

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชาบาไซต์จากซีโอไลต์วายและการศึกษาประสิทธิภาพการทำบริสุทธิ์ก๊าซมีเทนจากก๊าซชีววมวลจำลอง

Interzeolite Conversion of Y Zeolite into Chabazite Zeolite and Study the Performance of Methane Purification from Simulated Biogas

ศริญญาพร สว่างเดือน¹ และ สุภัก ตันติศิรินทร์^{1,2,*}

Sarinyaporn Sawangduen¹ and Supak Tontisirin^{1,2,*}

¹ภาควิชาวิศวกรรมเคมี, คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, กรุงเทพมหานคร, 10800, ประเทศไทย

²ศูนย์วิจัยวัสดุเชิงนิเวศน์และเทคโนโลยีสะอาด, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, กรุงเทพมหานคร, 10800, ประเทศไทย

*ติดต่อ E-mail: supak.t@eng.kmutnb.ac.th, เบอร์โทรศัพท์: 085-130-0282

บทคัดย่อ

การทำบริสุทธิ์ก๊าซมีเทนจากก๊าซชีววมวลสามารถทำได้ด้วยวิธีการดูดซับโดยใช้ซีโอไลต์ที่สามารถดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และปลดปล่อยเฉพาะก๊าซมีเทน โดยก๊าซมีเทนเป็นพลังงานทางเลือกที่สามารถใช้ประโยชน์เป็นเชื้อเพลิงได้ งานวิจัยนี้เลือกซีโอไลต์ชาบาไซต์ (Chabazite, รหัสโครงสร้าง CHA) เป็นวัสดุดูดซับซึ่งมีท่อรูพรุนขนาดเล็ก (8-ring, ขนาดหน้าตัด 0.38 นาโนเมตร) โดยสังเคราะห์ชาบาไซต์ที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างซิลิกอนต่ออลูมิเนียมต่ำจากซีโอไลต์วาย โดยใช้ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 45 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิในการตกผลึก 95 องศาเซลเซียส พบว่าสามารถสังเคราะห์ชาบาไซต์ได้อย่างรวดเร็วในเวลา 1 วัน อีกทั้งผลผลิตมีค่าสูงมากเมื่อสังเคราะห์ที่เวลา 6 วัน จากนั้นนำซีโอไลต์โซเดียมโพแทสเซียมชาบาไซต์และซีโอไลต์ทางการค้าชนิดเอ็กซ์ไปทดสอบประสิทธิภาพการแยกก๊าซผสมของ CH₄/CO₂ ที่สัดส่วน 67/33 ร้อยละ โดยปริมาตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความดัน 2.5 บาร์ พบว่าโซเดียมโพแทสเซียมชาบาไซต์สามารถแยกก๊าซ CH₄ และ CO₂ ได้ โดยทำการดูดซับ CO₂ และปล่อย CH₄ ที่มีความบริสุทธิ์โดยใช้เวลาในการเบรคทูร์ 33.10 นาที และมีปริมาณการดูดซับก๊าซ CO₂ 0.25 กรัมต่อกรัมของวัสดุดูดซับ โดยมีประสิทธิภาพการดูดซับเทียบเท่ากับซีโอไลต์ทางการค้าชนิดเอ็กซ์

คำสำคัญ: ซีโอไลต์ ชาบาไซต์ กระบวนการดูดซับ มีเทน การทำบริสุทธิ์ก๊าซชีววมวล

Abstract

The purification of methane from biogas can be preformed by adsorption process using zeolite adsorbent. Zeolites can adsorb carbon dioxide but exclude methane. Methane with high purity can be used as high-grade fuel. In this work, chabazite type zeolite (Framework type code : CHA) was selected as adsorbent. It has small pore of 8-ring with pore windows ca. 0.38 nm. The low-silica chabazite can be synthesized by interzeolite transformation method from Y zeolite. At synthesis condition with alkalinity of 45 wt.% KOH and crystallization temperature of 95 °C, the chabazite shows fast crystallization starting from 1 d. Interestingly, high yield is achieved at the synthesis time of 6 d. The (Na/K)-chabazite was tested by gas separation of mixed gases of CH₄/CO₂ at 67/33 vol.% at 25 °C and pressure 2.5 bar. It can adsorb CO₂ but exclude pure CH₄. Its breakthrough time of CO₂ is 33.10 min and adsorption capacity is 0.25 g CO₂/g zeolite. Its adsorption performance is comparable to that of NaX.

Keywords: Zeolite, Chabazite, Adsorption, Methane, Biogas purification

บทนำ

ปัจจุบันประเทศไทยประสบปัญหาเกี่ยวกับราคาน้ำมันที่เพิ่มสูงขึ้นรวมถึงความต้องการในการใช้น้ำมันและปิโตรเคมีภัณฑ์ที่มากขึ้น แต่ปริมาณทรัพยากรน้ำมันดิบที่มีอยู่อย่างจำกัดและลดน้อยลง ทั้งในส่วนของภาคอุตสาหกรรม ภาคการขนส่งและการคมนาคม การไฟฟ้าเป็นต้น ซึ่งส่งผลกระทบต่อระบบเศรษฐกิจและชีวิตความเป็นอยู่ของประชาชนในประเทศ ดังนั้นการค้นหาแหล่งพลังงานเชื้อเพลิงใหม่ที่สามารถผลิตได้ในประเทศจึงจำเป็นอย่างยิ่ง การนำก๊าซมีเทน (CH₄) จากก๊าซชีววมวลผสมซึ่งเป็นก๊าซของเสียที่เกิดจากเกษตรกรรมและโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ มาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนถือเป็นอีกหนึ่งทางเลือก นอกจากจะลดการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลซึ่งเป็นเชื้อเพลิงที่ก่อให้เกิดก๊าซเรือนกระจกแล้ว ถ้าสามารถนำก๊าซ CH₄ ที่อยู่ในก๊าซผสมแยกออกมาใช้งานได้อย่างเต็มที่ จะช่วยลดการปล่อยก๊าซ CH₄ ออกสู่บรรยากาศได้ เป็นการลดปริมาณของก๊าซเรือนกระจกและช่วยเพิ่มมูลค่าให้กับก๊าซของเสียเหล่านั้นอีกด้วย

การทำบริสุทธิ์ก๊าซ CH₄ สามารถทำได้ด้วยวิธีการดูดซับ (Adsorption) โดยใช้วัสดุดูดซับของแข็งซีโอไลต์ที่สามารถดูดซับก๊าซผสมอื่นและปล่อยเฉพาะก๊าซ CH₄ ออกมาเท่านั้น ซึ่งการเลือกชนิดของวัสดุดูดซับที่มีโครงสร้างและคุณสมบัติที่เหมาะสมเป็นเรื่องสำคัญ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพเพิ่มขึ้นและใช้พลังงานในกระบวนการดูดซับลดลง ทางผู้วิจัยจึงเลือกวัสดุดูดซับซีโอไลต์ชนิดซาบาไซต์ (Chabazite) รหัสโครงสร้างชนิด CHA โดยโครงสร้างต่อกันเป็นชั้นแบบ AABCC ของ Double 6-ring arrays การต่อกันในลักษณะนี้ทำให้เกิดโพรงแบบยาวลักษณะเอียง ขนาดโพรง 0.67 x 1.0 นาโนเมตร ที่มีหน้าตารูพรุนขนาดเล็กหรือชนิด 8-Membered ring จำนวน 6 หน้าตา ขนาดอยู่ในช่วง 0.38 x 0.38 นาโนเมตร [1] ซีโอไลต์ซาบาไซต์สามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือชนิดธรรมชาติ (Natural chabazite) และชนิดสังเคราะห์ (Synthetic chabazite) ซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างชนิดซาบาไซต์ที่สังเคราะห์ได้สามารถแบ่งเป็นชนิดที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างซิลิกอนต่ออลูมิเนียมต่ำ (Low-silica CHA) ได้แก่ซาบาไซต์ และที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างซิลิกอนต่ออลูมิเนียมสูง (High-silica CHA) ได้แก่ SSZ-13 และ SAPO-34 ซีโอไลต์ซาบาไซต์ถูกสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1956 ในระบบของโพแทสเซียมอลูมิโนซิลิเกตเจลาที่องค์ประกอบเจลาต่างกัน (K₂O, Al₂O₃, nSiO₂; 1 ≤ n ≤ 8) ใช้อุณหภูมิในการตก

ผลึกที่ 60-150 องศาเซลเซียส [2] โดยปกติแล้วการสังเคราะห์ซาบาไซต์ที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างซิลิกอนต่ออลูมิเนียมต่ำ ($n_{Si}/n_{Al} = 1.15-2.1$) จะสังเคราะห์ด้วยการผสมซิลิกา อลูมินา โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และน้ำเข้าด้วยกัน โดยทั้งสององค์ประกอบจะทำปฏิกิริยาแล้วเกิดเป็นเจล [3] ในอีกทางหนึ่งสามารถสังเคราะห์ซาบาไซต์ที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างซิลิกอนต่ออลูมิเนียมต่ำได้โดยใช้ซีโอไลต์ชนิดวาย (Y zeolite, รหัสโครงสร้าง FAU) เป็นสารตั้งต้น เรียกเทคนิคนี้ว่า การสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยการเปลี่ยนจากซีโอไลต์โครงสร้างอื่น (Interzeolite conversion method) [4] เนื่องจากมีข้อดีคือ (1) เพิ่มอัตราการตกผลึก (2) สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มี n_{Si}/n_{Al} ในช่วงกว้างและ (3) ลดการใช้สารชี้นำโครงสร้าง (Organic structure directing agent) ซึ่งมีราคาแพง เป็นต้น ในปัจจุบันซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างซาบาไซต์ได้ถูกใช้ในกระบวนการที่หลากหลาย อาทิเช่นในกระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็นโอเลฟินส์ (Methanol-To-Olefins, MTO) [5] กระบวนการบำบัดน้ำเสีย [6] กระบวนการแยกก๊าซชีววมวล [7] นอกจากนี้ยังใช้เป็นวัสดุดูดซับสำหรับก๊าซที่มีโมเลกุลขนาดเล็กชนิดอื่นๆอีกด้วย

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาถึงสถานะในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ซาบาไซต์ ((Na/K)-chabazite) ที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างซิลิกอนต่ออลูมิเนียมต่ำด้วยวิธีการสังเคราะห์โดยใช้เทคนิค Interzeolite conversion โดยใช้ซีโอไลต์ทางการค้าชนิดวายเป็นแหล่งซิลิกาและอลูมินา โดยทำการศึกษาปัจจัยของเวลาในการตกผลึกต่อค่าความเป็นโครงผลึก (Crystallinity) และค่าผลผลิตของผลิตภัณฑ์ที่ได้ (Yield) และศึกษาประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาก๊าซ CH_4 จากก๊าซผสมของ CH_4/CO_2 ที่สัดส่วน 67/33 ร้อยละโดยปริมาตร (vol.%) ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความดัน 2.5 บาร์ โดยศึกษาประสิทธิภาพการแยกก๊าซผสมเปรียบเทียบผลของเวลาในการเบรคทูร์ (Breakthrough time) เวลาเทียบเท่ากับปริมาณการดูดซับก๊าซ CO_2 ทั้งหมด (Time equivalent to the total capacity) และปริมาณก๊าซ CO_2 ที่ถูกดูดซับต่อ 1 กรัมซีโอไลต์ (Adsorption capacity) โดยทำการเปรียบเทียบกับวัสดุดูดซับซีโอไลต์ทางการค้าชนิดโซเดียมเอ็กซ์

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

อุปกรณ์

น้ำปราศจากประจุ (Deionize water) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide, KOH, 85 wt.%, Merck) ซีโอไลต์ทางการค้าชนิดวาย (Y zeolite, 68% SiO_2 , 19% Al_2O_3 และ 3.75% Na_2O , $n_{Si}/n_{Al}=3.1$, HSZ-320HOA, TOSOH) แคลเซียมคลอไรด์ (Calcium chloride, $CaCl_2$, 90 wt.%, Carlo Erba Reagents) โพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassium chloride, KCl, 99.8 wt.%, APS Finechem) ซีโอไลต์ทางการค้าชนิดโซเดียมเอ็กซ์ (Na-X zeolite, $n_{Si}/n_{Al}=1.35$, Silton CPT-30, Mizusawa Industrial Chemicals) ก๊าซมีเทน (Methane, CH_4 , UHP grade 99.999%) ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide, CO_2 , Lab grade 99.9%) และก๊าซอาร์กอน (Argon, Ar, 99.99%)

วิธีการทดลอง

1. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ซาบาไซต์ที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างซิลิกอนต่ออลูมิเนียมต่ำ (Low Silica (Na/K)-chabazite)

ในการใช้เทคนิคการสังเคราะห์ซีโอไลต์ด้วยวิธี Interzeolite conversion โดยใช้ซีโอไลต์ชนิดวายเป็นสารตั้งต้น ทำการเตรียมองค์ประกอบของเจลในการสังเคราะห์ดังนี้ $6.11 SiO_2$: $1 Al_2O_3$: $2.33 K_2O$: $0.33 Na_2O$:

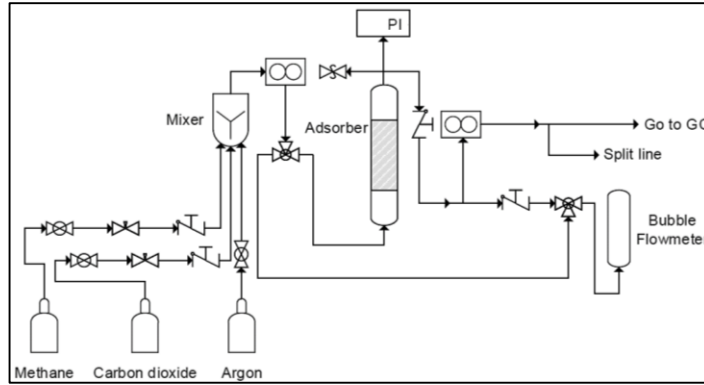
238 H₂O ซึ่งอ้างอิงสูตรการสังเคราะห์จาก International Zeolite Association (IZA) [8] โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลาย KOH ร้อยละ 45 โดยน้ำหนัก (wt.%) อุณหภูมิการตกผลึกที่ 95 องศาเซลเซียส และศึกษาดัชนีแปรของเวลาในการตกผลึกที่ต่างกัน 1-6 วัน ซึ่งสังเคราะห์จากการนำสารละลาย KOH ผสมกับน้ำปราศจากประจุกวนผสมด้วยเครื่องกวนสารละลายแบบแท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นใส่ซีโอไลต์ทางการค้าชนิดวายลงไปอย่างช้าๆ กวนผสมอีก 30 นาที แล้วแบ่งสารละลายที่ได้ลงในขวดพลาสติกชนิดโพลิโพรพิลีนปริมาตร 125 มิลลิลิตร จำนวน 6 ขวด ปิดฝาให้สนิทแล้วนำเข้าเตาอบเพื่อตกผลึกสารที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส ทำการเก็บผลิตภัณฑ์ตั้งแต่วันที่ 1-6 วัน วันละ 1 ขวดจนครบ 6 วัน ล้างผลึกด้วยน้ำปราศจากประจุจนได้น้ำล้างผลึกที่เป็นกลาง แล้วจึงอบแห้งผลึกที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นอกจากนี้ได้เตรียมแคลเซียมซาบาไซต์ (Ca-chabazite) จากการนำ (Na/K)-chabazite ที่สังเคราะห์ได้มาทำการแลกเปลี่ยนประจุระหว่างประจุของโพแทสเซียม (K⁺) และโซเดียม (Na⁺) ที่อยู่ในโครงสร้างกับประจุของแคลเซียม (Ca²⁺) จากสารละลาย CaCl₂ ความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ เพื่อเปิดท่อรูพรุนทำให้สามารถวัดค่าพื้นที่ผิวและรูพรุนด้วยวิธีการดูดซับด้วยไนโตรเจนได้ โดยทำการแลกเปลี่ยนประจุที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง มีอัตราส่วนของซีโอไลต์ต่อสารละลาย CaCl₂ คือ 1 กรัม : 50 กรัม และทำการแลกเปลี่ยนประจุทั้งหมด 3 รอบ

2. การตรวจสอบคุณลักษณะทางเคมีและทางกายภาพของ (Na/K)-chabazite

ทำการตรวจสอบคุณลักษณะโครงสร้างผลึกของซาบาไซต์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดผง (X-Ray Diffractometer, XRD, BRUKER AXS model D8 Advance, Germany) โดยใช้รังสีเอ็กซ์จาก CuKα (λ = 1.544 Å) ทำงานที่ความต่างศักย์ 40 kV ทำการวัดช่วงมุม 2θ ตั้งแต่ 5-50 วิเคราะห์หาชนิดและปริมาณของธาตุหรือสารประกอบด้วยเครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุโดยวิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-Ray Fluorescence Spectrometer, XRF, BRUKER model S8 Tiger, Germany) วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนรวมด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนด้วยหลักการวัดดูดซับด้วยไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส (Low-temperature N₂-adsorption, model BELSORP-mini with BELPREP-flow, Japan) ก่อนทำการวัดไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้ BET model และวิเคราะห์พื้นที่ผิวไมโครพอร์โดยใช้ t-plot และวิเคราะห์รูปร่างและขนาดของผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM, JEOL, model JSM-7610F, USA) ทำงานที่ความต่างศักย์ 2 kV และ 15 kV

3. การทดสอบประสิทธิภาพการแยกก๊าซผสม CH₄/CO₂

ออกแบบและจัดสร้างเครื่องทดสอบประสิทธิภาพการแยกก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ดังรูปที่ 1 ในอัตราส่วนขององค์ประกอบของ CH₄/CO₂ เท่ากับ 67/33 vol.% ที่สภาวะอุณหภูมิภายในท่อดูดซับเท่ากับ 25 องศาเซลเซียส ความดัน 2.5 บาร์ อัตราการไหลของก๊าซ CH₄ เท่ากับ 145 มิลลิลิตรต่ออนาที และอัตราการไหลของก๊าซ CO₂ เท่ากับ 71.4 มิลลิลิตรต่ออนาที ก่อนทำการทดสอบการแยกก๊าซผสมให้อบแห้งวัสดุดูดซับเพื่อไล่ความชื้นที่อยู่ในโครงสร้างที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นบรรจุวัสดุดูดซับปริมาณ 7.1 กรัมลงในท่อดูดซับ ทำให้อุณหภูมิของวัสดุดูดซับเย็นตัวลงด้วยการป้อนก๊าซอาร์กอนเข้าสู่ระบบเป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง แล้วจึงเข้าสู่กระบวนการแยกก๊าซผสม โดยก๊าซที่ออกจากท่อดูดซับจะเข้าสู่เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Shimadzu, GC-2014, TCD detector) เพื่อวิเคราะห์หาความเข้มข้นของก๊าซที่ออกจากท่อดูดซับ แล้วนำผลที่ได้ไปทำการกราฟเบรคทรูเพื่อหาเวลาของการเบรคทรู เวลาเทียบเท่ากับปริมาณการดูดซับก๊าซทั้งหมด และวิเคราะห์ปริมาณก๊าซที่ถูกดูดซับต่อ 1 กรัมซีโอไลต์

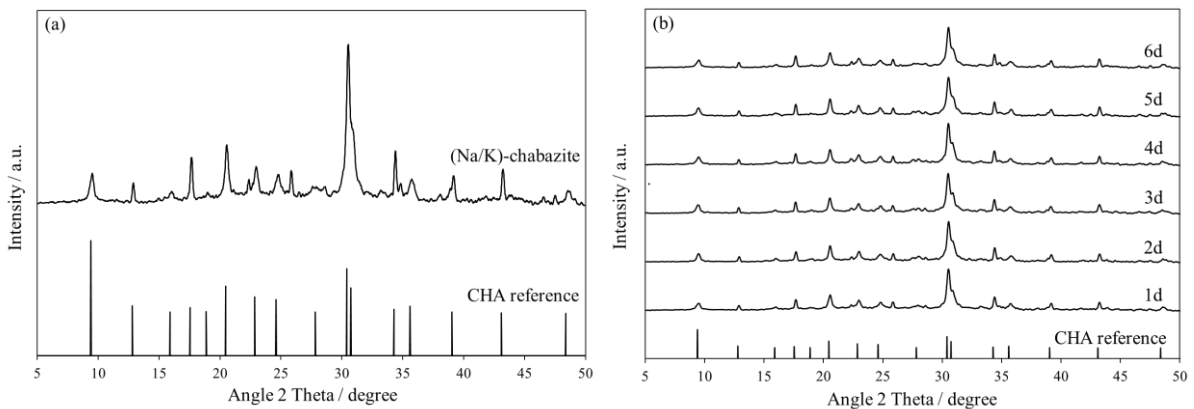


รูปที่ 1 แผนภาพของกระบวนการแยกก๊าซผสม CH₄/CO₂

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ผลการทดลอง

เมื่อนำ XRD pattern ของซีโอไลต์ (Na/K)-chabazite ที่สังเคราะห์ได้ที่มีความเข้มข้นของสารละลาย KOH เท่ากับ 45 wt.% อุณหภูมิการตกผลึกเท่ากับ 95 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการตกผลึก 6 วัน เปรียบเทียบกับซาบาไซด์มาตรฐาน ดังรูปที่ 2 (a) จะเห็นว่าซีโอไลต์ที่ได้มีลักษณะพีคตรงกับซาบาไซด์มาตรฐาน โดยมีพีคหลักของซาบาไซด์ ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 9.40 20.46 22.86 24.60 30.40 และ 30.74 [9] แสดงให้เห็นว่าซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้คือซีโอไลต์ซาบาไซด์ที่มีความบริสุทธิ์ ไม่มีสิ่งเจือปน และเมื่อเปรียบเทียบ XRD patterns ของซีโอไลต์ (Na/K)-chabazite เมื่อใช้ระยะเวลาในการตกผลึกต่างกัน (1-6 วัน) กับซาบาไซด์มาตรฐาน รูปที่ 2 (b) พบว่าซาบาไซด์ที่ได้ยังคงมีลักษณะพีคตรงกับซาบาไซด์มาตรฐานโดยเปลี่ยนจากซีโอไลต์ชนิดวายเป็นซาบาไซด์ได้ทั้งหมด อีกทั้งการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ยังเกิดขึ้นเร็วแค่ 1 วันและสามารถสังเคราะห์ซาบาไซด์ที่บริสุทธิ์ได้ในช่วงกว้าง เนื่องจากซีโอไลต์วายเป็นซาบาไซด์มีหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Unit, SBU) ชนิดเดียวกันคือ Double 6 ring ซึ่งอาจทำให้เกิดการตกผลึกที่เร็วและง่ายต่อการเปลี่ยนโครงสร้างจากซีโอไลต์ชนิดวายเป็นซาบาไซด์



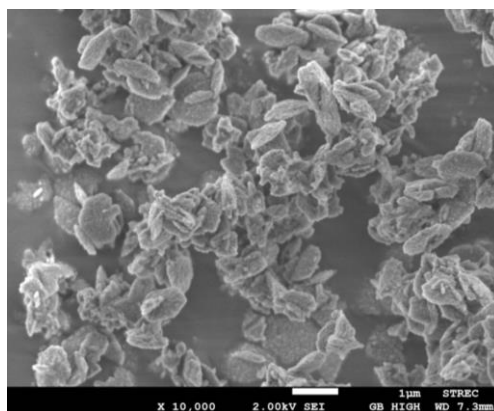
รูปที่ 2 XRD patterns มาตรฐานของซีโอไลต์ซาบาไซด์กับ (a) ซาบาไซด์ที่สังเคราะห์ได้ใน 6 วัน และ (b) ซาบาไซด์ที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลาตกผลึก 1-6 วัน ใช้สารละลาย KOH 45 wt.%, อุณหภูมิตกผลึก 95 องศาเซลเซียส

ค่าผลผลิตและค่าความเป็นโครงผลึกของซีโอไลต์ (Na/K)-chabazite ที่สังเคราะห์ได้ถูกแสดงในตารางที่ 1 จะเห็นว่า (Na/K)-chabazite ที่สังเคราะห์ได้ในระยะเวลาในการตกผลึกที่ต่างกันมีค่าความเป็นโครงผลึกไม่ต่างกันมากนัก แต่เมื่อพิจารณาจากค่าผลผลิตพบว่าซาบาไซต์ที่ใช้เวลาในการตกผลึก 6 วัน ให้ค่าผลผลิตเมื่อคิดจากน้ำหนักของเจลสูงที่สุด และค่าผลผลิตที่คิดจากองค์ประกอบของซิลิกอนและอลูมิเนียมในโครงสร้างของซาบาไซต์ซึ่งวิเคราะห์จากเทคนิค XRF มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาที่ใช้ในการตกผลึกและสูงที่สุดที่เวลาในการตกผลึก 6 วัน โดยมีค่าผลผลิตเมื่อคิดจากองค์ประกอบของซิลิกอนรวมกับอลูมิเนียม 74.6% อีกทั้งจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF พบว่าซาบาไซต์ที่สังเคราะห์ได้ในทุกสภาวะมีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างซิลิกอนต่ออลูมิเนียมต่ำอยู่ที่ประมาณ 2 ดังนั้นสภาวะที่ดีที่สุดที่ใช้ในการสังเคราะห์ (Na/K)-chabazite คือสภาวะที่ใช้ความเข้มข้นของสารละลาย KOH เท่ากับ 45 wt.% อุณหภูมิการตกผลึก 95 องศาเซลเซียส และระยะเวลาในการตกผลึก 6 วัน

ตารางที่ 1 ร้อยละผลผลิตและค่าความเป็นโครงผลึกของซีโอไลต์ (Na/K)-chabazite เมื่อใช้ระยะเวลาในการตกผลึกต่างกัน

Sample	Products					
	Synthesis time (day)	Yield based on zeolite gel (%)	Yield based on Si (%)	Yield based on Al (%)	Yield based on Si+Al (%)	Relative Crystallinity (%)
1		7.8	25.9	39.3	29.1	97.3
2		9	31.9	47.4	35.6	98.6
3		9.6	32.4	48.8	36.3	97.7
4		9	31.1	46.9	34.9	98.4
5		10.1	36.9	54.9	41.2	100
6		18.5	66.6	100	74.6	96.4

จากรูปที่ 3 เมื่อตรวจสอบคุณสมบัติทางสัณฐานวิทยาของซีโอไลต์ (Na/K)-chabazite ที่สังเคราะห์ได้เมื่อใช้ระยะเวลาในการตกผลึก 6 วันด้วยเทคนิค SEM จะเห็นว่าผลึกของซาบาไซต์ที่ได้มีลักษณะเป็นแผ่นวงกลมบาง พื้นผิวขรุขระ เกาะกลุ่มกัน โดยมีความกว้างของผลึกประมาณ 0.5-1 ไมโครเมตรและความยาวของผลึกประมาณ 0.9-1.3 ไมโครเมตร



รูปที่ 3 ภาพถ่าย SEM แสดง (Na/K)-chabazite กำลังขยาย 10,000 เท่า สังเคราะห์โดยใช้สารละลาย KOH เข้มข้น 45 wt.% ที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส และระยะเวลาตกผลึก 6 วัน

พื้นที่ผิวจำเพาะ (S_{BET}) ปริมาตรรูพรุนรวม (V_{total}) ของซีโอไลต์ (Na/K)-chabazite และซีโอไลต์ Ca-chabazite ถูกแสดงในตารางที่ 2 จะเห็นว่า (Na/K)-chabazite ที่ไม่ผ่านการแลกเปลี่ยนประจุที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนรวมต่ำกว่าซาบาไซด์ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนประจุกับสารละลาย $CaCl_2$ มาก เนื่องจากภายในรูพรุนของ (Na/K)-chabazite มีโพแทสเซียมไอออนที่มีขนาดใหญ่ ทำให้เกิดการขัดขวางไม่ให้ก๊าซไนโตรเจนเข้าไปดูดซับภายในรูพรุนได้ โดยพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนรวมของ Ca-chabazite มีค่าเท่ากับ 426 ตารางเมตรต่อกรัม และ 0.2 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ตามลำดับ

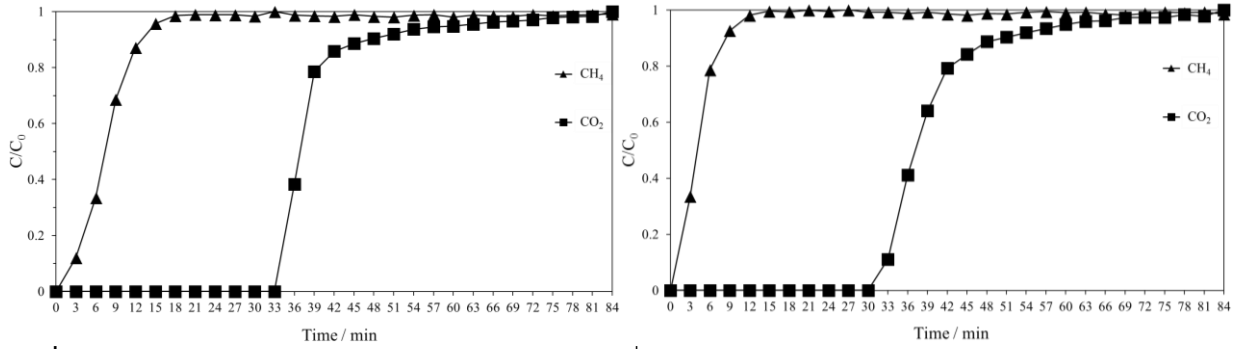
ตารางที่ 2 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของซีโอไลต์ซาบาไซด์ก่อนและหลังการแลกเปลี่ยนประจุกับสารละลาย $CaCl_2$ และซีโอไลต์ทางการค้า Na-X

Sample	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)
(Na/K)-chabazite	17.4	5.2	0.02	0.003
Ca-chabazite	426	408	0.20	0.17
Na-X (commercial)	760		0.30	

ในการทดสอบประสิทธิภาพการแยกก๊าซผสม CH_4/CO_2 ที่สัดส่วน 673/3 vol.% เปรียบเทียบกับซีโอไลต์ทางการค้าชนิด Na-X ซึ่งกราฟเบรคทรูของซีโอไลต์ (Na/K)-chabazite และซีโอไลต์ทางการค้า Na-X แสดงให้เห็นในรูปที่ 4 พบว่า (Na/K)-chabazite สามารถแยกก๊าซ CH_4 และ CO_2 ได้ดี โดยสามารถดูดซับก๊าซ CO_2 ได้และปล่อยก๊าซ CH_4 ที่มีความบริสุทธิ์โดยใช้เวลาในการเบรคทรูที่ 33.10 นาที เวลาเทียบเท่ากับปริมาณการดูดซับก๊าซ CO_2 ทั้งหมดของซาบาไซด์ 39.41 นาทีและความสามารถในการดูดซับก๊าซ CO_2 ได้ 0.25 กรัม CO_2 ต่อกรัมของซีโอไลต์ ซึ่งมีประสิทธิภาพในการดูดซับก๊าซ CO_2 เทียบเท่ากับซีโอไลต์ทางการค้าชนิด Na-X ดังแสดงในตารางที่ 3 โดยเวลาเทียบเท่ากับปริมาณการดูดซับก๊าซ CO_2 ทั้งหมดสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$t_t = \int_0^\infty \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad (1)$$

- โดยที่ t_t คือ เวลาเทียบเท่ากับปริมาณการดูดซับก๊าซ CO_2 ทั้งหมด (นาที)
 c คือ ความเข้มข้นของก๊าซ CO_2 ณ เวลา t_t
 c_0 คือ ความเข้มข้นของก๊าซ CO_2 เริ่มต้น



รูปที่ 4 กราฟเบรคทูร์ของการแยกก๊าซผสม CH₄/CO₂ ที่อัตราส่วน 67 : 33 vol.% ของ (a) ซีโอไลต์ (Na/K)-chabazite และ (b) ซีโอไลต์ทางการค้าชนิด Na-X

ตารางที่ 3 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซ CO₂ ของซีโอไลต์

Sample	Breakthrough time (min)	Time equivalent to the total capacity (min)	Adsorption capacity (g CO ₂ /g zeolite)
(Na/K)-chabazite	33.10	39.41	0.25
Na-X (commercial)	30.40	39.94	0.25

สรุปผลการทดลอง

ในการสังเคราะห์ (Na/K)-chabazite ($n_{Si}/n_{Al} = 2$) ด้วยวิธี Interzeolite conversion จากซีโอไลต์ทางการค้าชนิด Y โดยใช้ความเข้มข้นสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 45 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิการตกผลึก 95 องศาเซลเซียส สามารถสังเคราะห์ซาบาไซต์ได้เร็วในเวลา 1 วันและสังเคราะห์ได้ในช่วงระยะเวลาการตกผลึกที่กว้าง โดยพบว่าในการแปรค่าเวลาในการตกผลึก ค่าความเป็นโครงผลึกมีค่าไม่ต่างกันมากแต่ค่าผลผลิตของซาบาไซต์มีค่าสูงมากถึง 74.6% ที่ระยะเวลาในการตกผลึก 6 วัน

เมื่อทดสอบประสิทธิภาพการแยกก๊าซผสมที่อัตราส่วนองค์ประกอบ CH₄/CO₂ เท่ากับ 67/33 vol.% สภาวะความดัน 2.5 บาร์ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยใช้วัสดุดูดซับซีโอไลต์ (Na/K)-chabazite และซีโอไลต์ทางการค้าชนิด Na-X จำนวน 7.1 กรัม พบว่า (Na/K)-chabazite สามารถแยกก๊าซ CH₄ และ CO₂ ได้ โดยทำการดูดซับ CO₂ และปล่อย CH₄ ที่มีความบริสุทธิ์ ใช้เวลาในการเบรคทูร์ 33.10 นาทีและมีปริมาณการดูดซับก๊าซ CO₂ 0.25 กรัมต่อกรัมของวัสดุดูดซับ โดยมีประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซ CO₂ เทียบเท่ากับซีโอไลต์ทางการค้าชนิด Na-X ที่ใช้เวลาในการเบรคทูร์ 30.40 นาทีและมีปริมาณการดูดซับก๊าซ CO₂ 0.25 กรัมต่อกรัมของวัสดุดูดซับ

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) โครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ.) และบริษัทไซโย ไบโอ พาวเวอร์ จำกัด ที่ได้ให้ความสนับสนุนช่วยเหลือในด้านเงินทุนตลอดงานวิจัยนี้ โดยมีเลขที่สัญญา MSD5910035

เอกสารอ้างอิง

- [1] C.H. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson. (2007). Atlas of Zeolite Framework Types, sixth rev. ed., Elsevier, Amsterdam, 96-97.
- [2] R. Barrer and J.W. Baynham. (1956). The Hydrothermal Chemistry of the Silicates, Part VII. Journal of Chemical Society, 2882-2891.
- [3] R.M. Barrer and J.W. Baynham. (1962). Patent US3056654, assigned to Union Carbide Corporation.
- [4] M. Bourgogne, J.-L. Guth, R. Wey. (1985). Patent US4503024, assigned to Compagnie Francaise de Raffinage.
- [5] P.T. Barger and B.V. Vora. (2003). Patent US6534692 B1, assigned to UOP LLC.
- [6] M. Lamensdorf and W.R. Holub. (1997). Patent US5681475, assigned to Truetech, Inc.
- [7] C.G. Coe, T.R. Gaffney, R.S. Srinivasan. (1990). Patent US4925460, assigned to Air Products and Chemicals, Inc.
- [8] T.R. Gaffney, in: S. Mintova (Ed). (2016). Verified Syntheses of Zeolitic Materials, third rev. ed., The Synthesis Commission of the IZA, 175-176.
- [9] M. M.J. Treacy and J. B. Higgins. (2007). Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, fifth rev. ed., Elsevier, Amsterdam, 102-103.