

การสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 จากเถ้าแกลบ: การศึกษาสมบัติทางกายภาพ

ภัครดา แสนสุขสม¹⁾ และ ไพศาล คงคาอุยญา²⁾

บทคัดย่อ

งานวิจัยชิ้นนี้เป็นการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 โดยใช้ท่อมัลไลต์เป็นตัวรองรับ เพื่อจะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำ Jacketing ในโตรเจนออกไซด์ การทดลองเริ่มจากการสังเคราะห์ลิกซีโอไลต์ SUZ-4 ผ่านกระบวนการโซลเจลไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้เถ้าแกลบเป็นวัตถุดิบร่วมกับสารเคมีอื่น ในขั้นตอนของการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ใช้เทคนิคปั่นเคลือบท่อมัลไลต์ในสารแขวนลอยซีโอไลต์ SUZ-4 ก่อนการเคลือบได้ปรับเปลี่ยนประจุไฟฟ้าบนผิวของมัลไลต์จากประจุลบซึ่งเหมือนกับประจุบนผิวของซีโอไลต์ SUZ-4 ให้กลายเป็นประจุบวกด้วยการเคลือบตัวรองรับมัลไลต์ด้วยสารละลายพอลิเอมีนซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ให้ประจุบวก จากการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการปั่นเคลือบ คือ ใช้เวลา 15 นาที ใช้สารละลายพอลิเอมีนเข้มข้น 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทำให้ได้ปริมาณซีโอไลต์ SUZ-4 เกาะบนตัวรองรับมัลไลต์เป็นปริมาณมากที่สุด 0.058 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในการเคลือบ 1 ครั้ง และได้ชั้นเมมเบรนหนา 20 ± 4 ไมโครเมตร เมื่อทำการเคลือบซ้ำจะได้ชั้นเมมเบรนที่หนาขึ้นประมาณ 20 ไมโครเมตรต่อการซ้ำ 1 ครั้ง ชั้นเมมเบรนที่ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง 17.6-23.1 ตารางเมตร/กรัม และมีรูปแบบการกระจายของรูพรุนแบบ 3 ช่วง โดยมีขนาดเฉลี่ยอยู่ในช่วง 20-80 อังสตรอม

คำสำคัญ : ซีโอไลต์ SUZ-4 เมมเบรนซีโอไลต์ พอลิเอมีน การปั่นเคลือบ

¹⁾ นิสิตปริญญาโท ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ บางเขน กรุงเทพมหานคร 10900, อีเมล: ppil_lee@hotmail.com

²⁾ รองศาสตราจารย์, ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ บางเขน กรุงเทพมหานคร 10900, อีเมล: fengpsk@ku.ac.th

*Corresponding Author

Synthesis of SUZ-4 Zeolite Membrane Derived from Rice Husk Ash: Study of Physical Properties

Pakkarada Sansuksom¹⁾ and Paisan Kongkachaichuy^{*2)}

Abstract

The zeolite SUZ-4 membrane was synthesized for further use in De-NO_x reaction. Firstly, the zeolite SUZ-4 crystals were synthesized via Sol Gel hydrothermal process using rice husk ash (RHA) as raw material altogether with other chemicals. The mullite tube was used as a support for SUZ-4 membrane. Before spin-coating in SUZ-4 colloidal solution, the mullite was modified its surface charge from negative to positive at pH 4 by pretreatment with polyamine solution. After varying coating time and concentration of polyamine solution, it was found that the optimum coating time was 15 minutes with 4 wt.% polyamine solution. The obtained SUZ-4 membrane was 20 μm thickness having 0.058 wt.% of the support. In addition, the thickness of the membrane was increased about 20 μm for each re-spin-coating. The synthesized SUZ-4 membranes have the specific surface areas in the range of 17.6-23.1 m^2/g and its pore size distribution reveals tri-modal distribution having the average size in the range of 20-80 Å.

Keywords: Zeolite SUZ-4, Zeolite Membrane, Polyamine, Spin-coating

¹⁾ Post graduated Student, Department of Chemical Engineering, Kasetsart University, Bangkok, 10900,
E-mail: ppl_lee@hotmail.com

^{*2)} Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Kasetsart University, Bangkok, 10900,
E-mail: fengpsk@ku.ac.th

^{*} Corresponding Author

1. บทนำ

ซีโอไลต์ SUZ-4 เป็นซีโอไลต์สังเคราะห์ที่ถูกจดสิทธิบัตรโดย บริษัท British Petroleum ในปี ค.ศ. 1992 มีลักษณะโครงสร้างคล้ายกับ ซีโอไลต์ Ferrierite (FER) โครงสร้างภายใน SUZ-4 เป็นโพรงต่อเนื่องมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.5 และ 4.8 Å โครงสร้างผลึกมีรูปร่างคล้ายเข็ม ซีโอไลต์SUZ-4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูง นิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผลิตสารเติมแต่งในน้ำมันและสารเคมีชนิดต่าง ๆ [Asensi *et al.*, 1998; Gujar *et al.*, 2002]

ปัจจุบันมีการนำเอาซีโอไลต์ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากำจัดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) โดยใช้ไฮโดรคาร์บอนที่เหลือจากการเผาไหม้เป็นตัวรีดิวซ์ เรียกกระบวนการนี้ว่า Hydrocarbon-Selective Catalytic Reduction (HC-SCR) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มที่ได้รับความสนใจได้แก่ ซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดกลางและใหญ่ อย่างเช่น MFI (ZSM-5), MOR, FAU, FER และ IM5 [Hai *et al.*, 2000] ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของ Cu, Ag, Fe, Co, Ce, Rh, Pt, Pd, Ni, Mn และ Ga ซึ่งชนิดที่ได้รับความนิยมมากที่สุดคือ Cu-ZSM-5 เนื่องจากมีความว่องไว และมีความสามารถในการดูดซับสูงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ และสามารถนำมาใช้ในสภาวะที่อุณหภูมิสูงได้ แต่เนื่องจาก ซีโอไลต์ในกลุ่มนี้สามารถทำงานได้ในช่วงอุณหภูมิที่แคบ และมีการสูญเสียอลูมินัมในโครงสร้าง (Dealumination) ภายใต้อุณหภูมิสูง [Subbiah *et al.*, 2003] จึงมีความพยายามที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีความว่องไวสูง สามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง และมีความคงทน ซึ่งซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีคุณสมบัติทนต่อความร้อนสูง และทนต่อสารละลายจำพวกสารอินทรีย์ได้ดี [Souvik *et al.*, 2001]

ในช่วงปี ค.ศ. 2000 เป็นต้นมามีการนำซีโอไลต์มาใช้ในรูปแบบของเมมเบรน [Wee *et al.*, 2008] ซึ่งนำมาใช้เป็นเครื่องปฏิกรณ์ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาเมมเบรน (Catalytic Membrane Reactor, CMR) CMR เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่

เหมาะกับปฏิกิริยาวัฏภาคก๊าซที่อุณหภูมิสูง โดยทำหน้าที่ 2 อย่างพร้อมกัน คือ เร่งการเกิดปฏิกิริยาพร้อมกับแยกก๊าซที่เกิดจากปฏิกิริยาผ่านทางเมมเบรนที่ออกแบบให้มีขนาดรูพรุน และชั้นความหนาที่เหมาะสม เพื่อให้การเกิดปฏิกิริยาเกิดได้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น มีการนำ CMR ไปใช้ในการทำปฏิกิริยาชนิดต่างๆ เช่น ปฏิกิริยาDecomposition ของ H₂S และ HI ปฏิกิริยา Dehydrogenation ของ Cyclohexane และ Ethylbenzene ปฏิกิริยา Hydrogenation ของ Butadiene และ Acetylene ปฏิกิริยา Oxidative Dehydrogenation ของ Methanol, Propane และ Propene ปฏิกิริยา Oxidation ของ CO ปฏิกิริยา Water Gas Shift Reaction [Basile *et al.*, 1996, Gabriele *et al.*, 2003, Vospernik *et al.*, 2004] และยังมีการนำ CMR ไปใช้ในการแยกก๊าซ จากงานวิจัยได้ทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์ชนิด Fixed Bed กับ เครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรน (CMR) พบว่า CMR ให้ค่า Conversion และ Selectivity สูงกว่า Fixed Bed เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิเดียวกัน [Gobina *et al.*, 1996] ดังนั้นการนำซีโอไลต์มาใช้ในรูปแบบของเมมเบรน จึงเป็นที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากเมมเบรน ซีโอไลต์เป็นเมมเบรนที่มีความเสถียรทางเคมีและความร้อนสูง สามารถทนต่อตัวทำละลาย และโครงสร้างของ เมมเบรนซีโอไลต์นั้นจะมีช่องว่างที่สม่ำเสมอ ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นตะแกรงร่อนโมเลกุล (Molecular sieve) สามารถแยกก๊าซและของเหลวออกจากกันได้ ขึ้นอยู่กับขนาดของโมเลกุล [Caro *et al.*, 2000]

โดยส่วนมากเมมเบรนซีโอไลต์จะประกอบไปด้วย ซีโอไลต์เคลือบอยู่บนตัวรองรับเซรามิกที่มีขนาดรูพรุนเป็นแบบเมโซพอร์ หรือบนตัวรองรับโลหะที่ทำให้มีรูพรุน การเตรียมเมมเบรนซีโอไลต์เตรียมได้หลายเทคนิค ซึ่งเทคนิคที่นิยมใช้ คือ การนำผลึกซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ทำให้อยู่ในรูปสารละลายคอลลอยด์ (Colloidal solution) แล้วนำไปเคลือบบนตัวรองรับด้วยเทคนิค Dip-coating

หรือ Spin-coating [Silva *et al.*, 2009] หรือใช้เทคนิคตกผลึกซีโอไลต์ให้เคลือบบนตัวรองรับที่มีรูพรุนขนาดกลางในเครื่องปฏิกรณ์ความดัน (Autoclave) ภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal) [Romanos *et al.*, 2001; Worathanakul and Kongkachuichay, 2008].

จากการสืบค้นเอกสารพบว่ายังไม่เคยมีการกำจัด NO_x โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรน (CMR) มาก่อน ดังนั้นในงานวิจัยจึงได้พัฒนาเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 เพื่อจะนำไปใช้ในการกำจัด NO_x โดยทำการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 บนท่อมัลไลต์ ด้วยวิธีการปั่นเคลือบ (Spin-coating) และใช้พอลิเอมีนช่วยปรับเปลี่ยนค่าประจุไฟฟ้าบนพื้นผิว (Surface charge) [Mingkun *et al.*, 2003, Silva *et al.*, 2009] ของท่อมัลไลต์ให้มีประจุตรงข้ามกับ SUZ-4 เพื่อเพิ่มแรงในการยึดเกาะระหว่างตัวรองรับมัลไลต์กับ SUZ-4 ได้ ทำการศึกษาผลของการใช้พอลิเอมีน ระยะเวลาและจำนวนครั้งของการเคลือบต่อสมบัติทางภาพของเมมเบรนซีโอไลต์ที่ได้

2. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

2.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 จากเถ้าแกลบ

ทำการสังเคราะห์ SUZ-4 โดยมีสัดส่วน คือ $3.98\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 21.22\text{SiO}_2 : 1.30\text{TEAOH} : 1.202\text{H}_2\text{O}$ [Worathanakul and Kongkachuichay, 2008] โดยใช้เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH, 35 wt.%, Aldrich) เป็นสารก่อโครงสร้าง (Structure directing agent) ซิลิกาไซล (LUDOX AS-40, 40 wt.%, Aldrich) และเถ้าแกลบเป็นแหล่งของซิลิกา โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH, 85 wt.%, Carlo Erba) เป็นแหล่งของไฮดรอกไซด์ และ ผงอะลูมินัม (Al, 99.7 wt.%, Hi Media) เป็นแหล่งของอะลูมินัม การสังเคราะห์เริ่มจากการเตรียมสารละลายโพแทสเซียมอะลูมินेटโดยนำโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 10.6 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 206 กรัม แล้วค่อยๆเติมผงอะลูมินัม 0.76 กรัม ให้ละลายโดยใช้เครื่องกวนแบบแท่งแม่เหล็ก

ต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง เตรียมซิลิกาเจลที่อัตราส่วนโดยโมลของเถ้าแกลบต่อซิลิกาไซลเท่ากับ 50:50 [Amarin and Paisan, 2009] ใช้ซิลิกาไซล 22.5 กรัม แกลบ 9 กรัม ผสมกับ TEAOH 15.44 กรัม แล้วเติมน้ำกลั่น 47 กรัม กวนสารละลายต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำสารละลายทั้งสองมาผสมกันและกวนต่ออีก 3 ชั่วโมง จากนั้นนำไปใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ความดัน (PARR รุ่น 4843) เป็นระยะเวลา 4 วัน กรองแยกสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปล้างด้วยน้ำกลั่นจนมีค่า pH ประมาณ 9 จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง แล้วเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมงเพื่อกำจัด TEAOH ที่เหลือ ตรวจสอบชนิดโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-Ray Diffraction (XRD), Phillips รุ่น PW1830/40)

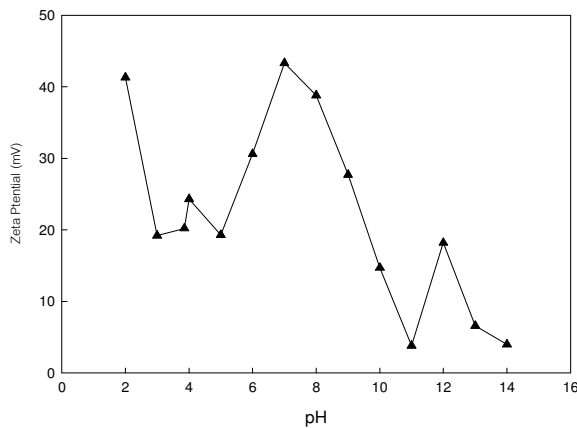
2.2 การเตรียมตัวรองรับมัลไลต์

ตัวรองรับที่ใช้เป็นท่อมัลไลต์ (Mullite, Techno Asset Co. Ltd.) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 15 มิลลิเมตร หนา 2 มิลลิเมตร มีความพรุน (Porosity) 30 % นำท่อมัลไลต์ไปตัดให้ได้ความยาว 4 เซนติเมตรด้วยเครื่องตัดแบบ Low speed diamond saw (Buehler) แล้วนำไปล้างเครื่องล้างความถี่สูง (Ultrasonic cleaner) เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง

2.3 การเตรียมเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4

ในงานวิจัยครั้งนี้ได้ใช้พอลิเอมีน (ATC4150, Eka Chemicals) มาช่วยในการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 จากการวัดค่า Zeta potential ของสารละลายพอลิเอมีน 4 wt.% ด้วยเครื่อง Zetasizer (Malvern Instrument รุ่น 3000 HAS) ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 1 พบว่าสารละลายพอลิเอมีนให้ค่า Zeta potential เป็นบวกในทุกค่า pH ที่วัด (pH 2-14) โดยที่สารละลายพอลิเอมีน 4 wt.% จะมีค่า pH ตั้งต้นเท่ากับ 3.85 และมีค่า Zeta potential เท่ากับ +20.2 mV ในขณะที่ที่ pH 3.85 ซีโอไลต์ SUZ-4 และมัลไลต์ มีค่า Zeta potential เท่ากับ

-29.2 และ -7.7 ตามลำดับ [Worathanakul and Kongkachuichay, 2008] ดังนั้นการเคลือบพอลิเอมีนบนท่อมัลไลต์ก่อนนำไปเคลือบซีโอไลต์ SUZ-4 จะทำให้ผิวของมัลไลต์มีประจุไฟฟ้าเป็นบวก ซึ่งตรงกันข้ามกับประจุบนผิวของอนุภาค SUZ-4 ส่งผลให้การยึดเกาะระหว่างตัวรองรับมัลไลต์ และ SUZ-4 ดีขึ้น



รูปที่ 1 ค่า Zeta potential ของสารละลายพอลิเอมีน

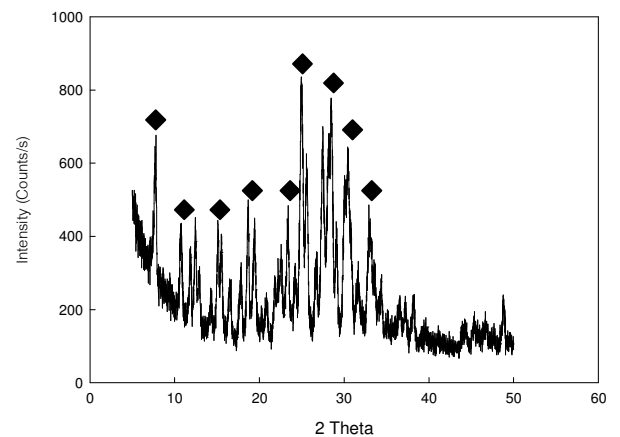
การทำเมมเบรน SUZ-4 เริ่มจากเตรียมสารละลายพอลิเอมีนโดยใช้น้ำที่มีประจุต่ำ (Deionized water) เป็นตัวทำละลาย นำตัวรองรับมัลไลต์ไปเคลือบสารละลายพอลิเอมีนด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ (Dip coating) เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง และนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 104 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้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

เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ต่อด้วยการเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส นาน 4 ชั่วโมง เพื่อให้ซีโอไลต์ยึดติดกับตัวรองรับได้อย่างขึ้น

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

3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

จากการนำซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้มาตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง XRD ได้ pattern ดังแสดงในรูปที่ 2 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับ pattern ของซีโอไลต์ SUZ-4 มาตรฐาน [Robonson and Lillerud, 2001] พบว่ามีพีก (Peak) หลักตรงกันทุกพีก จึงสรุปได้ว่าซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากเถ้าแกลบมีโครงสร้างเป็นชนิด SUZ-4

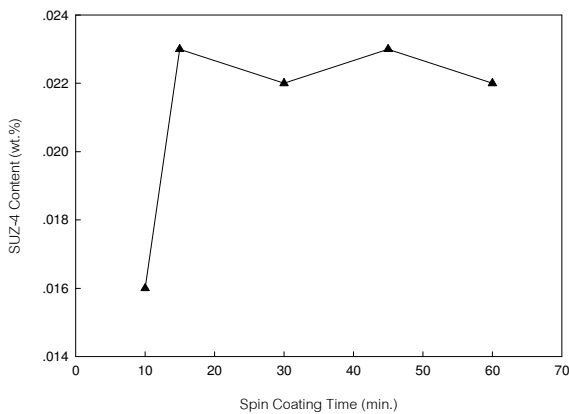


รูปที่ 2 XRD pattern ของซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ด้วยซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซล เท่ากับ 50:50 (◆ SUZ-4)

3.1 ผลของระยะเวลาในการเคลือบ

จากการนำเมมเบรนที่ผ่านการปั่นเคลือบด้วยเวลาที่แตกต่างกันไปหาปริมาณ SUZ-4 ที่ติดอยู่บนท่อมัลไลต์ ด้วยการหาน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นหลังผ่านการเผาที่ 550 องศาเซลเซียสแล้ว ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3 จากรูปจะเห็นว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการเคลือบจาก 10 เป็น 15 นาที ส่งผลให้ซี

โพลีเมอร์ SUZ-4 เกาะบนตัวรองรับเพิ่มขึ้นจาก 0.016 เป็น 0.023 wt.% หลังจากนั้นค่าค่อนข้างคงที่เมื่อเพิ่มเวลามากขึ้น ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าระยะเวลา 15 นาทีเป็นเวลาที่เหมาะสมที่สุดในการปั่นเคลือบซีโพลีเมอร์ SUZ-4 บนตัวรองรับมัลติไลต์

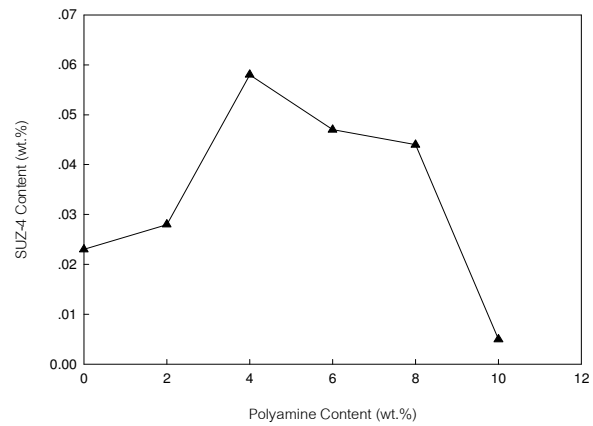


รูปที่ 3 ปริมาณซีโพลีเมอร์ SUZ-4 ที่เคลือบบนตัวรองรับมัลติไลต์ โดยใช้ระยะเวลาในการปั่นเคลือบต่างกัน

3.2 ผลของปริมาณพอลิเอมีนต่อการเคลือบ

เพื่อศึกษาผลของปริมาณพอลิเอมีนต่อการปั่นเคลือบ SUZ-4 บนท่อมัลติไลต์ ได้ทดลองจุ่มเคลือบท่อมัลติไลต์ในสารละลายพอลิเอมีนที่มีความเข้มข้นต่างกันตามวิธีในหัวข้อ 2.3 หลังจากนั้นนำท่อมัลติไลต์มาปั่นเคลือบ SUZ-4 ด้วยระยะเวลา 15 นาที (ตามวิธีในหัวข้อ 2.3) เมื่อนำท่อมัลติไลต์ไปชั่งน้ำหนักเพื่อหาปริมาณ SUZ-4 ที่เคลือบบนท่อมัลติไลต์ พบว่าการใช้พอลิเอมีนเปลี่ยนประจุบนผิวท่อมัลติไลต์ช่วยให้ซีโพลีเมอร์ SUZ-4 เกาะบนท่อมัลติไลต์ได้มากขึ้นตามที่คาดไว้ (แสดงในรูปที่ 4) โดยมีปริมาณ SUZ-4 มาเกาะบนมัลติไลต์ได้สูงสุด 0.058 wt % (เพิ่มขึ้น 2.5 เท่าจากที่ไม่ใช้พอลิเอมีน) แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายพอลิเอมีนเกิน 4 wt.% กลับส่งผลในทางกลับกัน โดยเฉพาะที่ 10 wt.% มี SUZ-4 เคลือบบนมัลติไลต์ต่ำกว่าที่ไม่ใช้พอลิเอมีน คาดว่าอาจเนื่องมาจากการใช้พอลิเอมีนเข้มข้นมากเกินไปทำให้เกิดชั้นพอลิเอมีนที่หนาแน่นระหว่างมัลติไลต์กับ SUZ-4 เมื่อทำ

การคัลไชน์ที่ 550 องศาเซลเซียส พอลิเอมีนสลายตัวทิ้งช่องว่างไว้มาก ส่งผลให้การเกาะตัวของ SUZ-4 บนมัลติไลต์ไม่ดี ดังนั้นจึงเลือกใช้พอลิเอมีนเข้มข้น 4 wt.% สำหรับการเคลือบหลายชั้นในการทดลองลำดับถัดไป



รูปที่ 4 ปริมาณซีโพลีเมอร์ SUZ-4 ที่เคลือบบนตัวรองรับมัลติไลต์ โดยใช้สารละลายพอลิเอมีนที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน

3.3 การปั่นเคลือบซ้ำ

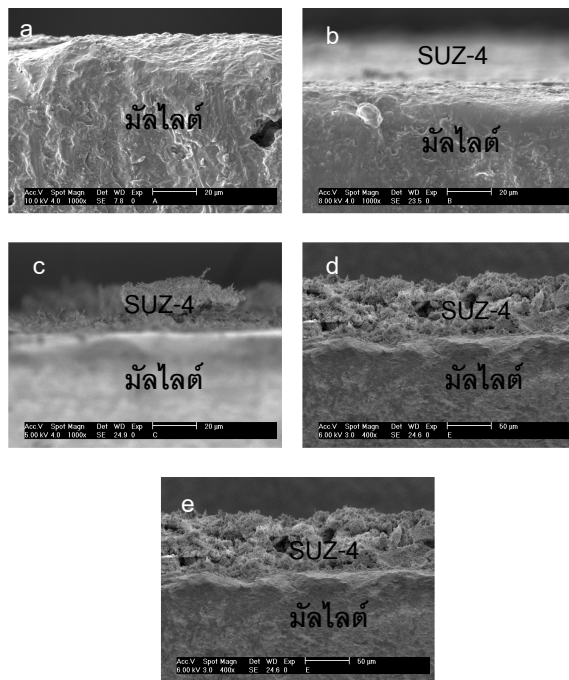
เมื่อนำท่อมัลติไลต์ที่ผ่านการปั่นเคลือบซีโพลีเมอร์ SUZ-4 มากกว่า 1 ครั้ง ไปวิเคราะห์หาปริมาณ SUZ-4 ที่เคลือบและหาความหนาของชั้นเมมเบรนด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM, Philips รุ่น XL30CP) ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 1 และรูปที่ 5 พบว่าการใช้พอลิเอมีนช่วยเพิ่มปริมาณ SUZ-4 ที่เคลือบบนมัลติไลต์ และส่งผลให้ชั้นเมมเบรนที่ได้หนาขึ้นอีกประมาณ 6 μm สำหรับการเคลือบ SUZ-4 ซ้ำ พบว่าการเพิ่มจำนวนเป็น 2 และ 3 ครั้ง ทำให้ได้ SUZ-4 มายึดเกาะบนตัวรองรับมากขึ้น โดยเพิ่มขึ้น 1.4 และ 1.8 เท่าตามลำดับ และให้เมมเบรนหนาเพิ่มขึ้นประมาณ 20 μm ต่อการเคลือบซ้ำ 1 ครั้ง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่เคยมีมา [Thijs *et al.*, 2007]

ตารางที่ 1 ปริมาณของซีโอไลต์ SUZ-4 ที่ยึดเกาะบนตัวรองรับมัลไลต์และความหนาของชั้นเมมเบรน

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

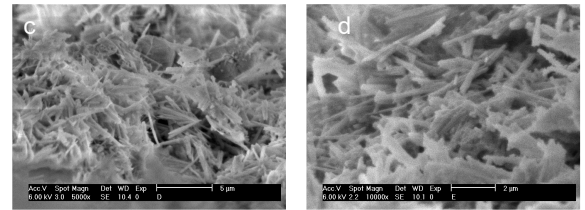
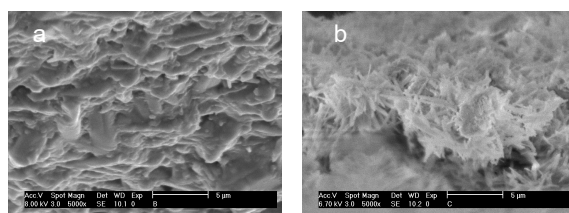
^aไม่ใช้พอลิเอมีน

^bเฉลี่ยจากข้อมูล 13 จุด



รูปที่ 5 ภาพตัดขวางของเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 บนตัวรองรับมัลไลต์ (a) ตัวรองรับมัลไลต์ก่อนเคลือบ (b) M1N (c) M1 (d) M2 (e) M3 (กำลังขยายในรูป a-c 1000 เท่า รูป d-e 400 เท่า)

รูปที่ 6 เป็นภาพ SEM ของผิวด้านนอกของเมมเบรน จะเห็นผลึกรูปเข็มทับซ้อนกัน ซึ่งเป็นผลึกของซีโอไลต์ SUZ-4 [Worathanakul and Kongkachuichay, 2008]



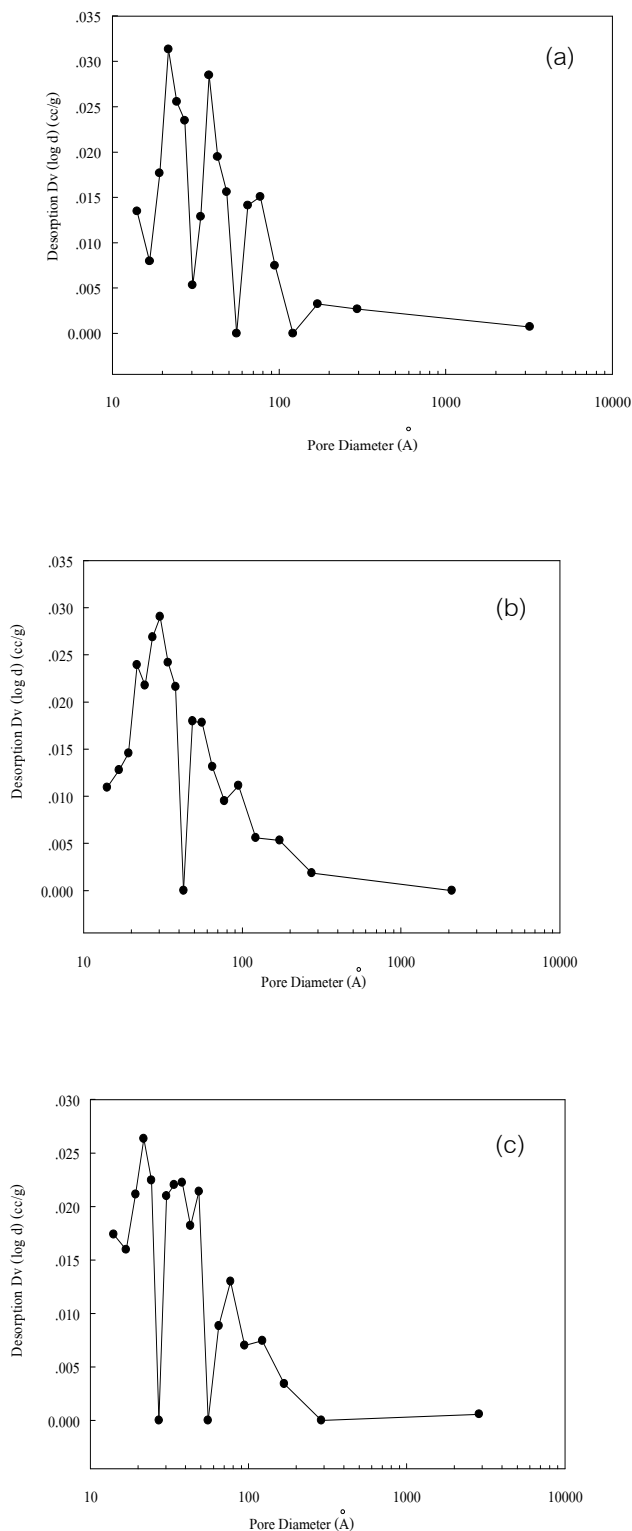
รูปที่ 6 ภาพ SEM แสดงผิวด้านบนของเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 บนตัวรองรับมัลไลต์ (a) M1N (b) M1 (c) M2 (d) M3

จากการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดเฉลี่ยของรูพรุนของชั้นเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 ที่เคลือบบนตัวรองรับมัลไลต์ด้วยเครื่อง BET Nitrogen Adsorption (Autosorp 1C, Quantachrome) ผลการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 2 และ รูปที่ 7 พบว่าชั้นเมมเบรนที่ได้จากการปั่นเคลือบมากกว่า 1 ครั้ง ยังคงมีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรวมของรูพรุนไม่แตกต่างจากการเคลือบ 1 ครั้งมากนัก คือ มีพื้นที่อยู่ในช่วง 18-23 ตารางเมตร/กรัม และมีปริมาตรรูพรุนประมาณ 0.016 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม เมื่อพิจารณากาแฟการกระจายตัวของรูพรุน (รูปที่ 7a-c) พบประเด็นที่น่าสนใจคือ รูพรุนของเมมเบรนทั้ง 3 ตัวอย่างมีรูปแบบการกระจายตัวแบบ Trimodal ให้ค่าเฉลี่ย 3 ค่า ดังแสดงในตารางที่ 2 โดยที่รูพรุนขนาดเล็ก (21 Å) มีจำนวนรูพรุนมากที่สุด รองลงมาเป็นขนาดกลาง (29-38 Å) และใหญ่ (47-76 Å) ตามลำดับ

ตารางที่ 2 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 บนตัวรองรับมัลไลต์

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

¹BJH micropore analysis method



รูปที่ 7 การกระจายตัวของรูพรุนของเมมเบรน SUZ-4 บนตัวรองรับมัลไลต์ (a) M1, (b) M2, (c) M3

4. สรุปผลการทดลอง

การใช้พอลิเมอร์ประจุบวกชนิดพอลิเอมีนช่วยเปลี่ยนประจุบนผิวหน้าของตัวรองรับมัลไลต์ ช่วยเพิ่มปริมาณซีโอไลต์ SUZ-4 ให้ยึดเกาะบนมัลไลต์ได้มากขึ้นถึง 2.5 เท่า เมื่อใช้สารละลายพอลิเอมีนเข้มข้น 4 wt.% การปั่นเคลือบซ้ำ 2 และ 3 ครั้งทำให้ได้ชั้นเมมเบรนที่หนาขึ้นประมาณ 20 μm ต่อการเคลือบซ้ำ 1 ครั้ง แต่ไม่ได้ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรวมของรูพรุนแตกต่างกันอย่างชัดเจน รูพรุนของชั้นเมมเบรนทั้ง 3 แบบมีรูปแบบการกระจายตัวแบบ Trimodal โดยมีขนาดเฉลี่ย 3 ค่า คือ 21 Å, 29-38 Å และ 47-76 Å

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากสถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ และศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง

เอกสารอ้างอิง

- Amarin Phatrak and Paisan Kongkachuichay. (2009). Synthesis of SUZ-4 Zeolite Catalyst from Rice Husk Ash, TIChE, The 19th Research Cooperation Between Academies and Industries in Thailand, Felix River Kwai Resort, Kanchanaburi, by Silpakorn university 26-27 Oct. (In Thai).
- Asensi, M.A., Cambor, M.A., Martinez, A. (1999). Zeolite SUZ-4: reproducible synthesis, physicochemical characterization and catalytic evaluation for the skeletal isomerization of n-butenes. *Microporous and Mesoporous Materials*. 28, 427-436.
- Basile, A., Drioli, E., Santella, F., Violante, V., Capannellid, G., Vitulli, G. (1996). A Study on Catalytic Membrane Reactors for Water Gas Shift Reaction. *Gas. Sep. Purif.* 10, 53-61.

- Caro, J., Noack, M., Kolsch, P., Schafer R. (2000). Zeolite membranes – state of their development and perspective. *Microporous and Mesoporous Materials*. 38, 3-24.
- Gabriele Centi, Roland Dittmeyer, Siglinda Perathoner and Martin Reif. (2003). Tubular Inorganic Catalytic Membrane Reactors: Advantages and Performance in Multiphase Hydrogenation Reactions. *Catalysis Today*. 79–80, 139–149.
- Gobina, E. and Hughes R. (1996). Reaction Coupling in Catalytic Membrane Reactors. *Chemical Engineering Science*. 51, 3045-3050.
- Gujar, A.C. and Price G.L. (2002). Synthesis of SUZ-4 in the K⁺/TEA⁺. *Microporous and Mesoporous Materials*. 54, 201-205.
- Hai Ying Chen, Xiang Wang, Wolfgang M.H. Sachtler. (2000). Reduction of NO_x over Various Fe/Zeolite Catalysts. *Applied Catalysis A*. General 194 –195, 159–168.
- Mingkun Wei, Guangjun Zhang, Qide Wu. (2003). The surface characteristics of polyacrylamide-coated silicon carbide powder used in the preparation of highly concentrated ceramics suspensions. *Journal of Materials Science*. 38, 4033 – 4039.
- Souvik Bhattacharyya and Randip K.Das. (2001). Catalytic Reduction of NO_x in Gasoline Engine Exhaust Copper and Nickel Exchanged X-Zeolite Catalysts. *Energy Conversion and Management*. 42, 2019-2027.
- Subbiah, A., Cho, B.K., Blint, R.J., Gujar, A., Price G.L., Yie, J.E. (2003). NO_x Reduction over Metal-Ion Exchanged Novel Zeolite under Lean Conditions: Activity and Hydrothermal Stability. *Applied Catalysis B: Environmental*. 42: 155–178.
- Robonson, H. and Lillerud, K.P. (2001). Verified Synthesis of Zeolitic Materials, 2nd ed.;Elsevier.
- Romanos, G.E., Steriotis, Th.A., Kikkinides, E.S., Kanellopoulos, N.K. Kasselouri, V., Ramsay, J.D.F., Langlois, P., Kallus, S. (2001). *Innovative methods for preparation and testing of Al₂O₃ supported silicalite-1 membranes*. Journal of the European Ceramic Society. 21, 119-126.
- Silva, E.R., Silva, J.M., Vaz, M.F., Oliveira, F.A.C., Ribeiro F. (2009). Cationic polymer surface treatment for zeolite washcoating deposited over cordierite foam. *Materials Letters*. 63, 572–574.
- Thijs, A. Peters., Nieck, E. Benes., Jos, T.F. Keurentjes. (2007). Preparation of amberlyst coated pervaporation membranes and their application in the esterification of acetic acid and butanol. *Applied Catalysis A*. 317, 113–119.
- Wee, S.L., Tye, C.T., Bhatia, S. (2008). Membrane Separation Process-Pervaporation through Zeolite Membrane. *Separation and Purification Technology*. 63, 500–516.
- Worathanakul, P. and Kongkachuichay P. (2008). New SUZ-4 Zeolite Membrane from Sol-Gel Technique. *International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering* 1.