTTGC โดยมีรายละเอียดดังนี้

- 1) การศึกษาผลของความดันดำเนินการจะทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ใช้ความดันขาเข้าเมมเบรนในช่วง 2 บาร์ ถึง 6 บาร์ และความดันฝั่งเพอมีเอตเป็นแบบสุญญากาศ (0 บาร์) และความดันบรรยากาศ (1 บาร์)
- 2) การศึกษาผลของอุณหภูมิดำเนินการจะทำการทดสอบที่ความดันแก๊สผสมขาเข้าเมมเบรน 3 บาร์ ความดันขาออกเป็นสุญญากาศ และใช้อุณหภูมิดำเนินการตั้งแต่ 10 องศาเซลเซียส ถึง 50 องศาเซลเซียส
- 3) การศึกษาผลการใช้ภาวะดำเนินการที่เหมาะสมที่สุด โดยพิจารณาจากผลการศึกษาในข้อ 1) และข้อ 2)

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผลการวิจัย

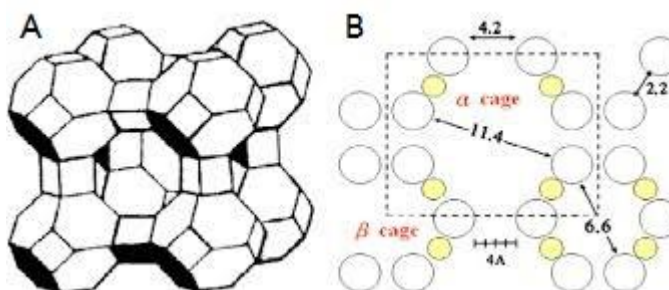
4.1 ผลการศึกษาลักษณะและสมบัติของเมมเบรนคอมพอสิตโคโตซาน

4.1.1 ผลการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุน

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET) ดังแสดงในตารางที่ 9 เป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific Surface Area) และขนาดรูพรุนเฉลี่ย (Mean Pore Size) ของวัสดุ 2 ชนิด คือ ผงซีโอไลต์ 4A จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ (Muangmandee, 2016) และเมมเบรนคอมพอสิตโคโตซานบนวัสดุฐานรองชนิดพอลิพรพิลีนที่ไม่มีการเติมผงซีโอไลต์ ซึ่งพบว่าผงซีโอไลต์ 4A มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 11.40 อังสตรอม สอดคล้องกับขนาดช่องว่างหลัก (α Cage) ภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ 4A จากงานวิจัยของ L. A. Tuyen และคณะ (Tuyen et al., 2015) ดังแสดงในรูปที่ 23 และมีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 3.18 ตารางเมตรต่อกรัม ในขณะที่เมมเบรนคอมพอสิตโคโตซานมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยและพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 42.99 อังสตรอม และ 11.87 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ

ตารางที่ 9 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิค BET

วัสดุ	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m^2/g)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (\AA)
ผงซีโอไลต์ 4A (Muangmandee, 2016)	3.13	11.40
เมมเบรนคอมพอสิตโคโตซาน	11.87	42.99



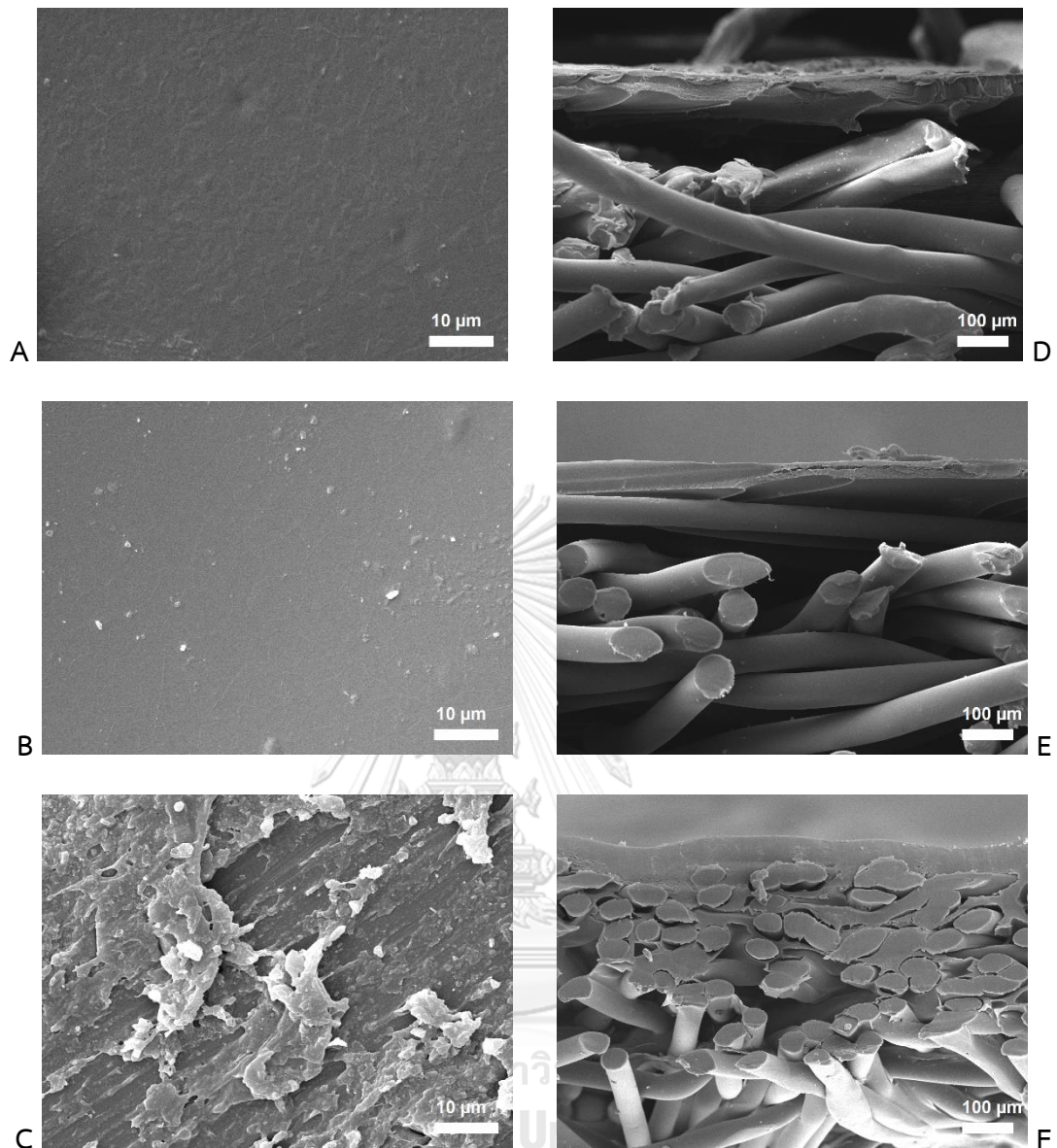
รูปที่ 23 โครงสร้างหน่วยอนุภาคซีโอไลต์ 4A (A) และภาพตัดขวาง (B)

(Tuyen et al., 2015)

4.1.2 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา

รูปที่ 24 แสดงภาพถ่ายลักษณะเชิงสัณฐานวิทยาโดย Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) ของเมมเบรนคอมพอสิตชนิดไม่เติมและเติมผงซีโอไลต์ 4A ปริมาณร้อยละ 1 และ 5 โดยน้ำหนัก พบว่าผิวหน้าเมมเบรนคอมพอสิตชนิดไม่เติมผงซีโอไลต์ 4A (รูป A) มีความเรียบสม่ำเสมอทั่วตลอดผิวหน้า ไม่ปรากฏตำหนิที่อาจส่งผลกระทบต่อความสามารถในการแยกแก๊ส เมื่อเติมผงซีโอไลต์ 4A ปริมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก (รูป B) พบอนุภาคซีโอไลต์ 4A ลักษณะเป็นจุดขาวกระจายอยู่ทั่วเนื้อฟิล์ม แต่เมื่อเติมผงซีโอไลต์ 4A ถึงปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก (รูป C) กลับปรากฏเป็นกลุ่มก้อนซีโอไลต์ขนาดใหญ่กระจายอยู่ทั่วเนื้อฟิล์มโคโตะซานทำให้เนื้อฟิล์มมีลักษณะขรุขระไม่เรียบเนียน ส่วนภาพถ่ายภาคตัดขวางของเมมเบรนคอมพอสิตแบบที่ใช้วัสดุฐานรองนอนวูฟเวนชนิดพอลิโพรพิลีน (PP) (รูป D และ E) ปรากฏชั้นฟิล์มโคโตะซานอยู่บนชั้นวัสดุฐานรองนอนวูฟเวนที่มีลักษณะเป็นเส้นใยขนาดใหญ่แยกชั้นกันอย่างชัดเจน เนื่องจากโครงสร้างพอลิโพรพิลีนมีความเป็นขี้ดทำให้สารละลายโคโตะซานในกรดแอซิดิกในขั้นตอนการเตรียมเมมเบรนไม่สามารถแทรกตัวลงไปเนื้อวัสดุฐานรองนอนวูฟเวนได้ แตกต่างจากแบบที่ใช้วัสดุฐานรองนอนวูฟเวนชนิดพอลิเอสเทอร์ (PES) (รูป F) ซึ่งโครงสร้างมีความเป็นขี้ดสูง ทำให้เนื้อของชั้นฟิล์มโคโตะซานบางส่วนสามารถแทรกลงไปผสมผสานเป็นเนื้อเดียวกับวัสดุฐานรองนอนวูฟเวนได้ การแยกชั้นอย่างชัดเจนของชั้นเมมเบรนโคโตะซานกับวัสดุฐานรองนอนวูฟเวนชนิดพอลิโพรพิลีน คาดว่ามีข้อดีคือทำให้ได้ผลการทดสอบสมรรถนะเมมเบรนค่อนข้างคงที่ทั่วตลอดทั้งแผ่นเมมเบรนที่ผลิตได้ แต่มีข้อเสียคือชั้นเมมเบรนโคโตะซานสามารถลอกออกจากวัสดุฐานรองนอนวูฟเวนได้ง่าย ส่วนการผสมผสานเป็นเนื้อเดียวกันของชั้นเมมเบรนโคโตะซานกับวัสดุฐานรองนอนวูฟเวนชนิดพอลิเอสเทอร์มีข้อดีคือชั้นฟิล์มโคโตะซานไม่เกิดการหลุดลอกออกจากวัสดุฐานรองนอนวูฟเวน แต่คาดว่าข้อเสียคือสมรรถนะเมมเบรนไม่เท่ากันทั่วตลอดทั้งแผ่นเมมเบรนที่ผลิตได้ตามความตื้นลึกในการแทรกซึมของสารละลาย

ถึงแม้ภาพผิวหน้าและภาพถ่ายภาคตัดขวางจาก FESEM ในรูปที่ 24 ไม่สามารถเผยให้เห็นรูพรุนในชั้นเมมเบรนโคโตะซานได้ แต่ก็สามารถหาขนาดรูพรุนเฉลี่ยด้วยเทคนิค BET ได้เท่ากับ 42.99 อังสตรอม ซึ่งหากแบ่งประเภทตาม IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) จัดอยู่ในประเภท Mesopore (2 ถึง 50 นาโนเมตร) (Rouquerol et al., 1994) ทำให้กลไกการถ่ายโอนที่เกิดขึ้นในชั้นเมมเบรนเป็นไปตามการแพร่แบบ Knudsen (Ismail, Khulbe, & Matsuura, 2015) แต่ชั้นเมมเบรนโคโตะซานไม่มีโครงสร้างรูถาวร (Well-Defined Static Pore Structure) ดังนั้นขนาดรูพรุนเฉลี่ยที่หาได้ด้วยเทคนิค BET อาจเป็นการเคลื่อนที่ของโมเลกุลแก๊สไปตามช่องว่าง ในสายโซ่พอลิเมอร์ หากเป็นเช่นนี้หมายความว่าชั้นเมมเบรนโคโตะซานเป็นแบบเนื้อแน่น ทำให้กลไกการถ่ายโอนที่เกิดขึ้นในชั้นเมมเบรนเป็นไปตาม Solution Diffusion Model



รูปที่ 24 ภาพถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดย FESEM

ผิวหน้าชั้นฟิล์มไคโตซานชนิดไม่เติมซีโอไลต์ 4A ที่กำลังขยาย 5000 เท่า (A)

ผิวหน้าชั้นฟิล์มไคโตซานชนิดเติมซีโอไลต์ 4A ปริมาณร้อยละ 1 ที่กำลังขยาย 5000 เท่า (B)

ผิวหน้าชั้นฟิล์มไคโตซานชนิดเติมซีโอไลต์ 4A ปริมาณร้อยละ 5 ที่กำลังขยาย 5000 เท่า (C)

ภาคตัดขวางชั้นฟิล์มไคโตซาน 100 μm . บनावัสดุฐานรองนอนวูฟเวน PP ที่กำลังขยาย 400 เท่า (D)

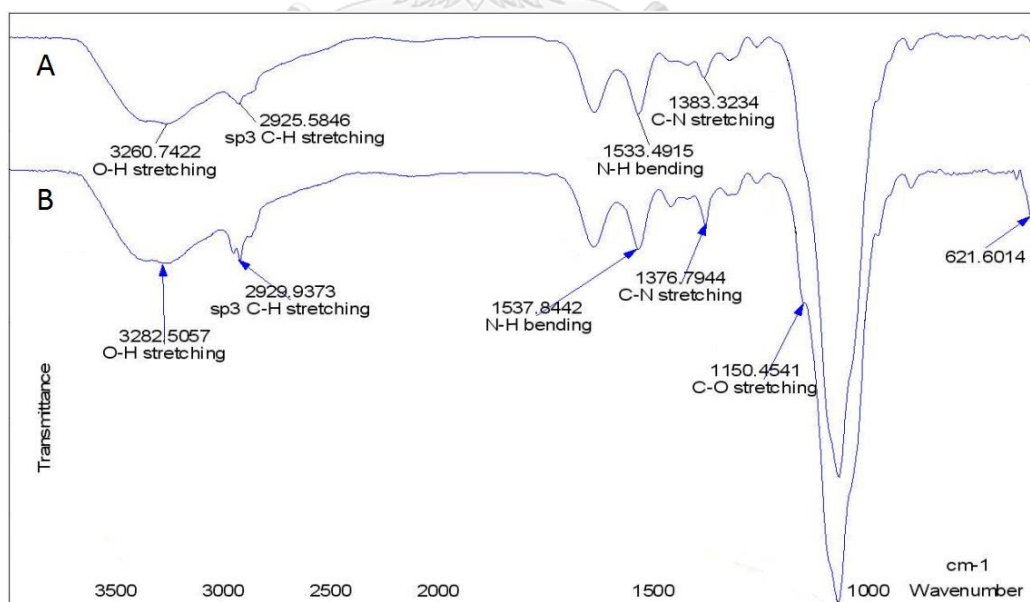
ภาคตัดขวางชั้นฟิล์มไคโตซาน 50 μm . บनावัสดุฐานรองนอนวูฟเวน PP ที่กำลังขยาย 400 เท่า (E)

ภาคตัดขวางชั้นฟิล์มไคโตซาน 100 μm . บनावัสดุฐานรองนอนวูฟเวน PES ที่กำลังขยาย 400 เท่า (F)

4.1.3 ผลการศึกษาโครงสร้างเชิงเคมี

รูปที่ 25 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีโดยเทคนิค Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometer ของเมมเบรนคอมพอสิตโคโตนานชนิดไม่เชื่อมขวาง (A) และชนิดเชื่อมขวาง (B) พบสเปกตรัมสำคัญที่แสดงหมู่ฟังก์ชันภายในโครงสร้างของโคโตนานดังนี้

- 1) C-N Stretching ของหมู่ Amine ที่หมายเลขคลื่นประมาณ 1383 cm^{-1} ของเมมเบรนชนิดไม่เชื่อมขวาง และที่หมายเลขคลื่นประมาณ 1377 cm^{-1} ของเมมเบรนชนิดเชื่อมขวาง
- 2) N-H Bending ของหมู่ Amine ที่หมายเลขคลื่นประมาณ 1533 cm^{-1} ของเมมเบรนชนิดไม่เชื่อมขวาง และที่หมายเลขคลื่นประมาณ 1538 cm^{-1} ของเมมเบรนชนิดเชื่อมขวาง
- 3) O-H Stretching ของหมู่ Hydroxyl ที่หมายเลขคลื่นประมาณ 3261 cm^{-1} ของเมมเบรนชนิดไม่เชื่อมขวาง และที่หมายเลขคลื่นประมาณ 3283 cm^{-1} ของเมมเบรนชนิดเชื่อมขวาง
- 4) C-O Stretching ของหมู่ Aliphatic Ether หรือ Secondary Alcohol ที่หมายเลขคลื่นประมาณ 1150 cm^{-1} ของเมมเบรนทั้ง 2 ชนิด เนื่องจากการเข้าทำปฏิกิริยาของกรดแอสติติกกับสายโซ่คาร์บอนของโคโตนาน และ
- 5) C-S Stretching ที่หมายเลขคลื่นประมาณ 622 cm^{-1} (Rao, Venkataraghavan, & Kasturi, 1963) ของเมมเบรนชนิดเชื่อมขวางเท่านั้น ที่สามารถยืนยันผลการเชื่อมขวางเมมเบรนคอมพอสิตโคโตนานด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 25 โครงสร้างทางเคมีโดยเทคนิค FTIR ของเมมเบรนคอมพอสิตโคโตนานแบบไม่เชื่อมขวาง (A) และแบบเชื่อมขวาง (B)

4.1.4 ผลการศึกษาความแข็งแรงเชิงกล

ตารางที่ 10 แสดงค่าความต้านทานแรงดึง (Tensile Strength) และค่าร้อยละการยืดตัว (% Elongation) ด้วย Universal Testing Machine (UTM) ของเมมเบรนคอมพอสิตไคโตซานในงานวิจัยนี้ทั้ง 24 ชนิด โดยสามารถอธิบายแยกตามพารามิเตอร์ได้ดังนี้

1) ผลของการเติมและผลของปริมาณผงซีโอโลต์ 4A

ผงซีโอโลต์ส่งผลให้เมมเบรนคอมพอสิตมีความสามารถในการต้านทานแรงดึงและความยืดหยุ่นของชั้นฟิล์มไคโตซานลดลง เนื่องจากซีโอโลต์เป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตที่มีความยืดหยุ่นต่ำ การเติมผงซีโอโลต์จึงนอกจากจะรบกวนการผสานตัวกันของเนื้อฟิล์มไคโตซานแล้วยังส่งผลให้ความยืดหยุ่นของเนื้อฟิล์มไคโตซานของเมมเบรนคอมพอสิตลดลงด้วย จึงทำให้ทั้งค่าความต้านทานแรงดึงและค่าร้อยละการยืดตัวลดลงเมื่อปริมาณผงซีโอโลต์เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็นร้อยละ 1 และ 5 ตามลำดับ ที่ทุกๆค่าความหนาของชั้นเมมเบรนไคโตซาน ไม่ว่าจะวัสดุฐานรองนอนนอวูฟเวนจะเป็นชนิดใด (PP หรือ PES) หรือเมมเบรนจะได้รับการเชื่อมขวางหรือไม่ก็ตาม

2) ผลของความหนาชั้นเมมเบรนไคโตซาน

เมื่อไม่มีการเติมผงซีโอโลต์ การลดความหนาของชั้นฟิล์มไคโตซานจาก 100 ไมครอน เป็น 50 ไมครอน เมื่อใช้วัสดุฐานรองนอนนอวูฟเวนชนิด PP ค่าความต้านทานแรงดึงเพิ่มขึ้นเล็กน้อยแต่ค่าร้อยละการยืดตัวของเมมเบรนลดลงเล็กน้อย ไม่ว่าจะเมมเบรนจะได้รับการเชื่อมขวางหรือไม่ก็ตาม อย่างไรก็ตามความแตกต่างของค่าความต้านทานแรงดึงและค่าร้อยละการยืดตัวจากผลของความหนาชั้นเมมเบรนไคโตซานดังกล่าวข้างต้นมีเพียงเล็กน้อย อธิบายได้ว่าเนื่องจากการทดสอบค่าความต้านทานแรงดึง เครื่องจะหยุดตั้งทันทีเมื่อชิ้นงานขาด ซึ่งชั้นฟิล์มไคโตซานจะขาดก่อนชั้นวัสดุฐานรองนอนนอวูฟเวนเสมอ ความหนาของชั้นฟิล์มไคโตซาน 2 ระดับที่ใช้ในงานวิจัยนี้อาจไม่มากพอที่จะทำให้เห็นความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ แต่หากเป็นเมมเบรนชนิดที่มีการเติมผงซีโอโลต์และใช้วัสดุฐานรองนอนนอวูฟเวน PP พบว่าค่าความต้านทานแรงดึงและค่าร้อยละการยืดตัวลดลงเมื่อความหนาของชั้นฟิล์มไคโตซานลดลงอย่างชัดเจนโดยเฉพาะค่าความต้านทานแรงดึง และเห็นชัดเจนขึ้นทั้ง 2 ค่าเมื่อปริมาณผงซีโอโลต์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 1 เป็นร้อยละ 5 โดยเมมเบรนมีลักษณะสมบัติดังกล่าวไม่ว่าจะได้รับการเชื่อมขวางหรือไม่ก็ตาม

สำหรับเมมเบรนชนิดใช้วัสดุฐานรองนอนวูฟเวน PES ทั้งค่าความต้านทานแรงดึงและค่าร้อยละการยืดตัวของเมมเบรนเพิ่มขึ้นเมื่อความหนาของชั้นฟิล์มโคโตะซานลดลงอย่างชัดเจนทั้งเมื่อมีหรือไม่มีการเติมผงซีโอไลต์ ทั้งเมมเบรนชนิดไม่มีการเชื่อมขวางและมีการเชื่อมขวาง คาดว่าเนื่องจากชั้นฟิล์มโคโตะซานที่บางกว่า (50 ไมครอน) ทำให้การแยกส่วนของชั้นฟิล์มโคโตะซานกับชั้นวัสดุฐานรองนอนวูฟเวนมีน้อยกว่าที่ระดับความหนาซึ่งมากกว่า โดยสามารถสังเกตได้จากค่าร้อยละการยืดตัวของเมมเบรนที่ระดับความหนา 50 ไมครอน สูงกว่าที่ระดับความหนา 100 ไมครอน

3) ผลของชนิดวัสดุฐานรองนอนวูฟเวน

พบว่าชนิดของวัสดุฐานรองนอนวูฟเวนมีผลต่อค่าความต้านทานแรงดึงและค่าร้อยละการยืดตัวของเมมเบรนคอมพอสิต โดยในงานวิจัยนี้พบว่าวัสดุฐานรองนอนวูฟเวนชนิดพอลิเอสเตอร์ (PES) สามารถเกิดปฏิกิริยาเชื่อมเป็นเนื้อเดียวกับสารละลายโคโตะซานได้ ส่งผลให้ค่าความต้านทานแรงดึงและค่าร้อยละการยืดตัวสูงกว่าเมมเบรนคอมพอสิตที่ใช้วัสดุฐานรองนอนวูฟเวนชนิดพอลิโพรพิลีน (PP) ซึ่งชั้นฟิล์มโคโตะซานและชั้นวัสดุฐานรองนอนวูฟเวนแยกกันอย่างชัดเจนดังแสดงในรูปที่ 24 แต่หากการสามารถแทรกซึมของสารละลายพอลิเมอร์เข้าไปในวัสดุฐานรองนอนวูฟเวนไม่เท่ากันตลอดความยาวของแผ่นเมมเบรนอาจส่งผลเสียต่อสมรรถนะการแยกของเมมเบรนได้ จากงานวิจัยนี้จึงพบว่าการเลือกระบบของชนิดวัสดุฐานรองนอนวูฟเวนกับสารละลายพอลิเมอร์เป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญเช่นกัน

4) ผลของการเชื่อมขวางเมมเบรนด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก

การเชื่อมขวางเมมเบรนด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกช่วยให้เมมเบรนมีค่าแรงดึงสูงขึ้นแต่ความยืดหยุ่นลดลง เนื่องจากการเชื่อมขวางเป็นการให้หมู่ SO_4^{2-} สร้างพันธะไอออนิกเชื่อมสายโซ่โคโตะซานเข้าด้วยกันบริเวณหมู่ NH_3^+ ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างพอลิเมอร์ของโคโตะซานจากรูปแบบโซ่ตรงเป็นรูปแบบร่างแหส่งผลให้โครงสร้างโคโตะซานมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น แต่ความยืดหยุ่นของเนื้อฟิล์มโคโตะซานลดลง โดยสามารถกล่าวได้ว่าเมมเบรนคอมพอสิตโคโตะซานมีลักษณะดังกล่าวไม่ว่าที่ระดับความหนาใด จะมีการเติมผงซีโอไลต์หรือไม่ ในปริมาณเท่าไร หรือใช้วัสดุฐานรองนอนวูฟเวนชนิดใดก็ตาม

ตารางที่ 10 ผลการวิเคราะห์ความแข็งแรงเชิงกลด้วย UTM

Zeolite Content	CS Layer Thickness (μm)	Support Type	Cross-Linking	Tensile Strength (MPa)	% Elongation
	100	PP	X	21.98 \pm 1.18	5.36 \pm 1.73
1%	100	PP	X	21.14 \pm 3.98	4.84 \pm 3.21
5%	100	PP	X	9.97 \pm 1.02	2.31 \pm 0.38
	50	PP	X	24.17 \pm 2.22	5.24 \pm 0.41
1%	50	PP	X	8.44 \pm 0.76	4.37 \pm 2.01
5%	50	PP	X	2.34 \pm 0.55	1.36 \pm 0.13
	100	PES	X	80.98 \pm 1.36	11.67 \pm 1.14
1%	100	PES	X	72.84 \pm 3.15	10.16 \pm 1.99
5%	100	PES	X	45.59 \pm 3.20	9.82 \pm 0.32
	50	PES	X	101.70 \pm 23.96	16.19 \pm 1.76
1%	50	PES	X	87.44 \pm 3.55	15.04 \pm 3.07
5%	50	PES	X	66.27 \pm 16.74	11.71 \pm 1.48
	100	PP	✓	22.68 \pm 1.16	4.28 \pm 0.79
1%	100	PP	✓	21.60 \pm 2.81	2.80 \pm 0.21
5%	100	PP	✓	10.74 \pm 0.51	1.25 \pm 0.15
	50	PP	✓	26.70 \pm 4.81	3.32 \pm 0.21
1%	50	PP	✓	15.14 \pm 1.21	2.36 \pm 0.32
5%	50	PP	✓	4.57 \pm 0.33	0.34 \pm 0.39
	100	PES	✓	83.14 \pm 9.24	6.93 \pm 0.67
1%	100	PES	✓	73.63 \pm 10.28	6.55 \pm 0.57
5%	100	PES	✓	50.53 \pm 3.61	5.90 \pm 0.62
	50	PES	✓	115.80 \pm 2.12	8.52 \pm 0.96
1%	50	PES	✓	90.17 \pm 5.70	8.34 \pm 1.60
5%	50	PES	✓	68.20 \pm 2.65	7.40 \pm 2.93

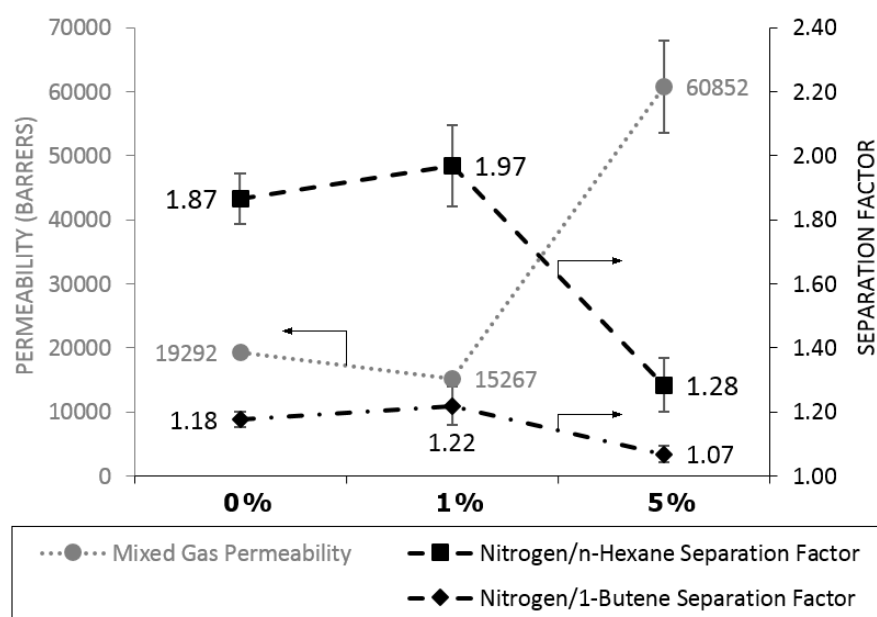
4.2 ผลการปรับปรุงเมมเบรนคอมพอสิตต่อสมรรถนะการแยกแก๊สผสม

การทดสอบสมรรถนะในการแยกแก๊สผสมของเมมเบรนคอมพอสิตใช้แก๊สผสมสำเร็จรูปที่มีองค์ประกอบเป็น ไนโตรเจนร้อยละ 95.0 เฮกเซนร้อยละ 0.5 และ 1-บิวทีนร้อยละ 4.5 โดยปริมาตร เป็นแก๊สผสมเข้าเมมเบรน ภาวะดำเนินการที่ใช้ทดสอบคืออุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความดันขาเข้าเมมเบรน 3 บาร์ และความดันฝั่งเพอมีเอตเป็นสุญญากาศจากการใช้ปั๊มสุญญากาศ ควบคุม Stage Cut (อัตราส่วนโดยปริมาตรของแก๊สผสมฝั่งเพอมีเอตต่อแก๊สผสมขาเข้าเมมเบรน; $\theta = \frac{\text{Permeate Flow}}{\text{Feed Flow}}$) เท่ากับ 0.62 ซึ่งเป็นค่าสูงสุดของหน่วยทดสอบการซึมผ่านแก๊ส PTTGC ที่สามารถทำได้จากขนาดที่ไม่เหมาะสมของ Flow Meter ของหน่วยทดสอบฯ แต่เนื่องจาก Stage Cut มีผลต่อความบริสุทธิ์ของสารเพอมีเอตเท่านั้น ซึ่งโดยปกติการเพิ่มค่า Stage Cut จะทำให้สารเพอมีเอตมีความบริสุทธิ์ลดลง ดังนั้นการใช้ค่า Stage Cut ต่ำในงานวิจัยนี้จึงอาจเป็นผลดีทำให้ได้สารเพอมีเอตที่มีความบริสุทธิ์สูง นอกจากนั้นการแยกแก๊สผสมของเมมเบรนในงานวิจัยนี้จัดเป็นการแยกแก๊ส/ไอ (Gas/Vapour Separation) ของแก๊สไนโตรเจน/ไอเฮกเซนและ 1-บิวทีน โดยคาดว่าจะได้แก๊สไนโตรเจนเป็นเพอมีเอต เนื่องจากเมมเบรนไคโตซานมีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะแก้ว (Glass Transition Temperature) สูงเท่ากับ 118°C in Dry State (Dhawade & Jagtap, 2012) จึงมีพฤติกรรมเป็นแบบ Glassy Membrane ชอบให้แก๊สที่มีขนาดเล็กกว่าผ่านเมมเบรนไปได้ (Baker, 2002) โดยผลการทดสอบแบ่งตามเทคนิคการปรับปรุงเมมเบรนทั้ง 4 รูปแบบ เป็นดังนี้

4.2.1 ผลการเติมผงซีโอไลต์ 4A

รูปที่ 26 แสดงผลของปริมาณซีโอไลต์ 4A ต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิตไคโตซานที่มีชั้นฟิล์มหนา 100 ไมครอน บนวัสดุฐานรองนอนวูฟเวนผ้าสปันบอนด์ชนิดพอลิโพรพิลีน พบว่าเมื่อเติมซีโอไลต์ 4A ปริมาตรร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊สลดลงจาก 19292±624 บาร์เรอร์ เป็น 15267±851 บาร์เรอร์ แต่ค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สผสมเพิ่มขึ้นจาก 1.87±0.08 เป็น 1.97±0.13 สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/เฮกเซน ($\alpha_{\text{Nitrogen/n-Hexane}}$) และจาก 1.18±0.02 เป็น 1.22±0.06 สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/1-บิวทีน ($\alpha_{\text{Nitrogen/1-Butene}}$) คาดว่าเนื่องจากซีโอไลต์ 4A ในปริมาณเล็กน้อย (ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก) กระจายแทรกตัวอยู่ในเนื้อพอลิเมอร์ไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของโมเลกุลแก๊สตามช่องว่างอิสระ (Free Volume) ระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ ส่งผลให้เมมเบรนคอมพอสิตมีความสามารถในการซึมผ่านแก๊สลดลงแต่มีความสามารถในการแยกแก๊สผสมสูงขึ้น แต่เมื่อเติมซีโอไลต์ 4A สูงขึ้นเป็นปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนคอมพอสิตกลับเพิ่มขึ้นเป็น 60852±7178 บาร์เรอร์ ในขณะที่ค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สผสมลดลงเป็น 1.28±0.08 สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/เฮกเซน และลดลงเป็น

1.07 ± 0.03 สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/1-บิวทีน อาจเป็นผลมาจากการมีปริมาณซีโอไลต์ 4A มากเกินไป ทำให้เกิดการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนและมีช่องว่างระหว่างกลุ่มก้อนซีโอไลต์ 4A เหล่านั้น ซึ่งช่องว่างที่มีขนาดใหญ่ย่อมส่งผลให้ความสามารถในการซึมผ่านแก๊สสูงขึ้นแต่มีความสามารถในการแยกแก๊สลดลง

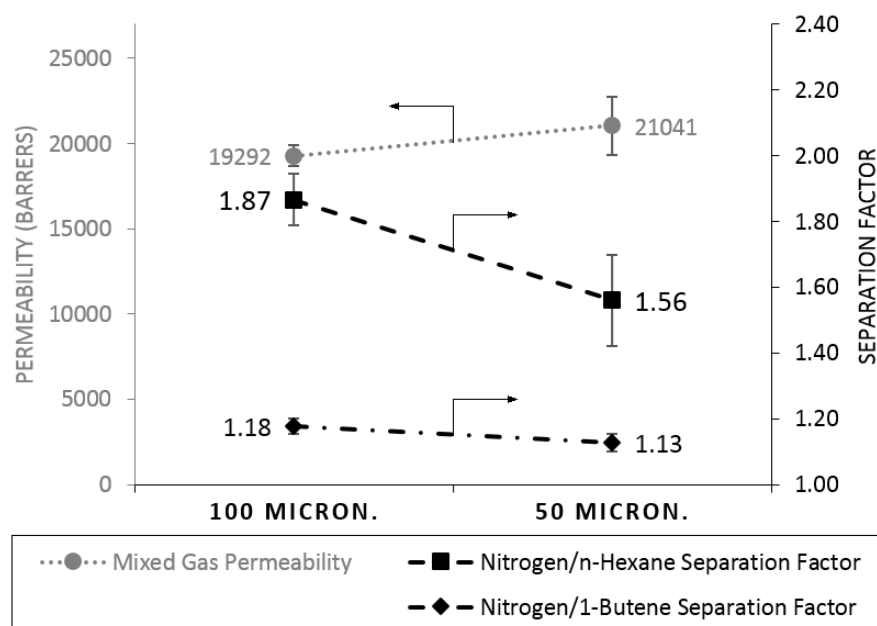


รูปที่ 26 ผลของการเติมซีโอไลต์ 4A ต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิตที่มีชั้นฟิล์มหนา 100 ไมครอน บนผ้าสปันบอนด์ชนิด PP

4.2.2 ผลของความหนาชั้นฟิล์มไคโตซาน

รูปที่ 27 แสดงผลของความหนาชั้นฟิล์มไคโตซานต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิตไคโตซานไม่เชื่อมขวางบนวัสดุฐานรองนอนวูฟเวนผ้าสปันบอนด์ชนิดพอลิโพรพิลีนที่ไม่เติมซีโอไลต์ พบว่าการลดความหนาของชั้นฟิล์มไคโตซานลงจาก 100 ไมครอน เป็น 50 ไมครอน ส่งผลให้เมมเบรนคอมพอสิตมีค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊สเพิ่มขึ้นจาก 19292 ± 624 บาร์เรอร์ เป็น 21041 ± 1734 บาร์เรอร์ แต่ค่าแฟกเตอร์การแยกลดลงเล็กน้อยจาก 1.87 ± 0.08 เป็น 1.56 ± 0.14 สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/เฮกเซน และจาก 1.18 ± 0.02 เป็น 1.13 ± 0.03 สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/1-บิวทีน อธิบายได้ว่าสำหรับเมมเบรนชนิดไม่มีรูพรุน (Nonporous Membrane) ซึ่งมีกลไกการแยกแก๊สแบบ Solution Diffusion Model การลดความหนาของเมมเบรนลงจะช่วยให้เมมเบรนมีความสามารถในการซึมผ่านแก๊สสูงขึ้นในขณะที่ความสามารถในการแยกแก๊สจะเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย

เท่านั้น (Koops, Nolten, Mulder, & Smolders, 1994) อย่างไรก็ตามพบว่าการลดลงของค่าแฟกเตอร์การแยกเมื่อลดความหนาของชั้นฟิล์มโคโตนานลงของคู่แก๊สไนโตรเจน/เฮกเซน มีมากกว่าของคู่แก๊สไนโตรเจน/1-บิวทีน อย่างเห็นได้ชัด ซึ่งคาดว่ามาจากการแพร่ผ่านเมมเบรนออกมาของโมเลกุลเฮกเซน



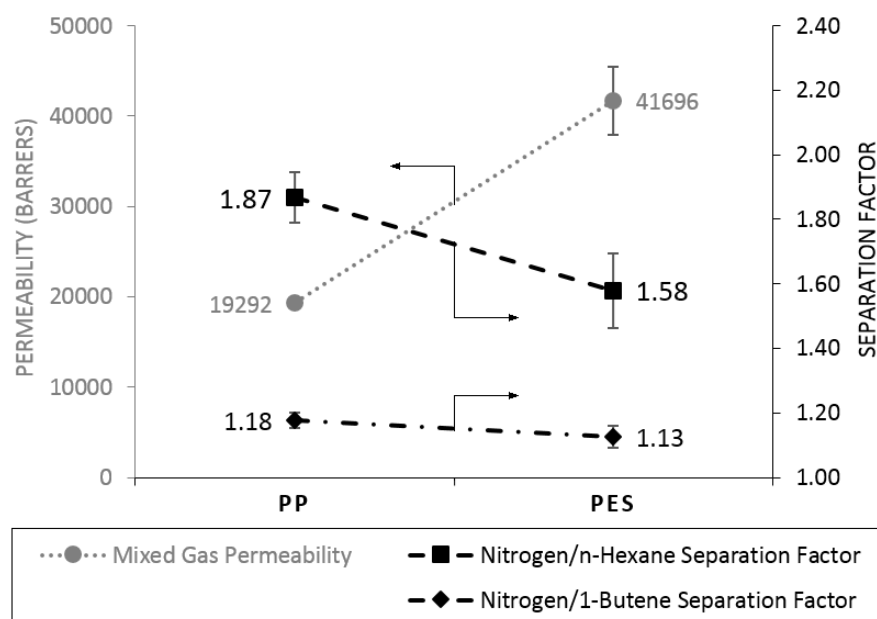
รูปที่ 27 ผลของความหนาชั้นฟิล์มโคโตนานต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิตบนผ้าสปันบอนด์ชนิด PP ที่ไม่เติมซีโอไลต์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

4.2.3 ผลการเลือกใช้วัสดุฐานรองนอนวูฟเวน

รูปที่ 28 แสดงผลการทดสอบสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิตโคโตนานไม่เชื่อมขวางที่มีชั้นฟิล์มหนา 100 ไมครอน และไม่เติมซีโอไลต์ แต่ใช้วัสดุฐานรองนอนวูฟเวนแตกต่างกัน 2 ชนิด ได้แก่ ผ้าสปันบอนด์ชนิดพอลิพรพิลีน (PP) และผ้าสปันบอนด์ชนิดพอลิเอสเตอร์ (PES) พบว่าเมมเบรนคอมพอสิตที่ใช้วัสดุฐานรองนอนวูฟเวนชนิดพอลิพรพิลีนมีค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊สผสมเท่ากับ 19292 ± 624 บาร์เรอร์ และมีค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สผสมเท่ากับ 1.87 ± 0.08 สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/เฮกเซน และ 1.18 ± 0.02 สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/1-บิวทีน ในขณะที่เมมเบรนคอมพอสิตที่ใช้วัสดุฐานรองนอนวูฟเวนชนิดพอลิเอสเตอร์มีค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊สผสมเท่ากับ 41696 ± 3804 บาร์เรอร์ และมีค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สผสมเท่ากับ 1.58 ± 0.12 สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/เฮกเซน และ 1.13 ± 0.03 สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/1-บิวทีน อธิบายได้ว่า การ

ผลานเป็นเนื้อเดียวกันของชั้นเมมเบรนไคโคซานกับวัสดุฐานรองนอนวูฟเวนชนิดพอลิเอสเตอร์ส่งผลดี ทำให้ได้ค่าการซึมผ่านแก๊สผสมสูงขึ้นร้อยละ 116 แต่สูญเสียความสามารถในการแยกแก๊สผสมเพียงเล็กน้อยไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญโดยเฉพาะคู่แก๊สไนโตรเจน/1-บิวทีน



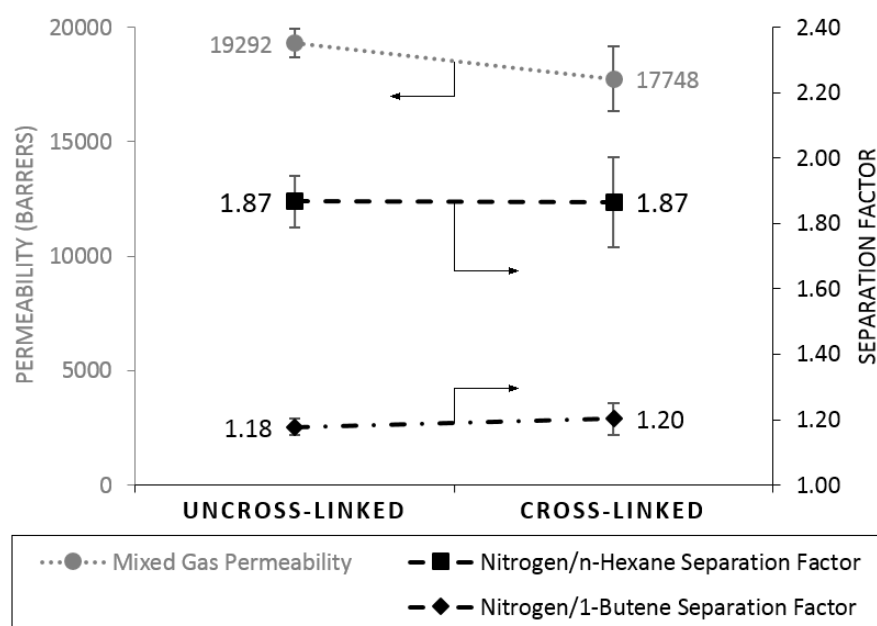
รูปที่ 28 ผลของชนิดวัสดุฐานรองนอนวูฟเวนต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต ที่มีชั้นฟิล์มหนา 100 ไมครอน และไม่เติมซีโอไลต์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.2.4 ผลการเชื่อมขวางเมมเบรนคอมพอสิต

รูปที่ 29 แสดงผลของการเชื่อมขวางเมมเบรนคอมพอสิตไคโคซานด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ต่อสมรรถนะเมมเบรนที่มีชั้นฟิล์มหนา 100 ไมครอน บนวัสดุฐานรองนอนวูฟเวนผ้าสปันบอนด์ชนิดพอลิโพรพิลีนและไม่เติมซีโอไลต์ พบว่าเมมเบรนคอมพอสิตที่ไม่ผ่านการเชื่อมขวางมีค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊สเท่ากับ 19292 ± 624 บาร์เรอร์ มีค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สผสมเท่ากับ 1.87 ± 0.08 สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/เฮกเซน และ 1.18 ± 0.02 สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/1-บิวทีน ในขณะที่เมมเบรนที่ผ่านการเชื่อมขวางมีค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊สเท่ากับ 17748 ± 1404 บาร์เรอร์ มีค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สผสมเท่ากับ 1.87 ± 0.14 สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/เฮกเซน และ 1.20 ± 0.05 สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/1-บิวทีน อธิบายได้ว่าเนื่องจากการเชื่อมขวางด้วยวิธีนี้เป็นกระบวนการสร้างพันธะของหมู่ SO_4^{2-} บริเวณหมู่ NH_3^+ ของไคโคซานทำให้บริเวณที่ถูกเชื่อมขวางมีโครงสร้างแบบร่างแห ส่งผลให้โมเลกุลของแก๊สเคลื่อนตัวผ่านโครงสร้างบริเวณ

ดังกล่าวได้ยากขึ้น ค่าการซึมผ่านแก๊สจึงต่ำลง และคาดว่าภารกิจขวางการเคลื่อนที่ของโครงสร้างแบบร่างให้มีผลต่อโมเลกุลที่เคลื่อนที่ได้เร็วกว่า 2 ชนิดในงานวิจัยนี้ คือโมเลกุลของไนโตรเจนและ 1-บิวทีน มากกว่าของเฮกเซน ทำให้ค่าแฟกเตอร์การแยกของคู่แก๊สทั้ง 2 คู่ ไม่เปลี่ยนแปลง



รูปที่ 29 ผลของการเชื่อมขวางต่อสมรรถนะเมมเบรนคอมพอสิตที่มีชั้นฟิล์มหนา 100 ไมครอน บนผ้าสปันบอนด์ชนิด PP และไมเดมิซีโอไลต์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เมื่อพิจารณาผลการทดสอบสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิตไคโตซานที่ผ่านการเตรียมโดยผสมผสานเทคนิคการปรับปรุงเมมเบรนทั้ง 4 รูปแบบ รวม 24 ชนิด ดังแสดงในตารางที่ 12 พบว่าเมมเบรนทั้งหมดมีความสามารถในการแยกแก๊สไนโตรเจน/เฮกเซนสูงกว่าความสามารถในการแยกแก๊สไนโตรเจน/1-บิวทีน ($\alpha_{\text{Nitrogen/n-Hexane}} > \alpha_{\text{Nitrogen/1-Butene}}$) หรือหมายความว่าเมมเบรนคอมพอสิตยอมให้โมเลกุลของไนโตรเจนซึมผ่านได้ง่ายกว่า 1-บิวทีน และ เฮกเซน ตามลำดับ ซึ่งเรียงตามลำดับตามมวลโมเลกุลแก๊สจากน้อยไปมากดังแสดงข้อมูลในตารางที่ 11 แสดงให้เห็นว่าเมมเบรนคอมพอสิตไคโตซานน่าจะมีกลไกการแยกแก๊สหลักตรงกับกลไกการแพร่แบบ Knudsen นอกจากนั้นจากผลการทดสอบยังพบว่าเมมเบรนคอมพอสิตชนิดที่ใช้วัสดุฐานรองนอนวูฟเวนผ้าสปันบอนด์ชนิดพอลิโพรพิลีนและเดมิซีโอไลต์ 4A ปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ส่วนใหญ่เกิดการฉีกขาดของชั้นฟิล์มไคโตซาน เนื่องจากความสามารถในการต้านทานแรงดึงค่อนข้างต่ำตามผลการทดสอบความแข็งแรงเชิงกลของเมมเบรนคอมพอสิตในหัวข้อที่ 4.1.4 และตารางที่ 10 เมมเบรน

คอมพอสิตชนิดดังกล่าวจึงไม่สามารถทนต่อความดันดำเนินการที่ใช้ทำการทดสอบได้ ส่วนเมมเบรนคอมพอสิตชนิดที่มีความหนาชั้นฟิล์มโคโตนาน 50 ไมครอน ใช้วัสดุฐานรองนอนวูฟเวนผ้าสปันบอนด์พอลิเอสเตอร์และเติมซีโอไลต์ 4A ปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก มีฟลักซ์ของแก๊สเพอมีเอตสูงเกินกว่าอุปกรณ์ในหน่วยทดสอบการซึมผ่านแก๊สจะสามารถตรวจวัดได้ จึงไม่สามารถคำนวณค่าสมรรถนะของเมมเบรนได้

จากผลการปรับปรุงเมมเบรนคอมพอสิตต่อสมรรถนะการแยกแก๊สผสมดังกล่าวข้างต้นพบว่าเมมเบรนคอมพอสิตแบบไม่เชื่อมขวางที่มีความหนาชั้นฟิล์มโคโตนาน 100 ไมครอน ใช้วัสดุฐานรองนอนวูฟเวนผ้าสปันบอนด์ชนิดพอลิโพรพิลีน และเติมซีโอไลต์ 4A ในปริมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก มีความสามารถที่สุด โดยพิจารณาจากค่าแฟกเตอร์การแยกไนโตรเจน/เฮกเซน (1.97 ± 0.13) ดังนั้นเมมเบรนคอมพอสิตชนิดดังกล่าวจึงถูกเลือกใช้สำหรับการศึกษาในส่วนต่อไป

ตารางที่ 11 มวลและขนาดเชิงจลนศาสตร์ของโมเลกุลแก๊สที่ใช้ในงานวิจัยนี้

แก๊ส	มวลโมเลกุล	ขนาดโมเลกุลเชิงจลนศาสตร์
ไนโตรเจน (N ₂)	28.02 #1	3.64 Å #2
1-บิวทีน (1-C ₄ H ₈)	56.10 #1	4.46 Å #3
เฮกเซน (n-C ₆ H ₁₄)	86.17 #1	4.30 Å #4

#1 (Bunyakiat, 2004)

#2 (Scholes, Kentish, & Stevens, 2010a)

#3 (Gehre, Guo, Rothenberg, & Tanase, 2017)

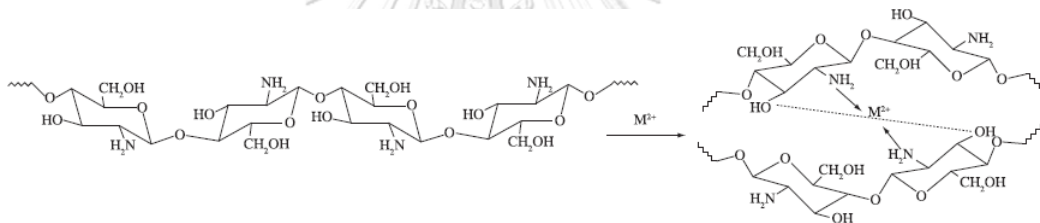
#4 (Funke, Argo, Falconer, & Noble, 1997)

ตารางที่ 12 ผลการทดสอบสมรรถนะเมมเบรนคอมพอสิตด้วยหน่วยทดสอบการซึมผ่านแก๊ส

Zeolite Content	CS Layer Thickness (μm)	Support Type	Cross-Linking	Mixed Gas Permeability (Barrers)	Nitrogen /n-Hexane Separation Factor	Nitrogen /1-Butene Separation Factor
1% 5%	100	PP	X	19292 \pm 624	1.87 \pm 0.08	1.18 \pm 0.02
	100	PP	X	15267 \pm 851	1.97 \pm 0.13	1.22 \pm 0.06
	100	PP	X	60852 \pm 7178	1.28 \pm 0.08	1.07 \pm 0.03
1% 5%	50	PP	X	21041 \pm 1734	1.56 \pm 0.14	1.13 \pm 0.03
	50	PP	X	18045 \pm 1290	1.59 \pm 0.12	1.14 \pm 0.06
	50	PP	X		Membrane rupture	
1% 5%	100	PES	X	41696 \pm 3804	1.58 \pm 0.12	1.13 \pm 0.03
	100	PES	X	37788 \pm 1665	1.57 \pm 0.13	1.16 \pm 0.08
	100	PES	X	70360 \pm 5938	1.24 \pm 0.10	1.05 \pm 0.02
1% 5%	50	PES	X	43262 \pm 4357	1.46 \pm 0.14	1.11 \pm 0.04
	50	PES	X	39934 \pm 4941	1.51 \pm 0.11	1.11 \pm 0.04
	50	PES	X		Too high flow rate	
1% 5%	100	PP	✓	17748 \pm 1404	1.87 \pm 0.14	1.20 \pm 0.05
	100	PP	✓	14566 \pm 2146	1.93 \pm 0.11	1.23 \pm 0.05
	100	PP	✓		Membrane rupture	
1% 5%	50	PP	✓	19924 \pm 2584	1.58 \pm 0.10	1.11 \pm 0.02
	50	PP	✓	13639 \pm 1118	1.62 \pm 0.18	1.13 \pm 0.03
	50	PP	✓		Membrane rupture	
1% 5%	100	PES	✓	39240 \pm 1884	1.60 \pm 0.11	1.14 \pm 0.05
	100	PES	✓	34901 \pm 5084	1.55 \pm 0.02	1.17 \pm 0.03
	100	PES	✓	51315 \pm 4067	1.23 \pm 0.07	1.07 \pm 0.06
1% 5%	50	PES	✓	35655 \pm 2470	1.43 \pm 0.11	1.12 \pm 0.05
	50	PES	✓	29475 \pm 2179	1.48 \pm 0.05	1.15 \pm 0.03
	50	PES	✓	48016 \pm 2179	1.14 \pm 0.02	1.14 \pm 0.01

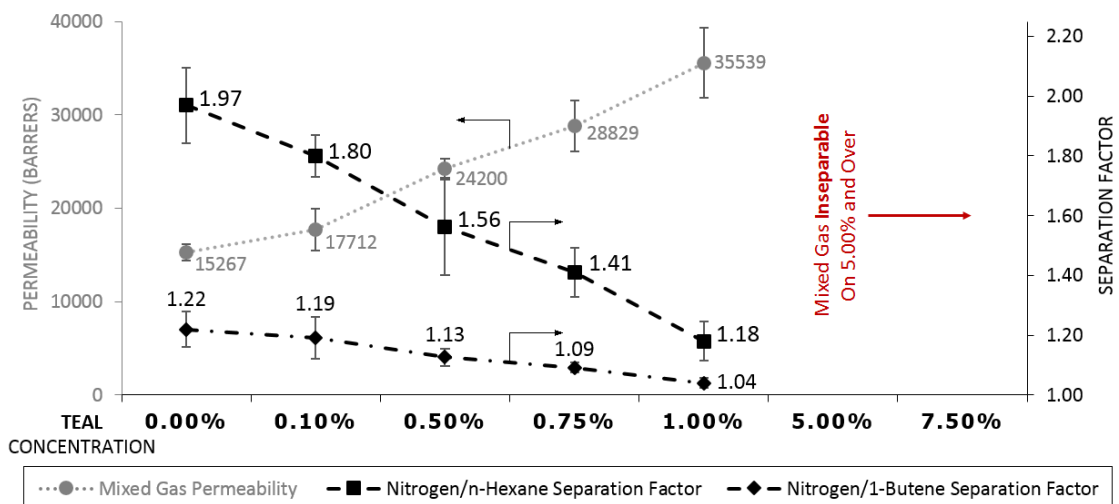
4.3 ผลของ TEAL ต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอลิิต

ผลการศึกษาผลกระทบของ Triethylaluminum (TEAL) ที่ภาวะการทดสอบเช่นเดียวกับการทดสอบสมรรถนะในหัวข้อที่ 4.2 แสดงในรูปที่ 31 พบว่าเมื่อแช่เมมเบรนในสารละลาย TEAL เข้มข้นร้อยละ 0.10, 0.50, 0.75 และ 1.00 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมมเบรนคอมพอลิิตมีค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊สสูงขึ้นจาก 15267 ± 851 บาร์เรอร์ เป็น 17712 ± 2276 , 24200 ± 1147 , 28829 ± 2707 และ 35539 ± 3761 บาร์เรอร์ ตามลำดับ ในขณะที่ค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สลดลงจาก 1.97 ± 0.13 เป็น 1.80 ± 0.07 , 1.56 ± 0.16 , 1.41 ± 0.08 และ 1.18 ± 0.07 ตามลำดับ สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/เฮกเซน และลดลงจาก 1.22 ± 0.06 เป็น 1.19 ± 0.07 , 1.13 ± 0.03 , 1.09 ± 0.02 และ 1.04 ± 0.02 ตามลำดับ สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/1-บิวทีน และเมื่อความเข้มข้นของ TEAL สูงถึงร้อยละ 5.00 โดยน้ำหนัก พบว่าเมมเบรนคอมพอลิิตไม่สามารถแยกแก๊สได้อีก (สัดส่วนแก๊สผสมเข้าเมมเบรนเท่ากับฝั่งรีเทนเตดและเพอมีเอต) ซึ่งเป็นผลมาจาก Chelation ของอะตอม Al ใน TEAL กับหมู่ NH_2 ของโครงสร้างไคโตซาน ดังแสดงในรูปที่ 30 และอาจทำให้สายโซ่ไคโตซานสูญเสียความเป็นระเบียบไปจนกระทั่งเกิดเป็นการขยายตัวของรูพรุนภายในโครงสร้างของชั้นฟิล์ม



รูปที่ 30 Chelation ที่หมู่ NH_2 ในโครงสร้างไคโตซาน

(X. Wang, Du, Fan, Liu, & Hu, 2005)

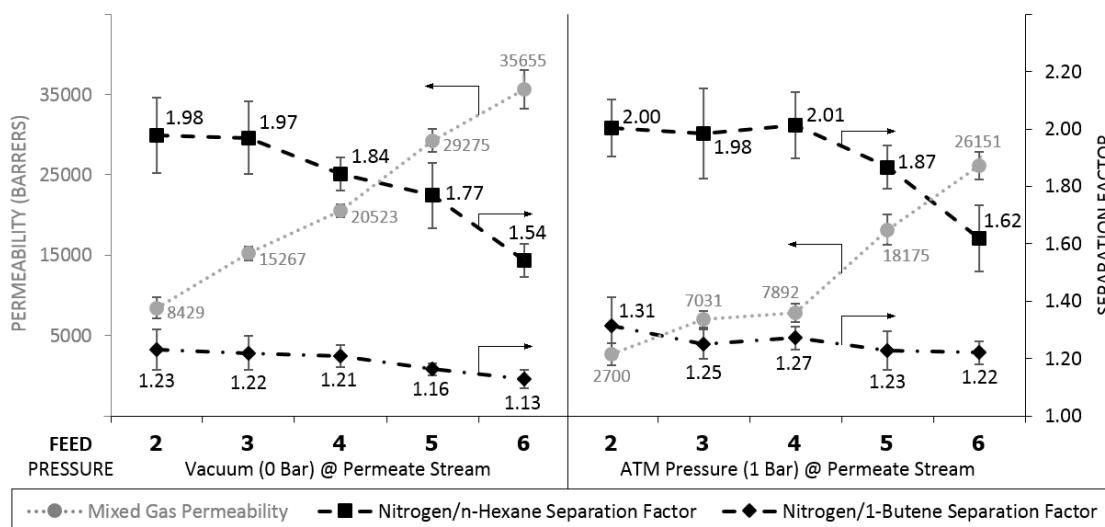


รูปที่ 31 ผลของ TEAL ต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอลิิต

4.4 ผลของภาวะดำเนินการต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต

4.4.1 ผลของความดันดำเนินการต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต

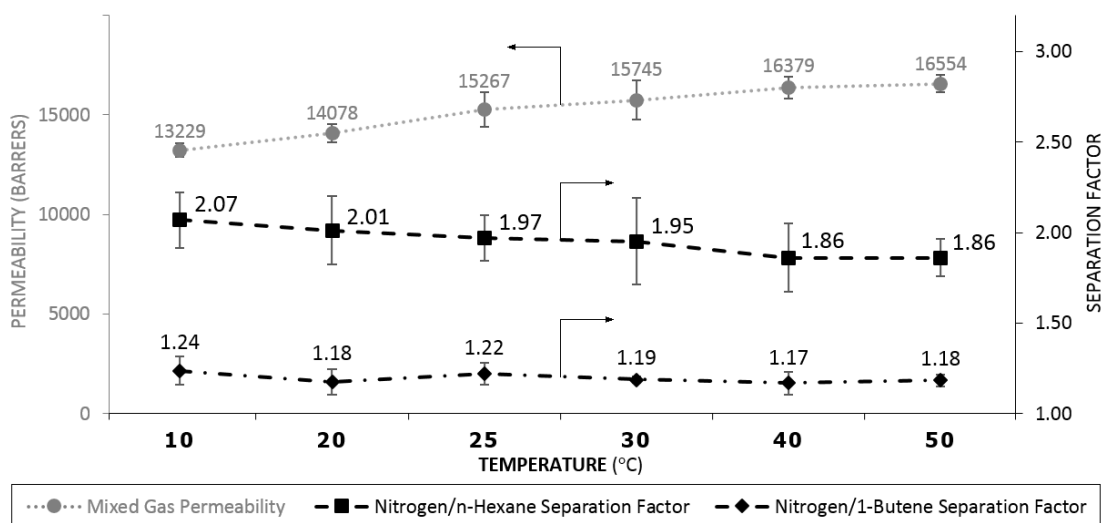
ในการศึกษาผลของความดันดำเนินการต่อสมรรถนะการแยกแก๊สผสม ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ควบคุม Stage Cut เท่ากับ 0.62 พบว่าเมื่อใช้ความดันแก๊สผสมขาเข้าเมมเบรน เท่ากับ 2, 3, 4, 5 และ 6 บาร์ และใช้ความดันฝั่งเพอมีเอเป็นสุญญากาศ (0 บาร์) ด้วยปั๊มสุญญากาศ ค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนคอมพอสิต จะมีค่าเท่ากับ 8429 ± 1307 , 15267 ± 851 , 20523 ± 811 , 29275 ± 1427 และ 35655 ± 2377 บาร์เรอร์ ตามลำดับ ในขณะที่ค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สผสมมีค่า 1.98 ± 0.13 , 1.97 ± 0.13 , 1.84 ± 0.06 , 1.77 ± 0.11 และ 1.54 ± 0.06 ตามลำดับ สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/เฮกเซน และมีค่าเท่ากับ 1.23 ± 0.07 , 1.22 ± 0.06 , 1.21 ± 0.04 , 1.16 ± 0.02 และ 1.13 ± 0.03 ตามลำดับ สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/1-บิวทีน แต่เมื่อใช้ความดันฝั่งเพอมีเอเป็นความดันบรรยากาศ (1 บาร์) ค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนคอมพอสิตจะมีค่าเท่ากับ 2700 ± 1423 , 7031 ± 1070 , 7892 ± 1147 , 18175 ± 1908 และ 26151 ± 1666 บาร์เรอร์ ตามลำดับ ในขณะที่ค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สผสมมีค่า 2.00 ± 0.10 , 1.98 ± 0.16 , 2.01 ± 0.12 , 1.87 ± 0.08 และ 1.62 ± 0.11 ตามลำดับ สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/เฮกเซน และมีค่าเท่ากับ 1.31 ± 0.10 , 1.25 ± 0.05 , 1.27 ± 0.04 , 1.23 ± 0.07 และ 1.22 ± 0.04 ตามลำดับ สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/1-บิวทีน ดังแสดงในรูปที่ 32 เมื่อพิจารณาผลของการใช้ความดันฝั่งเพอมีเอทั้งสองแบบจะพบว่าเมื่อความแตกต่างความดันขาเข้าเมมเบรนและฝั่งเพอมีเอ (Trans-Membrane Pressure Drop, TMP) มีค่าสูงขึ้น ความสามารถในการซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนจะมีค่าสูงขึ้นด้วย เนื่องจาก TMP เป็นแรงขับเคลื่อนหลักในกระบวนการแยกแก๊สด้วยเมมเบรน ส่วนความสามารถในการแยกแก๊สผสมค่อนข้างคงที่ในช่วง TMP เท่ากับ 1 ถึง 3 บาร์ ก่อนจะลดลงเมื่อใช้ TMP ตั้งแต่ 4 บาร์ขึ้นไป เนื่องจากแก๊สที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่จะสามารถเคลื่อนที่ผ่านรูพรุนขนาดเล็กได้มากขึ้นเมื่อมีแรงขับเคลื่อนจาก TMP มากเพียงพอ เช่นเดียวกับระบบการแยกด้วยเมมเบรนโดยทั่วไปคือเมมเบรนจะมีความสามารถในการแยกสารผสมลดลงเมื่อเมมเบรนได้รับแรงขับเคลื่อนที่สูงมากๆ (Soontarapa, 2004)



รูปที่ 32 ผลของความดันดำเนินการต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต

4.4.2 ผลของอุณหภูมิดำเนินการต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต

ผลของอุณหภูมิดำเนินการต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต ที่ความดันขาเข้าเมมเบรน 3 บาร์ ความดันฝั่งเพอมีเอตเป็นสุญญากาศด้วยปั๊มสุญญากาศ และควบคุม Stage Cut เท่ากับ 0.62 พบว่า เมื่อใช้อุณหภูมิดำเนินการเท่ากับ 10, 20, 25, 30, 40 และ 50 องศาเซลเซียส ค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊สผสมของเมมเบรนคอมพอสิตจะมีค่าเท่ากับ 13229 ± 338 , 14078 ± 475 , 15267 ± 851 , 15745 ± 969 , 16379 ± 547 และ 16554 ± 433 บาร์เรอร์ ตามลำดับ ในขณะที่ค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สผสมมีค่า 2.07 ± 0.15 , 2.01 ± 0.19 , 1.97 ± 0.13 , 1.95 ± 0.24 , 1.86 ± 0.19 และ 1.86 ± 0.10 ตามลำดับ สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/เฮกเซน และมีค่า 1.24 ± 0.08 , 1.18 ± 0.07 , 1.22 ± 0.06 , 1.19 ± 0.02 , 1.17 ± 0.06 และ 1.18 ± 0.03 ตามลำดับ สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/1-บิวทีน ดังแสดงในรูปที่ 33 และเมื่อพิจารณาผลการทดสอบพบว่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนคอมพอสิตจะสูงขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิดำเนินการสูงขึ้น ซึ่งเป็นไปตาม Maxwell-Stefan Diffusion Model เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจะเป็นการเพิ่มพลังงานจลน์ให้กับโมเลกุลของแก๊สและส่งผลให้อัตราการแพร่ผ่านเมมเบรนของแก๊สสูงขึ้น (Poshusta, Noble, & Falconer, 1999), (Bernal, Coronas, Menendez, & Santamaría, 2002) ส่วนความสามารถในการแยกแก๊สของเมมเบรนคอมพอสิตมีค่าลดลงเมื่อใช้อุณหภูมิดำเนินการสูงขึ้น เกิดจากการขยายตัวเนื่องจากความร้อน (Thermal Expansion) ของวัสดุเมมเบรนคอมพอสิต เมื่อโครงสร้างและขนาดรูพรุนภายในโครงสร้างของชั้นฟิล์มไคโตซานเกิดการขยายตัว แก๊สที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ก็สามารถเคลื่อนผ่านเมมเบรนได้ง่ายขึ้น ความสามารถในการแยกแก๊สของเมมเบรนจึงต่ำลง



รูปที่ 33 ผลของอุณหภูมิดำเนินการต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต

4.4.3 ผลการใช้ภาวะดำเนินการที่เหมาะสมต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต

จากการทดสอบผลของภาวะดำเนินการต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิตในหัวข้อที่ 4.4.1 และ 4.4.2 พบว่า ความดันดำเนินการที่เหมาะสมที่สุดสำหรับเมมเบรนคอมพอสิตไคโดซานคือ ใช้ความดันแก๊สผสมเข้าเมมเบรนเท่ากับ 4 บาร์ และใช้ความดันฝั่งเพอมีเอตเป็นความดันบรรยากาศ (1 บาร์) เนื่องจากเป็นความดันดำเนินการที่เมมเบรนคอมพอสิตมีความสามารถในการแยกแก๊สสูงทั้งคู่แก๊สไนโตรเจน/เฮกเซน และไนโตรเจน/1-บิวทีน โดยไม่ต้องใช้ปั๊มสุญญากาศในการช่วยดำเนินการ ในขณะที่อุณหภูมิดำเนินการที่เหมาะสมที่สุดคือ 10 องศาเซลเซียส การทดสอบสมรรถนะเมมเบรนคอมพอสิตจากการใช้ภาวะดำเนินการดังกล่าว ได้ผลการทดสอบคือเมมเบรนคอมพอสิตมีความสามารถในการซึมผ่านแก๊สผสมเท่ากับ 5127 ± 745 แบริร์เรอร์ มีค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สผสมเท่ากับ 2.08 ± 0.06 สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/เฮกเซน และ 1.28 ± 0.10 สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/1-บิวทีน ดังแสดงในตารางที่ 13

ตารางที่ 13 สมรรถนะของเมมเบรนสำหรับการแยกแก๊สผสมไนโตรเจน/เฮกเซน

Membranes	Chitosan Composite	Existing CX Commercial	ZIF-8 ^{#1} Composite	PVDF ^{#2} Hollow Fiber
TMP	3 Bars	3 Bars	0.5 Bar	1 Bar
Temperature	10 °C	25 °C	25 °C	25 °C
Permeability (Barrer)	5127±745	11990±411	4	767±141
N ₂ /n-C ₆ H ₁₄ Separation Factor	2.08±0.06	0.45±0.01	2.46	0.03±0.01
n-C ₆ H ₁₄ /N ₂ Separation Factor	0.48±0.02	2.22±0.04	0.41	34.93±6.91
N ₂ /1-C ₄ H ₈ Separation Factor	1.28±0.10	0.45±0.01	-	-
1-C ₄ H ₈ /N ₂ Separation Factor	0.78±0.06	2.21±0.04	-	-

^{#1} (Li et al., 2014)

^{#2} (Liu, Feng, & Lawless, 2006)

ตารางที่ 13 แสดงผลการทดสอบสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิตไคโตซานภายใต้ภาวะดำเนินการที่เหมาะสมเปรียบเทียบกับเมมเบรนอื่น 3 ชนิด ที่ใช้ในระบบการแยกแก๊สผสมระหว่างไนโตรเจนและเฮกเซน ได้แก่ เมมเบรนเชิงพาณิชย์สำหรับเทคโนโลยี CX (Existing CX Commercial Membrane) เมมเบรนซีโอไลต์ชนิด Zeolitic Imidazole Framework-8 (ZIF-8 Membrane) และเมมเบรนแบบเส้นใยกลวงชนิด Poly (Vinylidene Fluoride) (PVDF Hollow Fiber) พบว่าเมมเบรนคอมพอสิตไคโตซานในงานวิจัยนี้มีค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สไนโตรเจน/เฮกเซน ($\alpha_{\text{Nitrogen/n-Hexane}}$) ต่ำกว่าเมมเบรนซีโอไลต์ชนิด ZIF-8 เล็กน้อย ในขณะที่ค่าความสามารถในการซึมผ่านเมมเบรนสูงกว่ามาก ส่วนเมมเบรนเชิงพาณิชย์สำหรับเทคโนโลยี CX และเมมเบรนชนิด PVDF Hollow Fiber เป็นเมมเบรนที่ออกแบบมาสำหรับการแยกเฮกเซนออกจากแก๊สไนโตรเจน (มีค่า $\alpha_{\text{Nitrogen/n-Hexane}}$ ต่ำ และ $\alpha_{\text{n-Hexane/Nitrogen}}$ สูง) แตกต่างจากเมมเบรนคอมพอสิตไคโตซานและเมมเบรนซีโอไลต์ชนิด ZIF-8 จึงสามารถสรุปได้ว่าเมมเบรนคอมพอสิตไคโตซานจากงานวิจัยนี้เป็นทางเลือกหนึ่งที่สามารถนำไปใช้ในระบบการแยกแก๊สไนโตรเจนออกจากเฮกเซนได้

บทที่ 5

การสรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 การสรุปผลการวิจัย

5.1.1 ผลการปรับปรุงเมมเบรนคอมพอสิต

1) ผลการเติมผงซีโอไลต์ 4A

การเติมผงซีโอไลต์ 4A ปริมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ทำให้เมมเบรนคอมพอสิตมีความสามารถในการซึมผ่านแก๊สลดลงแต่มีความสามารถในการแยกแก๊สสูงขึ้น เนื่องจากผงซีโอไลต์ 4A กระจายแทรกตัวอยู่ในเนื้อพอลิเมอร์ ไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของโมเลกุลแก๊สตามช่องว่างอิสระ (Free Volume) ระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ และเมื่อเติมผงซีโอไลต์ 4A สูงขึ้นเป็นปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ทำให้เกิดการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนและมีช่องว่างระหว่างกลุ่มก้อน ซึ่งช่องว่างที่มีขนาดใหญ่ส่งผลให้เมมเบรนคอมพอสิตมีความสามารถในการซึมผ่านแก๊สสูงขึ้นแต่มีความสามารถในการแยกแก๊สลดลง นอกจากนี้การเติมผงซีโอไลต์ 4A ทำให้ความแข็งแรงเชิงกลของเมมเบรนคอมพอสิตลดลงทั้งในเทอมของความสามารถในการต้านทานแรงดึงและความยืดหยุ่น

2) ผลของความหนาชั้นฟิล์มไคโตซาน

การลดความหนาของชั้นฟิล์มไคโตซานลงจาก 100 ไมครอน เป็น 50 ไมครอน ส่งผลให้เมมเบรนคอมพอสิตมีความสามารถในการซึมผ่านแก๊สสูงขึ้น แต่ความสามารถในการแยกแก๊สลดลงเล็กน้อย

3) ผลของวัสดุฐานรองนอนวูฟเวนผ้าสปันบอนด์

เมมเบรนคอมพอสิตที่ใช้วัสดุฐานรองนอนวูฟเวนชนิดพอลิโพรพิลีนมีความสามารถในการซึมผ่านแก๊สต่ำแต่มีความสามารถในการแยกแก๊สสูงเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนคอมพอสิตที่ใช้วัสดุฐานรองนอนวูฟเวนชนิดพอลิเอสเตอร์ เนื่องจากโครงสร้างพอลิเอสเตอร์มีความเป็นขั้วสูงทำให้สารละลายไคโตซานในกรดแอซิดิกบางส่วนแทรกซึมลงสู่ผ้าสปันบอนด์เกิดการผสมผสานตัวของชั้นฟิล์มไคโตซานและผ้าสปันบอนด์ ซึ่งช่วยให้เมมเบรนคอมพอสิตที่ใช้วัสดุฐานรองนอนวูฟเวนชนิดพอลิเอสเตอร์มีความสามารถในการต้านทานแรงดึงและความยืดหยุ่นสูงกว่าชนิดพอลิโพรพิลีนมาก

4) ผลการเชื่อมขวางเมมเบรนคอมพอสิต

การเชื่อมขวางเมมเบรนคอมพอสิตไคโตซานด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ทำให้เมมเบรนคอมพอสิตมีความสามารถในการซึมผ่านแก๊สลดลง เนื่องจากการเชื่อมขวางทำให้เกิดโครงสร้างแบบร่างแห โมเลกุลของแก๊สเคลื่อนตัวผ่านโครงสร้างบริเวณดังกล่าวได้ยากขึ้น นอกจากนี้การเชื่อมขวางยังช่วยให้เมมเบรนคอมพอสิตมีความสามารถในการต้านทานแรงดึงสูงขึ้น แต่ลดความยืดหยุ่นของเมมเบรนคอมพอสิตลง

5.1.2 ผลของ TEAL ต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต

ผลกระทบของ TEAL ทำให้เมมเบรนคอมพอสิตมีความสามารถในการซึมผ่านแก๊สสูงขึ้น แต่มีความสามารถในการแยกแก๊สลดลง เนื่องจากผลการเกิดคีเลชันของอะตอมออกซิเจนใน TEAL กับหมู่ NH_2 ของโครงสร้างไคโตซาน โดยเมมเบรนคอมพอสิตจะสูญเสียความสามารถในการแยกแก๊สไปอย่างสมบูรณ์เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย TEAL สูงถึงร้อยละ 5.00 โดยน้ำหนัก

5.1.3 ผลของภาวะดำเนินการต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต

1) ผลของความดันดำเนินการ

เมื่อความแตกต่างความดันขาเข้าเมมเบรนและฝั่งเพอร์มิเอต (TMP) มีค่าสูงขึ้น ความสามารถในการซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนจะมีค่าสูงขึ้นด้วย เนื่องจาก TMP เป็นแรงขับเคลื่อนหลักในกระบวนการแยกแก๊สด้วยเมมเบรน ส่วนความสามารถในการแยกแก๊สผสมค่อนข้างคงที่ในช่วง TMP เท่ากับ 1 ถึง 3 บาร์ ก่อนจะลดลงเมื่อใช้ TMP ตั้งแต่ 4 บาร์ขึ้นไป เนื่องจากแก๊สที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่จะสามารถเคลื่อนที่ผ่านรูพรุนขนาดเล็กได้มากขึ้นเมื่อมีแรงขับเคลื่อนจาก TMP มากเพียงพอ

2) ผลของอุณหภูมิดำเนินการ

ความสามารถในการซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนคอมพอสิตจะสูงขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิดำเนินการสูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจะเป็นการเพิ่มพลังงานจลน์ให้กับโมเลกุลของแก๊ส ส่งผลให้อัตราการแพร่ผ่านเมมเบรนของแก๊สสูงขึ้น นอกจากนี้การขยายตัวเนื่องจากความร้อนของโครงสร้างและขนาดรูพรุนภายในโครงสร้างของชั้นฟิล์มไคโตซานเมื่อใช้อุณหภูมิดำเนินการสูงขึ้นส่งผลให้ความสามารถในการแยกแก๊สของเมมเบรนคอมพอสิตมีค่าลดลง

3) ผลการใช้ภาวะดำเนินการที่เหมาะสม

ความดันดำเนินการที่เหมาะสมที่สุดสำหรับเมมเบรนคอมพอสิตโคโตซานคือใช้ความดันแก๊สผสมขาเข้าเมมเบรนเท่ากับ 4 บาร์ และใช้ความดันฝั่งเพอมีเอตเป็นความดันบรรยากาศ (1 บาร์) เนื่องจากเป็นความดันดำเนินการสูงที่สุดที่เมมเบรนคอมพอสิตยังคงมีความสามารถในการแยกแก๊สสูง และไม่ต้องใช้ปั๊มสุญญากาศ และอุณหภูมิดำเนินการที่เหมาะสมที่สุดคือ 10 องศาเซลเซียส โดยพบว่าเมมเบรนคอมพอสิตมีค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊สผสมเท่ากับ 5127 ± 745 แบริร์เรอร์ มีค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สผสมเท่ากับ 2.08 ± 0.06 สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/เฮกเซน และ 1.28 ± 0.10 สำหรับคู่แก๊สไนโตรเจน/1-บิวทีน

5.2 ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัย

- 1) ในงานวิจัยใช้แก๊สผสมสำเร็จรูปที่มีสัดส่วนองค์ประกอบแตกต่างจากแก๊สผสมจริงจากเทคโนโลยี CX ซึ่งถือเป็นปัจจัยสำคัญที่อาจทำให้สมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิตโคโตซานมีความแตกต่างจากการนำไปใช้งานจริง
- 2) ในงานวิจัยมีการศึกษาควรรวมหลายปัจจัยที่ส่งผลต่อสมรรถนะเมมเบรนคอมพอสิต ทำให้ช่วงการแปรผันของปัจจัยต่างค่อนข้างห่าง จึงควรเพิ่มความถี่ค่าในปัจจัยต่างๆ เช่น
 - การเติมซีโอไลต์ 4A ในปริมาณอื่นๆ นอกจากร้อยละ 1 และ 5 โดยน้ำหนัก
 - การปรับความหนาของชั้นโคโตซานฟิล์มค่าอื่นๆ นอกจาก 50 และ 100 ไมครอน
 - การเชื่อมขวางเมมเบรนคอมพอสิตด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นอื่นๆ

เป็นต้น

- 3) การทดสอบความแข็งแรงเชิงกลและสมรรถนะในการแยกแก๊สของเมมเบรนคอมพอสิตควรทำการทดสอบเฉพาะวัสดุฐานรองด้วยว่ามีความแข็งแรงเป็นอย่างไรและมีความสามารถในการแยกแก๊สผสมหรือไม่ เพื่อเปรียบเทียบให้เห็นสมบัติเมมเบรนคอมพอสิตได้ชัดเจนยิ่งขึ้น
- 4) การทดสอบผลของ TEAL ต่อสมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิตควรใช้การแช่สารละลาย TEAL ในเฮกเซนแทนการแช่สารละลาย TEAL ในน้ำ เพื่อให้คล้ายคลึงการได้รับ TEAL ในเทคโนโลยี CX มากขึ้น เนื่องจากในระบบจริง TEAL จะปะปนมากับไอระเหยของเฮกเซน นอกจากนั้นการใช้น้ำอาจทำให้ชั้นฟิล์มโคโตซานเกิดการบวมน้ำและอาจส่งผลกระทบต่อสมรรถนะในการแยกแก๊สของเมมเบรนคอมพอสิตด้วย

บรรณานุกรม

- Baker, R. W. (2002). Future directions of membrane gas separation technology. *Industrial & engineering chemistry research*, 41 (6), 1393-1411.
- Baker, R. W., Wijmans, J. G., & Huang, Y. (2010). Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data. *Journal of membrane science*, 348, 346–352.
- Bernal, M. P., Coronas, J., Menendez, M., & Santamaría, J. (2002). Characterization of zeolite membranes by temperature programmed permeation and step desorption. *Journal of membrane science*, 195, 125-138.
- Breck, D. W. (1975). Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use. *Journal of chromatographic science*, 13 (4), 18A.
- Bunyakiat, K. (2004). Physical properties of various organic and inorganic substances. In *Basic calculations in chemical engineering* (8 ed.). Bangkok: Chulalongkorn University Press.
- Cakal, U., Yilmaz, L., & Kalipcilar, H. (2012). Effect of feed gas composition on the separation of CO₂/CH₄ mixtures by PES-SAPO 34-HMA mixed matrix membranes. *Journal of membrane science*, 417, 45-51.
- CHEMXIN-Network-Studio. (2016). 4A molecular sieve. Retrieved July 2, 2018
http://www.chemxin.com/product/html/?44.html&gclid=CjwKCAjwIXbBRBhEiwaWV-5ntcTGM9nIXjaFCp978TGzce4Li9tPPWxYS4fRxSAydBBjG3uqyghoCeFkOAvD_BwE
- Daniel, C. (1999). Gas Chromatography. In *Quantitative chemical analysis* (5 ed.). New York: W. H. Freeman and Company.
- Dharupaneedi, S. P., Anjanapura, R. V., Han, J. M., & Aminabhavi, T. M. (2014). Functionalized graphene sheets embedded in chitosan nanocomposite membranes for ethanol and isopropanol dehydration via pervaporation. *Industrial & engineering chemistry research*, 53 (37), 14474–14484.
- Dhawade, P. P., & Jagtap, R. N. (2012). Characterization of the glass transition temperature of chitosan and its oligomers by temperature modulated

- differential scanning calorimetry. *Advances in applied science research*, 3 (3), 1372-1382.
- Duan, S., Kai, T., Saito, T., Yamazaki, K., & Ikeda, K. (2014). Effect of cross-linking on the mechanical and thermal properties of poly(amidoamine) dendrimer/poly(vinyl alcohol) hybrid membranes for CO₂ separation. *Membranes*, 4 (2), 200-209.
- Funke, H. H., Argo, A. M., Falconer, J. L., & Noble, R. D. (1997). Separations of cyclic, branched, and linear hydrocarbon mixtures through silicalite Membranes. *Industrial & engineering chemistry research*, 36 (1), 137-143.
- Gehre, M., Guo, Z., Rothenberg, G., & Tanase, S. (2017). Sustainable separations of C₄-Hydrocarbons by using microporous materials. *ChemSusChem*, 10 (20), 3947-3963.
- Hägg, M. B. (2009). Transport mechanism for gas through membrane: Molecular sieving. *Handbook of membrane separation*, 72-73.
- Hoff, R., & Mathers, R. (2010). Opinions on Ziegler-Natta catalyst. *Handbook of transition metal polymerization catalysts*, 131-155.
- Ismail, A. F., Khulbe, K. C., & Matsuura, T. (2015). Polymeric and inorganic. In *Gas separation membranes*. Cham: Springer International Publishing Switzerland.
- Ismail, A. F., Kusworo, T. D., & Mustafa, A. (2008). Enhanced gas permeation performance of polyethersulfone mixed matrix hollow fiber membranes using novel Dynasylan Ameo silane agent. *Journal of membrane science*, 319, 306-312.
- Koops, G. H., Nolten, J. A. M., Mulder, M. H. V., & Smolders, C. A. (1994). Selectivity as a function of membrane thickness: Gas separation and pervaporation. *Journal of applied polymer science*, 53, 1639-1651.
- Kotsaeng, N., Vongcharoen, K., & Namtaku, K. (2012). *Agricultural application of chitin and chitosan*. Department of science and technology, faculty of liberal arts and science, Kalasin Rajabhat University,
- Li, J., Zhong, J., Huang, W., Xu, R., Zhang, Q., Shao, H., & Gu, X. (2014). Study on the development of ZIF8 membranes for gasoline vapor recovery. *Industrial & engineering chemistry research*, 53, 3662-3668.
- Liu, Y., Feng, X., & Lawless, D. (2006). Separation of gasoline vapor from nitrogen by hollow fiber composite membranes for VOC emission control. *Journal of membrane science*, 271, 114-124.

- Mitsui-Chemicals. (2015). HDPE (CX process). Retrieved June 15, 2018
https://www.mitsuichem.com/en/techno/license/pdf/cx_process.pdf
- Muangmandee, N. (2016). *Separation of nitrogen/carbon dioxide/methane mixed gas by chitosan based membrane*. Department of chemical technology, faculty of Science, Chulalongkorn University,
- Nakano, T., & Nozue, Y. (2007). Orbital degeneracy and magnetic properties of potassium clusters incorporated into nanoporous crystals of zeolite A. *Journal of computational methods in sciences and engineering*, 7, 443-462.
- Nontali, P., Laosamathisakul, N., Kijawang, N., & Sanguan, M. (2009). *Polymers and petrochemicals*. ST. Francis Xavier School,
- Ooppacha, J., & Wattapoj, N. (2009). *Synthesis of zeolite*. Department of chemistry, faculty of Science, Kasetsart University,
- Patwardhan, H. (2017). Polymeric membrane for separation market. Retrieved June 15, 2018, from Market research reports <http://www.market-research-reports.com/contacts/requestsample.php?name=933741>
- Poshusta, J. C., Noble, R. D., & Falconer, J. L. (1999). Temperature and pressure effects on CO₂ and CH₄ permeation through MFI zeolite membranes. *Journal of membrane science*, 160, 115-125.
- Rao, C. N. R., Venkataraghavan, R., & Kasturi, T. R. (1963). Contribution of the infrared spectra of organosulphur compounds. *Canadian journal of chemistry*, 42, 36-46.
- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., . . . Unger, K. K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical report). *Pure and applied chemistry*, 66 (8), 1739-1758.
- Scholes, C., Kentish, S., & Stevens, G. (2010a). Carbon dioxide separation through polymeric membrane systems for flue gas applications. Retrieved September 29, 2018, from ResearchGate
https://www.researchgate.net/publication/228676182_Carbon_Dioxide_Separation_through_Polymeric_Membrane_Systems_for_Flue_Gas_Applications
- Scholes, C., Kentish, S., & Stevens, G. (2010b). Gas separation membranes. Retrieved June 26, 2018 <http://eurogrant.ucoz.ru/resour/resour61-3.html>
- Shen, J., Chu, Y., Ruan, H., Wu, L., Gao, C., & Bruggen, B. V. (2014). Pervaporation of

- benzene/cyclohexane mixtures through mixed matrix membranes of chitosan and Ag+/carbon nanotubes. *Journal of membrane science*, 462, 160–169.
- Soontarapa, K. (2004). *Membrane separation technology*. Bangkok: Chulalongkorn University Press.
- Tuyen, L. A., Szilágyi, E., Kótai, E., Lázár, K., Bottyán, L., Dung, T. Q., . . . Chuong, H. D. (2015). Structural effects induced by 2.5 MeV proton beam on zeolite 4A: Positron annihilation and X-ray diffraction study. *Radiation physics and chemistry*, 106, 355–359.
- Ussaratnivas, C. (2008). *Preparation and characterization of chitosan/zeolite membrane for separation of CH₄ in biogas*. Department of chemical technology, faculty of Science, Chulalongkorn University,
- Vass, G., Tarczay, G., Magyarfalvi, G., Bödi, A., & Szepes, L. (2002). Hel photoelectron spectroscopy of trialkylaluminum and dialkylaluminum hydride compounds and their oligomers. *Organometallics*, 21, 2751–2757.
- Wang, H. Y., Kobayashi, T., & Fujii, N. (1996). Molecular imprint membranes prepared by the phase Inversion precipitation technique. *Langmuir*, 12 (20), 4850–4856.
- Wang, J., & Ba, C. (2003). Advanced membranes for desalination and wastewater treatment. Retrieved June 26, 2018
<http://economy.matse.illinois.edu/membrane.html>
- Wang, X., Du, Y., Fan, L., Liu, H., & Hu, Y. (2005). Chitosan-metal complexes as antimicrobial agent: Synthesis, characterization and structure-activity study. *Polymer Bulletin*, 55 (1), 105-113.
- Weidong, H., Weiqiang, L. V., & James, D. (2014). Gas diffusion in porous media. *Gas diffusion mechanisms and models*, 11-13.
- Wijenayake, S. N., Panapitiya, N. P., Versteeg, S. H., Nguyen, C. N., Goel, S., Balkus, K. J., . . . Ferraris, J. P. (2013). Surface cross-linking of ZIF-8/polyimide mixed matrix membranes (MMMs) for gas separation. *Industrial & engineering chemistry research*, 52, 6991–7001.
- Wijmans, J. G., & Baker, R. W. (1995). The solution-diffusion model. *Journal of membrane science*, 107, 1-21.
- Younes, I., & Rinaudo, M. (2015). Chitin and chitosan preparation from marine sources,

structure, properties and applications. *Marine drugs*, 13 (3), 1133-1174.

Zhang, S., Lu, F., Tao, L., Liu, N., Gao, C., Feng, L., & Wei., Y. (2013). Bio-inspired anti-oil-fouling chitosan-coated mesh for oil/water separation suitable for broad pH range and hyper-saline environments. *ACS applied materials & interfaces*, 5, 11971–11976.





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก
ข้อมูลการทดลอง

1) ความแข็งแรงเชิงกลของเมมเบรนคอมพอสิต

ตารางที่ 14 ค่าความสามารถในการต้านทานแรงดึงของเมมเบรนคอมพอสิต

Composite Membrane	Tensile Strength (MPa)
100 μ m. Uncross-Linked Chitosan Membranes (PP Support)	21.98 \pm 1.18
100 μ m. Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	21.14 \pm 3.98
100 μ m. Uncross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	9.97 \pm 1.02
50 μ m. Uncross-Linked Chitosan Membranes (PP Support)	24.17 \pm 2.22
50 μ m. Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	8.44 \pm 0.76
50 μ m. Uncross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	2.34 \pm 0.55
100 μ m. Uncross-Linked Chitosan Membranes (PES Support)	80.98 \pm 1.36
100 μ m. Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	72.84 \pm 3.15
100 μ m. Uncross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	45.59 \pm 3.20
50 μ m. Uncross-Linked Chitosan Membranes (PES Support)	101.70 \pm 23.96
50 μ m. Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	87.44 \pm 3.55
50 μ m. Uncross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	66.27 \pm 16.74
100 μ m. Cross-Linked Chitosan Membranes (PP Support)	22.68 \pm 1.16
100 μ m. Cross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	21.60 \pm 2.81
100 μ m. Cross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	10.74 \pm 0.51
50 μ m. Cross-Linked Chitosan Membranes (PP Support)	26.70 \pm 4.81
50 μ m. Cross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	15.14 \pm 1.21
50 μ m. Cross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	4.57 \pm 0.33
100 μ m. Cross-Linked Chitosan Membranes (PES Support)	83.14 \pm 9.24
100 μ m. Cross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	73.63 \pm 10.28
100 μ m. Cross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	50.53 \pm 3.61
50 μ m. Cross-Linked Chitosan Membranes (PES Support)	115.80 \pm 2.12
50 μ m. Cross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	90.17 \pm 5.70
50 μ m. Cross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	68.20 \pm 2.65

MMMs: Mixed Matrix Membranes

ตารางที่ 15 ค่าร้อยละการยืดตัวของเมมเบรนคอมพอสิต

Composite Membrane	Elongation (%)
100 μ m. Uncross-Linked Chitosan Membranes (PP Support)	5.36 \pm 1.73
100 μ m. Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	4.84 \pm 3.21
100 μ m. Uncross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	2.31 \pm 0.38
50 μ m. Uncross-Linked Chitosan Membranes (PP Support)	5.24 \pm 0.41
50 μ m. Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	4.37 \pm 2.01
50 μ m. Uncross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	1.36 \pm 0.13
100 μ m. Uncross-Linked Chitosan Membranes (PES Support)	11.67 \pm 1.14
100 μ m. Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	10.16 \pm 1.99
100 μ m. Uncross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	9.82 \pm 0.32
50 μ m. Uncross-Linked Chitosan Membranes (PES Support)	16.19 \pm 1.76
50 μ m. Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	15.04 \pm 3.07
50 μ m. Uncross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	11.71 \pm 1.48
100 μ m. Cross-Linked Chitosan Membranes (PP Support)	4.28 \pm 0.79
100 μ m. Cross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	2.80 \pm 0.21
100 μ m. Cross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	1.25 \pm 0.15
50 μ m. Cross-Linked Chitosan Membranes (PP Support)	3.32 \pm 0.21
50 μ m. Cross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	2.36 \pm 0.32
50 μ m. Cross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	0.34 \pm 0.39
100 μ m. Cross-Linked Chitosan Membranes (PES Support)	6.93 \pm 0.67
100 μ m. Cross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	6.55 \pm 0.57
100 μ m. Cross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	5.90 \pm 0.62
50 μ m. Cross-Linked Chitosan Membranes (PES Support)	8.52 \pm 0.96
50 μ m. Cross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	8.34 \pm 1.60
50 μ m. Cross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	7.40 \pm 2.93

MMMs: Mixed Matrix Membranes

2) สมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิต

ภาวะทดสอบ 95.00% Nitrogen / 0.50% n-Hexane / 4.50% 1-Butene Feed Mixture,
25 °C, 3 Bars Feed Pressure, Vacuum Permeate (0 Bar)

ตารางที่ 16 ค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊สผสมของเมมเบรนคอมพอสิต

Composite Membrane	Permeability (Barrers)
100 µm. Uncross-Linked Chitosan Membranes (PP Support)	19292 ± 624
100 µm. Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	15267 ± 851
100 µm. Uncross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	60852 ± 7178
50 µm. Uncross-Linked Chitosan Membranes (PP Support)	21041 ± 1734
50 µm. Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	18045 ± 1290
50 µm. Uncross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	Membrane rupture
100 µm. Uncross-Linked Chitosan Membranes (PES Support)	41696 ± 3804
100 µm. Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	37788 ± 1665
100 µm. Uncross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	70360 ± 5938
50 µm. Uncross-Linked Chitosan Membranes (PES Support)	43262 ± 4357
50 µm. Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	39934 ± 4941
50 µm. Uncross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	Too high to measure
100 µm. Cross-Linked Chitosan Membranes (PP Support)	17748 ± 1404
100 µm. Cross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	14566 ± 2146
100 µm. Cross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	Membrane rupture
50 µm. Cross-Linked Chitosan Membranes (PP Support)	19924 ± 2584
50 µm. Cross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	13639 ± 1118
50 µm. Cross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	Membrane rupture
100 µm. Cross-Linked Chitosan Membranes (PES Support)	39240 ± 1884
100 µm. Cross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	34901 ± 5084
100 µm. Cross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	51315 ± 4067
50 µm. Cross-Linked Chitosan Membranes (PES Support)	35655 ± 2470
50 µm. Cross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	29475 ± 2179
50 µm. Cross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	48016 ± 2179

MMMs: Mixed Matrix Membranes

ตารางที่ 17 ค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สไนโตรเจน/เฮกเซนของเมมเบรนคอมพอสิต

Composite Membrane	Nitrogen/n-Hexane Separation Factor
100 μ m. Uncross-Linked Chitosan Membranes (PP Support)	1.87 \pm 0.08
100 μ m. Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	1.97 \pm 0.13
100 μ m. Uncross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	1.28 \pm 0.08
50 μ m. Uncross-Linked Chitosan Membranes (PP Support)	1.56 \pm 0.14
50 μ m. Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	1.59 \pm 0.12
50 μ m. Uncross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	Membrane rupture
100 μ m. Uncross-Linked Chitosan Membranes (PES Support)	1.58 \pm 0.12
100 μ m. Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	1.57 \pm 0.13
100 μ m. Uncross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	1.24 \pm 0.10
50 μ m. Uncross-Linked Chitosan Membranes (PES Support)	1.46 \pm 0.14
50 μ m. Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	1.51 \pm 0.11
50 μ m. Uncross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	\approx 1 (Inseparable)
100 μ m. Cross-Linked Chitosan Membranes (PP Support)	1.87 \pm 0.14
100 μ m. Cross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	1.93 \pm 0.11
100 μ m. Cross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	Membrane rupture
50 μ m. Cross-Linked Chitosan Membranes (PP Support)	1.58 \pm 0.10
50 μ m. Cross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	1.62 \pm 0.18
50 μ m. Cross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	Membrane rupture
100 μ m. Cross-Linked Chitosan Membranes (PES Support)	1.60 \pm 0.11
100 μ m. Cross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	1.55 \pm 0.02
100 μ m. Cross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	1.23 \pm 0.07
50 μ m. Cross-Linked Chitosan Membranes (PES Support)	1.43 \pm 0.11
50 μ m. Cross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	1.48 \pm 0.05
50 μ m. Cross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	1.14 \pm 0.02

MMMs: Mixed Matrix Membranes

ตารางที่ 18 ค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สไนโตรเจน/1-บิวทีนของเมมเบรนคอมพอสิต

Composite Membrane	Nitrogen/1-Butene Separation Factor
100 μ m. Uncross-Linked Chitosan Membranes (PP Support)	1.18 \pm 0.02
100 μ m. Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	1.22 \pm 0.06
100 μ m. Uncross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	1.07 \pm 0.03
50 μ m. Uncross-Linked Chitosan Membranes (PP Support)	1.13 \pm 0.03
50 μ m. Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	1.14 \pm 0.06
50 μ m. Uncross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	Membrane rupture
100 μ m. Uncross-Linked Chitosan Membranes (PES Support)	1.13 \pm 0.03
100 μ m. Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	1.16 \pm 0.08
100 μ m. Uncross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	1.05 \pm 0.02
50 μ m. Uncross-Linked Chitosan Membranes (PES Support)	1.11 \pm 0.04
50 μ m. Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	1.11 \pm 0.04
50 μ m. Uncross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	\approx 1 (Inseparable)
100 μ m. Cross-Linked Chitosan Membranes (PP Support)	1.20 \pm 0.05
100 μ m. Cross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	1.23 \pm 0.05
100 μ m. Cross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	Membrane rupture
50 μ m. Cross-Linked Chitosan Membranes (PP Support)	1.11 \pm 0.02
50 μ m. Cross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	1.13 \pm 0.03
50 μ m. Cross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PP Support)	Membrane rupture
100 μ m. Cross-Linked Chitosan Membranes (PES Support)	1.14 \pm 0.05
100 μ m. Cross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	1.17 \pm 0.03
100 μ m. Cross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	1.07 \pm 0.06
50 μ m. Cross-Linked Chitosan Membranes (PES Support)	1.12 \pm 0.05
50 μ m. Cross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	1.15 \pm 0.03
50 μ m. Cross-Linked Chitosan/5% Zeolite 4A MMMs (PES Support)	1.14 \pm 0.01

MMMs: Mixed Matrix Membranes

3) สมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิตหลังการแช่สายละลาย TEAL ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ภาหะทดสอบ 100 μm . Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support),
 95.00% Nitrogen / 0.50% n-Hexane / 4.50% 1-Butene Feed Mixture,
 25 °C, 3 Bars Feed Pressure, Vacuum Permeate (0 Bar)

ตารางที่ 19 ค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊สผสมหลังการแช่สายละลาย TEAL

TEAL Solution	Permeability (Barrers)
TEAL 0.10 wt%, 24 hours	17712 \pm 2276
TEAL 0.50 wt%, 24 hours	24200 \pm 1147
TEAL 0.75 wt%, 24 hours	28829 \pm 2707
TEAL 1.00 wt%, 24 hours	35539 \pm 3761
TEAL 5.00 wt%, 24 hours	Too high to measure
TEAL 7.50 wt%, 24 hours	Too high to measure

ตารางที่ 20 ค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สไนโตรเจน/เฮกเซนหลังการแช่สายละลาย TEAL

TEAL Solution	Nitrogen/n-Hexane Separation Factor
TEAL 0.10 wt%, 24 hours	1.80 \pm 0.07
TEAL 0.50 wt%, 24 hours	1.56 \pm 0.16
TEAL 0.75 wt%, 24 hours	1.41 \pm 0.08
TEAL 1.00 wt%, 24 hours	1.18 \pm 0.07
TEAL 5.00 wt%, 24 hours	\approx 1 (Inseparable)
TEAL 7.50 wt%, 24 hours	\approx 1 (Inseparable)

ตารางที่ 21 ค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สไนโตรเจน/1-บิวทีนหลังการแช่สายละลาย TEAL

TEAL Solution	Nitrogen/1-Butene Separation Factor
TEAL 0.10 wt%, 24 hours	1.19 ± 0.07
TEAL 0.50 wt%, 24 hours	1.13 ± 0.03
TEAL 0.75 wt%, 24 hours	1.09 ± 0.02
TEAL 1.00 wt%, 24 hours	1.04 ± 0.02
TEAL 5.00 wt%, 24 hours	≈ 1 (Inseparable)
TEAL 7.50 wt%, 24 hours	≈ 1 (Inseparable)

4) สมรรถนะของเมมเบรนคอมโพสิตที่ความดันดำเนินการต่างๆ

ภาวะทดสอบ 100 µm. Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support),
95.00% Nitrogen / 0.50% n-Hexane / 4.50% 1-Butene Feed Mixture,
25 °C

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ 22 ค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊สผสมที่ความดันดำเนินการต่างๆ

Operating Pressure	Permeability (Barrers)
2 Bars Feed Pressure, Vacuum Permeate (0 Bars)	8429 ± 1307
3 Bars Feed Pressure, Vacuum Permeate (0 Bars)	15267 ± 851
4 Bars Feed Pressure, Vacuum Permeate (0 Bars)	20523 ± 811
5 Bars Feed Pressure, Vacuum Permeate (0 Bars)	29275 ± 1427
6 Bars Feed Pressure, Vacuum Permeate (0 Bars)	35655 ± 2377

ตารางที่ 22 (ต่อ)

Operating Pressure	Permeability (Barrers)
2 Bars Feed Pressure, ATM Permeate (1 Bars)	2700 ± 1423
3 Bars Feed Pressure, ATM Permeate (1 Bars)	7031 ± 1070
4 Bars Feed Pressure, ATM Permeate (1 Bars)	7892 ± 1147
5 Bars Feed Pressure, ATM Permeate (1 Bars)	18175 ± 1908
6 Bars Feed Pressure, ATM Permeate (1 Bars)	26151 ± 1666

ตารางที่ 23 ค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สไนโตรเจน/เฮกเซนที่ความดันดำเนินการต่างๆ

Operating Pressure	Nitrogen/n-Hexane Separation Factor
2 Bars Feed Pressure, Vacuum Permeate (0 Bars)	1.98 ± 0.13
3 Bars Feed Pressure, Vacuum Permeate (0 Bars)	1.97 ± 0.13
4 Bars Feed Pressure, Vacuum Permeate (0 Bars)	1.84 ± 0.06
5 Bars Feed Pressure, Vacuum Permeate (0 Bars)	1.77 ± 0.11
6 Bars Feed Pressure, Vacuum Permeate (0 Bars)	1.54 ± 0.06
2 Bars Feed Pressure, ATM Permeate (1 Bars)	2.00 ± 0.10
3 Bars Feed Pressure, ATM Permeate (1 Bars)	1.98 ± 0.16
4 Bars Feed Pressure, ATM Permeate (1 Bars)	2.01 ± 0.12
5 Bars Feed Pressure, ATM Permeate (1 Bars)	1.87 ± 0.08
6 Bars Feed Pressure, ATM Permeate (1 Bars)	1.62 ± 0.11

ตารางที่ 24 ค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สไนโตรเจน/1-บิวทีนที่ความดันดำเนินการต่างๆ

Operating Pressure	Nitrogen/1-Butene Separation Factor
2 Bars Feed Pressure, Vacuum Permeate (0 Bars)	1.23 ± 0.07
3 Bars Feed Pressure, Vacuum Permeate (0 Bars)	1.22 ± 0.06
4 Bars Feed Pressure, Vacuum Permeate (0 Bars)	1.21 ± 0.04
5 Bars Feed Pressure, Vacuum Permeate (0 Bars)	1.16 ± 0.02
6 Bars Feed Pressure, Vacuum Permeate (0 Bars)	1.13 ± 0.03
2 Bars Feed Pressure, ATM Permeate (1 Bars)	1.31 ± 0.10
3 Bars Feed Pressure, ATM Permeate (1 Bars)	1.25 ± 0.05
4 Bars Feed Pressure, ATM Permeate (1 Bars)	1.27 ± 0.04
5 Bars Feed Pressure, ATM Permeate (1 Bars)	1.23 ± 0.07
6 Bars Feed Pressure, ATM Permeate (1 Bars)	1.22 ± 0.04

5) สมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิตที่อุณหภูมิดำเนินการต่างๆ

ภาวะทดสอบ 100 μm . Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support),
 95.00% Nitrogen / 0.50% n-Hexane / 4.50% 1-Butene Feed Mixture,
 3 Bars Feed Pressure, Vacuum Permeate (0 Bar)

ตารางที่ 25 ค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊สผสมที่อุณหภูมิดำเนินการต่างๆ

Operating Temperature	Permeability (Barrers)
10 °C	13229 ± 338
20 °C	14078 ± 475
25 °C	15267 ± 851
30 °C	15745 ± 969
40 °C	16379 ± 547
50 °C	16554 ± 433

ตารางที่ 26 ค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สไนโตรเจน/เฮกเซนที่อุณหภูมิดำเนินการต่างๆ

Operating Temperature	Nitrogen/n-Hexane Separation Factor
10 °C	2.07 ± 0.15
20 °C	2.01 ± 0.19
25 °C	1.97 ± 0.13
30 °C	1.95 ± 0.24
40 °C	1.86 ± 0.19
50 °C	1.86 ± 0.10

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ 27 ค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สไนโตรเจน/1-บิวทีนที่อุณหภูมิดำเนินการต่างๆ

Operating Temperature	Nitrogen/1-Butene Separation Factor
10 °C	1.24 ± 0.08
20 °C	1.18 ± 0.07
25 °C	1.22 ± 0.06
30 °C	1.19 ± 0.02
40 °C	1.17 ± 0.06
50 °C	1.18 ± 0.03

- 6) สมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิตที่อุณหภูมิต่ำ 10 องศาเซลเซียส
ความดันแก๊สผสมขาเข้า 4 บาร์ และความดันบรรยากาศฝั่งเพอมีเอต

ภาวะทดสอบ 100 μm . Uncross-Linked Chitosan/1% Zeolite 4A MMMs (PP Support),
95.00% Nitrogen / 0.50% n-Hexane / 4.50% 1-Butene Feed Mixture,
10 °C, 4 Bars Feed Pressure, ATM Permeate (1 Bar)

ตารางที่ 28 สมรรถนะของเมมเบรนคอมพอสิตที่อุณหภูมิต่ำ 10 องศาเซลเซียส
ความดันแก๊สผสมขาเข้า 4 บาร์ และความดันบรรยากาศฝั่งเพอมีเอต

Permeability (Barrers)	Nitrogen/n-Hexane Separation Factor	Nitrogen/1-Butene Separation Factor
5127 \pm 745	2.08 \pm 0.06	1.28 \pm 0.10

ภาคผนวก ข
ตัวอย่างการคำนวณ

ภาะทดสอบ 100 μm . Uncross-Linked Chitosan Membrane (PP Support),
95.00% Nitrogen / 0.50% n-Hexane / 4.50% 1-Butene Feed Mixture,
25 °C, 3 Bars Feed Pressure, Vacuum Permeate (0 Bar)

1) ตัวอย่างการคำนวณค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊ส

อัตราการไหลแก๊สผสมขาเข้าเมมเบรน	=	33.92	ml/min
อัตราการไหลแก๊สผสมฝั่งรีเทนเทต	=	13.00	ml/min
อัตราการไหลแก๊สผสมฝั่งเพอมีเอต คิดจากผลต่างของอัตราการไหลขาเข้าเมมเบรนและฝั่งรีเทนเทต	=	33.92 - 13.00	ml/min
	=	20.92	ml/min
	=	0.349	cm ³ /s
ความหนาชั้นฟิล์มไคโตซาน	=	100	μm
	=	0.01	cm
พื้นที่ในการซึมผ่านแก๊สของเมมเบรน	=	7.79	cm ²
ความดันแก๊สผสมขาเข้าเมมเบรน	=	3	bars
ความดันแก๊สผสมฝั่งเพอมีเอต	=	0	bar
ความแตกต่างความดัน	=	3	bars
	=	225.02	cmHg

จากสมการที่ 3 (บทที่ 2 หัวข้อที่ 2.3)

$$\mathbb{P} = \frac{Q \cdot L}{A \cdot \Delta P}$$

เมื่อ \mathbb{P} คือ ความสามารถในการซึมผ่านแก๊ส [Barrer]

$$(1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ cm s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ cmHg}^{-1})$$

Q คือ อัตราการไหลของแก๊สเพอมีเอตที่ภาวะมาตรฐาน (STP) [$\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$]

L คือ ความหนาเมมเบรน [cm]

A คือ พื้นที่เมมเบรน [cm^2]

และ ΔP คือ ความแตกต่างความดันแก๊สผสมเข้าเมมเบรนและฝั่งเพอมีเอต [cmHg]

$$\mathbb{P} = \frac{0.349 \text{ cm}^2/\text{s} \cdot 0.01 \text{ cm}}{7.79 \text{ cm}^2 \cdot 225.02 \text{ cmHg}}$$

$$\mathbb{P} = 1.9891 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ cm s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ cmHg}^{-1}$$

$$\mathbb{P} = 19891 \text{ Barrers}$$

2) ตัวอย่างการคำนวณค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊สผสม

$$\text{อัตราการไหลแก๊สผสมขาเข้าเมมเบรน} = 33.92 \quad \text{ml/min}$$

อัตราการไหลแก๊สแต่ละชนิดขาเข้าเมมเบรนคิดจากสัดส่วนองค์ประกอบแก๊สผสมขาเข้าเมมเบรน

$$\text{Nitrogen} \quad 95.00 \quad \% \quad = \quad 32.22 \quad \text{ml/min}$$

$$\text{n-Hexane} \quad 0.50 \quad \% \quad = \quad 0.17 \quad \text{ml/min}$$

$$\text{1-Butene} \quad 4.50 \quad \% \quad = \quad 1.53 \quad \text{ml/min}$$

$$\text{อัตราการไหลแก๊สผสมฝั่งรีเทนเทต} = 13.00 \quad \text{ml/min}$$

อัตราการไหลแก๊สแต่ละชนิดฝั่งรีเทนเทตคิดจากสัดส่วนองค์ประกอบแก๊สผสมฝั่งรีเทนเทตที่วัดค่าได้

$$\text{Nitrogen} \quad 93.73 \quad \% \quad = \quad 12.18 \quad \text{ml/min}$$

$$\text{n-Hexane} \quad 0.85 \quad \% \quad = \quad 0.11 \quad \text{ml/min}$$

$$\text{1-Butene} \quad 5.42 \quad \% \quad = \quad 0.70 \quad \text{ml/min}$$

$$\text{อัตราการไหลแก๊สผสมฝั่งเพอมีเอต} = 20.92 \quad \text{ml/min}$$

สัดส่วนองค์ประกอบแก๊สผสมฝั่งเพอมีเอตคิดจากสัดส่วนของผลต่างอัตราการไหลแก๊สแต่ละชนิดขาเข้าเมมเบรนและฝั่งรีเทนเทต

$$\text{Nitrogen} \quad (32.22 - 12.18) / 20.92 \quad = \quad 95.79 \quad \%$$

$$\text{n-Hexane} \quad (0.17 - 0.11) / 20.92 \quad = \quad 0.28 \quad \%$$

$$\text{1-Butene} \quad (1.53 - 0.70) / 20.92 \quad = \quad 3.93 \quad \%$$

จากสมการที่ 4 (บทที่ 2 หัวข้อที่ 2.3)

$$\alpha_{i/j} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j}$$

เมื่อ $\alpha_{i/j}$ คือ แฟกเตอร์การแยกแก๊ส i/j

x_i/x_j คือ สัดส่วนแก๊สที่ป้อนเข้าสู่เมมเบรนของแก๊ส i และ j

และ y_i/y_j คือ สัดส่วนแก๊สเพอเมอิตของแก๊ส i และ j

$$\alpha_{\text{Nitrogen/n-Hexane}} = \frac{95.79 \% / 0.28 \%}{95.00 \% / 0.50 \%}$$

$$\alpha_{\text{Nitrogen/n-Hexane}} = 1.79$$

$$\alpha_{\text{Nitrogen/1-Butene}} = \frac{95.79 \% / 3.93 \%}{95.00 \% / 4.50 \%}$$

$$\alpha_{\text{Nitrogen/1-Butene}} = 1.15$$

ภาคผนวก ค
รายละเอียดของสารที่ใช้ในงานวิจัย

1) ไคโตซานที่ใช้ในงานวิจัย

ตารางที่ 29 รายละเอียดของไคโตซาน

Product: SHIMP CHITOSAN POLYMER TYPE (FLAKE), Lot number: 004/60	
Manufacturer: TAMING ENTERPRISE CO., LTD.	
Parameter	Result
1. Viscosity	190 cps. (0.25 g. in 0.5 % Acetic Acid Solution 500 ml.)
2. Degree of Deacetylation	94.56 %
3. Moisture	4.78 %
4. Ash Content	0.85 %
5. Heavy Metal	< 2 ppm. Lead (Pb)
6. Arsenic	< 2 ppm. Arsenic (III) Oxide (As ₂ O ₃)
7. Total Plate Count	< 3000 cfu./g.
8. Coliform Bacteria / <i>E. coli</i>	Absent

2) ซีโอไลต์ 4A ที่ใช้ในงานวิจัย

ตารางที่ 30 รายละเอียดของซีโอไลต์ 4A

Product: ZEOLITE Na-4A, Lot number: 151033	
Manufacturer: THAI SILICATE CHEMICALS CO., LTD.	
Parameter	Result
1. Appearance	Free Flowing Powder, No Lumb or No Foreign Matter
2. Ignition Loss at 850 °C	18.96 wt%
3. Bulk Density	0.3905 g/ml
4. Cation Exchange Capacity (CEC) mg. CaO / g. Anhydrous Zeolite	173.1
mg CaCO ₃ / g. Anhydrous Zeolite	309.1
5. pH of 1% Dispersion	10.86
6. Coarse Particle (325# on)	0.073 wt%
7. Moisture	2.14 wt%
8. Mean Particle Size	2.60 μm.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ภาณุวัฒน์ ภาวิไล
วัน เดือน ปี เกิด	3 มิถุนายน 2535
สถานที่เกิด	สุพรรณบุรี
วุฒิการศึกษา	วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ที่อยู่ปัจจุบัน	513/9 ถนนเพชรบุรี ซอย 9 แขวงถนนพญาไท เขตราชเทวี กรุงเทพมหานคร 10400
รางวัลที่ได้รับ	ทุนวิทยบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทุนผู้ช่วยวิจัยระดับปริญญาโท ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ