

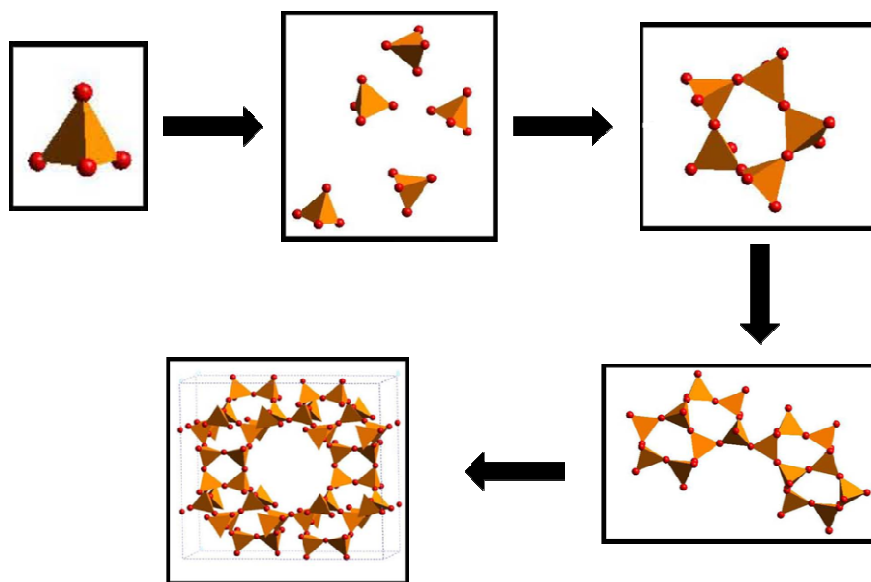
บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ซีโอไลต์ (ตะวัน, 2549)

2.1.1 โครงสร้างและองค์ประกอบ

ซีโอไลต์คือสารประกอบจำพวกอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) ที่มีโครงสร้างผลึก รูปทรงแปดหน้า 3 มิติ ประกอบด้วยทรงสี่หน้า (Tetrahedral) ของซิลิเกต $[\text{SiO}_4]^{4-}$ และอะลูมิเนต $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ซึ่งอะตอมของโลหะที่เป็นโครงสร้างหลักนี้เรียกรวมว่า ที อะตอม (T-atom) ส่วนโครงสร้าง ทรงสี่หน้าของซิลิกาและอะลูมินาเรียกว่า หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ (Primary Building Units) ซึ่งสามารถเกิดการจัดเรียงตัวโดยการเชื่อมต่อผ่านอะตอมของออกซิเจนที่มุมทั้ง 4 ของหน่วย โครงสร้างปฐมภูมิ ซึ่งเรียกว่า ออกซิเจน บริดจ์ (Oxygen Bridge) ซึ่งเกิดเป็นโครงสร้าง 3 มิติที่ แตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวของหน่วยโครงสร้างปฐมภูมิดังภาพที่ 2-1

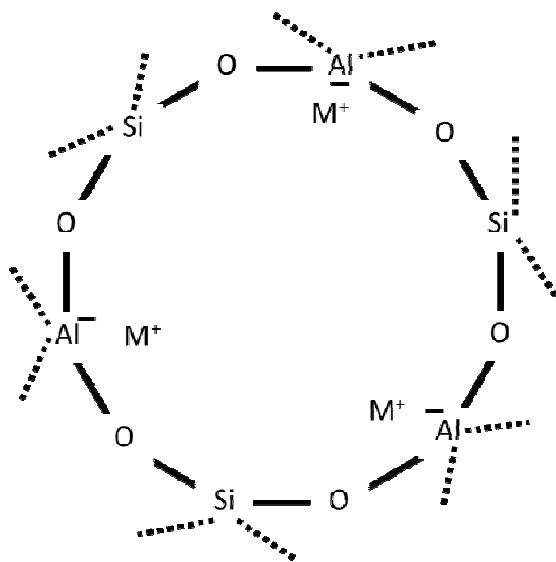


ภาพที่ 2-1 หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้าง 3 มิติ ของซีโอไลต์

ที่มา : <http://www.bza.org/Bursary04/Sarwar.html>

อะลูมิเนียมในโครงสร้างของซีโอไลต์มีโครงสร้างแบบทรงสี่หน้า จึงสามารถรับอิเล็กตรอนจากออกซิเจนทำให้โครงสร้างของอะลูมินามีประจุลบ (-1) เกิดขึ้น ทั้งนี้ประจุลบที่เกิดขึ้นจะกระจายอยู่รอบออกซิเจนทั้ง 4 อะตอมที่ต่อกับอะลูมิเนียมด้วยความยาวพันธะเท่ากัน (ประมาณ 1.75 อังสตรอม) ดังนั้นประจุลบนี้จะอยู่กับที่ (Localised) บริเวณตำแหน่งของอะลูมินาในโครงสร้างเท่านั้น เราจึงเรียกประจุลบนี้ว่า เนเกทีฟ เฟรมเวิร์ค ชาร์จ (Negative Framework Charge)

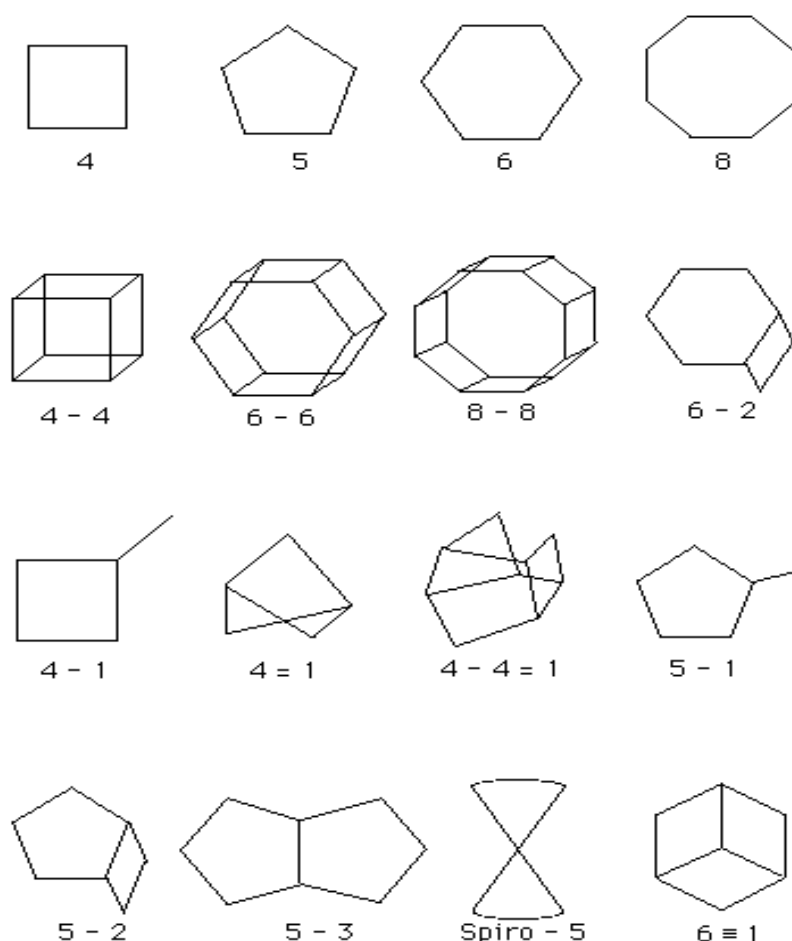
โครงสร้างที่เชื่อมต่อกันมีหน่วยโครงสร้างปฐมภูมิของอะลูมินาเป็นองค์ประกอบ จึงต้องมีไอออนบวกมาดุลประจุลบที่เกิดขึ้น ซึ่งเราเรียกไอออนบวกที่มาดุลนี้ว่า ชาร์จ บาลานซ์ แคทไอออน (Charge Balancing Cation) โดยแรงอันตรกิริยา (Interaction) ที่เกิดขึ้นระหว่าง charge balancing cation กับ negative framework charge เป็นแรงระหว่างประจุ (Coulombic Force) ทำให้ charge balancing cation มีอิสระในการเคลื่อนที่รอบๆ negative framework charge (ภาพที่ 2-2) สภาพเช่นนี้ทำให้รูพรุนของซีโอไลต์ที่มีอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบอยู่มากนั้น มีสนามไฟฟ้าสถิต และความเป็นขั้วสูงตามไปด้วย



ภาพที่ 2-2 ตำแหน่งของ charge balancing cation ที่อยู่ใน Negative Framework Charge

ที่มา : ตะวัน, (2549)

โครงสร้างขนาดใหญ่ที่ซับซ้อน ซึ่งเกิดจากการเชื่อมต่อกันผ่านอะตอมออกซิเจนของซิลิกา หรืออะลูมินา เราเรียกว่าโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Units, SBUs) แสดงในภาพที่ 2-3 โดยจะมีการจัดเรียงตัวของโครงสร้างปฐมภูมิอย่างเป็นระเบียบและมีลักษณะเฉพาะตัว The international Association (IZA) ซึ่งเป็นองค์กรนานาชาติในเครือข่ายของ IUPAC ในส่วนที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบประเภทซีโอไลต์ ได้ทำการจัดแบ่งซีโอไลต์และสารที่มีรูพรุนขนาดจุลภาคที่เกี่ยวข้องทั้งหมดตามลักษณะโครงสร้างที่แตกต่างกันได้กว่า 201 ชนิด (<http://www.iza-online.org>, 2012)



ภาพที่ 2-3 หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์

ที่มา : <http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/structure.html>

2.1.2 การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์

ลักษณะพิเศษของซีโอไลต์คือการที่มีโครงสร้างรูพรุนระดับจุลภาค ซึ่งโดยปกติแล้ววัสดุที่เป็นผลึกมักมีความหนาแน่นสูง (Dense) ขณะที่สารที่มีรูพรุนมักมีโครงสร้างอสัณฐาน (Amorphous) ประกอบกับการที่มีองค์ประกอบทางเคมีที่หลากหลายทำให้ซีโอไลต์มีสมบัติที่น่าสนใจหลายประการที่แตกต่างจากสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) อื่นๆ เช่น สมบัติการดูดซับน้ำ (Desiccant) สมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนบวก (Cation Exchange) และสมบัติการคัดแยกโมเลกุล (Molecular Sieving)

การใช้ประโยชน์จากซีโอไลต์มักถูกกำหนดด้วยพื้นฐานในระดับโมเลกุลของสาร ซึ่งล้วนแต่อาศัยสมบัติเฉพาะตัวที่แตกต่างกัน ซึ่งพอจำแนกได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่ เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออนบวก (Cation Exchanger) เป็นตัวดูดซับ (Adsorbent) และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

1. การใช้ซีโอไลต์เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออนบวก

ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของซีโอไลต์ มีความพิเศษแตกต่างจากตัวแลกเปลี่ยนไอออนบวกอื่นๆ เนื่องจากความเฉพาะเจาะจงในการเลือกสรรการแลกเปลี่ยน ซึ่งเป็นผลโดยตรงมาจากโครงสร้างและส่วนประกอบของซีโอไลต์ การแลกเปลี่ยนไอออนจะเกิดขึ้นได้ต่อเมื่อไอออนบวกตัวใหม่สามารถแพร่เข้าไปในรูพรุนซีโอไลต์ ในขณะที่ไอออนบวกตัวเก่าสามารถแพร่ออกไปจากรูพรุนซีโอไลต์ได้เช่นกัน จากสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของซีโอไลต์ สามารถนำมาประยุกต์ใช้งานต่างๆ ได้เช่น การกำจัดกากปฏิกิริยานิวเคลียร์ (Nuclear waste) การลดความกระด้างของน้ำ (Water Hardness Modifier) การบำบัดน้ำเสีย (Wastewater Treatment) การเพิ่มแร่ธาตุที่มีประโยชน์ให้กับดิน (Soil Benefaction) รวมถึงการนำมาเป็นส่วนผสมในอาหารสัตว์ (Animal Feed Supplements)

2. การใช้ซีโอไลต์เป็นตัวดูดซับ

การประยุกต์ใช้งานด้านการดูดซับส่วนใหญ่ มีจุดประสงค์หลักเพื่อคัดแยกของผสมในสถานะของไหล (Fluid) โดยคำนึงถึงขนาดของโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับและการเกิดแรง อันตรกิริยากับรูพรุนของซีโอไลต์ สำหรับการคัดแยกด้วยขนาด (Size Exclusion) จะพิจารณาจากความแตกต่างของขนาดโมเลกุลโดยไม่คำนึงถึงแรงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลกับซีโอไลต์ ในการแยกสารที่มีขนาดเชิงจลนศาสตร์ (Kinetic diameter) ใกล้เคียงกันจนไม่สามารถแยกสารดังกล่าวได้ด้วย

หลักการ size exclusion จำเป็นต้องอาศัยแรงอันตรกิริยาที่แตกต่างกัน จากความเป็นขั้วของทั้ง ซีโอไลต์และสารที่ต้องการดูดซับ ซึ่งสามารถแบ่งแรงกระทำจากการดูดซับได้เป็น 3 ประเภท คือ แรงกระจาย (Dispersion Force) แรงดึงดูด (Attraction Force) และแรงเหนี่ยวนำ (Induction Force) จากสมบัติในการดูดซับของซีโอไลต์ สามารถนำมาประยุกต์ใช้งานต่างๆ ได้เช่น ใช้แยกของเหลว ในหน่วยปฏิบัติการดูดซับ (Adsorber Unit) ใช้สำหรับกระบวนการดูดซับ (Adsorption Process) เพื่อการแยกก๊าซ รวมถึงการเป็นสารดูดกลืนในเครื่องปรับอากาศและเครื่องฟอกอากาศ โดยสามารถดูดซับสารอินทรีย์ที่มีขั้ว ซึ่งทำให้เกิดกลิ่นไม่พึงประสงค์ได้

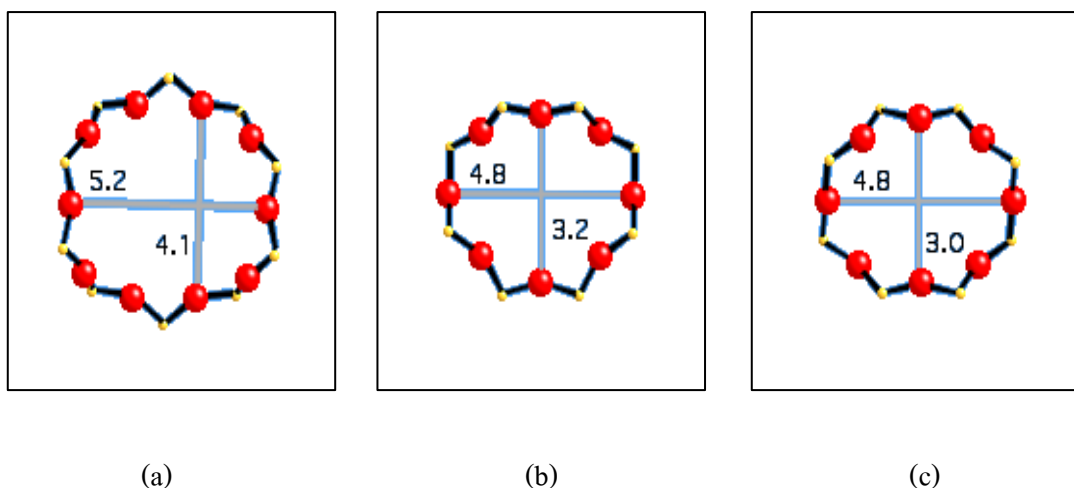
3. การใช้ซีโอไลต์มาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

จากความสามารถในการดูดซับที่ดีของซีโอไลต์ ทำให้สารที่ถูกดูดซับถูกกระตุ้น (Activate) ได้ง่ายเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยเมื่อให้อุณหภูมิกับซีโอไลต์จะทำให้การคายซับจากซีโอไลต์เพิ่มมากขึ้นกล่าวคือหากพลังงานที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (Activation Energy) มีค่าน้อยกว่าพลังงานที่ใช้ในการคายซับ (Desorption Energy) สารจะเกิดปฏิกิริยาได้ ดังนั้นการดูดซับที่มีค่า desorption energy สูงจะทำให้สารมีโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น ทั้งนี้การที่ desorption energy มีค่าสูง แสดงถึงการดูดซับที่แข็งแรง ซึ่งขึ้นอยู่กับแรงอันตรกิริยาระหว่างสารกับตำแหน่งที่ดูดซับในซีโอไลต์ โดยเราเรียกตำแหน่งของการดูดซับที่ก่อให้เกิดปฏิกิริยานี้ว่า ตำแหน่งกัมมันต์ (Active Site) ทั้งนี้ซีโอไลต์สามารถเตรียมและปรับปรุงสมบัติให้มี active site ที่หลากหลาย นอกจากความสามารถในการดูดซับและการมี active site ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาแล้ว ซีโอไลต์ยังมีลักษณะพิเศษอื่นๆ ที่เอื้อต่อการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ความเสถียรทางความร้อน (Thermal Stability) การมีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาสูง (High Surface Area) และการคัดสรรต่อขนาดและรูปร่าง (Shape Selectivity) ด้วยเหตุนี้ ซีโอไลต์จึงสามารถประยุกต์ให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมต่างๆ ได้เป็นอย่างดี และมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง

2.2 ซีโอไลต์ SUZ-4

ซีโอไลต์ SUZ-4 เป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต ที่มีโครงสร้างใกล้เคียงกับ Ferrierite (FER) และได้รับการจดสิทธิบัตรโดย British Petroleum Company ในปี ค.ศ. 1992 (Barri, 1992) โครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ SUZ-4 เป็นแบบ Orthorhombic ซึ่งประกอบไปด้วยโครงสร้าง

วงแหวนแบบ 5, 6, 8 และ 10 เหลี่ยม (five-, six- eight-, and ten membered rings) เชื่อมโยงกันเป็นโครงสร้าง 3 มิติและมีรูปร่างของอนุภาคเป็นผลึกรูปเข็ม (Gujar และ Price, 2002) ภายในโครงสร้างมีโพรงแบบต่อเนื่อง 2 ขนาด คือ 4.6 และ 5.2 Å (Lawton และคณะ, 1993) ซึ่งแสดงในภาพที่ 2-4(a) จากการศึกษพบว่าซีโอไลต์ SUZ-4 มักถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาของไฮโดรคาร์บอน (Asensi และคณะ 1999; Lukyanov และคณะ 1999) และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการกำจัดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) (Subbiah และคณะ, 2003)

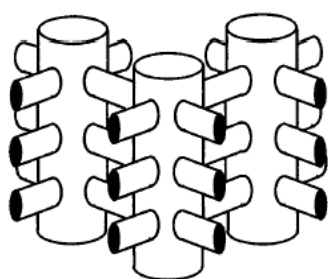


ภาพที่ 2-4 รูพรุนของวงแหวนของซีโอไลต์ SUZ-4 (a) ขนาดรูพรุนของวงแหวน 10 เหลี่ยมที่ระนาบ [001] (b) ขนาดรูพรุนของวงแหวน 8 เหลี่ยมที่ระนาบ [010] (c) ขนาดรูพรุนของวงแหวน 8 เหลี่ยมที่ระนาบ [110]

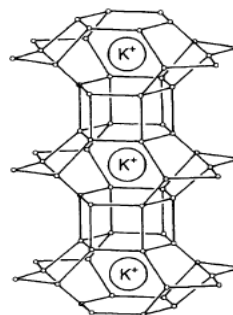
ที่มา : Baerlocher และ McCusker, (2007)

Lukyanov และคณะ (1999) สังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่มีความเป็นผลึกสูงและศึกษาสมบัติความเป็นกรดรวมถึงคุณสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ การสังเคราะห์ซีโอไลต์เริ่มจากนำโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์กับโซเดียมอะลูมิเนตละลายในน้ำกลั่น จากนั้นเติมสารกำหนดโครงสร้างเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์และซิลิกาโซล นำเข้าเครื่องกวนไฮโดรเทอร์มัล (Autoclave) ที่อุณหภูมิ 180 °C เป็นเวลา 4 วัน พบว่าซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้มีสัดส่วนโดยโมลของ Si:Al ที่ 6.2 ซึ่งใกล้เคียงกับ Ferrierite (Si: Al = 6.3) ลักษณะอนุภาคเป็นรูปเข็ม มีความยาว

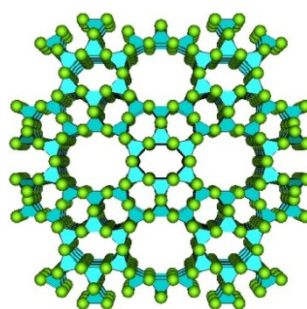
เฉลี่ย $1.5\ \mu\text{m}$ เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ $0.12\ \mu\text{m}$ ทำการวัดพื้นที่ผิวภายนอกได้ที่ 20.4 ตารางเมตรต่อกรัม ทำการประมาณตำแหน่งกรดของซีโอไลต์ SUZ-4 เปรียบเทียบกับ Ferrierite โดยใช้เทคนิคการดูดซับด้วย นอร์มอล-เฮกเซน (*n*-Hexane) ร่วมกับการวิเคราะห์ FTIR พบว่าซีโอไลต์ SUZ-4 ให้ค่าตำแหน่งกรดที่สูงกว่า Ferrierite ศึกษาความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ SUZ-4 ด้วยปฏิกิริยาของไฮโดรคาร์บอนของ *n*-Hexane พบว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูง ศึกษาโครงสร้างของซีโอไลต์ SUZ-4 พบว่าโครงสร้างประกอบด้วยรูพรุน 3 มิติ ของวงแหวน 10 เหลี่ยม เชื่อมต่อกันด้วยวงแหวน 8 เหลี่ยม 2 วง โดยทำมุม 74 องศาที่ระนาบ $[001]$ ในแนวตั้งฉากกับวงแหวน 10 เหลี่ยม และถูกเชื่อมต่อกันโดยวงแหวน 6 เหลี่ยมแสดงในภาพที่ 2-5(c) ซึ่งสอดคล้องกับ (Lawton และคณะ, 1993)



(a)



(b)



(c)

ภาพที่ 2-5 โครงสร้างของซีโอไลต์ SUZ-4 (a) มัลติชานแนลของซีโอไลต์ SUZ-4 (b) คอลัมน์

ตามแนวแกน c ของยูนิตเซลล์ (c) โครงสร้างของซีโอไลต์ SUZ-4 ที่ระนาบ $[001]$

ที่มา : Lukyanov และคณะ, (1999); Lawton และคณะ, (1993);

<http://www.personal.utulsa.edu/~geoffrey-price/zeolite>.

Asensi และคณะ (1999) ศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 โดยใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชันของนอร์มอลบิวทีน (*n*-butene) เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพกับ Ferrierite การสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 กระทำโดยการเตรียมสารละลาย 2 ส่วน โดยส่วนแรกเตรียมสารละลายโซเดียมอะลูมิเนต ซึ่งประกอบด้วย 56 % Al_2O_3 , 37 % Na_2O และ 7 % H_2O ส่วนที่ 2 ประกอบด้วย โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ สารกำหนดโครงสร้างเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์และซิลิกาโซล นำสารทั้ง 2 ส่วนมาผสมกันและกวนจนเกิดเป็นเจล จากนั้นนำเจลที่ได้ใส่ลงในถ้วยเทฟลอนแล้วบรรจุในเครื่องกวนไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 150 °C ด้วยความเร็ว 60 รอบต่อนาที จากนั้นนำซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ไปทดสอบปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชันของ *n*-butene พบว่าซีโอไลต์ชนิด H-SUZ-4 เกิดห้วงโซ่ *n*-butene ที่สูงกว่าซีโอไลต์ชนิด H-Ferrierite และมีอัตราการเสื่อมสภาพที่ช้ากว่าจึงเหมาะสมที่จะทำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยานี้

Gujar และ Price (2002) ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความบริสุทธิ์ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 โดยใช้สัดส่วนโดยโมล (6-8.5) K_2O : Al_2O_3 : (27-40) SiO_2 : (1.2-3.1) TEA_2O :781 H_2O การสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 เริ่มจากการเตรียมสารละลาย 2 ส่วน โดยส่วนแรกประกอบด้วยผงอะลูมินัม โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และน้ำกลั่น เรียกว่า แหล่งอะลูมินัม (Aluminum Source) ส่วนที่ 2 ประกอบด้วย ซิลิกาโซล สารกำหนดโครงสร้างเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และน้ำกลั่น เรียกว่า แหล่งซิลิกา (Silica Source) โดยนำสารทั้ง 2 ส่วนมาผสมกันกวนจนเกิดเจลแล้วบรรจุในเครื่องกวนไฮโดรเทอร์มัล อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลานาน 4 วัน ภายใต้ autogenous pressure พบว่าอัตราส่วนของ SiO_2 : Al_2O_3 มีผลต่อความบริสุทธิ์ของซีโอไลต์ และปริมาณผลึกของซีโอไลต์จะมีปริมาณเพิ่มสูงมากขึ้นหลังจากวันที่ 1 และวันที่ 3 จะมีปริมาณผลึกประมาณ 88 %

Worathanakul (2008) ศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 ด้วยวิธีแบบโซล-เจล (Sol-Gel) โดยใช้เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นสารกำหนดโครงสร้าง โดยทำการศึกษาปัจจัยต่างๆ ได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินา (SiO_2 : Al_2O_3) อัตราส่วนของสารกำหนดโครงสร้างต่ออะลูมินา (TEA_2O : Al_2O_3) อัตราส่วนของน้ำต่ออะลูมินา (H_2O : Al_2O_3) อัตราส่วนของโพแทสเซียมต่ออะลูมินา (K_2O : Al_2O_3) ความเร็วในการหมุนหรือการกวนสาร เวลาที่ใช้สำหรับกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดซีโอไลต์ SUZ-4 ที่บริสุทธิ์ คือ ที่อัตราส่วนของ SiO_2 : Al_2O_3 เป็น 21.2 ใช้เวลานาน 4 วัน ที่อุณหภูมิ

155 °C ภายใต้ autogenous pressure ซึ่งพบว่าปริมาณรูพรุนระดับไมโครมีค่า 0.1089 ลูกบาศก์ เซนติเมตรต่อกรัม พื้นที่ผิว BET เท่ากับ 440.4 ตารางเมตรต่อกรัม ผลึกที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นรูปเข็ม โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.07 μm ยาว 0.64 μm และมีการกระจายของรูพรุนในช่วงแคบ

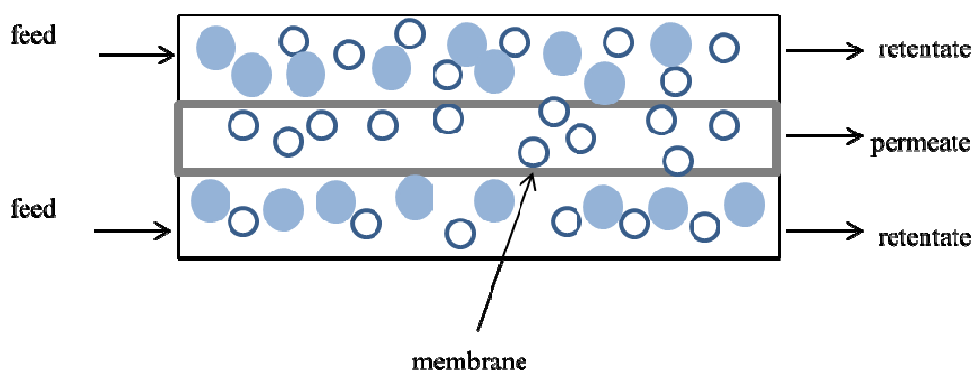
Worathanakul และคณะ (2011) ศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 และ Cu/SUZ-4 เพื่อใช้ในกระบวนการกำจัด NO_x โดยใช้ซิลิกาจากจีเถ้าขานอ้อยร่วมกับซิลิกาที่ได้จากสารเคมีเป็นแหล่งซิลิกา และใช้เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นสารกำหนดโครงสร้าง ในการสังเคราะห์ใช้อัตราส่วนโดยโมลของ SiO_2 : Al_2O_3 เป็น 21.2 ภายใต้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล นำซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้แลกเปลี่ยนไอออนกับ Cu(II) ที่ 2.3, 2.8, 3.3, และ 5.5 % โดยน้ำหนัก ทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพพบว่า การแลกเปลี่ยนไอออนกับ Cu(II) ไม่ทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์เปลี่ยนแปลงยังคงมีอนุภาคเป็นรูปเข็ม โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.07 μm การเพิ่มสัดส่วนของซิลิกาจากจีเถ้าขานอ้อยต่อซิลิกาที่ได้จากสารเคมีมีผลต่อปริมาณรูพรุนและพื้นที่ผิว อันเป็นผลเนื่องจากการเกิดผลึกของซีโอไลต์ชนิด มอร์เคไนท์ (Merlinite, MER), ฟิลิปไซด์ (Phillipsite, PHI) และโซเดียมซีโอไลต์เอฟ (Linde Type F, NaF)

ในงานวิจัยชิ้นนี้เลือกสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้สัดส่วนโดยโมล $7.9 \text{ K}_2\text{O}$: Al_2O_3 : 21.2 SiO_2 : $2.6 \text{ TEA}_2\text{O}$: $499 \text{ H}_2\text{O}$ (Worathanakul, 2008) ใช้เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นสารกำหนดโครงสร้าง พงอะลูมิเนียมเป็นแหล่งอะลูมิเนียม ซิลิกาโซลเป็นแหล่งซิลิกา และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นแหล่งโพแทสเซียม ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 150°C เป็นเวลานาน 4 วัน ภายใต้ autogenous pressure

2.3 เมมเบรนซีโอไลต์

กระบวนการเมมเบรนเป็นกระบวนการที่ใช้เมมเบรนเพื่อแยกสาร เพิ่มความเข้มข้น หรือทำให้สารมีความบริสุทธิ์มากขึ้นสำหรับสารละลายหรือก๊าซผสม โดยเมมเบรนจะเป็นตัวกลาง ซึ่งอาจเป็นฟิล์มบางๆ หรือตาข่ายขนาดเล็กมากๆ ทำหน้าที่กั้นสารไว้ โดยทั่วไปเมมเบรนอาจเป็นของแข็งหรือของเหลวก็ได้ ลักษณะที่สำคัญที่สุดของเมมเบรน คือ มีคุณสมบัติในการเลือกผ่านสารหนึ่งมากกว่าสารอื่น (Semi permeable/permeable) โดยการเลือกผ่านเป็นผลมาจากโครงสร้างทาง

กายภาพหรือทางเคมีของเมมเบรน หลักสำคัญของกระบวนการเมมเบรน คือ จะต้องมีความดัน (Driving force) ที่ทำให้ของผสมหรือสารละลายไหลผ่านเมมเบรนและเกิดการแยก เช่น ผลต่างของความเข้มข้น หรือผลต่างของความดัน รูปโดยทั่วไปของกระบวนการเมมเบรน แสดงดังรูปที่ 2-6 ซึ่งสารป้อน (Feed) จะไหลผ่านเมมเบรนด้วยความดัน สารส่วนที่ผ่านเมมเบรนเรียกว่า เพอเมต (Permeate) และส่วนที่ไม่สามารถผ่านได้จะเรียกว่า รีเทนเตต (Retentate)



ภาพที่ 2-6 หลักการของกระบวนการแยกด้วยเมมเบรน (Membrane process)

ในกระบวนการแยกก๊าซด้วยเมมเบรนได้รับความนิยมอย่างมาก เนื่องจาก อุปกรณ์มีขนาดเล็ก และไม่มีตัวทำละลายเข้ามาเกี่ยวข้อง โดยทั่วไปอนุภาคของก๊าซที่ผ่านเมมเบรนจะถูกกำหนดด้วยขนาดของโมเลกุล ความเข้มข้นของก๊าซ ความแตกต่างของแรงดัน และความสัมพัทธ์ของก๊าซกับวัสดุที่ใช้ทำเมมเบรน โดยกลไกสำหรับกระบวนการแยกก๊าซในเมมเบรน จะขึ้นอยู่กับโครงสร้างของรูพรุนในเมมเบรน ซึ่งมีกลไกการถ่ายเทมวลแบ่งเป็น 5 ประเภท (deMontigny และคณะ, 2006) คือ

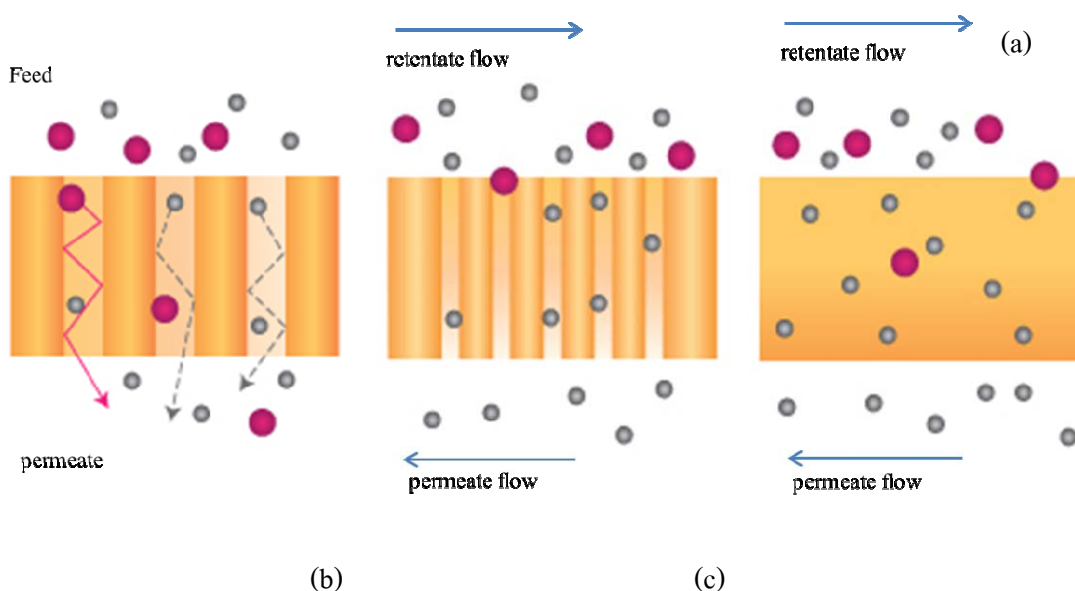
1. การแพร่ชนิดเซ็น (Knudsen diffusion) รูพรุนของเมมเบรนมีขนาดเล็กกว่าระยะทางเฉลี่ยที่โมเลกุลของก๊าซจะเคลื่อนที่ได้โดยไม่ชนกัน (mean free path) โมเลกุลจะเคลื่อนที่ผ่านรูพรุนด้วยกลไก Knudsen diffusion โดยชนกับผนังมากกว่าชนกันเอง แยกสารด้วยความแตกต่างของการแพร่

2. การคัดขนาดโมเลกุล (Molecular sieving) เป็นการแยกก๊าซผสมโดยการคัดแยกขนาดโมเลกุลของสารผ่านรูพรุนของเมมเบรน โดยการคัดแยกขนาดจะขึ้นอยู่กับขนาดเชิงจลนศาสตร์ของโมเลกุลก๊าซ

3. การแพร่แบบสารละลาย (Solution diffusion) ก๊าซผสมจะถูกทำให้สลายตัวเป็นสารละลายภายในเมมเบรนและแพร่ผ่านชั้นของเมมเบรนที่มีความหนาแน่นด้วยสมบัติการละลายที่แตกต่างกัน โดยปกติแล้วจะใช้เมมเบรนที่เป็นพอลิเมอร์ เช่น ยาง พอลิเอมาคด์ และเซลลูลอสอะซิเตต

4. การแพร่บนพื้นผิว (Surface diffusion) โมเลกุลของก๊าซที่มีความเป็นขั้วสูงจะถูกดูดซับลงบนพื้นผิวของเมมเบรนและผ่านเมมเบรนด้วยการเคลื่อนที่จากการดูดซับจากตำแหน่งหนึ่งไปยังอีกตำแหน่ง

5. การควบแน่นแคปิลลารี (Capillary condensation) เป็นการแยกก๊าซผสมโดยอาศัยการดูดซับแบบหลายชั้นบนผิวของเมมเบรน โดยในรูพรุนจะประกอบไปด้วยก๊าซที่ควบแน่นเป็นของเหลวซึ่งทำให้สามารถแยกออกจากก๊าซได้



ภาพที่ 2-7 กลไกที่เป็นไปได้สำหรับกระบวนการแยกก๊าซด้วยเมมเบรน (a) Knudsen

diffusion (b) Molecular sieving (c) Solution diffusion

ที่มา : http://www.co2crc.com.au/aboutccs/cap_membranes.html

เมมเบรนซีโอไลต์เกิดจากซีโอไลต์ที่มีการจัดเรียงตัวในรูปแบบเป็นชั้นอย่างต่อเนื่องกัน โครงสร้างของเมมเบรนซีโอไลต์นั้นจะมีช่องว่างที่สม่ำเสมอ ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นตะแกรงร่อน โมเลกุล (molecular sieve) สามารถใช้แยกก๊าซและของเหลวได้ และให้ค่า selectivity สูงมากโดยขึ้นอยู่กับขนาดของโมเลกุล เมมเบรนซีโอไลต์เป็นเมมเบรนที่มีความเสถียรทางเคมีและความร้อนสูง สามารถทนต่อตัวทำละลายและความดันได้สูง ตลอดจนง่ายต่อการทำความสะอาดและการนำกลับมาใช้ใหม่ การประยุกต์ใช้เมมเบรนซีโอไลต์ในกระบวนการแยกก๊าซนั้น ได้รับความนิยมนอย่างมาก ในหลายปีที่ผ่านมา เนื่องจากเมมเบรนซีโอไลต์สามารถทำหน้าที่ 2 อย่างได้พร้อมกัน คือ การเร่งการเกิดปฏิกิริยาพร้อมกับการแยกก๊าซที่เกิดจากปฏิกิริยาผ่านทางเมมเบรน ในการสังเคราะห์ เมมเบรนซีโอไลต์ชนิดต่างๆ สำหรับกระบวนการแยกก๊าซนั้น จะขึ้นอยู่กับสมบัติทางโครงสร้างของผลึก ขนาดของรูพรุน และคุณสมบัติของพื้นที่ผิว เนื่องจากเมมเบรนซีโอไลต์แต่ละชนิดมีคุณสมบัติที่แตกต่างกันออกไป จึงส่งผลให้คุณสมบัติของการแยกก๊าซและการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในแต่ละประเภทก็จะแตกต่างกันออกไปด้วย ซึ่งในกระบวนการแยกก๊าซ ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ คือ รูปร่างและขนาดโมเลกุลของก๊าซผสม ลักษณะการดูดซับ ตลอดจนการเกิดปฏิกิริยาและการคัดแยกผลิตภัณฑ์ ซึ่งขนาดเชิงจลนศาสตร์ของโมเลกุลก๊าซแสดงใน ตารางที่ 2-1

ตารางที่ 2-1 ขนาดเชิงจลนศาสตร์ของโมเลกุลก๊าซ

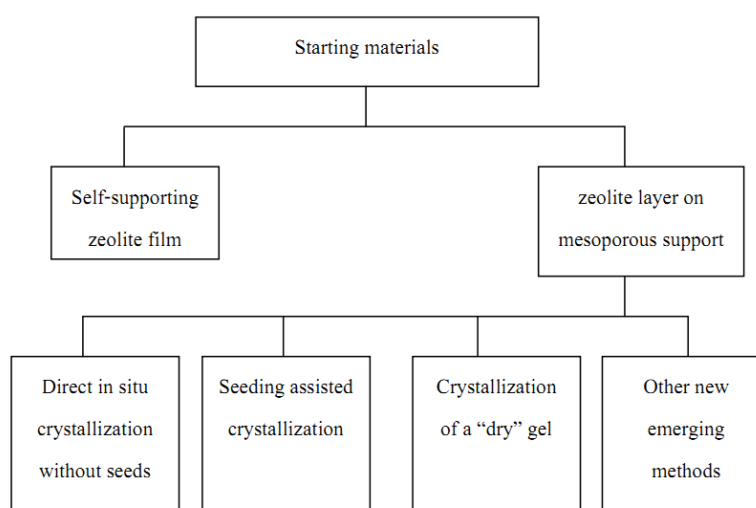
Molecule	Kinetic diameter (Å)
Hydrogen	2.89
Oxygen	3.46
Nitrogen	3.64
Carbon monoxide	3.76
Carbon dioxide	3.3
Water	2.65
Nitric oxide	3.17

ที่มา : Rubel และ Stencel, (1996), Dominguez และคณะ, (2010)

ตารางที่ 2-1 (ต่อ)

Molecule	Kinetic diameter (Å)
Nitrous oxide	3.3
Nitrogen dioxide	3.4
Ammonia	2.6
Sulfur dioxide	3.6
Methane	3.8
Acetylene	3.3
Ethylene	3.9

เมมเบรนซีโอไลต์แบ่งออกเป็น 2 ประเภท ซึ่งการแบ่งประเภทจะมีความสัมพันธ์กับกระบวนการเตรียมเมมเบรน (Julbe, 2007) กล่าวคือ เมมเบรนที่มีตัวเองเป็นตัวรองรับ (self-supported membrane) ซึ่งประกอบด้วยซีโอไลต์บริสุทธิ์ที่ทำหน้าที่เป็นทั้งตัวรองรับและเป็นชั้นฟิล์มเอง และเมมเบรนประกอบ (composite membrane) ซึ่งเกิดจากซีโอไลต์ที่มีลักษณะเป็นฟิล์มบาง ๆ เคลือบอยู่บนตัวรองรับโดยตัวรองรับที่นิยมนำมาศึกษานั้น ได้แก่ amorphous silica, silicon wafer, glass, aluminum platelets, stainless steel, porous ceramic หรือ porous membranes



ภาพที่ 2-8 กระบวนการเตรียมซีโอไลต์เมมเบรน

ที่มา : Wei และคณะ, (2009)

กระบวนการแยกของผสมในสถานะก๊าซ โดยทั้งสารป้อนและเพอมีเอทเป็นก๊าซนั้น สามารถแบ่งได้เป็น 2 หลักการคือ ก๊าซดิฟฟิวชัน (Gas diffusion) และ ก๊าซเพอมีเอชัน (Gas permeation) การประเมินประสิทธิภาพของเมมเบรน สามารถคำนวณได้จากค่าฟลักซ์ (Flux) และการเลือกผ่าน (Selectivity) (รัตน, 2543) ดังนี้

1. ฟลักซ์ (J_i) เป็นค่าที่บอกปริมาณของสารที่สามารถผ่านเมมเบรนไปได้หรือเพอมีเอทได้ ซึ่งอาจหมายถึงปริมาณทั้งหมด (รวมทุกองค์ประกอบ) หรือปริมาณขององค์ประกอบหนึ่งๆ ฟลักซ์ของก๊าซแพร่ผ่านเมมเบรนสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2-1)

$$J_i = \frac{\pi n r_p^2 D_k \Delta P}{RT \chi \delta_m} \quad (2-1)$$

J_i = ฟลักซ์ของก๊าซ i (mol/s)

ΔP = ผลต่างความดัน (Pa)

n = จำนวนรูพรุน

R = ค่าคงที่ของก๊าซ ($8.314 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} / \text{mol} \cdot \text{K}$)

r_p = รัศมีรูพรุน (m)

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

D_k = สัมประสิทธิ์การแพร่โมเลกุล

χ = ตัวแปรความคดเคี้ยวของรูพรุน

δ_m = ความหนาเมมเบรน (m)

ฟลักซ์ของก๊าซเพอมีเอทผ่านเมมเบรนสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2-2

$$J_i = \frac{D_i (C_{if} - C_{ip})}{\delta_m} = \frac{D_i S_i (P_{if} - P_{ip})}{\delta_m} = \frac{\bar{P}_i}{\delta_m} (P_{if} - P_{ip}) \quad (2-2)$$

โดยที่ $C_{if} = S_i P_{if}$, $C_{ip} = S_i P_{ip}$ และ $\bar{P}_i = D_i S_i$

J_i = ฟลักซ์ของก๊าซ i ($\text{m}^3(\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{s}$)

D_i = สัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซ i ในเมมเบรน (m^2 / s)

C_{if}, C_{ip} = ความเข้มข้นของก๊าซ i ในเมมเบรนด้านป้อนและด้านเพอมีเอท ($\text{m}^3(\text{STP}) / \text{m}^3$)

S_i = สัมประสิทธิ์การละลายของก๊าซ i ในเมมเบรน ($\text{m}^3(\text{STP}) / \text{m}^3 \cdot \text{Pa}$)

P_{if}, P_{ip} = ความดันย่อยของก๊าซ i ด้านป้อนและด้านเพอมีเอท (Pa)

$\bar{P}_i$ = สัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (Permeability) (Bar)

2. การเลือกผ่าน คือความสามารถในการเลือกผ่านในกระบวนการแยกสาร นิยมแสดงในรูปของค่าการแยก (Separation factor, α) หรืออาจพิจารณาค่า enrichment factor (β_i) ค่าการแยกคำนวณได้จากส่วนประกอบของสารละลายด้านป้อนและด้าน permeate และเป็นค่าที่ไม่

ขึ้นอยู่กับหน่วยของความเข้มข้น ค่า separation factor และค่า enrichment factor สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2-3) และ (2-4) ตามลำดับ

$$\alpha_{ij} = (C_{ip} / C_{jp}) / (C_{if} / C_{jf}) \quad (2-3)$$

$$\beta_i = C_{ip} / C_{if} \quad (2-4)$$

เมื่อ i คือ องค์ประกอบของสารป้อนที่ผ่านเมมเบรนได้ดีกว่า

j คือ องค์ประกอบของสารป้อนที่ผ่านเมมเบรนได้น้อยกว่า

ซึ่ง β_i คือ อัตราส่วนของความเข้มข้นของสาร i ทางด้านเพอมีอเทียเทียบกับทางด้านป้อน โดยหากค่า β_i มีค่าสูงแสดงว่าเมมเบรนที่ใช้มีประสิทธิภาพในการแยกสารได้ดี เนื่องจากความเข้มข้นของสารที่ต้องการแยกทางด้านเพอมีอเทียมีค่าสูงกว่า ในทำนองเดียวกันหาก α_{ij} มีค่าสูงแสดงว่าเมมเบรนที่ใช้มีประสิทธิภาพในการแยกสารได้ดี ในทางปฏิบัติเรานิยมใช้ค่า α_{ij} อธิบายประสิทธิภาพของเมมเบรนมากกว่าค่า β_i

Aoki และคณะ (1998) รายงานว่ามีการพัฒนาเมมเบรนซีโอไลต์ขึ้นเพื่อไปใช้ในกระบวนการแยกก๊าซ โดยผลึกของซีโอไลต์มักถูกเคลือบเป็นฟิล์มบางๆ บนตัวรองรับที่มีความพรุนสูง เช่น เซรามิกส์ สแตนเลส และท่ออะลูมินา ซีโอไลต์ MFI ได้รับความนิยมมากที่สุดในการนำมาศึกษากระบวนการแยกก๊าซ โดยมีการศึกษาความสามารถในการการแยกก๊าซเดี่ยว (S) และก๊าซผสม (M) ดังแสดงในตารางที่ 2-2 ในปัจจุบัน มีซีโอไลต์หลายชนิดถูกพัฒนาขึ้นมาใช้ในกระบวนการแยกก๊าซ เมมเบรนซีโอไลต์ Y-type โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนอยู่ในช่วง 0.7-0.8 nm ถูกสังเคราะห์บนตัวรองรับอะลูมินาที่มีความพรุนสูง และใช้ในกระบวนการแยกก๊าซ CO₂ ออกจากก๊าซ N₂ พบว่าให้ค่า separation factor อยู่ในช่วง 20-100 ที่อุณหภูมิ 30 °C เมมเบรนซีโอไลต์ A-type มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนอยู่ในช่วง 0.3-0.5 nm สังเคราะห์บนตัวรองรับ อัลฟา-อะลูมินา ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ชั้นซีโอไลต์มีความหนา 0.4-3.8 μm ทดสอบความสามารถในการแยกก๊าซ H₂ กับ N₂ ให้ค่า separation factor 4.6-4.8 ที่อุณหภูมิ 35-120 °C

ตาราง 2-2 เมมเบรนซีโอไลต์สำหรับกระบวนการแยกก๊าซ

A-type	Porous support	System	Separation factor
MFI-type	Various	(M) n-hexane/2,2-dimethylbutane, 49 °C	17.2
	Ceramic	(M) H ₂ /CH ₄	15.5
	Stainless steel	(M) n-butane/CH ₄ , 25 °C	high
		(M) n-butane/i-butane, 25 °C	40
	Al ₂ O ₃ plate	(M) p-xylene/m-xylene, room temp.	15
	Al ₂ O ₃ tube	(M) MeOH/H ₂ ; (M) MeOH/CH ₄ , 100 °C	>1000; 190
	Al ₂ O ₃ plate	(S) H ₂ /i-butane, 185 °C	54
		(S) n-butane/i-butane, 185 °C	31
	Al ₂ O ₃ tube	(M) H ₂ /SF ₆ , 310 °C	13
	Stainless steel	(M) n-butane/H ₂ , 22 °C	125
		(M) n-butane/i-butane, 22-130 °C	27-23
		(M) CH ₄ /i-octane, 50 °C	>300
	Al ₂ O ₃ tube	(S) n-butane/i-butane, 30-100 °C	10-50
	Al ₂ O ₃ plate	(M) n-butane/i-butane, 200 °C	10
		(M) hexane/2,2-dimethylbutane	>2000
	Al ₂ O ₃ tube	(M) n-octane/i-octane, 140 °C	40
	Composite	(S) H ₂ /N ₂ ; (S) O ₂ /N ₂ , 150 °C	62; 3.1
	Al ₂ O ₃ tube	(S) n-butane/i-butane, 185 °C	322
Y-type	Al ₂ O ₃ tube	(M) CO ₂ /N ₂ , 30 °C	>100
Mordenite	Al ₂ O ₃ plate	pervaporation	
	Stainless steel	not determined	
A-type	Al ₂ O ₃ plate	(S) O ₂ /N ₂ ; C ₂ H ₄ /N ₂ , 25 °C	2; 3.5
	Quartz plate	not determined	
	Al ₂ O ₃ tube	not determined	
	Al ₂ O ₃ tube	(S) H ₂ , N ₂ , CH ₄ , O ₂ , CO ₂ , SF ₆	Kundsen diffusion

ที่มา : Aoki และคณะ, (1998)

Silva และคณะ. (2009) ศึกษาการเคลือบซีโอไลต์บนตัวรองรับเซรามิกส์โพลีด้วยเทคนิค washcoating โดยใช้สารละลายพอลิเอมีน (polyamine) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ประจุบวก ปรับปรุงสมบัติบนตัวรองรับ การทดลองเริ่มจากเคลือบตัวรองรับเซรามิกส์โพลีด้วยสารละลายพอลิเอมีน ที่ความเข้มข้น 0 ถึง 4 wt.% กวนต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 12 ถึง 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นเตรียมสารละลายซีโอไลต์ ที่สังเคราะห์ได้ให้อยู่ในรูปสารละลายคอลลอยด์ ซึ่งประกอบด้วย ซิลิกาโซลเป็นตัวเชื่อมประสาน Alkylaryl sulfonate เป็นสารลดแรงตึงผิว นำตัวรองรับเซรามิกส์โพลีที่ผ่านการปรับปรุงคุณสมบัติจุ่มลงในสารละลายคอลลอยด์ เป็นเวลา 3 นาที จากนั้นล้างด้วยเครื่องล้างความถี่สูง (Ultrasonic) อบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่า การนำพอลิเมอร์ประจุบวกชนิดพอลิเอมีนมาช่วยปรับปรุงสมบัติของตัวรองรับเซรามิกส์โพลีก่อนการเคลือบซีโอไลต์ จะส่งผลให้มีซีโอไลต์ยึดเกาะบนตัวรองรับมากขึ้น และมีการยึดเกาะที่ดีขึ้น

Perdana และคณะ (2010) ศึกษาการสังเคราะห์เมมเบรน ZSM-5 บนตัวรองรับ อัลฟาอะลูมินา ด้วยด้วยเทคนิคตัวต่อ (Seeding) ภายใต้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล เพื่อใช้ในการศึกษาการแพร่ผ่านของก๊าซ NO_2 , NO , N_2 และ Ar ซึ่งเป็นองค์ประกอบของ NO_x พบว่าการแพร่ของก๊าซผสมซึ่งประกอบด้วย N_2 , NO_2 และ Ar ผ่านเมมเบรน ZSM-5 มีค่าเพิ่มขึ้นกับอุณหภูมิในช่วงกว้าง (20-400 °C) และการซึมผ่านของ NO_x ผ่านเมมเบรน ZSM-5 จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของผิวและอุณหภูมิที่ใช้กระตุ้น โดยอาศัยหลักการถ่ายเทมวลแบบการแพร่แบบเลื่อนตำแหน่ง (Gas translational diffusion)

Worathanakul และ Kongkachuichay (2008) สังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 บนตัวรองรับมัลไลต์ ($3\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{SiO}_2$) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลโซลเจล (Hydrothermal sol-gel) ในเครื่องปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล ในการสังเคราะห์ใช้เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นสารกำหนดโครงสร้าง อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 21.2 เวลาในการเกิดซีโอไลต์ 4 วัน ที่อุณหภูมิ 150 °C ภายใต้ autogenous pressure พบว่าซีโอไลต์ที่สังเคราะห์มีอนุภาคเป็นรูปเข็ม ให้ค่าพื้นที่ผิว BET เท่ากับ $396.4 \text{ m}^2/\text{g}$ ปริมาตรรูพรุนรวม $2.611 \text{ cm}^3/\text{g}$ ศึกษาความหนาของชั้นซีโอไลต์ พบว่าการใช้เทคนิคตัวต่อ (Seeding) จะให้ชั้นของซีโอไลต์ที่มากกว่า

ภักธดา (2554) การสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 โดยใช้ท่อมัลไลต์เป็นตัวรองรับ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ โดยเริ่มจากการสังเคราะห์ผลึกซีโอไลต์ SUZ-4 ผ่านกระบวนการโซลเจลไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้เถ้าแกลบเป็นวัตถุดิบร่วมกับสารเคมีอื่น ในขั้นตอนของการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ใช้เทคนิคปั่นเคลือบ (dip coating) ท่อมัลไลต์ในสารแขวนลอยซีโอไลต์ SUZ-4 โดยก่อนการเคลือบได้ปรับเปลี่ยนประจุไฟฟ้าบนผิวของมัลไลต์จากประจุลบซึ่งเหมือนกับประจุบนผิวของซีโอไลต์ SUZ-4 ให้กลายเป็นประจุบวกด้วยการเคลือบตัวรองรับมัลไลต์ด้วยสารละลายพอลิเอมีน จากการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการปั่นเคลือบ คือ ใช้เวลา 15 นาที ใช้สารละลายพอลิเอมีนเข้มข้น 4 %wt เมมเบรนที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง 17.6-23.1 ตารางเมตร/กรัม และมีรูปแบบการกระจายของรูพรุนแบบ 3 ช่วง โดยมีขนาดเฉลี่ยอยู่ในช่วง 20-80 อังสตรอม ศึกษาความสามารถในการแพร่ผ่านเมมเบรนของก๊าซ H_2 , CO , O_2 , N_2 และ NO ที่อุณหภูมิ 30-150 °C พบว่าความสามารถในการแพร่ผ่านของก๊าซเดี่ยวเรียงลำดับดังนี้ $H_2 > CO > O_2 > N_2 > NO$ และก๊าซผสม $NO/H_2 > NO/CO > O_2/H_2 > O_2/CO > N_2/H_2 > N_2/CO$ ศึกษาปฏิกิริยารีดักชันของ NO พบว่าให้ค่า NO conversion 28% ที่อุณหภูมิ 150 °C

2.4 ออกไซด์ของไนโตรเจน (Oxide of Nitrogen, NO_x) (นภาพร และคณะ, 2550)

มลพิษทางอากาศเป็นปัญหาสิ่งแวดล้อมที่สำคัญในปัจจุบัน ซึ่งทำให้เกิดผลเสียต่อสุขภาพอนามัยของมนุษย์ สัตว์ พืช และวัสดุต่างๆ โดยอาจเกิดขึ้นเองตามธรรมชาติหรือเกิดจากการกระทำของมนุษย์ สารมลพิษทางอากาศที่สำคัญได้แก่ ฝุ่นละออง (SPM) ตะกั่ว (Pb) ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ก๊าซโอโซน (O_3) และก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x)

ออกไซด์ของไนโตรเจนที่เจือปนในอากาศมีหลายประเภท แต่มีออกไซด์ของไนโตรเจน 3 ประเภทเท่านั้นที่เกิดขึ้นในปริมาณที่สามารถวัดระดับในบรรยากาศ ได้แก่ ไนตรัสออกไซด์ (N_2O) ไนตริกออกไซด์ (NO) และไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) ซึ่งโดยมากแล้วจะพบ NO และ NO_2 มากที่สุด นักเคมีจึงรวมเอาก๊าซทั้ง 2 ชนิดดังกล่าวจัดไว้ด้วยกันและใช้สัญลักษณ์แทนว่าไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x , $NO+NO_2$) (อนุรักษ์ และพัชรินทร์, 2553) NO_x ส่วนใหญ่เกิดจาก

กระบวนการเผาไหม้โดยมีกลไก 3 ประการคือ กลไกการเกิด Thermal NO_x กลไกการเกิด Fuel NO_x และกลไกการเกิด Prompt NO_x

1. กลไกการเกิด Thermal NO_x

เมื่อนำเชื้อเพลิงมาเผาไหม้ในอากาศ ออกซิเจนและไนโตรเจนในอากาศบางส่วนจะรวมตัวกันเป็นไนตริกออกไซด์ (NO) และไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) ซึ่งจะเกิดขึ้นในบริเวณที่มีอุณหภูมิสูง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการที่ (2-5)



แม้ว่าปฏิกิริยาที่แสดงในสมการ (2-5) เป็นสมการแบบย้อนกลับแต่อัตราที่ไนตริกออกไซด์ (NO) จะกลายมาเป็นโมเลกุลของไนโตรเจนและออกซิเจนนั้นจะเกิดช้ามากไนตริกออกไซด์ (NO) จะสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดเป็นไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) ได้ในบริเวณที่อุณหภูมิการเผาไหม้สูง ดังแสดงในสมการ (2-6)



ปัจจัยสำคัญที่มีอิทธิพลต่อการเกิดออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ได้แก่ อุณหภูมิของเปลวไฟระยะเวลาที่ก๊าซจากการเผาไหม้อยู่ในบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงและปริมาณของออกซิเจนที่อยู่ในบริเวณที่เกิดการเผาไหม้ ในการควบคุมการเกิด Thermal NO_x สามารถดำเนินการได้ 3 วิธี คือ ควบคุมให้ความเข้มข้นของออกซิเจนในบริเวณที่เกิดการเผาไหม้น้อยลง ควบคุมให้อุณหภูมิการเผาไหม้ต่ำลง และทำให้ระยะเวลาที่เกิดอยู่ในบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงสั้นลง

2. กลไกการเกิด Fuel NO_x

สารประกอบที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบในเชื้อเพลิงทำให้เกิดเป็นก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO) และก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) เมื่อเผาไหม้ ความเข้มข้นของก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ที่เกิดขึ้นมีความสัมพันธ์กับปริมาณไนโตรเจนที่มีในเชื้อเพลิง ในกรณีของเชื้อเพลิงประเภทถ่านหินและน้ำมันเตาที่มีปริมาณไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบสูง เมื่อมีการเผาไหม้ประมาณ 20-60 % ของไนโตรเจนจะถูกออกซิไดซ์ซึ่งความเข้มข้นของไนโตรเจนออกไซด์ที่เกิดขึ้นมีการเปลี่ยนแปลงอยู่ในช่วงค่า 1.5-2 % เมื่อปริมาณไนโตรเจนในเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้น สัดส่วนของไนโตรเจนที่จะถูกเปลี่ยนเป็นก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) มักจะลดลง เนื่องจาก อัตราการเกิดก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) จากไนโตรเจนในเชื้อเพลิงได้รับอิทธิพลจากความเข้มข้น

ของออกซิเจนในเปลวไฟ และอัตราการผสมระหว่างเชื้อเพลิงและอากาศเป็นอย่างมาก ดังนั้นเงื่อนไขของสภาพแวดล้อมขณะมีการเผาไหม้จะมีอิทธิพลต่อการเกิด Fuel NO_x เป็นอย่างมาก ซึ่งเป็นกรณีเดียวกับการเกิด Thermal NO_x

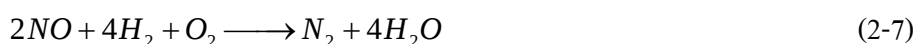
3. กลไกการเกิด Prompt NO_x

ก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) จากการเผาไหม้เกิดขึ้นได้จากปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของไนโตรเจนกับอนุมูลอิสระของอนุมูลของก๊าซขณะเผาไหม้ ดังนั้นการปรับปรุงเทคนิคการเผาไหม้จะไม่มียิทธิพลมากนักต่อการเกิด Prompt NO_x

NO_x เป็นก๊าซที่เกิดจากการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูงและมีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่ซับซ้อนมาก ซึ่งจะถูกออกซิไดซ์เป็น NO_2 อย่างรวดเร็วเมื่อปล่อยสู่อากาศซึ่งจะทำให้เกิดฝนกรด ถ้า NO_x และไฮโดรคาร์บอนผสมกัน เมื่อได้รับแสงอุลตราไวโอเลต (Ultraviolet rays) ในแสงอาทิตย์จากปฏิกิริยาของโฟโตเคมีคัล (Photochemical) ที่ซับซ้อนจะกลายเป็นเกิดปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัลออกซิแดนท์ (Photochemical Oxidants) ซึ่งก่อให้เกิดสภาพที่เรียกว่า Photochemical Smog มีลักษณะเหมือนหมอกสีขาวๆ ปกคลุมอยู่ทั่วไปในอากาศ ก่อให้เกิดการระคายเคืองตา และระคายเคืองต่อระบบทางเดินหายใจ ความสามารถในการทำงานของปอดลดลง หนื่อยเร็ว โดยเฉพาะในเด็ก คนชรา และคนที่เป็โรคนโรคเรื้อรัง

ในเบื้องต้นการลดปริมาณ NO_x สามารถกระทำได้โดยการลดอุณหภูมิสูงสุดของการเผาไหม้ แต่ก็จะมีผลกระทบทางลบต่อประสิทธิภาพเชิงความร้อนของเครื่องยนต์ ปัจจุบันนักวิจัยให้ความสนใจในการพัฒนาเทคโนโลยีในการกำจัด NO_x ระบบการกรองไอเสียแบบสามทาง (Three way catalyst, TWC) เป็นทางเลือกหนึ่งในการกำจัดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและ NO_x แต่ในสถานะที่มีออกซิเจนมากเกินไปนั้น ระบบการกรองไอเสียแบบสามทางไม่สามารถกำจัด NO_x ได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบการกรองไอเสียแบบสามทางจะทำงานได้ดีในสถานะที่มีออกซิเจนพอดีกับการเผาไหม้เท่านั้น เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวใช้ไฮโดรคาร์บอนที่หลงเหลือจากการเผาไหม้ในการรีดิวซ์ NO_x ที่เกิดขึ้น แต่ในสถานะที่มีออกซิเจนและ NO_x อยู่รวมกันนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะทำปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรคาร์บอนกับออกซิเจนก่อน โดยที่ NO_x ไม่สามารถเข้าร่วมทำปฏิกิริยาได้ ดังนั้นการรีดิวซ์ NO_x ในสถานะที่ยังคงมีออกซิเจนเหลืออยู่จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจในขณะนี้

การลดปริมาณ NO_x ในก๊าซเสียในสถานะที่ยังคงมีออกซิเจนเหลืออยู่ ด้วยปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์แบบเลือกเกิด (Selective catalytic reduction, SCR) เป็นกระบวนการที่ใช้กันอย่างแพร่หลายและมีประสิทธิภาพสูง โดยส่วนใหญ่ใช้แอมโมเนีย (NH_3 -SCR) ทำปฏิกิริยากับ NO_x ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์เป็นไนโตรเจนและน้ำ แต่เนื่องจากแอมโมเนียเป็นก๊าซที่มีความเป็นพิษและต้องจัดเก็บอย่างถูกวิธี Wu และคณะ (2010) รายงานว่าก๊าซไฮโดรเจน (H_2) มีประสิทธิภาพที่ดีในการเป็นตัวรีดิวซ์ NO_x ภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจนมากเกินไป สามารถใช้แทนแอมโมเนียได้ โดยไม่มีความเป็นพิษ (Nontoxic) ในกระบวนการ ในงานวิจัยนี้จึงให้สนใจศึกษาการลดปริมาณ NO ด้วยปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์แบบเลือกเกิดด้วยก๊าซไฮโดรเจน (H_2 -SCR) โดยมีปฏิกิริยาดังสมการที่ (2-7) ถึงสมการที่ (2-9) (Costa และคณะ, 2007)



ในปฏิกิริยา SCR นิยมใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากมีสมบัติที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูง มีการดูดซับที่ดีและสามารถนำมาใช้ในสภาวะที่มีอุณหภูมิสูงได้ ซีโอไลต์ที่ได้รับความนิยมนำมาศึกษามากที่สุดคือ ZSM-5 แต่เนื่องจากซีโอไลต์กลุ่มนี้ทำงานได้ในช่วงอุณหภูมิที่แคบ (Narrow temperature window) และเสื่อมสภาพเนื่องจากการสูญเสียกลุ่มของอะลูมินา (Dealumination) ในโครงสร้างที่อุณหภูมิสูง จากรายงานวิจัย Warathanakul และคณะ, 2011; Subbiah และคณะ, 2003 พบว่าซีโอไลต์ SUZ-4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพดีในการกำจัด NO_x มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงและมีความต้านทานต่อตัวทำละลายอินทรีย์ ซีโอไลต์มักถูกแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะทรานซิชัน เพื่อปรับปรุงสมบัติในการกำจัด NO_x

Anunziata และคณะ (2004) สังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-11 ด้วยวิธี โซล-เจล และ Fe-ZSM-11 ด้วยวิธีจุ่มชุบ (Wetness Impregnation) ศึกษาความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ในปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์แบบเลือกเกิดกับไอโซบิวเทน (C_4H_{10} -SCR) ภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจน พบว่าซีโอไลต์ Fe-ZSM-11 ให้ประสิทธิภาพในการกำจัด NO_x โดย NO_x conversion จะขึ้นอยู่กับชนิดของไอออน Fe^{n+} ในตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งพบว่าโลหะ Fe ในสถานะของ Fe^{2+} จะให้ประสิทธิภาพในการกำจัด NO_x ที่สูงกว่า Fe^{3+} การศึกษาดำแหน่งก่อกัมมันต์ (Active site) ของ Fe^{2+}

และ Fe^{3+} วิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการดูดซับโพรงอินฟราเรดร่วมกับวิเคราะห์ FTIR และ XRD พบว่าอัตราส่วนของ Fe^{2+}/Al เท่ากับ 0.202, Fe^{3+}/Al เท่ากับ 0.378 และอัตราส่วนตำแหน่งกรด Brönsted/Lewis เท่ากับ 0.6 โดยปัจจัยที่มีผลต่ออัตราส่วนของ Fe^{n+}/Al คือ อัตราส่วนของ Si/Al ของซีโอไลต์ ชนิดสารตั้งต้น (Fe^{n+} -Precursor) และการควบคุมชนิดของ Fe^{n+} ในระหว่างการสังเคราะห์

Schwidder และคณะ (2005) สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-ZSM-5 ที่มีปริมาณเหล็ก (Fe content) ต่ำ (0.2-1.2 wt%) โดยแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง Na-ZSM-5 กับ Fe^{2+} วิเคราะห์สมบัติกายภาพเชิงเคมี (Physicochemical) ของเหล็กในโครงสร้างของซีโอไลต์ด้วยเทคนิค UV-vis, EPR, X-ray adsorption spectroscopy, TPR และ TEM เพื่อใช้ประกอบการศึกษาปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์แบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ไอโซบิวเทน (2000 ppm NO, 2000 ppm isobutene, 3% O_2 และ GHSV 42000 h^{-1}) และแอมโมเนีย (1000 ppm NO, 1000 ppm NH_3 , 1% O_2 และ GHSV 750000 h^{-1}) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงในปฏิกิริยาทั้งสอง โดยเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไอเชิงเคมี (Chemical vapor deposition) ของ FeCl_3 กับ H-ZSM-5 ซึ่งมีปริมาณเหล็กมากกว่า การหาปริมาณเหล็กในซีโอไลต์วิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีพบว่าที่ปริมาณเหล็กต่ำ (0.3% Fe) เหล็กส่วนใหญ่อยู่บนตำแหน่งโมโนนิวเคลียร์ (Mononuclear) และที่ปริมาณเหล็กสูง (1.2% Fe) จะเกิดเหล็กออกไซด์ในโครงสร้างของซีโอไลต์ ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพในการกำจัด NO กับปริมาณตำแหน่งของเหล็กในปฏิกิริยา SCR พบว่าปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะเกิดกับเหล็กไอออนบนโมโนนิวเคลียร์

Long และ Yang (1999) ศึกษาปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์แบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้แอมโมเนียเป็นตัวรีดิวซ์ (NH_3 -SCR) ซีโอไลต์ที่ทำการศึกษาคือ ZSM-5 (Si/Al=10, 40, 100), MOR (Si/Al=6.4), Y-zeolite (Si/Al=2.4) และ MCM-41 (Si/Al=10) นำซีโอไลต์ดังกล่าวแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะ Fe ด้วยวิธี conventional ion exchange พบว่า Fe-ZSM-5 (Si/Al=10) และ Fe-MOR (Si/Al=6.4) มีประสิทธิภาพสูงในการกำจัด NO โดยให้ค่า conversion ใกล้เคียง 100% ที่อุณหภูมิ 400-500 °C อย่างไรก็ตามพบว่า Fe-Y-zeolite และ Fe-MCM-41 ซึ่งมีขนาดรูพรุนที่ใหญ่กว่าให้ค่าให้ค่า conversion ที่ต่ำสำหรับปฏิกิริยานี้ ในส่วนของ Fe/ZSM-5 พบว่าเมื่ออัตราส่วนของ Si/Al เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยานี้ลดต่ำลง

Tomita และคณะ (2007) ศึกษาปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์แบบเลือกเกิดของ NO_x ด้วยก๊าซไฮโดรเจน (H_2 -SCR) โดยใช้ก๊าซพิษผสมซึ่งประกอบด้วย 800 ppm NO , 1400-8400 ppm H_2 , 5% O_2 และ Ar balance ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 50-350 °C ทำการทดสอบความสามารถในการกำจัด NO_x ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ บนตัวรองรับแพลทินัม (Pt) พบว่าให้ประสิทธิภาพสูงในการกำจัด NO_x ในช่วงอุณหภูมิกว้าง และให้ค่า N_2 selectivity มากกว่า 80%

Machida และคณะ (2001) สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt บนตัวรองรับ TiO_2 - ZrO_2 เพื่อใช้ในปฏิกิริยา H_2 -SCR โดยใช้ก๊าซพิษผสม 0.08 vol% NO , 0.08-0.56 vol% H_2 และ 10 vol% O_2 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ (<100 °C) พบว่าปฏิกิริยารีดักชัน (NO เป็น $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$) เกิดขึ้นที่ความเข้มข้นของ H_2 มากกว่า 0.08% และค่า N_2 selectivity เพิ่มขึ้นกับความเข้มข้นของ H_2 ที่เพิ่มขึ้น ในปฏิกิริยารีดักชัน NO พบว่าการ pretreatment ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย H_2 ที่ 90 °C ให้ NO conversion ที่ 89% ในขณะที่การ pretreatment ด้วย O_2 ที่อุณหภูมิ 175 °C ให้ NO conversion ต่ำกว่า 50% โดยการ pretreatment จะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไนเตรต (NO_3^-)

Li และคณะ (2010) สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Ti-MCM-41 ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีจุ่มชุบแบบเปียก (Wet impregnation) เพื่อใช้ในปฏิกิริยา H_2 -SCR ซึ่งก๊าซพิษจำลองประกอบด้วย 1000 ppm NO , 5000 ppm H_2 , 6.7% O_2 และค่า GHSV ที่ 80,000 h^{-1} พบว่าที่อัตราส่วน Ti/Si เท่ากับ 0.6 ให้ประสิทธิภาพในการกำจัด NO_x สูงสุด โดยให้ค่า 89% NO_x conversion และ 79% N_2 selectivity

Subbiah และคณะ (2003) ศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัด NO/NO_x ที่อุณหภูมิสูงของซีโอไลต์ SUZ-4 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะ Cu, Fe, Ag, และ Co โดยทำการศึกษาภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจนมากเกินไปและใช้เอทิลีน (C_2H_4) เป็นตัวรีดิวซ์ (1200 ppm C_2H_4 , 230 ppm NO , 7% O_2 , He balance) พบว่า Cu/SUZ-4 มีประสิทธิภาพดีที่สุดในในการกำจัด NO/NO_x สามารถทำงานในช่วงอุณหภูมิกว้าง โดยให้ค่า Conversion อยู่ในช่วง 70-80 % อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจาก 350 °C ถึง 600 °C ซึ่งที่อุณหภูมิ 450 °C ให้ค่า % Conversion ที่สูงที่สุด เมื่อทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัด NO/NO_x ระหว่าง Cu/SUZ-4 กับ Cu/ZSM-5 พบว่า Cu/SUZ-4 ให้ค่า %Conversion สูงกว่า ทำการศึกษาโครงสร้างของซีโอไลต์ SUZ-4 กับ Cu/SUZ-4 ที่อุณหภูมิสูง พบว่าไม่มีการสูญเสียอะลูมินาในโครงสร้าง

คุษฎี (2553) สังกะระห้ซึโไลต์ SUZ-4 โดยใช้แห่งซึลิกาทึสกัถจากซึเ้าซานอ้อยร่วมกับซึลิกากจากสารเคมิ จากนั้นนำซึโไลต์ที่สังกะระห้ได้แลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะคอปเปอร์ (Cu) เพื่อปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้ในปฏิกิริยารีดักชันก๊าซไนตริกออกไซด์โดยใช้ก๊าซ H_2 เป็นตัวรีดิวซ์ (250 ppm NO , 1% H_2 , 10% O_2 , He balance และ GHSV $6356\ h^{-1}$) อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 100-700 °C พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SUZ-4 ให้ประสิทธิภาพในการกำจัด NO ที่อุณหภูมิสูง (500-700 °C) โดย 2.3 wt.% Cu/SUZ-4 ให้ค่า NO conversion มากที่สุดที่ 65 % ที่อุณหภูมิ 600 °C

จากการศึกษาพบว่าประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา สารที่ใช้ในการรีดิวซ์และสภาวะที่ใช้ในการกำจัด NO_x ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัด NO_x สรุปไว้ในตารางที่ 2-3

ตารางที่ 2-3 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา สารที่ใช้ในการรีดิวซ์และสภาวะที่ใช้ในการกำจัด NO_x

ตัวเร่งปฏิกิริยา	สารรีดิวซ์	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (°C)	NO_x conversion (%)	เอกสารอ้างอิง
Fe/ZSM-5	NH_3	450	83.2	Long และ Yang, 1999
Fe/ZSM-5	Urea	200-450	>90	Devadas และคณะ, 2007
Fe/ZSM-5	NH_3 , C_4H_{10}	350	>86	Schwidder และคณะ, 2005
Cu/SUZ-4	C_2H_4	450	70-80	Subbiah และคณะ, 2003
Cu/SUZ-4	H_2	500-700	40-70	คุษฎี, 2553
Pt/MgO-CeO ₂	H_2	200	100	Costa และคณะ, 2007
Pt/TiO ₂ -ZrO ₂	H_2	90	89	Machida และคณะ, 2001
Pt/Sn _{0.9} In _{0.1} P ₂ O ₇	H_2	50-350	>80	Tomita และคณะ, 2007

ตารางที่ 2-3 (ต่อ)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	สารรีดิวซ์	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (°C)	NOx conversion (%)	เอกสารอ้างอิง
Pt/Al ₂ O ₃	H ₂	140	50	Burch และ Coleman, 1999
Pt/SiO ₂	H ₂	90	75	
Pd/Al ₂ O ₃	H ₂	110-190	>90	Yang และคณะ, 2004
Pt/Al-MCM-41	H ₂	140	80	Wu และคณะ, 2010
Pt-Cr/ZSM-35	H ₂	120	94.7	Yu และคณะ, 2010
Pt-Ti-MCM-41	H ₂	140	89	Li และคณะ, 2010

ดังนั้นจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าซีโอไลต์ SUZ-4 มีประสิทธิภาพที่ดีในการกำจัด NO_x ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 และปรับปรุงสมบัติของซีโอไลต์ด้วยการแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะ Fe จากนั้นนำซีโอไลต์ที่ได้มาเคลือบบนตัวรองรับมัลติไลต์ ด้วยวิธีการปั่นเคลือบ (spin dip-coating) ศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัด NO ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor) เปรียบเทียบกับเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน (Catalytic Membrane Reactor, CMR) โดยใช้ก๊าซ H₂ เป็นตัวรีดิวซ์ ภายใต้อุณหภูมิที่มีออกซิเจนมากเกินไป ศึกษาลักษณะทางกายภาพเชิงเคมีของ Fe/SUZ-4 และ เมมเบรนซีโอไลต์ Fe/SUZ-4 เพื่อใช้ประกอบการอธิบายประสิทธิภาพในการกำจัด NO