

1. บทนำ

ซีโอไลต์ SUZ-4 เป็นซีโอไลต์สังเคราะห์ที่ถูกจดสิทธิบัตรโดย บริษัท British Petroleum ในปี ค.ศ. 1992 มีลักษณะโครงสร้างคล้ายกับ ซีโอไลต์ Ferrierite (FER) โครงสร้างภายใน SUZ-4 เป็นโพรงต่อเนื่องมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.5 และ 4.8 Å โครงสร้างผลึกมีรูปร่างคล้ายเข็ม ซีโอไลต์ SUZ-4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูง นิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผลิตสารเติมแต่งในน้ำมันและสารเคมีชนิดต่าง ๆ (Asensi *et al.*, 1999; Gujar *et al.*, 2002)

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

ในช่วงปี ค.ศ. 2000 เป็นต้นมา มีการนำซีโอไลต์มาใช้ในรูปแบบของเมมเบรน (Wee *et al.*, 2008) ซึ่งนำมาใช้เป็นเครื่องปฏิกรณ์ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาเมมเบรน (Catalytic Membrane Reactor, CMR) CMR เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่เหมาะสมกับปฏิกิริยารีดอกซ์ที่อุณหภูมิสูง โดยทำหน้าที่ 2 อย่างพร้อมกัน คือ เร่งการเกิดปฏิกิริยาพร้อมกับแยกก๊าซที่เกิดจากปฏิกิริยาผ่านทางเมมเบรนที่ออกแบบให้มีขนาดรูพรุน และชั้นความหนาที่เหมาะสม เพื่อทำให้การเกิดปฏิกิริยาเกิดได้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น มีการนำ CMR ไปใช้ในการทำปฏิกิริยาชนิดต่างๆ เช่น ปฏิกิริยา Decomposition ของ H₂S และ HI ปฏิกิริยา Dehydrogenation ของ Cyclohexane และ Ethylbenzene ปฏิกิริยา Hydrogenation ของ Butadiene และ Acetylene ปฏิกิริยา Oxidative Dehydrogenation ของ Methanol, Propane และ Propene ปฏิกิริยา Oxidation ของ CO ปฏิกิริยา Water Gas Shift Reaction (Basile *et al.*, 1996, Gabriele *et al.*, 2003, Vospernik *et al.*, 2004) และยังมีการนำ CMR ไปใช้ในการแยกก๊าซ จากงานวิจัยได้ทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์ชนิด Fixed Bed กับ เครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรน (CMR) พบว่า CMR ให้ค่า Conversion และ Selectivity สูงกว่า Fixed Bed เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิเดียวกัน (Gobina *et al.*, 1996) ดังนั้นการนำซีโอไลต์มาใช้ในรูปแบบของเมมเบรน จึงเป็นที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากเมมเบรน ซีโอไลต์เป็นเมมเบรนที่มีความเสถียรทางเคมีและความร้อนสูง สามารถทนต่อตัวทำละลาย และโครงสร้างของเมมเบรนซีโอไลต์นั้นจะมี

ช่องว่างที่สม่ำเสมอ ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นตะแกรงร่อนโมเลกุล (Molecular sieve) สามารถแยกก๊าซและของเหลวออกจากกันได้ ขึ้นอยู่กับขนาดของโมเลกุล (Caro *et al.*, 2000)

โดยส่วนมากเมมเบรนซีโอไลต์จะประกอบไปด้วยซีโอไลต์เคลือบอยู่บนตัวรองรับเซรามิกส์ที่มีรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore) หรือบนตัวรองรับโลหะที่ทำให้มีรูพรุน การเตรียมเมมเบรนซีโอไลต์เตรียมได้หลายเทคนิค ซึ่งเทคนิคที่นิยมใช้ คือ การนำผลึกซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ทำให้อยู่ในรูปคอลลอยด์ (Colloidal solution) แล้วนำไปเคลือบบนตัวรองรับด้วยเทคนิค Dip-coating หรือ Spin-coating (Silva *et al.*, 2009) หรือใช้เทคนิคตกผลึกซีโอไลต์ให้เคลือบบนตัวรองรับที่มีรูพรุนขนาดกลางในเครื่องปฏิกรณ์ความดัน (Autoclave) ภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal) (Romanos *et al.*, 2001; Worathanakul and Kongkachuichay, 2008).

จากการสำรวจเอกสารพบว่ายังไม่เคยมีการกำจัด NO_x โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรน (CMR) มาก่อน ดังนั้นในงานวิจัยจึงได้พัฒนาเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 เพื่อจะนำไปใช้ในการกำจัด NO_x โดยทำการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 บนท่อมัลไลต์ ด้วยวิธีการปั่นเคลือบ (Spin-coating) และใช้พอลิเอมีนช่วยปรับเปลี่ยนค่าประจุไฟฟ้าบนพื้นผิว (Surface charge) (Silva *et al.*, 2009, Wei *et al.*, 2003) ของท่อมัลไลต์ให้มีประจุตรงข้ามกับ SUZ-4 เพื่อเพิ่มแรงในการยึดเกาะระหว่างตัวรองรับมัลไลต์กับ SUZ-4 ได้ทำการศึกษาผลของการใช้พอลิเอมีน ระยะเวลาและจำนวนครั้งของการเคลือบต่อสมบัติทางภาพของเมมเบรนซีโอไลต์ที่ได้

วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. พัฒนาเทคนิคการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 บนตัวรองรับเซรามิกส์ด้วยเทคนิค Sol-gel และ Hydrothermal
2. สร้างเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบเมมเบรนชนิดใช้ซีโอไลต์ SUZ-4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
3. ศึกษาพฤติกรรมการแพร่ผ่านเมมเบรนของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์และไฮโดรคาร์บอนที่เกี่ยวข้องเพื่อใช้ในการกำหนดขนาดรูพรุนที่เหมาะสมของเมมเบรน
4. ศึกษาหารูปแบบและสภาวะที่เหมาะสมในการรีดิวซ์ไนโตรเจนออกไซด์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ที่สร้างขึ้นโดยใช้ H_2 เป็นตัวรีดิวส์

ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. ใช้ท่อมัลไลต์เป็นตัวรองรับ
2. ใช้ Cu เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
3. การกำจัด NO_x ใช้ปฏิกิริยารีดิกชัน NO_x ด้วย H_2