



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การแยกแก๊สผสม ไนโตรเจน/คาร์บอนไดออกไซด์/มีเทน ด้วยเมมเบรนพอลิซัลโฟน
Separation of Nitrogen/Carbon dioxide/Methane mixed gas by
polysulfone membranes.

ชื่อนิสิต	นายศุภวิชญ์	ไร่คลองครุ	เลขประจำตัว	6032966223
	นายปกรณ์	พุ่มซ้อน	เลขประจำตัว	6032932923
ภาควิชา	เคมีเทคนิค			
ปีการศึกษา	2563			

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

ชื่อโครงการภาษาไทย	การแยกแก๊สผสม ไนโตรเจน/คาร์บอนไดออกไซด์/มีเทน ด้วยเมมเบรนพอลิซัลโฟน
ชื่อโครงการภาษาอังกฤษ	Separation of nitrogen/carbon dioxide/methane mixed gas by polysulfone membranes
ชื่อนิสิตหัวหน้าโครงการ	นายศุภวิชญ์ ไช้คลองครุ
ชื่อนิสิตที่ร่วมในโครงการ	นายปกรณ์ พุ่มซ้อน
ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ	รศ.ดร. ชันทอง สุนทรภา

งานวิจัยนี้ศึกษาสมรรถนะการแยกแก๊สของเมมเบรนพอลิซัลโฟนโดยทดสอบค่าการซึมผ่านเมมเบรน (Gas permeability) ของแก๊สเดี่ยว 3 ชนิด ได้แก่ มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และไนโตรเจน นำมาคำนวณเป็นค่าความสามารถในการเลือกสรรคู่แก๊สอุดมคติ (Ideal selectivity) จากอัตราส่วนค่าการซึมผ่านของแก๊สเดี่ยวคู่หนึ่ง ๆ ผลการเตรียมเมมเบรนพอลิซัลโฟนด้วยเทคนิคเฟสอินเวอร์ชันจากสารละลายพอลิซัลโฟน (Average Mw ~35,000) เข้มข้นร้อยละ 25.2 โดยน้ำหนัก ใน 1-เมทิล-2-ไพโรลิโดโนน [N-Methyl-2-Pyrrolidinone (NMP)] และเอทานอลไร้ น้ำ (Anhydrous ethanol) เข้มข้นร้อยละ 66.4 และ 8.4 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ได้แผ่นเมมเบรนพอลิซัลโฟนลักษณะไม่สมมาตรมีความหนาทั้งหมดเท่ากับ 0.298 ± 0.003 mm มีชั้นเนื้อแน่นหนาประมาณ 10 ไมครอน อยู่บนชั้นรองรับมีรูพรุน ให้ค่าการซึมผ่านแก๊สมีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และไนโตรเจนเท่ากับ 414.04 ± 11.49 , 513.09 ± 3.01 และ 59.61 ± 10.69 บาร์เรอร์ (Barrer) ตามลำดับ ณ อุณหภูมิห้อง ที่ความดันขับ (Driving force) เท่ากับ 2.5 บาร์ นำไปคำนวณค่าการเลือกสรรคู่แก๊สอุดมคติมีเทน/ไนโตรเจน และมีเทน/คาร์บอนไดออกไซด์ ได้เท่ากับ 6.95 ± 0.27 และ 0.81 ± 0.02 ตามลำดับ แสดงว่าเมมเบรนพอลิซัลโฟนแบบไม่สมมาตรนี้สามารถแยกไนโตรเจนออกจากมีเทนและ/หรือคาร์บอนไดออกไซด์ได้ง่ายใกล้เคียงกัน แต่คาร์บอนไดออกไซด์อาจแยกออกจากมีเทนได้ไม่ดัดนัก

ภาควิชาเคมีเทคนิค

สาขาวิชา	เคมีวิศวกรรม	ลายมือชื่อนิสิต	ศุภวิชญ์ ไช้คลองครุ
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเชื้อเพลิง	ลายมือชื่อนิสิต	ปกรณ์ พุ่มซ้อน
ปีการศึกษา	2563	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก	ชันทอง สุนทรภา

Abstract

Title Separation of nitrogen/carbon dioxide/methane mixed gas by polysulfone membranes

By Suphawit Raikhlongkhru
Pakorn Poomson

Advisor Assoc. Prof. Khantong Soontarapa

The gas separation performance of polysulfone membranes were studied in this research in term of gas permeability and ideal selectivity. The ideal selectivity was calculated from the ratio of single gas permeability of each pairs between methane, carbon dioxide and nitrogen. The polysulfone membrane was prepared by phase inversion technique from the solution of 25.2%w polysulfone (average Mw ~35,000) in a solvent mixture of 66.4%w N-Methyl-2-Pyrrolidinone (NMP) and 8.4%w anhydrous ethanol. The asymmetric membrane sheet was obtained. The membrane with total thickness of 0.298 ± 0.003 mm with 10 micron dense layer was tested for its gas separation performance at room temperature. The permeabilities for methane, carbon dioxide and nitrogen at 2.5 bars transmembrane pressure were 414.04 ± 11.49 , 513.09 ± 3.01 and 59.61 ± 10.69 barrers, respectively. The ideal selectivities of CH_4/N_2 and CH_4/CO_2 were 6.95 ± 0.27 and 0.81 ± 0.02 , respectively. The results showed that the asymmetric polysulfone membrane could be used for separation of nitrogen from methane and/or carbon dioxide easily but could not be used for separation of methane from carbon dioxide.

Department: Chemical Technology

Field of study: Chemical Technology

Field of study: Fuel Technology

Academic year: 2563

ลายมือชื่อนิสิต ศุภวัฒน์ ไกรทองอรุณ

ลายมือชื่อนิสิต ปกรณ์ พุ่มซ้อน

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก ชัยเทพ สุวรรณนพ

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 แก๊สธรรมชาติ.....	3
2.1.1 การผลิตแก๊สธรรมชาติ	3
2.1.2 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการผลิตแก๊สธรรมชาติและ การนำไปใช้ประโยชน์	6
2.2 เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน	8
2.2.1 หลักการของเทคโนโลยีเมมเบรน.....	8
2.2.2 ประเภทของกระบวนการแยกด้วยเมมเบรน	9
2.3 กระบวนการแยกแก๊สด้วยเมมเบรน	10
2.3.1 กลไกของแก๊สดีฟิวชัน.....	10
2.4 เมมเบรนโพลีซัลโฟน (Polysulfone, PSF).....	15
2.5 เมมเบรนคอมพอสิต (16).....	15
2.6 เทคนิควัฏภาคอินเวอร์ชัน (Phase inversion techniques).....	17
2.7 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM).....	18
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	20

บทที่ 3	วิธีการดำเนินการวิจัย	21
3.1	สารเคมี.....	21
3.2	เครื่องมือและอุปกรณ์.....	21
3.3	เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์.....	21
3.4	ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	22
3.4.1	การเตรียมเมมเบรนพอลิซัลโฟน.....	22
3.4.2	การทดสอบค่าซึมผ่านของแก๊ส.....	22
บทที่ 4	ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	24
4.1	ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา.....	24
.....	24
4.2	ผลการศึกษาสมรรถนะการแยกแก๊สของเมมเบรนพอลิซัลโฟน	25
บทที่ 5	สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	28
5.1	สรุปผลการวิจัย.....	28
5.2	ข้อเสนอแนะ.....	28
เอกสารอ้างอิง	29
ภาคผนวก ก	ข้อมูลการทดลอง.....	33
ภาคผนวก ข	ตัวอย่างการคำนวณ.....	36

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1 ตัวอย่างองค์ประกอบแก๊สธรรมชาติของประเทศไทย	4
ตารางที่ 2 ประเภทของกระบวนการแยกด้วยเมมเบรน	9
ตารางที่ 3 สมบัติทางเคมีกายภาพ (Physico-chemical properties) ของโมเลกุลแก๊ส	26
ตารางที่ 4 ค่าซึมผ่านของแก๊สไนโตรเจน ที่ขนาดความหนา 0.298±0.003 มิลลิเมตร อุณหภูมิห้อง และ ความดันขาเข้า 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 และ 4.5 บาร์เกจ	33
ตารางที่ 5 ค่าซึมผ่านของแก๊สมีเทน ที่ขนาดความหนา 0.298±0.003 มิลลิเมตร อุณหภูมิห้อง และความ ดันขาเข้า 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 และ 4.5 บาร์เกจ	33
ตารางที่ 6 ค่าซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ขนาดความหนา 0.298±0.003 มิลลิเมตร อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 และ 4.5 บาร์เกจ	34
ตารางที่ 7 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจน ที่ขนาดความหนา 0.298±0.003 มิลลิเมตร อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 และ 4.5 บาร์เกจ	34
ตารางที่ 8 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ขนาดความหนา 0.298±0.003 มิลลิเมตร อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 และ 4.5 บาร์เกจ	35

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 1 แสดงสารเคมีที่ผลิตได้จากมีเทน	7
รูปที่ 2 หลักการของเทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน	8
รูปที่ 3 กลไกการแยกแก๊สด้วยเมมเบรน	10
รูปที่ 4 แผนภาพจำลองขนาดรูพรุน (d) และค่าระยะเยื่ออิสระเฉลี่ย (l) ของการแพร่แบบ Knudsen	12
รูปที่ 5 ลักษณะการแพร่ของแก๊สผ่านเมมเบรนเนื้อแน่น	14
รูปที่ 6 สูตรโครงสร้างของพอลิซิลิโคน	15
รูปที่ 7 โครงสร้างพื้นฐานของเมมเบรนคอมพอสิต	16
รูปที่ 8 ลักษณะของเมมเบรนแบบดั้งเดิม (ซ้าย) แบบคอมพอสิตบนวัสดุรองรับมีรูพรุน (กลาง) และแบบคอมพอสิตมีกซ์เมทริกซ์ (ขวา)	17
รูปที่ 9 แสดงส่วนประกอบและหลักการทำงานของ SEM	19
รูปที่ 10 เครื่องทดสอบค่าซึมผ่านของแก๊ส	23
รูปที่ 11 ภาพลักษณะทางสัณฐานวิทยาภาคตัดขวางและผิวหน้าของเมมเบรนพอลิซิลิโคน	25
รูปที่ 12 ผลของความดันต่อค่าซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนพอลิซิลิโคน ที่อุณหภูมิห้อง	27
รูปที่ 13 ผลของความดันต่อค่าการเลือกสรรคู่แก๊สของเมมเบรนพอลิซิลิโคนที่อุณหภูมิห้อง	27

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

แก๊สธรรมชาติเป็นเชื้อเพลิงฟอสซิลที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ ไม่มีสี ไม่มีกลิ่นและพิษ ในสถานะปกติ มีสภาพเป็นแก๊สที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ โดยมีน้ำหนักเบากว่าอากาศ เมื่อเกิดการรั่วไหลจะฟุ้งกระจายไปตามบรรยากาศอย่างรวดเร็ว จึงไม่มีการสะสมลุกไหม้บนพื้นราบ จัดเป็นเชื้อเพลิงสะอาดเพราะเมื่อเผาไหม้จะเผาไหม้จนสมบูรณ์จึงส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้เชื้อเพลิงประเภทน้ำมันและถ่านหิน นอกจากนี้แก๊สธรรมชาติเป็นผลิตภัณฑ์ที่สามารถขุดพบในประเทศ จึงช่วยลดการนำเข้าพลังงานเชื้อเพลิงอื่น ๆ (1) แก๊สธรรมชาติมีส่วนของมีเทนเป็นส่วนใหญ่ คือ ร้อยละ 70 ขึ้นไป และสารไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ ได้แก่ อีเทน โพรเพน บิวเทน ฯลฯ นอกจากสารไฮโดรคาร์บอนแล้ว แก๊สธรรมชาติยังอาจประกอบด้วยแก๊สอื่น ๆ ที่ไม่ใช่สารไฮโดรคาร์บอน เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ แก๊สไนโตรเจน และน้ำ เป็นต้น โดยทั่วไป สามารถจำแนกออกตามคุณสมบัติของชนิดแก๊สได้ 4 ประเภท คือ Sweet gas, Sour gas, Dry gas และ Wet gas ขึ้นกับปริมาณแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ในแก๊สธรรมชาติแต่ละแหล่ง (2) เพื่อเพิ่มมูลค่าแก๊สธรรมชาติให้เกิดประโยชน์สูงสุด จึงต้องการการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไนโตรเจนออกจากแก๊สธรรมชาติ ซึ่งเทคโนโลยีเมมเบรนถือเป็นทางเลือกหนึ่ง โดยเทคโนโลยีเมมเบรนประหยัดการใช้พลังงานจึงสามารถลดต้นทุนการดำเนินการได้ นอกจากนี้เทคโนโลยีการแยกแก๊สด้วยเมมเบรนยังสามารถปรับขนาดได้มากกว่าการใช้หน่วยปฏิบัติการแยกที่ใช้ทั่วไปในอุตสาหกรรมเคมี มีงานวิจัยที่ใช้เทคโนโลยีการแยกแก๊สด้วยเมมเบรน เช่น การแยกแก๊สผสมไนโตรเจน/คาร์บอนไดออกไซด์/มีเทนด้วยเมมเบรนฐานไคโตซาน (3) และการแยกแก๊สไฮโดรเจนจากแก๊สผสมด้วยเมมเบรนแพลเลเดียม (4)

งานวิจัยนี้สนใจใช้เมมเบรนพอลิซัลโฟน (Polysulfone; PSf) ซึ่งเป็นหนึ่งในพอลิเมอร์ที่ได้รับความนิยมใช้กัน เนื่องจากพอลิซัลโฟนเป็นพอลิเมอร์คล้ายแก้ว (Glassy polymer) มีความยืดหยุ่นต่ำ มีความทนทานต่อความร้อนและสารเคมีสูง ให้ค่าการเลือกผ่านสูง ในขณะที่ค่าการซึมผ่านไม่ต่ำมากเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นต่ำชนิดอื่น (5) เมมเบรนพอลิซัลโฟนสามารถดัดแปลงสมบัติ

ของการแยกแก๊สได้ด้วยการขึ้นรูปของเมมเบรนเป็นแบบสมมาตร (Symmetric) หรือไม่สมมาตร (Asymmetric) ซึ่งโครงสร้างเมมเบรนแบบต่าง ๆ มีผลต่อการแยกแก๊สแตกต่างกัน (6) และมีงานวิจัยที่แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการแยกแก๊สไฮโดรคาร์บอนสูง (7) ซึ่งเป็นสมบัติหลักของเมมเบรนที่นิยมนำไปใช้งานจริงในภาคอุตสาหกรรม จึงเป็นมูลเหตุจูงใจในการศึกษาการเตรียมเมมเบรน PSf และศึกษาผลของความดันต่อการสมรรถนะการแยกแก๊สด้วยเทคโนโลยีเมมเบรน

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

ศึกษาการเตรียมเมมเบรน PSf และศึกษาความสามารถในการแยกแก๊สไนโตรเจน, คาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน ของเมมเบรน PSf ที่ความดันดำเนินการต่าง ๆ

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) เตรียมเมมเบรนพอลิซัลโฟน (Polysulfone membranes) ด้วยเครื่องมือระดับอุตสาหกรรมของบริษัท เอส เอส เมมเบรน จำกัด (S S Membrane Co. Ltd.) เพื่อให้ได้เมมเบรนที่มีความสม่ำเสมอตลอดทั้งแผ่น และสามารถทำซ้ำได้
- 2) ใช้ชุดทดสอบการซึมผ่านแก๊ส (Gas permeation tester) ที่พัฒนาขึ้นเองของกลุ่มวิจัยในการหาค่าการซึมผ่านเมมเบรนและคำนวณค่าความสามารถการแยกแก๊สไนโตรเจน, คาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทน
- 3) ศึกษาในช่วงความดันขาเข้า 2.5 ถึง 4.5 บาร์

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้เมมเบรน PSf และสภาวะในการเตรียมที่เหมาะสมต่อการใช้แยกแก๊สไนโตรเจน, คาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แก๊สธรรมชาติ (8)

แก๊สธรรมชาติเป็นเชื้อเพลิงใต้พิภพที่เกิดจากซากดึกดำบรรพ์ชนิดหนึ่ง มักจะพบรวมอยู่กับแหล่งน้ำมันปิโตรเลียม โดยทั่วไปแก๊สธรรมชาติจะเป็นแก๊สผสมที่ประกอบด้วยองค์ประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนหลายชนิดเป็นหลัก มีสารเจือปน (Impurities) และแก๊สเฉื่อย (Inert) เป็นองค์ประกอบย่อย ดังตารางที่ 1 โดยส่วนใหญ่แก๊สธรรมชาติที่ถูกรวบรวมในแหล่งกักเก็บจะอยู่ภายใต้ภาวะเหนือวิกฤตร่วมกับน้ำหรือน้ำมัน สามารถพบแก๊สธรรมชาติปริมาณมากในแหล่งกักเก็บแบบไม่ธรรมดา

โดยแหล่งแก๊สธรรมชาติแบบไม่ธรรมดาแบ่งออกเป็น 5 ชนิด ได้แก่

- 1) หินทรายที่มีการซึมผ่านต่ำ (Low-permeability sandstone reservoirs)
- 2) หินเซลแตก (Fractured shales)
- 3) มีเทนจากชั้นหิน (Coalbed methane)
- 4) ชั้นหินอุ้มน้ำ (Deep aquifers)
- 5) ไฮเดรต (Hydrates)

แก๊สธรรมชาติส่วนใหญ่จะกระจายอยู่ในชั้นตะกอนหรือชั้นหิน ซึ่งจะถูกรวบรวมไว้ภายใต้ชั้นหินที่แข็งและลึกมาก ต้องอาศัยเทคโนโลยีขั้นสูงและเงินลงทุนมาก จึงไม่คุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ที่จะลงทุน

2.1.1 การผลิตแก๊สธรรมชาติ

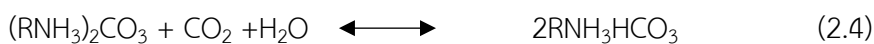
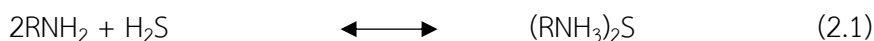
การขุดแก๊สธรรมชาติจากแหล่งกักเก็บจะอยู่ร่วมกับน้ำมัน จึงต้องมีกระบวนการแยกแก๊สออกจากน้ำมันเบื้องต้น โดยใช้อุปกรณ์แยกภาคสนาม (Field separators) แก๊สจากหลุมเป็นแก๊สผสมระหว่างไฮโดรคาร์บอนหลายชนิดรวมทั้งแก๊สเจือปนและน้ำ จึงต้องมีการแยกน้ำเพื่อป้องกันการเกิดไฮเดรตและลดปัญหาการกัดกร่อนจากสารเจือปนที่เป็นแก๊สกรด

ตารางที่ 1 ตัวอย่างองค์ประกอบแก๊สธรรมชาติของประเทศไทย (8)

องค์ประกอบ	ปริมาณองค์ประกอบในแก๊สธรรมชาติ (% โมล)
มีเทน (CH ₄)	60 – 90
อีเทน (C ₂ H ₆)	0 - 20
โพรเพน (C ₃ H ₈)	0 - 20
บิวเทน (C ₄ H ₁₀)	0 - 20
คาร์บอนไดออกไซด์ (CO ₂)	0 - 8
ออกซิเจน (O ₂)	0 – 0.2
ไนโตรเจน (N ₂)	0 – 5
ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H ₂ S)	0 – 5
แก๊สหยาก (Ar, He)	0 - 2

2.1.1.1 การกำจัดแก๊สกรด (Acid gas removal, Sweetening)

แก๊สกรดที่จะถูกกำจัดคือ CO₂ และ H₂S เป็นหลัก ก่อนการบำบัดจะต้องเติมตัวยับยั้งการกัดกร่อน (Corrosion inhibitor) ลงไปในแก๊สธรรมชาติก่อนเพื่อป้องกันการกัดกร่อนอุปกรณ์ วิธีการที่นิยมใช้กำจัดแก๊สกรด คือ กระบวนการเอมีน (Amine process) นิยมใช้ตัวทำละลายเป็นมอโนเอทานอลามีน (Monoethanolamine, MEA) และไดเอทานอลามีน (Diethanolamine, DEA) เพราะมีราคาถูกและใช้ได้กับแก๊สธรรมชาติที่มีปริมาณแก๊สกรดมากกว่าร้อยละ 3 ที่อุณหภูมิ 86 – 95 องศาฟาเรนไฮต์ แสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังสมการ (2.1) – (2.5)

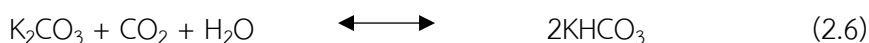


โดยที่ R คือ หมู่ - C₂H₄OH

ปัญหาของกระบวนการเอมีน คือ

- 1) เกิดโฟม (Foaming) ในหอกลั่นเมื่อมีไฮโดรคาร์บอนหนักในแก๊สธรรมชาติ
- 2) เกิดการสูญเสีย MEA ปริมาณมาก
- 3) เกิดการกร่อนในท่อ

อีกเทคโนโลยีหนึ่งที่ใช้บำบัดแก๊สธรรมชาติ คือ กระบวนการคาร์บอเนตร้อน (Hot carbonate process) ใช้จะใช้ในกรณีที่มีปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สธรรมชาติมากกว่าร้อยละ 10 โดยใช้สารละลาย K₂CO₃ อาจใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysts) หรือสารกระตุ้น (Activators) ซึ่งทำหน้าที่ช่วยทำให้เกิดการดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) และการคาย (Desorption) อุณหภูมิที่ใช้อยู่ในช่วง 194 – 248 องศาฟาเรนไฮต์ แสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังสมการ (2.6) – (2.7)



ปัญหาของกระบวนการคาร์บอเนตร้อน คือ

- 1) ไม่เหมาะกับแก๊สที่มีปริมาณ H₂S สูงและ CO₂ ต่ำ
- 2) ไม่สามารถลดปริมาณ H₂S ให้หมดลงได้
- 3) อาจเกิดการตกผลึกของสารประกอบคาร์บอเนตทำให้อุดตันภายในอุปกรณ์

2.1.1.2 การขจัดน้ำ (Dehydration)

การขจัดน้ำบางส่วนจะทำก่อนเข้ากระบวนการผลิตแก๊สธรรมชาติเพื่อป้องกันการเกิดไฮเดรต แต่ส่วนมากจะทำตรงจุดสุดท้ายก่อนจะส่งแก๊สเพื่อจำหน่าย กระบวนการที่นิยมสุด คือ การดูดซับโดยใช้เมอโนเอทิลีนไกลคอล (Monoethylene glycol, MEG), ไดเอทิลีนไกลคอล (Diethylene glycol, DEG) หรือไตรเอทิลีนไกลคอล (Triethylene glycol, TEG) เพราะสารทั้งสามตัวมีความดันไอต่ำ

ปัญหาของกระบวนการดูดซึม คือ

- 1) ถ้ามี H_2S หรือ CO_2 ในแก๊สจะเกิดการกัดกร่อน
- 2) สูญเสียไกลคอลมากและเกิดการสะสมองค์ประกอบของสารที่เป็นกรด

วิธีการดูดซับสามารถนำมาใช้ขจัดน้ำได้เช่นกัน โดยใช้โมเลคิวลาร์ซีฟหรือซิลิกาเจล (Silica gel) เป็นสารดูดความชื้น (Desiccant) ซึ่งมีประสิทธิภาพสูงในการขจัดน้ำ แต่ต้นทุนสูงกว่ากระบวนการดูดซึมประมาณร้อยละ 20 – 30

2.1.1.3 การแยกไนโตรเจนและฮีเลียม (Removal of Nitrogen and Helium)

การแยกไนโตรเจนจำเป็นต้องแยกเพื่อให้แก๊สธรรมชาติมีค่าความร้อนสูงขึ้น วิธีที่นิยมใช้ คือ การกลั่นที่ภาวะเย็นยิ่งยวด (Cryogenic distillation), กระบวนการดูดซึม และการแยกด้วยเมมเบรน ส่วนของฮีเลียมมักพบร่วมกับไนโตรเจน โดยวิธีการแยกใช้กระบวนการแยกที่ภาวะเย็นยิ่งยวดสามารถทำร่วมกับไนโตรเจนได้และสามารถทำให้บริสุทธิ์ได้ถึงร้อยละ 99.995

2.1.2 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการผลิตแก๊สธรรมชาติและการนำไปใช้ประโยชน์ (9)

- 1) มีเทน (Methane)

แก๊สมีเทนใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้า ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรม และใช้เป็นเชื้อเพลิงในรถยนต์ โดยการใช้เป็นเชื้อเพลิงในรถยนต์ หลังจากแยกแก๊สจะนำแก๊สมีเทนมาอัดใส่ถัง โดยการอัดที่ความดันสูง ซึ่งเรียก แก๊สธรรมชาติอัด (Compressed natural gas, CNG) และมีเทนยังสามารถเป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีอื่น ๆ ได้ดังรูปที่ 1

- 2) อีเทน (Ethane)

ก๊าซอีเทนใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตเม็ดพลาสติกโพลีเอทิลีน (PE) เส้นใยพลาสติก เพื่อนำไปใช้แปรรูป และสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงร่วมกับแก๊สมีเทน

3) โพรเพนและบิวเทน (Propane and Butane)

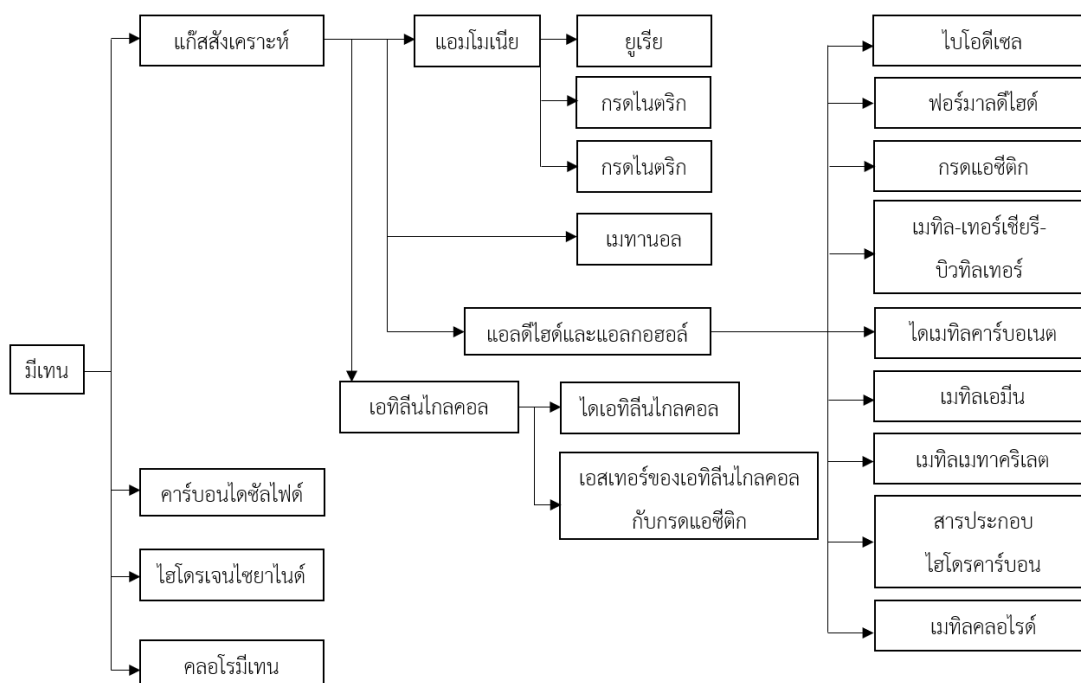
แก๊สโพรเพนใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตพลาสติก เมื่อนำไปโพรเพนผสมกับบิวเทนในอัตราส่วนที่เหมาะสม นำไปอัดใส่ถังจะเป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมเหลว (Liquid petroleum gas, LPG)

4) แก๊สโซลีนธรรมชาติ (Natural gasoline)

แก๊สโซลีนธรรมชาติจะถูกส่งเข้าสู่โรงกลั่นน้ำมันเพื่อใช้เป็นส่วนผสมของน้ำมันสำเร็จรูปและใช้เป็นตัวทำละลายสำหรับอุตสาหกรรมบางประเภท

5) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide)

แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่แยกจะถูกทำให้อยู่ในสถานะของแข็ง (น้ำแข็งแห้ง) โดยน้ำแข็งแห้งสามารถใช้ประโยชน์ได้หลายอุตสาหกรรม เช่น ใช้ในอุตสาหกรรมน้ำอัดลมและเบียร์ การถนอมอาหาร และอุตสาหกรรมบันเทิงที่ต้องการสร้างควันในการถ่ายทำ



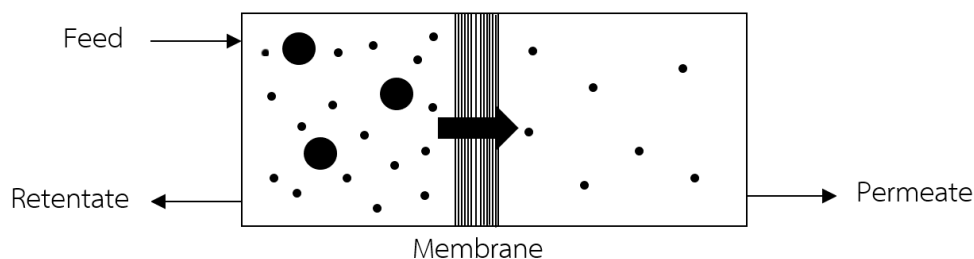
รูปที่ 1 แสดงสารเคมีที่ผลิตได้จากมีเทน (9)

2.2 เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน

มีจุดเด่นในแง่ใช้พลังงานต่ำ เนื่องจากไม่มีการเปลี่ยนวัฏภาค (Phase) เกิดขึ้น จึงไม่ต้องใช้พลังงานความร้อนเพื่อเปลี่ยนวัฏภาค นอกจากนี้ยังสามารถใช้ในการแยกผลิตภัณฑ์ที่สูญเสียสมบัติหรือสภาพเมื่อได้รับความร้อน เนื่องจากกระบวนการแยกด้วยเมมเบรนส่วนใหญ่จะดำเนินการที่สภาวะมาตรฐาน (อุณหภูมิห้องและความดัน 1 บรรยากาศ) เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรนสามารถทำให้ผลิตภัณฑ์เข้มข้นขึ้น (Concentration) แยกลำดับส่วน (Fractionate) และทำให้บริสุทธิ์ (Purify) ได้พร้อมกัน (10)

2.2.1 หลักการของเทคโนโลยีเมมเบรน (10)

เมมเบรน เป็นตัวกลางขวางกั้นของไหลที่มี 2 วัฏภาค เมมเบรนจะยอมให้สารบางชนิดผ่านไปได้ โดยมีสารป้อน (Feed) เข้าทางด้านหนึ่งของเมมเบรนได้ สารส่วนที่ผ่านเมมเบรนได้ เรียกว่า เอมิเอต (Permeate) และส่วนของสารที่ไม่สามารถผ่านเมมเบรนได้ เรียกว่า รีเทนเตต (Retentate) ดังรูปที่ 2 โดยมีแรงขับ (Driving force) ที่ทำให้เกิดการถ่ายเทมวล ได้แก่ ความดัน ความเข้มข้น แรงเคลื่อนไฟฟ้า เป็นต้น



รูปที่ 2 หลักการของเทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน (10)

เมมเบรนที่มีสมรรถนะสูง คือ เมมเบรนที่มีคุณสมบัติดังต่อไปนี้

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

- 4) มีแนวโน้มจับสิ่งสกปรกไว้ที่ผิวได้ต่ำ (Low fouling tendency)
- 5) ราคาไม่แพง (Cost effective)

2.2.2 ประเภทของกระบวนการแยกด้วยเมมเบรน (10)

ลักษณะของกระบวนการแต่ละประเภท แสดงดังตารางที่ 2 โดยแต่ละประเภทจะแตกต่างกันที่สารป้อนกับเพอร์มิเอตที่แตกต่างกัน

ตารางที่ 2 ประเภทของกระบวนการแยกด้วยเมมเบรน [8]

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

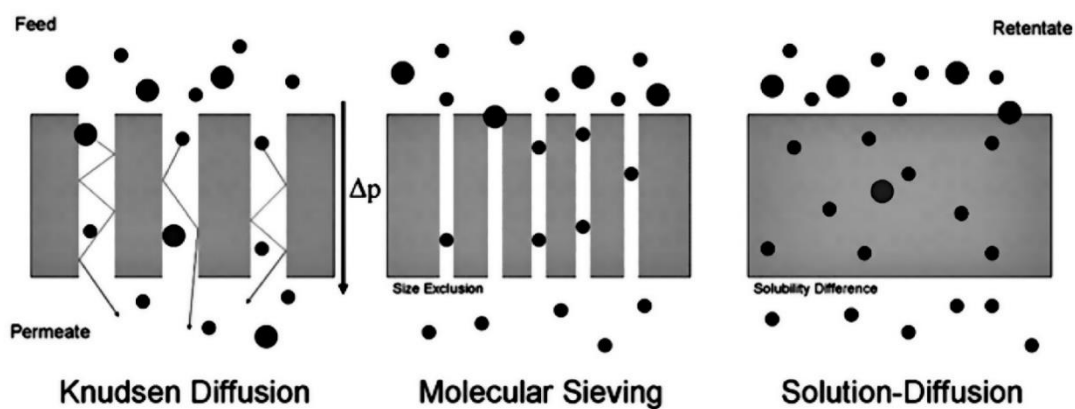
กลไกการแยกจะเกิดจากสมบัติของเมมเบรนและองค์ประกอบแต่ละชนิดในการป้อน เช่น ขนาดรูพรุนของเมมเบรน ขนาดอนุภาคที่เจือปนในของเหลว และความเป็นขั้ว (Polarity) ของวัสดุเมมเบรนและองค์ประกอบในของเหลวผสม ในปัจจุบันยังมีการวิจัยและพัฒนาเมมเบรนอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้เมมเบรนมีประสิทธิภาพเพียงพอและก่อให้เกิดความคุ้มค่าเชิงเศรษฐศาสตร์มากที่สุด

2.3 กระบวนการแยกแก๊สด้วยเมมเบรน

การแยกแก๊สด้วยเมมเบรนใช้แยกของผสมในสถานะแก๊ส ทั้งสารป้อนและเพอร์มิเอตอยู่ในสถานะแก๊ส การแยกจะเกิดขึ้นจากสมบัติการเลือกของเมมเบรน ซึ่งมีอยู่ 2 ลักษณะ คือ เมมเบรนที่มีรูพรุนและเมมเบรนเนื้อแน่น โดยอาศัยกลไกของแก๊สดีฟฟิวชันและแก๊สเพอร์มิเอชัน (10)

2.3.1 กลไกของแก๊สดีฟฟิวชัน (10, 11)

กลไกของแก๊สดีฟฟิวชัน คือ กลไกของการแพร่ซึมผ่านของแก๊สด้วยเมมเบรนที่มีรูพรุน โดยแรงขับของกลไกนี้ อาจเกิดจากความดันย่อยหรือผลต่างของความเข้มข้น โดยกลไกการแยกแก๊สของเมมเบรนสามารถแบ่งได้ 3 กลไก ตามขนาดของรูพรุนในเนื้อเมมเบรน กลไกการแยกแก๊สของเมมเบรนแสดงดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 กลไกการแยกแก๊สด้วยเมมเบรน (12)

2.3.1.1 กลไกการละลาย-การแพร่ (Solution-diffusion mechanism)

ถ้าเมมเบรนไม่มีรูพรุน (Nonporous membrane) หรือเมมเบรนที่มีรูพรุนขนาดใหญ่กว่าขนาดของโมเลกุลแก๊สมาก ๆ โมเลกุลแก๊สจะไม่สามารถเคลื่อนที่ผ่านรูพรุนได้โดยตรง ต้องอาศัยการละลายเข้าสู่เนื้อเมมเบรนและการแพร่ผ่านเมมเบรนสู่ฝั่งเพอร์มิเอต การแยกแก๊สจะเกิดจากความแตกต่างของความสามารถในการซึมผ่านเมมเบรนของแก๊สแต่ละชนิด โดยสามารถคำนวณค่าสัมประสิทธิ์ความสามารถในการซึมผ่าน (Permeability coefficient) ดังสมการที่ 2.8

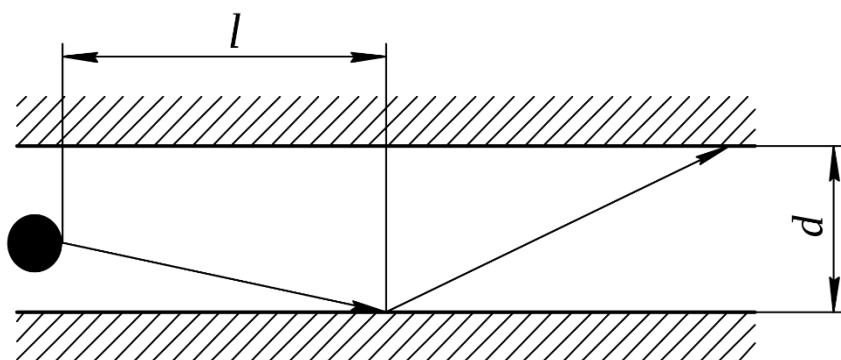
$$P_i^G = \frac{D_i \cdot y_i}{y_{i(m)} \cdot P_{i,sat}} = D_i \cdot S_i \quad (2.8)$$

- เมื่อ P_i^G คือ สัมประสิทธิ์ความสามารถในการซึมผ่านเมมเบรนของแก๊ส i
- D_i คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ผ่านเมมเบรน (Diffusion coefficient) ของแก๊ส i
- y_i คือ เศษส่วนโมล (Mole fraction) ของแก๊ส i ที่ป้อนเข้าสู่เมมเบรน
- $y_{i(m)}$ คือ เศษส่วนโมล (Mole fraction) ของแก๊ส i ภายในเมมเบรน
- $P_{i,sat}$ คือ ความดันไออิ่มตัวของแก๊ส i ที่ป้อนเข้าสู่เมมเบรน
- S_i คือ สัมประสิทธิ์การดูดซับเข้าสู่เมมเบรน (Sorption coefficient) ของแก๊ส i

จากสมการความสามารถในการซึมผ่านจะสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์การดูดซับและการแพร่ผ่านเมมเบรน แก๊สที่มีค่าสัมประสิทธิ์ความสามารถในการซึมผ่านสูงจะซึมผ่านไปสู่ด้านเพอร์มิเอตได้ง่าย ส่งผลให้แก๊สเพอร์มิเอตมีสัดส่วนของแก๊สดังกล่าวสูงขึ้นและแก๊สรีเทนเทนตมีสัดส่วนของแก๊สดังกล่าวต่ำลง เมื่อเทียบกับแก๊สที่ป้อนเข้าสู่เมมเบรน ซึ่งปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์ความสามารถในการซึมผ่านเมมเบรน คือ สมบัติของแก๊สแต่ละชนิด (เช่น ขนาดโมเลกุล ความเข้มข้นหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุล ความดันไออิ่มตัว เป็นต้น) และสมบัติของวัสดุเมมเบรน (เช่น เมมเบรนพอลิเมอร์มีภาวะคล้ายแก้วหรือคล้ายยาง ความหนาแน่นของเนื้อเมมเบรน หมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างของเมมเบรน เป็นต้น)

2.3.1.2 กลไกการแพร่แบบนูดเซน (Knudsen diffusion mechanism)

ถ้ารูพรุนมีขนาดเล็กกว่า 0.1 ไมโครเมตร การแยกโดยการแพร่แบบนูดเซนจะเกิดขึ้นเมื่อ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมีขนาดเล็กกว่าระยะอิสระเฉลี่ย (Mean free path) โดยค่าระยะอิสระเฉลี่ย คือ ค่าเฉลี่ยของระยะทางที่โมเลกุลของแก๊สสามารถเคลื่อนที่เข้าสู่รูพรุนได้ก่อนจะเกิดการชนกับผนังรูพรุน หรือโมเลกุลแก๊สอื่น ๆ ดังแสดงในรูปที่ 4 โมเลกุลแก๊สจึงเกิดการชนกับผนังรูพรุนบ่อยกว่าการชนกันเอง ทำให้โมเลกุลแก๊สที่เบากว่าสามารถแพร่ผ่านรูพรุนของเมมเบรนออกไปได้มากกว่า



รูปที่ 4 แผนภาพจำลองขนาดรูพรุน (d) และค่าระยะอิสระเฉลี่ย (l) ของการแพร่แบบ Knudsen (13)

ค่าความสามารถในการแพร่ผ่านเมมเบรนแบบ Knudsen สามารถคำนวณได้จากสมการ 2.9 โดยความสามารถในการแพร่ผ่านเมมเบรนแบบ Knudsen ของแก๊สแต่ละชนิดจะมีความสัมพันธ์กับขนาดรูพรุน อุณหภูมิ และมวลโมเลกุลของแก๊สชนิดนั้น ๆ หากแก๊สมีมวลโมเลกุลมากจะส่งผลให้ค่าความสามารถในการแพร่ต่ำ เนื่องจากสูญเสียพลังงานจลน์จากการชนมากกว่าแก๊สที่มีมวลโมเลกุลน้อย [11]

$$D_{Ki} = \frac{D_p}{3} \bar{V}_i = \frac{D_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} = 48.5 \sqrt{\frac{T}{M_i}} \quad (2.9)$$

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)

T คือ อุณหภูมิ (K)

2.3.1.3 กลไกการกรองระดับโมเลกุล (Molecular sieving mechanism)

ถ้ารูพรุนมีขนาดเล็กมากอยู่ในช่วง 5 – 20 อังสตรอม ซึ่งเป็นการแยกแก๊สตามขนาดโมเลกุลที่แตกต่างกันโดยใช้เมมเบรนเป็นตัวคัดกรองขนาด ดังนั้นโมเลกุลแก๊สที่มีขนาดเล็กกว่ารูพรุนก็จะสามารถผ่านเมมเบรนได้เท่านั้น ซึ่งจะมีทั้งการแพร่ในวัฏภาคแก๊สและการแพร่ของโมเลกุลที่ถูกดูดซับอยู่ตามผนังของรู

การแยกแก๊สด้วยเมมเบรนส่วนใหญ่จะมีค่าการกระจายตัวของขนาดรูพรุนค่อนข้างสูง เนื่องจากเป็นเมมเบรนฐานพอลิเมอร์ การควบคุมขนาดของรูพรุนในหลักอังสตรอมในช่วงขั้นตอนการเตรียมเมมเบรนทำได้ยาก กลไกการแยกแก๊สในเนื้อเมมเบรนจึงมักเกิดร่วมกันหลายกลไก แต่กลไกหลักที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการแยกมากที่สุดจะเป็นกลไกที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ เช่น กลไกการแพร่แบบ Knudsen เนื่องจากรูพรุนขนาดใหญ่จะให้ค่าฟลักซ์การซึมผ่านของแก๊สสูง องค์ประกอบหลักแก๊สเพอร์มิเอตจึงเกิดจากกลไกการแยก การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเมมเบรนที่ใช้ในการแยกแก๊สแต่ละชนิดจำเป็นต้องพิจารณาจาก 2 ค่าสำคัญ ได้แก่ ค่าความสามารถในการซึมผ่านแก๊ส (Gas permeability) และค่าแฟกเตอร์การแยกแก๊ส (Gas separation factor) (13) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.10) และ (2.11) ตามลำดับ

$$P = \frac{QL}{A\Delta p} \quad (2.10)$$

เมื่อ P 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 [cm^2]

และ Δp คือ ความแตกต่างของความดันฝั่งแก๊สป้อนเข้าและแก๊สเพอร์มิเอต [cmHg]

$$\alpha_{i/j} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (2.11)$$

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

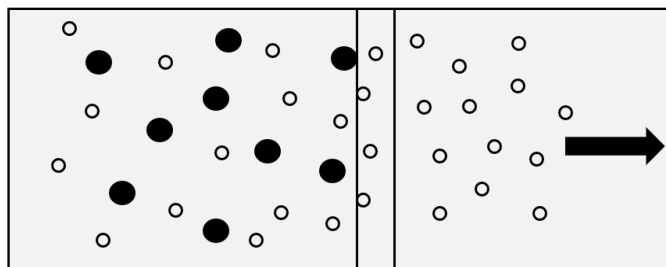
X_i/x_j คือ สัดส่วนแก๊สที่ป้อนเข้าสู่เมมเบรนของแก๊ส i และ j ตามลำดับ

y_i/y_j คือ สัดส่วนแก๊สเพอร์มิเอตของแก๊ส i และ j ตามลำดับ

2.3.1.2 กลไกของแก๊สเพอร์มิเอชัน (10)

ถ้าเมมเบรนที่ใช้เป็นเมมเบรนเนื้อแน่น เช่น เมมเบรนเชิงประกอบ (ซึ่งประกอบด้วยชั้นผิวที่มีโครงสร้างเป็นเมมเบรนเนื้อแน่นอยู่บนชั้นรองรับ) แรงขับของกลไกนี้ อาจเกิดจากความดันย่อย หรือ ผลต่างของความเข้มข้น กลไกที่ใช้แยก คือ การละลาย-การแพร่ ซึ่งประกอบด้วย 3 ขั้นตอนดังรูปที่ 5

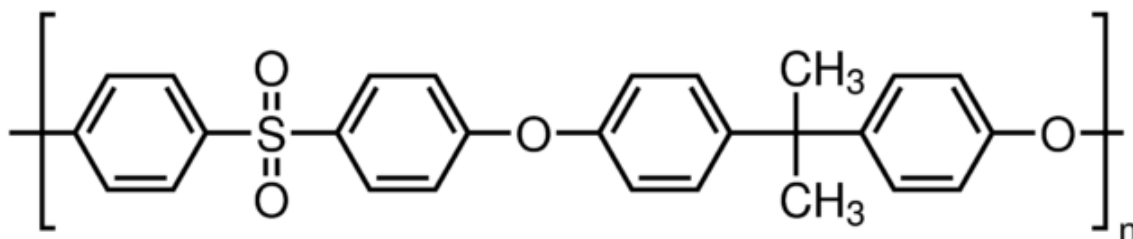
- 1) การละลายหรือดูดซับของโมเลกุลแก๊สบนผิวเมมเบรน
- 2) การแพร่ผ่านเมมเบรน
- 3) การคายออกของโมเลกุลแก๊สทางด้านเพอร์มิเอต



รูปที่ 5 ลักษณะการแพร่ของแก๊สผ่านเมมเบรนเนื้อแน่น (8)

2.4 เมมเบรนโพลีซัลโฟน (Polysulfone, PSF) (14)

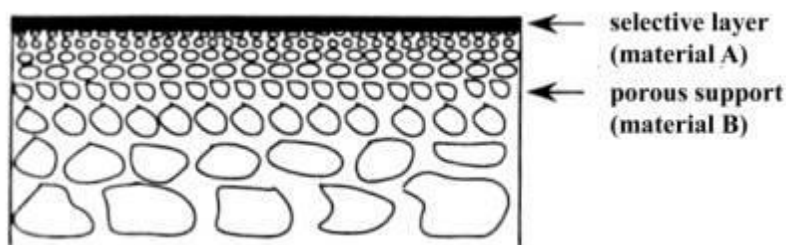
เป็นพอลิเมอร์แบบกิ่งโปร่งใส ชนิดเทอร์โมพลาสติก มีสูตรเคมี คือ $(C_{27}H_{22}O_4S)_n$ และมีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 6 ซึ่งในโมเลกุลของโพลีซัลโฟนประกอบด้วย Diphenylene sulfone, Diphenylene ether และ Aromatic isopropylidene ทำให้โพลีซัลโฟนมีความแข็งแรงสูง ทนต่อความร้อนได้ดี เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี มีเสถียรภาพทางด้านเคมีสูง สามารถใช้งานได้ในช่วงพีเอช 2 - 13 สามารถทนต่อสารออกซิไดซ์ กรดแร่ สารฟอกขาว สารลดแรงตึงผิว น้ำมัน และตัวทำละลายอินทรีย์ได้ มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) สูงประมาณ 185 องศาเซลเซียส นิยมนำมาทำเป็นผลิตภัณฑ์ชิ้นส่วนประกอบเครื่องคอมพิวเตอร์ ชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ ใช้ผลิตโครงสร้างด้านนอกของอุปกรณ์และเครื่องใช้ไฟฟ้าในบ้าน เพราะเป็นฉนวนไฟฟ้าได้ดีมาก อุปกรณ์ทางการแพทย์ประเภทหม้อเชื้อ เลนส์ และได้รับการรับรองจาก FDA ว่าสามารถใช้ในการทางการแพทย์ได้



รูปที่ 6 สูตรโครงสร้างของโพลีซัลโฟน (15)

2.5 เมมเบรนคอมพอสิต (16)

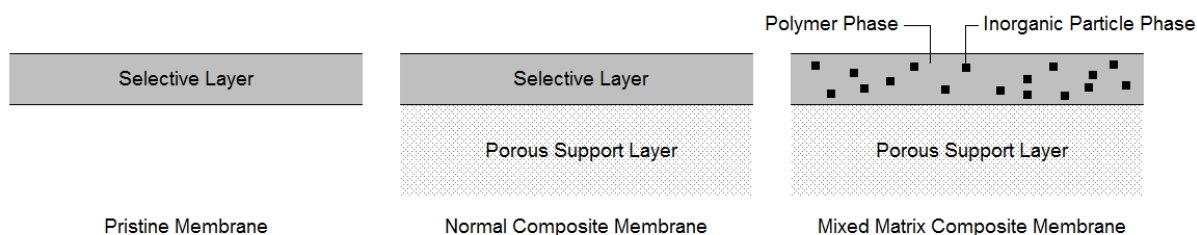
เมมเบรนคอมพอสิต (Composite Membrane) หมายถึงเมมเบรนที่มีโครงสร้างหลักตั้งแต่สอง 2 ชั้นขึ้นไป เป็นวิธีการพัฒนาเมมเบรนจากเมมเบรนชนิดพื้นฐานที่มักเป็นแผ่นเมมเบรนบาง เพื่อให้มีค่าพลักซ์การซึมผ่านของเพอร์มิเอตสูงขึ้น ทำให้เมมเบรนชนิดพื้นฐานมีความแข็งแรงต่ำ ฉีกขาดง่าย ไม่สามารถใช้งานภายใต้ภาวะความดันสูง การเพิ่มชั้นวัสดุรองรับเมมเบรนที่มีความแตกต่างกันในเชิงโครงสร้างหรือชนิดวัสดุอื่น ๆ จึงมีจุดประสงค์ เพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้เมมเบรนหรือเพิ่มความสามารถในการเลือกผ่านสารในเมมเบรนบางชนิด ดังแสดงโครงสร้างโดยทั่วไปของเมมเบรนคอมพอสิตในรูปที่ 7



รูปที่ 7 โครงสร้างพื้นฐานของเมมเบรนคอมพอสิต (16)

โครงสร้างของเมมเบรนสามารถแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ

- 1) ชั้นฟิล์มเมมเบรนที่มีความสามารถในการเลือกผ่าน (Membrane Selective Layer) แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ แผ่นฟิล์มเมมเบรนแบบดั้งเดิมทำจากวัสดุเพียง 1 ชนิดหรือมากกว่า 1 ชนิด แต่ผสมกันเป็นวัสดุภาคเดียว (รูป 8 ซ้าย) และเมมเบรนชนิดมิกซ์เมทริกซ์ (Mixed Matrix Membrane) (รูป 8 ขวา) ซึ่งประกอบด้วย 2 วัสดุภาค ได้แก่ วัสดุภาคพอลิเมอร์ที่เป็นวัสดุฐานของเมมเบรนและวัสดุภาคของอนุภาคอนินทรีย์ที่กระจายตัวอยู่ภายในเนื้อฟิล์มเมมเบรน อนุภาคอนินทรีย์ส่วนใหญ่ที่นำมาเติมเป็นอนุภาคที่มีความสามารถในการกรองระดับโมเลกุล แต่มีความหยาบหยุ่นต่ำ 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 (รูปที่ 8 กลาง)



รูปที่ 8 ลักษณะของเมมเบรนแบบดั้งเดิม (ซ้าย) แบบคอมโพสิตบนวัสดุรองรับมีรูพรุน (กลาง) และแบบคอมโพสิตมีกซ์เมทริกซ์ (ขวา) (16)

2.6 เทคนิควัฏภาคอินเวอร์ชัน (Phase inversion techniques) (10)

เทคนิคสำหรับเตรียมแผ่นเมมเบรนในห้องปฏิบัติการด้วยวิธีการที่เรียกว่า เทคนิคการละลายและขึ้นรูป (Solution casting techniques) ทำโดยการละลายโพลิเมอร์ด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม แล้วแผ่สารละลายโพลิเมอร์บนแผ่นกระจกให้สม่ำเสมอ เมื่อทำให้แห้งจะได้แผ่นเมมเบรนแบบเนื้อแน่นที่มีความหนาตามปริมาณสารละลายโพลิเมอร์ที่ใช้ แต่เมมเบรนแบบเนื้อแน่นจะให้ค่าฟลักซ์ต่ำ เมื่อมีความหนามากขึ้น แต่ข้อวิธีนี้มีข้อจำกัด คือ ด้านความแข็งแรงของเมมเบรนทำให้ไม่สามารถทำเมมเบรนที่มีความบางมากได้ วิธีนี้เป็นเทคนิคที่ใช้กับเมมเบรนพอลิเมอร์สังเคราะห์และสามารถดำเนินการด้วยอุปกรณ์ง่าย ๆ มีค่าใช้จ่ายต่ำ

เทคนิควัฏภาคอินเวอร์ชัน เป็นกระบวนการทำให้ระบบสารที่อยู่ในสภาพวัฏภาคเดียว เกิดการแยกเป็น 2 วัฏภาค คือ วัฏภาคที่มีปริมาณพอลิเมอร์มาก (Polymer-rich phase) และวัฏภาคที่มีปริมาณพอลิเมอร์น้อย (Polymer-poor phase) ส่วนของวัฏภาคที่มีปริมาณพอลิเมอร์มากจะเกิดการแข็งตัวกลายเป็นส่วนเนื้อและวัฏภาคที่มีปริมาณพอลิเมอร์น้อยจะกลายเป็นช่องว่าง

การเตรียมเมมเบรนด้วยเทคนิควัฏภาคอินเวอร์ชันมี 4 วิธีหลัก ได้แก่ Thermally induced phase separation (TIPS), Air casting of a polymer solution, Precipitation from the vapor phase และ Immersion precipitation ความแตกต่างใน 4 วิธีข้างต้น อยู่ที่เทคนิคการทำให้วัฏภาคของเหลวเกิดการแยกตัวออกจากกัน โดยวิธี Immersion precipitation เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพที่สุด ใช้หลักการความไม่

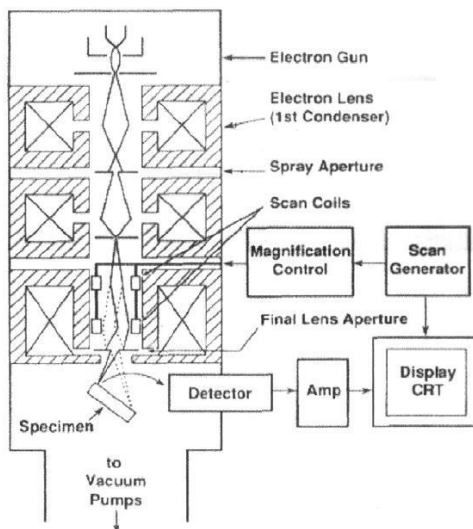
มีเสถียรภาพทางเทอร์โมไดนามิกส์ของระบบสารสามชนิด (Ternary system) ได้แก่ พอลิเมอร์ ตัวทำละลาย และสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลาย (Nonsolvent)

ในวิธี Immersion precipitation เมื่อขึ้นรูปสารละลายพอลิเมอร์ เช่น แผ่นเป็นแผ่น หรือรีดเป็นเส้นใย เมื่อแช่ลงในสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลายจะเกิดการการแลกเปลี่ยนกันระหว่างตัวทำละลายกับสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลาย กลายเป็นระบบของเหลวสองวัฏภาค โดยของเหลววัฏภาคหนึ่งมีความเข้มข้นของพอลิเมอร์สูง ซึ่งจะกลายเป็นเนื้อของเมมเบรนเมื่อทำให้แห้งโดยสมบูรณ์ ส่วนของเหลวอีกวัฏภาคหนึ่งจะกลายเป็นช่องว่างในโครงสร้างของเมมเบรน ความหนาของชั้นผิวและลักษณะสัณฐาน (Morphology) ของชั้นรองรับรูพรุนในเมมเบรนแบบไม่สมมาตร (Asymmetric membrane) ขึ้นอยู่กับตัวแปรหลายตัว เช่น ชนิดของพอลิเมอร์ ชนิดของตัวทำละลาย ชนิดของสารเติมแต่ง (Additive) ส่วนประกอบของสารละลายพอลิเมอร์ (Composition of casting solution) ชนิดและอุณหภูมิของสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลาย สภาพการระเหยและการทำให้แห้ง (Evaporation and drying conditions) และโดยเฉพาะอย่างยิ่งอัตราเร็วในการแลกเปลี่ยนของตัวทำละลายกับสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลาย

2.7 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดหนึ่งที่ถ่ายภาพชิ้นงานโดยอาศัยหลักการกราดไปบนพื้นผิวตัวอย่างด้วยลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงจะถูกปล่อยจากแหล่งกำเนิด (Electron gun) เมื่ออิเล็กตรอนดังกล่าวกระทบกับผิวชิ้นงาน ซึ่งประกอบไปด้วยอะตอมต่าง ๆ จะปล่อยสัญญาณที่สามารถนำไปประมวลผลและให้ข้อมูลเป็นภาพพื้นผิวของวัตถุ, องค์ประกอบของพื้นผิว และคุณสมบัติอื่นๆ เช่น คุณสมบัติการนำไฟฟ้า เป็นต้น

รูปที่ 9 แสดงส่วนประกอบของ SEM ซึ่งประกอบไปด้วยส่วนบนสุดเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน เรียกว่า ปืนอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงไปตามคอลัมน์ ซึ่งมีสภาพสุญญากาศ ด้วยความต่างศักย์เร่ง (Accelerating Voltage) ในช่วง 0-30 kV (บางเครื่องทำได้สูงถึง 50 kV) โดยทิศทางการเคลื่อนที่จะถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lens) 2 ชุดหรือมากกว่า และปริมาณของอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมด้วย แอพเพเจอร์ (Aperture) หรือช่องเปิดที่มีลักษณะต่าง ๆ กันตามลักษณะการใช้งาน



รูปที่ 9 แสดงส่วนประกอบและหลักการทำงานของ SEM (17)

เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรก เรียกว่า เลนส์คอนเดนเซอร์ (Condenser lens) เป็นอุปกรณ์ที่มีความสำคัญที่สุดต่อการควบคุมทัศนศาสตร์อิเล็กตรอน (Electron optics) เพราะเป็นเลนส์ที่ใช้สำหรับการบีบอิเล็กตรอนที่วิ่งลงมาจากแหล่งกำเนิดให้เป็นลำที่มีขนาดพื้นที่หน้าตัดเล็กลง ส่วนเลนส์วัตถุ (Objective lens) จะทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอน (Electron beam) ให้ไปตกบนผิวของชิ้นงาน โดยมีสแกนคอยล์ (Scan coil) ทำหน้าที่กวาดลำอิเล็กตรอนให้ไปบนผิวของชิ้นงานภายในกรอบพื้นที่สี่เหลี่ยม ซึ่งพื้นที่ผิวของชิ้นงานบริเวณที่ถูกยิงด้วยลำอิเล็กตรอนจะเกิดสัญญาณ (Signal) จะถูกส่งไปยังตัวตรวจจับสัญญาณ (Detector) แล้วส่งไปประมวลผลเป็นภาพแสดงบนจอภาพต่อไป (17)

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

พอลิซิลิโคนสามารถดัดแปลงคุณสมบัติของการแยกแก๊สได้จากการขึ้นรูปของเมมเบรนทั้งโครงสร้างแบบสมมาตร (Symmetric) และอสมมาตร (Asymmetric) ซึ่งโครงสร้างต่าง ๆ จะส่งผลต่อการแยกแก๊สทั้งหมด และพอลิซิลิโคนยังทนต่อช่วงกรด-ด่างได้กว้าง ทนต่ออุณหภูมิสูง และมีราคาถูก (6) เมมเบรนพอลิซิลิโคนมีข้อดี คือ สามารถทนต่อสภาวะการเปลี่ยนแปลงความดันสูง ขึ้นรูปได้ง่ายและมีราคาต่ำ แต่การนำเมมเบรนพอลิซิลิโคนไปใช้งานยังมีข้อจำกัดในเรื่องของความแข็งแรงและเสถียรภาพทางความร้อนและทางเคมีต่ำ ทำให้ไม่สามารถใช้งานได้ใ้อุณหภูมิที่สูงได้ เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงจะเข้าใกล้อุณหภูมิการเปลี่ยนวัฏภาคเป็นแก้วของพอลิเมอร์ (Glass transition temperature, T_g) ทำให้เมมเบรนสูญเสียน้ำหนักและสามารถเกิดปฏิกิริยากับ HCl, SO_x หรือ CO_2 ที่มีอยู่ในองค์ประกอบของแก๊สผสม ทำให้เมมเบรนเสื่อมสภาพโดยเกิดการบวมตัว (Swelling) หรือการอัดตัว (Compaction) ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการแยกแก๊สของเมมเบรนลดลง (18, 19)

การปรับปรุงเมมเบรนพอลิซิลิโคนเพื่อให้มีสมบัติการแยกแก๊สที่ดีขึ้น เนื่องจากเมมเบรนพอลิซิลิโคนมีการเลือกผ่านในการแยกแก๊สที่สูงแต่มีการซึมผ่านต่ำ จึงได้ผลิตซิลิกาจากเปลือกข้าว และนำซิลิกาเจือลงในเมมเบรนพอลิซิลิโคนสำหรับการแยกแก๊ส CO_2/CH_4 และ CO_2/N_2 เนื่องจากสารซิลิกามีความสามารถในการดูดซับ CO_2 ไว้ ทำให้การซึมผ่านในการแยกแก๊สมีค่าสูงขึ้น (20)

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมี

- 1) พอลิซัลโฟน ($C_{27}H_{22}O_4S$), average Mw $\sim 35,000$, average Mn $\sim 16,000$, pellets, ALDRICH
- 2) 1-เมทิล-2-ไพโรลิดิโนน (C_5H_9NO ; N-Methyl-2-Pyrrolidinone) ความเข้มข้นร้อยละ 99+: ACROS
- 3) เอทานอลไร้ไอน้ำ (C_2H_6O , Absolute anhydrous ethanol) ความเข้มข้นร้อยละ 99.9, J.T. Baker
- 4) เมทานอลเกรดเชิงพาณิชย์ (CH_3OH)
- 5) แก๊สไนโตรเจน (N_2) ความเข้มข้นร้อยละ 99.99, PRAXAIR
- 6) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ความเข้มข้นร้อยละ 99.99, PRAXAIR
- 7) แก๊สมีเทน (CH_4) ความเข้มข้นร้อยละ 99.99, LINDE

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

- 1) ไมโครมิเตอร์
- 2) เครื่องวัดอัตราการไหลแบบฟองสบู่น
- 3) ชุดทดสอบค่าการซึมผ่านแก๊ส

3.3 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์

- 1) เครื่อง Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive X-ray Spectrometer (SEM-EDS) รุ่น JSM-IT-500HR (ศูนย์เครื่องมือวิจัยทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

3.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.4.1 การเตรียมเมมเบรนพอลิซัลโฟน

เตรียมเมมเบรนพอลิซัลโฟนตามวิธีการของ Larasati และคณะ (7) โดยใช้ 1-เมทิล-2-ไพโรลิโดโนน (N-Methyl-2-Pyrrolidinone; NMP) เป็นตัวทำละลาย โดยมีขั้นตอนดังนี้

- 1) กวนพอลิซัลโฟน เอทานอล และ NMP อัตราส่วน 25.2:66.4:8.4 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ จนละลายหมด ณ อุณหภูมิห้อง (26 ± 2 องศาเซลเซียส) ที่ความดันบรรยากาศ ตั้งทิ้งไว้จนไม่มีฟองอากาศ
- 2) นำสารละลายที่เตรียมได้เทลงบนแผ่นกระจกขนาด $15 \times 15 \times 0.3$ เซนติเมตร ขึ้นรูปเป็นแผ่นที่ขนาดความหนา 25 และ 50 ไมโครเมตร ทิ้งไว้ 40 วินาที หลังจากนั้นนำไปแช่น้ำประปาเพื่อให้น้ำไปแทนที่ NMP แล้วเปลี่ยนไปแช่น้ำ DI (Deionized water) เป็นเวลา 42 ชั่วโมง
- 3) นำแผ่นเมมเบรนมาแช่ในเมทานอลเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำไปตากทิ้งไว้ 3 วัน

3.4.2 การทดสอบค่าซึมผ่านของแก๊ส

ทดสอบด้วยเครื่องทดสอบค่าการซึมผ่านแก๊สดังรูปที่ 10 โดยการป้อนแก๊สที่ต้องการทดสอบเข้าทางด้านบนของเมมเบรน ความคุมความดันขาเข้าให้คงที่ ขาออกเปิดสู่บรรยากาศ วัดอัตราการไหลของแก๊สโดยใช้เครื่องวัดอัตราการไหลแบบฟองสบู่นำไปคำนวณค่าการซึมผ่านแก๊สดังสมการที่ (3.1) แสดงในหน่วยแบร์เรอร์ ($1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3 \text{ (STP cm)}}{\text{s cm}^2 \text{ cmHg}}$) คำนวณค่าเลือกสรรคู่แก๊สอุดมคติตามสมการที่ (3.2)

ในการทดลองจะทดสอบกับแก๊สเดี่ยว 3 ชนิด คือ ไนโตรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทน ณ อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้าเท่ากับ 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 และ 4.5 บาร์เกจ

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

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

โดย P คือ ค่าการซึมผ่านแก๊ส [แบร์เรอร์] ($1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3 \text{ (STP cm)}}{\text{s cm}^2 \text{ cmHg}}$)

L คือ ความหนาของเมมเบรน [cm]

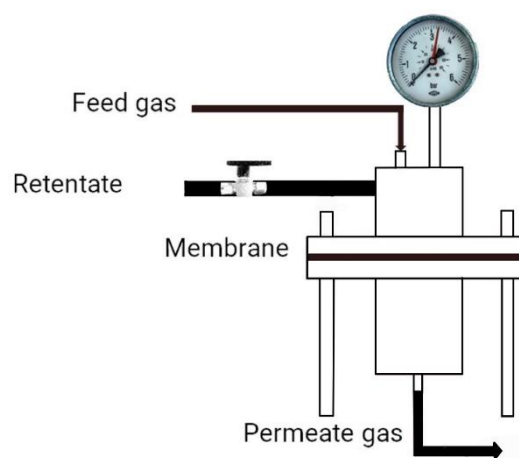
Q คือ อัตราการไหลของแก๊สผ่านเมมเบรน ที่สภาวะ STP [cm^3s^{-1}]

A คือ พื้นที่หน้าตัดของเมมเบรน [cm^2]

Δp คือ ความดันต่าง [cmHg]

α_{ij}^* คือ ค่าเลือกสรรคู่แก๊สอุดมคติขององค์ประกอบ i ต่อองค์ประกอบ j

P_i และ P_j คือ ค่าการซึมผ่านแก๊สองค์ประกอบ i และ j ตามลำดับ



รูปที่ 10 เครื่องทดสอบค่าการซึมผ่านแก๊ส

บทที่ 4

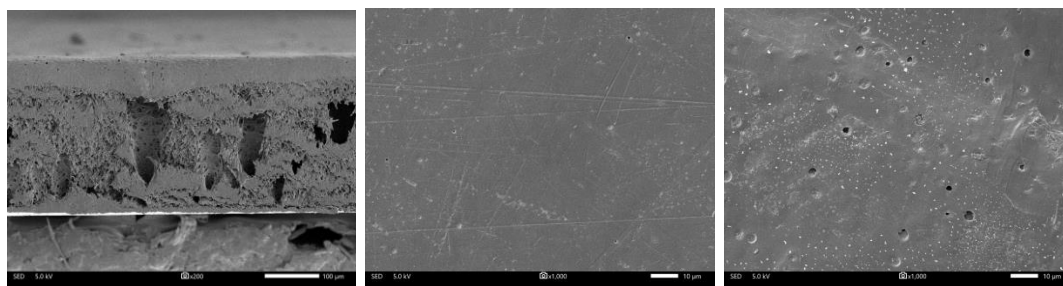
ผลการวิจัยและอภิปรายผล

4.1 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา

จากวิธีการเตรียมเมมเบรนดังกล่าวในหัวข้อ 3.4.1 พบว่าสามารถได้แผ่นเมมเบรนพอลิซัลโฟนแบบไม่สมมาตร มีสีขาวขุ่นดังรูปที่ 11 เมื่อนำไปวิเคราะห์ส่องดูด้วยเครื่อง SEM-EDS พบว่าเมมเบรนที่เตรียมได้เป็นแบบไม่สมมาตร มีชั้นเนื้อแน่นบนชั้นที่มีรูพรุน ดังแสดงในรูปที่ 12(ก) และเมื่อส่องดูผิวหน้าของชั้นเนื้อแน่น ดังแสดงในรูปที่ 12(ข) ไม่เห็นรูพรุนบนผิวหน้า ต่างจากภาพผิวหน้าของผิวอีกด้านของเมมเบรน ดังแสดงในรูปที่ 12(ค) ซึ่งจะเห็นรูพรุนกระจายอยู่อย่างชัดเจน สอดคล้องกับภาพภาคตัดขวาง โดยชั้นเนื้อแน่นของเมมเบรนแบบไม่สมมาตรนี้จะทำหน้าที่แยกองค์ประกอบในสารผสมตามอันตรกิริยาของเมมเบรนกับองค์ประกอบสารป้อน และชั้นที่มีรูพรุนจะทำหน้าที่เป็นชั้นรองรับของชั้นผิวเนื้อแน่น ซึ่งในทางอุดมคติต้องการชั้นผิวเนื้อแน่นบาง ๆ เพื่อให้ได้ฟลักซ์สูง โดยในงานวิจัยนี้จากการลองผิดลองถูกในการเตรียมเมมเบรนที่ระดับความหนาของต่าง ๆ กัน พบว่าระดับความหนาทั้งหมดที่เหมาะสมเท่ากับ 0.298 ± 0.003 mm โดยมีชั้นเนื้อแน่นหนาประมาณ 10 ไมครอน ซึ่งจะทำให้ได้ค่าการซึมผ่านแก๊สสูงตามที่ต้องการ



รูปที่ 11 ลักษณะแผ่นเมมเบรนพอลิซัลโฟน



(ก)

(ข)

(ค)

รูปที่ 12 ภาพลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเมมเบรนพอลิซัลโฟน

(ก) ภาพภาคตัดขวาง (ข) ภาพผิวหน้าชั้นเนื้อแน่น (ค) ภาพผิวหน้าชั้นมีรูพรุน

4.2 ผลการศึกษาสมรรถนะการแยกแก๊สของเมมเบรนพอลิซัลโฟน

จากการศึกษาผลของความดันต่อค่าการซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนพอลิซัลโฟน ณ อุณหภูมิห้องที่ความดันขาเข้าเท่ากับ 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 และ 4.5 บาร์เกจ ดังแสดงในรูปที่ 13 พบว่าได้ค่าการซึมผ่านแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 59.61 ± 3.01 , 102.12 ± 2.21 , 203.94 ± 4.48 , 280.43 ± 13.50 และ 326.11 ± 18.97 แบริเออร์ ตามลำดับ ค่าการซึมผ่านแก๊สมีเทนเท่ากับ 414.04 ± 11.50 , 464.32 ± 37.68 , 476.56 ± 16.80 , 513.12 ± 34.08 และ 616.41 ± 55.97 แบริเออร์ ตามลำดับ และค่าการซึมผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 513.10 ± 10.69 , 510.72 ± 5.94 , 520.53 ± 3.93 , 579.00 ± 16.48 และ 640.47 ± 10.27 แบริเออร์ ตามลำดับ พบว่าเมมเบรนพอลิซัลโฟนชอบให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทนผ่านได้ใกล้เคียงกัน แต่ไม่ชอบแก๊สไนโตรเจน ทั้ง ๆ ที่แก๊สไนโตรเจนมีขนาดจลนศาสตร์ (Kinetic diameter) อยู่ระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทนดังแสดงในตารางที่ 4.1 แต่หากพิจารณาค่า Condensability temperature พบว่าแก๊สไนโตรเจนมีค่าดังกล่าวต่ำที่สุดซึ่งแสดงถึงความสามารถของแก๊สไนโตรเจนในการควบแน่นเป็นของเหลวได้ง่ายที่สุด แต่เมมเบรนพอลิซัลโฟนเป็นเมมเบรนไม่ชอบน้ำจึงทำให้อันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างโมเลกุลแก๊สไนโตรเจนกับหมู่ฟังก์ชันของพอลิซัลโฟนไม่แข็งแรง จึงน่าจะเป็นเหตุผลหลักในการที่ทำให้ได้ค่าการซึมผ่านแก๊สไนโตรเจนต่ำที่สุด ขณะที่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีค่า Condensability temperature สูงที่สุดในบรรดาแก๊ส 3 ชนิดที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ จึงมีอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับพอลิซัลโฟนที่แข็งแรงที่สุด ทำให้ได้ค่าการซึมผ่านแก๊สสูงที่สุด ประกอบกับผิวหน้าด้านที่เผชิญกับสารป้อนเป็นชั้นเนื้อแน่นดังภาพ SEM ในรูปที่ 12 ดังนั้นกลไกการแยก

แก๊สที่เกิดขึ้นกับเมมเบรนพอลิซิลิโคนในงานวิจัยนี้จึงไม่ใช่การคัดขนาดแต่น่าจะเกิดจากกลไกการละลาย-การแพร่ (Solution-Diffusion)

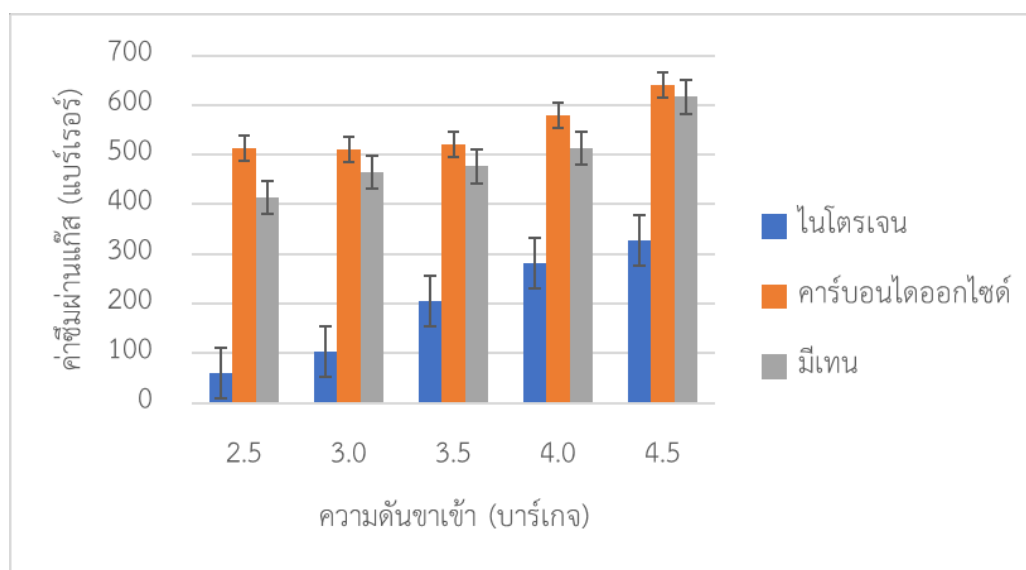
โดยทั่วไปการเพิ่มแรงขับเคลื่อน (Driving force) ด้วยการเพิ่มความดันขาเข้าจะทำให้ได้ค่าการซึมผ่านแก๊สสูงขึ้น แต่ผลการศึกษาพบว่าองค์ประกอบแก๊สที่เมมเบรนไม่ชอบให้ผ่าน (แก๊สไนโตรเจน) การเพิ่มแรงขับเคลื่อนทำให้ได้ค่าการซึมผ่านแก๊สสูงขึ้นตามลำดับชัดเจนกว่าองค์ประกอบที่เมมเบรนชอบให้ผ่าน (แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทน) ดังนั้นความดันขับที่ 2.5 บาร์ จึงน่าจะเป็นภาวะที่เหมาะสมในการแยกแก๊สผสมของไนโตรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทน โดยเฉพาะอย่างยิ่งแยกแก๊สไนโตรเจนออกจากคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน

รูปที่ 14 แสดงผลของความดันต่อค่าการเลือกสรรคู่แก๊สอุดมคติของเมมเบรนพอลิซิลิโคน ณ อุณหภูมิห้อง โดยค่าเลือกสรรคู่แก๊สของมีเทน/ไนโตรเจนมีค่าลดลงเมื่อแรงขับเคลื่อนเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของค่าการซึมผ่านแก๊สตามแรงขับเคลื่อนของแก๊สไนโตรเจนมากกว่าการเพิ่มขึ้นของค่าการซึมผ่านแก๊สมีเทน โดยค่าเลือกสรรคู่แก๊สของมีเทน/ไนโตรเจน ที่ความดันขาเข้า 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 และ 4.5 บาร์ เหนือ มีค่า 6.95 ± 0.27 , 4.55 ± 0.32 , 2.34 ± 0.10 , 1.83 ± 0.17 และ 1.89 ± 0.26 ตามลำดับ แต่การเพิ่มขึ้นของค่าการซึมผ่านแก๊สตามแรงขับเคลื่อนของแก๊สมีเทนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ใกล้เคียงกัน จึงทำให้ได้ค่าเลือกสรรคู่แก๊สของมีเทน/คาร์บอนไดออกไซด์ใกล้เคียงกันด้วยเท่ากับ 0.81 ± 0.02 , 0.91 ± 0.08 , 0.92 ± 0.04 , 0.89 ± 0.07 และ 0.96 ± 0.10 ตามลำดับ หรือพิจารณาเป็นค่าเลือกสรรคู่แก๊สของคาร์บอนไดออกไซด์/มีเทนได้เป็น 1.24 ± 0.03 , 1.10 ± 0.09 , 1.09 ± 0.04 , 1.13 ± 0.09 และ 1.04 ± 0.11 ตามลำดับ

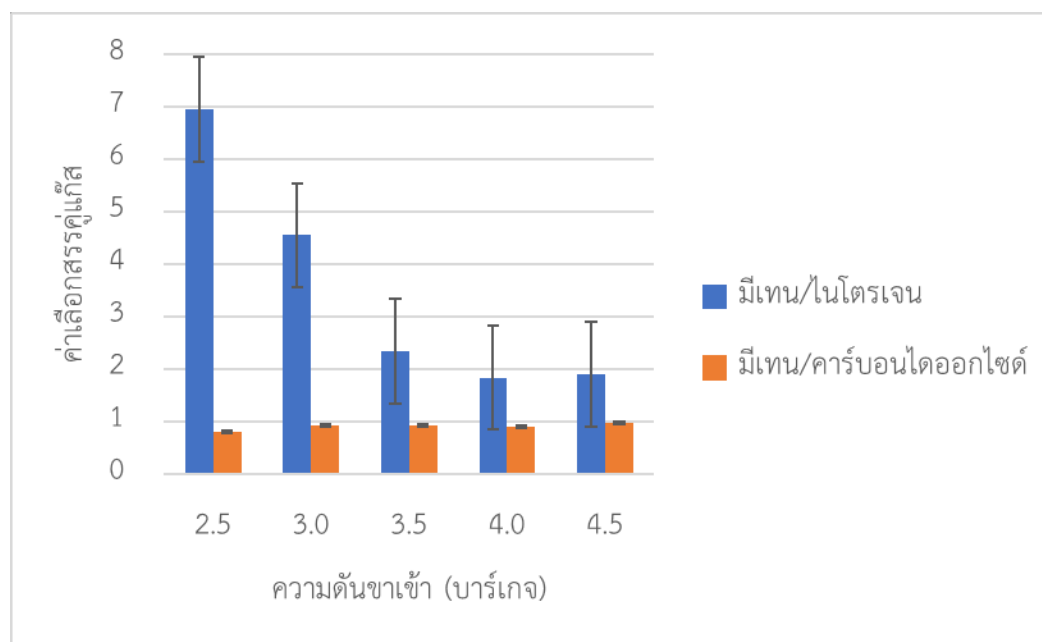
ตารางที่ 4.1 สมบัติทางเคมีกายภาพ (Physico-chemical properties) ของโมเลกุลแก๊ส (21)

Molecule	Kinetic diameter (Å)	Condensability temperature (K)
CO ₂	3.30	195
N ₂	3.64	71
CH ₄	3.80	149

หมายเหตุ: Å คือ หน่วย Angstrom



รูปที่ 13 ผลของความดันต่อค่าการซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนพอลิซัลโฟน ณ อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 14 ผลของความดันต่อค่าการเลือกสรรคู่แก๊สของเมมเบรนพอลิซัลโฟน ณ อุณหภูมิห้อง

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้เตรียมเมมเบรนพอลิซัลโฟนด้วยเทคนิคเฟสอินเวอร์ชันจากสารละลายพอลิซัลโฟน (Average Mw ~35,000) เข้มข้นร้อยละ 25.2 โดยน้ำหนัก ใน 1-เมทิล-2-ไพโรลิดีโนน (N-Methyl-2-Pyrrolidinone: NMP) และเอทานอลไร้น้ำ (Anhydrous ethanol) เข้มข้นร้อยละ 66.4 และ 8.4 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ได้แผ่นเมมเบรนมีสีขาวขุ่น เมื่อวิเคราะห์สองตุลักษ์ณะโครงสร้างพบว่าเป็นแบบไม่สมมาตร เมื่อนำไปศึกษาการแยกแก๊สมีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และไนโตรเจน เพื่อหาค่าการเลือกสรรคู่แก๊สทางอุณหคติ พบว่าภาวะที่เหมาะสมในการใช้เมมเบรนพอลิซัลโฟนที่มีความหนาทั้งหมดเท่ากับ 0.298 ± 0.003 mm โดยมีชั้นเนื้อแน่นหนาประมาณ 10 ไมครอน คือใช้ความดันขับเท่ากับ 2.5 บาร์ ณ อุณหภูมิห้อง ให้ค่าการซึมผ่านแก๊สมีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และไนโตรเจนเท่ากับ 414.04 ± 11.49 , 513.09 ± 3.01 และ 59.61 ± 10.69 บาร์เรอร์ ตามลำดับ คิดเป็นค่าการเลือกสรรคู่แก๊สอุณหคติของ CH_4/N_2 , CH_4/CO_2 และ CO_2/CH_4 เท่ากับ 6.95 ± 0.27 , 0.81 ± 0.02 และ 1.24 ± 0.03 ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากสถานการณ์โควิดระบาดทำให้งานวิจัยนี้ขาดข้อมูลที่สำคัญหลายส่วน เช่น ความแข็งแรงเชิงกลของเมมเบรน โครงสร้างทางเคมี การศึกษาสมรรถนะการแยกแก๊สผสมของเมมเบรน เป็นต้น ซึ่งควรดำเนินการในโอกาสต่อไป

เอกสารอ้างอิง

1. สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน. เกี่ยวกับ NGV 2559 [Available from: สืบค้นจาก <http://www.eppo.go.th/index.php/th/eppo-intranet/itemlist/category/828-gas-natural#:~:text=%E0%B8%81%E0%B9%8A%E0%B8%B2%E0%B8%8B%E0%B8%98%E0%B8%A3%E0%B8%A3%E0%B8%A1%E0%B8%8A%E0%B8%B2%E0%B8%95%E0%B8%B4%20%E0%B9%80%E0%B8%9B%E0%B9%87%E0%B8%99%E0%B9%80%E0%B8%8A%E0%B8%B7%E0%B9%89%E0%B8%AD%E0%B9%80%E0%B8%9E%E0%B8%A5%E0%B8%B4%E0%B8%87%E0%B8%9F%E0%B8%AD%E0%B8%AA%E0%B8%8B%E0%B8%B4%E0%B8%A5,%E0%B9%82%E0%B8%94%E0%B8%A2%E0%B8%97%E0%B8%B1%E0%B9%88%E0%B8%A7%E0%B9%84%E0%B8%9B%E0%B8%81%E0%B9%8A%E0%B8%B2%E0%B8%8B%E0%B8%98%E0%B8%A3%E0%B8%A3%E0%B8%A1%E0%B8%8A%E0%B8%B2%E0%B8%95%E0%B8%B4%E0%B8%88%E0%B8%B2%E0%B8%81>].
2. บริษัท ปตท.จำกัด (มหาชน). ก๊าซธรรมชาติ คือ อะไร 2555 [Available from: สืบค้นจาก [https://dscng.pttplc.com/\(S\(xxbm1tc3pncfodgjk5b53ghj\)\)/Knowledge/Knowledge-inside?p=Basic_of_Natural_Gas](https://dscng.pttplc.com/(S(xxbm1tc3pncfodgjk5b53ghj))/Knowledge/Knowledge-inside?p=Basic_of_Natural_Gas)].
3. ม่วงมันดี ณิชุติษฐ์ การแยกแก๊สผสมไนโตรเจน/คาร์บอนไดออกไซด์/มีเทนด้วยเมมเบรนฐานไคโตซาน. กรุงเทพฯ: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย; 2016.
4. วรินทร์ บัญชาพัฒนศักดิ์, มาลี สันติคุณากรณ์. การแยกแก๊สไฮโดรเจนจากแก๊สผสมด้วยเมมเบรนแพลเลเดียม. วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี 2560; 25 (2): 351-60.
5. Powell CE, Qiao GG. Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases. Journal of Membrane Science. 2006; 279 (1-2): 1-49.
6. Julian H, Wenten G. Polysulfone membranes for CO₂/CH₄ separation: State of the art. IOSR Journal of Engineering. 2012; 2 (3): 484-495.
7. Larasati ZS, Wijiyanti R, Karim ZA, Ismail AF, Widiastuti N. Fabrication of Mixed Matrix Membrane Polysulfone - Zeolite Carbon Composites (ZCC) For Gas Separation. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019; 546: 042020.

8. กัญจนา บุญยเกียรติ, งามจรัสศรีวิชัย. ช. เทคโนโลยีการแยกแก๊สธรรมชาติ. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย; 2551. p. 1-22.
9. นาคพงศ์ ป. สารเคมีจากปิโตรเลียม. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ; 2555.
10. ชันทอง สุนทรภา. เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย; 2547.
11. Lu GQ, Diniz da Costa JC, Duke M, Giessler S, Socolow R, Williams RH, et al. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: a critical review and perspective. *J Colloid Interface Sci.* 2007; 314 (2): 589-603.
12. Ismail AF, Khulbe KC, Matsuura T. Gas Separation Membrane Materials and Structures. In: Ismail AF, Chandra Khulbe K, Matsuura T, editors. *Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic*. Cham: Springer International Publishing; 2015. p. 37-192.
13. Aaron W., James M., Anita J. Modelling Gas Separation in Porous Membranes. In: Yampolskii Y, Freeman B, editors. *Membrane Gas Separation 2010*. p. 85-109.
14. Abdul Mannan H, Mukhtar H, Shima Shaharun M, Roslee Othman M, Murugesan T. Polysulfone/poly(ether sulfone) blended membranes for CO₂ separation. *Journal of Applied Polymer Science.* 2016; 133 (5): 42946.
15. Dorosti F, Omidkhah MR, Pedram MZ, Moghadam F. Fabrication and characterization of polysulfone/polyimide–zeolite mixed matrix membrane for gas separation. *Chemical Engineering Journal.* 2011; 171 (3): 1469-76.
16. Chen JP, Mou H, Wang LK, Matsuura T, Wei Y. Membrane Separation: Basics and Applications. In: Wang LK, Chen JP, Hung Y-T, Shammass NK, editors. *Membrane and Desalination Technologies*. Totowa, NJ: Humana Press; 2011. p. 271-332.
17. แม่น อมรสิทธิ์. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. 1 ed. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์ชวนพิมพ์; 2534.
18. Budd PM, McKeown NB. Highly permeable polymers for gas separation membranes. *Polymer Chemistry.* 2010; 1 (1): 63-68.

19. Phair JW, Badwal SPS. Review of proton conductors for hydrogen separation. *Ionics*. 2006; 12 (2): 103-15.
20. Waheed N, Mushtaq A, Tabassum S, Gilani MA, Ilyas A, Ashraf F, et al. Mixed matrix membranes based on polysulfone and rice husk extracted silica for CO₂ separation. *Separation and Purification Technology*. 2016; 170: 122-9.
21. Pourafshari Chenar M, Mohagheghian M, Sadeghi M, Naghsh M. Gas separation properties of polyvinylchloride (PVC)-silica nanocomposite membrane. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2014; 31: 2041-50.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ข้อมูลการทดลอง

1 สมรรถนะของเมมเบรนพอลิซัลโฟน

1.1 ค่าซึมผ่านของแก๊สไนโตรเจน

ตารางที่ 3 ค่าซึมผ่านของแก๊สไนโตรเจน ที่ขนาดความหนา 0.298 ± 0.003 มิลลิเมตร อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 และ 4.5 บาร์เกจ

ความดันขาเข้า (บาร์เกจ)	ค่าซึมผ่านของแก๊สไนโตรเจน (แบร์เรอร์)
2.5	59.61 ± 3.01
3.0	102.12 ± 2.21
3.5	203.94 ± 4.48
4.0	280.43 ± 13.50
4.5	326.11 ± 18.97

1.2 ค่าซึมผ่านของแก๊สมีเทน

ตารางที่ 4 ค่าซึมผ่านของแก๊สมีเทน ที่ขนาดความหนา 0.298 ± 0.003 มิลลิเมตร อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 และ 4.5 บาร์เกจ

ความดันขาเข้า (บาร์เกจ)	ค่าซึมผ่านของแก๊สมีเทน (แบร์เรอร์)
2.5	414.04 ± 11.50
3.0	464.32 ± 37.68
3.5	476.56 ± 16.80
4.0	513.12 ± 34.08
4.5	616.41 ± 55.97

1.3 ค่าซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ตารางที่ 5 ค่าซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ขนาดความหนา 0.298 ± 0.003 มิลลิเมตร อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 และ 4.5 บาร์เกจ

ความดันขาเข้า (บาร์เกจ)	ค่าซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (แบร์เรอร์)
2.5	513.10 ± 10.69
3.0	510.72 ± 5.94
3.5	520.53 ± 3.93
4.0	579.00 ± 16.48
4.5	640.47 ± 10.27

1.4 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจน

ตารางที่ 6 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจน ที่ขนาดความหนา 0.298 ± 0.003 มิลลิเมตร อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 และ 4.5 บาร์เกจ

ความดันขาเข้า (บาร์เกจ)	ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจน
2.5	6.95 ± 0.27
3.0	4.55 ± 0.32
3.5	2.34 ± 0.10
4.0	1.83 ± 0.17
4.5	1.89 ± 0.26

1.5 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์

ตารางที่ 7 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ขนาดความหนา 0.298±0.003 มิลลิเมตร อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 และ 4.5 บาร์เกจ

ความดันขาเข้า (บาร์เกจ)	ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์
2.5	0.81 ± 0.02
3.0	0.91 ± 0.08
3.5	0.92 ± 0.04
4.0	0.89 ± 0.07
4.5	0.96 ± 0.10

1.6 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อมีเทน

ตารางที่ 8 ค่าเลือกสรรคู่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อมีเทน ที่ขนาดความหนา 0.298±0.003 มิลลิเมตร อุณหภูมิห้อง และความดันขาเข้า 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 และ 4.5 บาร์เกจ

ความดันขาเข้า (บาร์เกจ)	ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อคาร์บอนไดออกไซด์
2.5	1.24±0.03
3.0	1.10±0.09
3.5	1.09±0.04
4.0	1.13±0.09
4.5	1.04±0.11

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณ

1. ค่าการซึมผ่านแก๊ส

อัตราการไหลของแก๊สผ่านเมมเบรน	=	0.0155	cm ³ s ⁻¹
ความหนาของเมมเบรน	=	0.0298	cm
พื้นที่หน้าตัดของเมมเบรน	=	41.3965	cm ²
ความดันต่าง	=	1875.1550	cmHg

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

โดยที่	P	คือ	ค่าซึมผ่านแก๊ส [แบร์เรอร์] (1 Barrer = $10^{-10} \frac{\text{cm}^3 (\text{STP cm})}{\text{s cm}^2 \text{ cmHg}}$)
	L	คือ	ความหนาของเมมเบรน [cm]
	Q	คือ	อัตราการไหลของแก๊สผ่านเมมเบรน ที่สภาวะ STP [cm ³ s ⁻¹]
	A	คือ	พื้นที่หน้าตัดของเมมเบรน [cm ²]
	ΔP	คือ	ความดันต่าง [cmHg]
แทนค่า	P	=	$\frac{(0.0155 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}) \times (0.0298 \text{ STP cm})}{(41.3965 \text{ cm}^2) \times (1875.1550 \text{ cmHg})}$ $= (5.95 \times 10^{-9} \frac{\text{cm}^3 (\text{STP cm})}{\text{s cm}^2 \text{ cmHg}}) \times \left(\frac{1 \text{ Barrer}}{10^{-10} \frac{\text{cm}^3 (\text{STP cm})}{\text{s cm}^2 \text{ cmHg}}} \right)$ $= 59.61 \text{ Barrer}$

2. ค่าเลือกสรรคู่แก๊ส

ค่าการซึมผ่านของแก๊สมีเทน = 414.04 บาร์เรอร์

ค่าการซึมผ่านของแก๊สไนโตรเจน = 59.61 บาร์เรอร์

$$\alpha_{CH_4/N_2}^* = \frac{P_{CH_4}}{P_{N_2}}$$

โดยที่ α_{CH_4/N_2}^* คือ ค่าเลือกสรรคู่แก๊สมีเทนต่อไนโตรเจน
 P_{CH_4} คือ ค่าซึมผ่านของแก๊สมีเทน
 P_{N_2} คือ ค่าซึมผ่านของแก๊สไนโตรเจน

$$\alpha_{CH_4/N_2}^* = \frac{414.04 \text{ Barrer}}{59.61 \text{ Barrer}} = 6.95$$