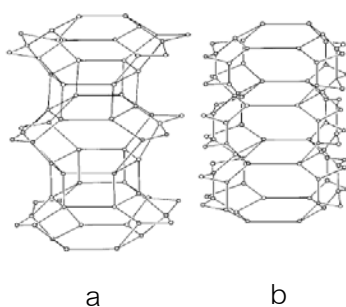


2. ทฤษฎีและเอกสารสำรวจ

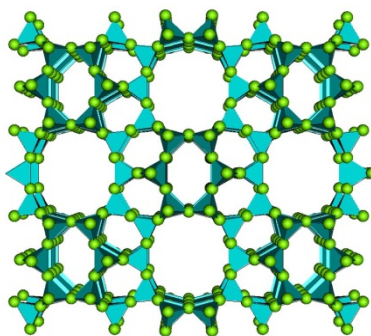
2.1 ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

ซีโอไลต์ SUZ-4 เป็นซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างใกล้เคียงกับ Ferrierite (FER) โดยมีโครงสร้างเป็นแบบ Orthorhombic ภายในโครงสร้างมีโพรงต่อเนื่อง 2 ขนาด คือ 4.6 และ 5.2 Å (เส้นผ่านศูนย์กลาง) (Lawton et al., 1993) ซึ่งประกอบไปด้วยวงแหวน 5, 6, 8 และ 10 เหลี่ยม ตามลำดับ ประกอบด้วยหน่วยของโครงสร้างย่อย (Building unit) ดังรูปที่ 1 (a) โดยหน่วยของโครงสร้างย่อยจะต่อกันตรงบริเวณขอบและต่อเรียงกันเป็นสายโซ่ซึ่งมีลักษณะใกล้เคียงกับซีโอไลต์ชนิด FER ดังรูปที่ 1 (b) รูปที่ 2 แสดงโพรงที่เกิดจากวงแหวน 10 เหลี่ยม โดยการตัดโครงสร้างผลึกที่ระนาบ [001]



รูปที่ 1 (a) โครงสร้างย่อยของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 (b) โครงสร้างย่อยของซีโอไลต์ชนิด FER

ที่มา: Lawton et al. (1993)



รูปที่ 2 โครงสร้างสามมิติของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เมื่อมองจากระนาบ [001]

ที่มา: Lukyanov et al. (1998)

2.2 เมมเบรนซีโอไลต์

เมมเบรนซีโอไลต์ เกิดจากซีโอไลต์ที่มีการจัดเรียงตัวในรูปแบบเป็นชั้นอย่างต่อเนื่องกัน โครงสร้างของเมมเบรนซีโอไลต์นั้นจะมีช่องว่างที่สม่ำเสมอ ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นตะแกรงร่อนโมเลกุล (Molecular sieve) สามารถแยกก๊าซและของเหลวออกจากกันได้ และให้ค่า selectivity สูงมากขึ้นอยู่กับขนาดของโมเลกุล เมมเบรนซีโอไลต์เป็นเมมเบรนที่มีความเสถียรทางเคมีและความร้อนสูง สามารถทนต่อตัวทำละลายและความดันได้สูง

เมมเบรนซีโอไลต์แบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ symmetric membrane (Self-supported) และ asymmetric membrane (Supported) เมมเบรนซีโอไลต์ชนิดต่างๆ จะขึ้นอยู่กับ โครงสร้างของผลึก ขนาดของรูพรุน และคุณสมบัติของพื้นที่ผิว เมมเบรนซีโอไลต์มีคุณสมบัติในการแยกก๊าซและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น ในหลายปีที่ผ่านมาจึงนิยมนำเมมเบรนซีโอไลต์มาใช้ประโยชน์ เนื่องจากเมมเบรนซีโอไลต์สามารถทำหน้าที่ 2 อย่างได้พร้อมกัน คือ การเร่งการเกิดปฏิกิริยาพร้อมกับการแยกก๊าซที่เกิดจากปฏิกิริยาผ่านทางเมมเบรน เนื่องจากเมมเบรน ซีโอไลต์แต่ละชนิดมีคุณสมบัติที่แตกต่างกันออกไป จึงส่งผลให้คุณสมบัติของการแยกก๊าซ และการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในแต่ละประเภทก็จะแตกต่างกันออกไปด้วย

2.2.1 ประเภทของเมมเบรนซีโอไลต์

ซีโอไลต์มีขนาดรูพรุนเป็นระดับนาโนเมตร ซึ่งเป็นสารที่นำมาใช้ทำเป็นเมมเบรน จะมี 3 ขนาด ดังตารางที่ 1 ซีโอไลต์นั้นสามารถจัดเรียงตัวให้อยู่ในรูปแบบของเมมเบรนได้ดี

ตารางที่ 1 ขนาดของเมมเบรนซีโอไลต์

ขนาด	ขนาดรูพรุน (nm)	Membered ring
เล็ก	0.3-0.4	6-8
กลาง	0.5-0.6	10
ใหญ่	0.7-0.8	12

ที่มา : Wei et al. (2009)

เมมเบรนซีโอไลต์ชนิด SAPO-34 และ NaA มีรูพรุนขนาด 0.38 และ 0.43 nm ตามลำดับซึ่งถือว่าเป็น เมมเบรนซีโอไลต์ขนาดเล็ก มีงานวิจัยรายงานว่า เมมเบรนซีโอไลต์ชนิด SAPO-34 สามารถแยกก๊าซผสมออกจากกันได้ เช่น CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , N_2/CH_4 , H_2/CH_4 , H_2/CO_2 และ H_2/N_2 ส่วนเมมเบรนซีโอไลต์ชนิด NaA ถูกใช้ในการกำจัดน้ำในสารละลายกับแอลกอฮอล์ และใช้ในกระบวนการแยกสารผสม เช่น methanol/water, ethanol/water และ dimethylformamide/water

ในปัจจุบันเมมเบรนซีโอไลต์ชนิด MFI ได้รับความนิยมมากที่สุด จัดเป็นเมมเบรนที่มีรูพรุนขนาดกลาง ประมาณ 0.55 nm โดยนำไปใช้งานในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับก๊าซ เช่น การแยกสารประเภทไฮโดรคาร์บอน การรีไซเคิลก๊าซกลับมาใช้ใหม่ การทำความสะอาดก๊าซธรรมชาติ โดยมีการนำมาใช้ในลักษณะของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรน

ซีโอไลต์ชนิด Faujasite ประกอบด้วย ซีโอไลต์ NaY และ NaX เป็นเมมเบรนซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ประมาณ 0.74 nm ซึ่งจะนำไปใช้งานที่เกี่ยวข้องกับสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ เมมเบรนซีโอไลต์ชนิด NaY นำไปใช้ในกระบวนการแยก methanol/methyl-tert-butyl ether (MTBE), benzene/cyclohexane, benzene/n-heptane, propylene/propane และ ethylene/methane ส่วนเมมเบรนซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาด

ใหญ่ชนิดอื่น เช่น mordenite จะถูกนำไปใช้ในกระบวนการแยกก๊าซ H_2/N_2 และ water/alcohol ตารางที่ 2 แสดงขนาดโมเลกุลของก๊าซชนิดต่างๆ ซึ่งเป็นข้อมูลสำคัญในการเลือกขนาดรูพรุนของเมมเบรน

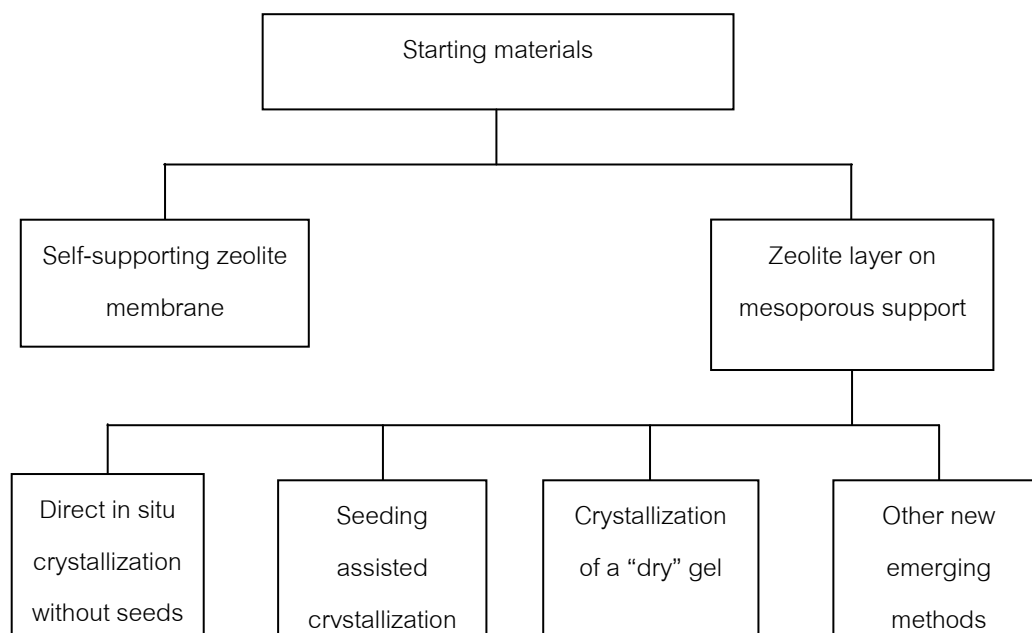
ตารางที่ 2 ขนาดวิกฤตของโมเลกุล

Molecule	Critical diameter (Å)	Molecule	Critical diameter (Å)
Helium	2.0	Ammonia	3.6
Propylene	5.0	Cyclohexane	6.1
Hydrogen	2.4	Hydrogen Sulfide	3.6
Ethyl Mercaptan	5.1	Benzene	6.7
Acetylene	2.4	Argon	3.8
1-Butene	5.1	Toluene	6.7
Oxygen	2.8	Methane	4.0
Trans-2-Butene	5.1	p-Xylene	6.7
Carbon Monoxide	2.8	Ethylene	4.2
1,3 Butadiene	5.2	Carbon	6.9
		Tetrachloride	
Carbon Dioxide	2.8	Ethylene Oxide	4.2
Chloro-Difluoro-	5.3	Chloroform	6.9
Methane			
Nitrogen	3.0	m-Xylene	7.1
Thiophene	5.3	Methyl Mercaptan	4.5
Water	3.2	o-Xylene	7.4
Ethane	4.4	Triethyl-Amine	8.4
Propane	4.9	n-Butane to n-	4.9
		Docosane	
Isobutane to	5.6		
Isodocosane			

ที่มา : [www.sigmaaldrich.com/Brands/Aldrich_Tech_Bulletins / AL_143/Molecular Sieves.html](http://www.sigmaaldrich.com/Brands/Aldrich_Tech_Bulletins / AL_143/Molecular_Sieves.html)

2.2.2 การเตรียมเมมเบรนซีโอไลต์

เมมเบรนซีโอไลต์แบ่งออกเป็น 2 ประเภท ตามกระบวนการเตรียมเมมเบรน คือ เมมเบรนที่มีตัวเองเป็นตัวรองรับ (self-supported membrane) ซึ่งประกอบด้วยซีโอไลต์บริสุทธิ์ที่ทำหน้าที่เป็นทั้งตัวรองรับและเป็นชั้นเมมเบรน และเมมเบรนเชิงประกอบ (composite membrane) ซึ่งชั้นเมมเบรนเป็นซีโอไลต์ เคลือบอยู่บนตัวรองรับ เช่น amorphous silica, silicon wafer, glass, aluminum plate, stainless steel, porous ceramic หรือ porous α - Al_2O_3 หรือ γ - Al_2O_3 ขั้นตอนการเตรียมโดยรวมแสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 3 กระบวนการเตรียมเมมเบรนซีโอไลต์

ที่มา : Wei et al. (2009)

2.2.3 คุณสมบัติของเมมเบรนซีโอไลต์

ซีโอไลต์โดยทั่วไปถูกนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวแลกเปลี่ยนประจุ และตัวดูดซับ โดยในอุตสาหกรรมจะนำซีโอไลต์ไปใช้ในกระบวนการแยกก๊าซ และการทำก๊าซให้บริสุทธิ์ ในช่วงปี ค.ศ. 1990 มีการพัฒนาเมมเบรนซีโอไลต์ขึ้นมาเพื่อนำไปใช้ในกระบวนการแยกก๊าซที่มีผลกระทบต่อปัญหาทางสิ่งแวดล้อม เช่น การแยกก๊าซไฮโดรเจนออกจากก๊าซผสมเบา และการแยกแอลกอฮอล์ออกจากสารละลาย ซึ่งกระบวนการนี้ได้รับความสนใจจากนักวิจัยจำนวนมาก

2.2.4 เครื่องปฏิกรณ์เมมเบรน (Catalytic Membrane Reactor, CMR)

เมมเบรนซีโอไลต์เป็นเมมเบรนที่มีความเสถียรทางเคมีและความร้อนสูง สามารถนำไปใช้ในปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิสูงได้ เมมเบรนซีโอไลต์มีข้อได้เปรียบหลายประการ คือ สามารถทำหน้าที่ได้หลายอย่างพร้อมกัน เช่น การแยกผลิตภัณฑ์ออกจากสารตั้งต้นหรือการเพิ่มสารตั้งต้นโดยกักสารปนเปื้อนไว้ พร้อมกับการเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า หลักการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรนจะทำงาน 2หน้าที่

พร้อมกันคือ เร่งการเกิดปฏิกิริยาพร้อมกับแยกก๊าซที่เกี่ยวข้องกับการทำปฏิกิริยาด้วยเมมเบรนที่สร้างขึ้น ในปัจจุบันเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรน (CMR) ได้ถูกนำไปใช้ในการทำปฏิกิริยาชนิดต่างๆ เช่น ปฏิกิริยา Decomposition ของ H_2S 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 เป็นต้น

2.3 ปฏิกิริยารีดักชัน NO_x

ในปัจจุบันปัญหาทางสิ่งแวดล้อมถือว่าเป็นปัญหาหลักที่สร้างผลกระทบในวงกว้างไปทั่วโลก หนึ่งในปัญหาที่เกิดขึ้นคือการปล่อยก๊าซพิษชนิดต่างๆ ออกสู่ชั้นบรรยากาศ และหนึ่งในนั้นคือ ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ ที่รวมเรียกว่า NO_x ซึ่งเป็นเป็นก๊าซที่มีความว่องไว (Highly reactive gases) โดยก๊าซในกลุ่มนี้ประกอบด้วย ไนโตรเจนและออกซิเจนในสัดส่วนที่แตกต่างกัน ส่วนใหญ่ของ NO_x เป็นก๊าซที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น เกิดจากกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูง เช่น การสันดาปในเครื่องยนต์ที่ใช้ในรถยนต์ทั่วไป จากการเผาไหม้เชื้อเพลิงของโรงงานผลิตกระแสไฟฟ้า หรือการผลิตไอน้ำในโรงงานอุตสาหกรรมทั่วไป นอกจากนี้ NO_x สามารถเกิดขึ้นได้ตามธรรมชาติด้วย

ปัจจุบันนักวิจัยได้ให้ความสนใจทางด้านการพัฒนาเทคโนโลยีของระบบการบำบัดไอเสีย (Catalytic Converter) ซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสามทาง (Three-Way Catalyst, TWC) เพื่อช่วยกำจัดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนส่วนที่เหลือ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และ NO_x โดยทำการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ และเปลี่ยนไนโตรเจนออกไซด์ เป็นก๊าซไนโตรเจน และก๊าซออกซิเจน ซึ่งเป็นการลดระดับจากที่เป็นอันตรายลงเหลือในระดับที่ปลอดภัย ระบบการกรองไอเสียแบบสามทางได้ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อให้ใช้ในการเผาไหม้เชื้อเพลิงในอัตราส่วนที่เหมาะสมกับอากาศ (Stoichiometric Air/fuel Ratio) แต่ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาเครื่องยนต์ให้มีประสิทธิภาพมากขึ้นโดยการป้อนอากาศมากกว่าปริมาณที่ต้องการตามมวลสารสัมพันธ์ เรียกว่า Lean-burn Engine มีผลให้ระบบการกรองไอเสียแบบสามทางใช้กันทั่วไปไม่เหมาะสมต่อการกำจัด NO_x เนื่องจากมีออกซิเจนเหลืออยู่ในไอเสีย ทำให้การรีดิวซ์ NO_x เกิดได้ยากขึ้น จึงมีความพยายามที่จะพัฒนาสารตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใหม่ที่สามารถกำจัด NO_x ได้ภายใต้สภาวะดังกล่าว มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ เพื่อกำจัด NO_x โดยใช้ไฮโดรคาร์บอนที่เหลือจากการเผาไหม้เป็นตัวรีดิวซ์ เรียกกระบวนการนี้ว่า Hydrocarbon-Selective Catalytic Reduction (HC-SCR) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มที่ได้รับความสนใจได้แก่ ซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดกลางและใหญ่ชนิด MFI (ZSM-5), MOR, FAU, FER และ IM5 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของ Cu, Ag, Fe, Co, Ce, Rh, Pt, Pd, Ni, Mn และ Ga ซึ่งชนิดที่ได้รับความนิยมที่นำมาศึกษามากที่สุดคือ Cu-ZSM-5 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีควมว่องไว และการดูดซับเป็นอย่างดีเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ และสามารถนำมาใช้ในสภาวะที่อุณหภูมิสูง แต่เนื่องจากซีโอไลต์ในกลุ่มนี้สามารถทำงานได้ในช่วงอุณหภูมิแคบ (Narrow Temperature Window) ดังนั้นจึงมีความพยายามจะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา

ชนิดที่มีความว่องไวสูง และสามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิกว้าง (Wide Temperature Window) และต้องมียอายุใช้งานที่ยาวนานเพียงพอกับอายุการใช้งานของเครื่องยนต์

เนื่องจากก๊าซไนโตรเจนออกไซด์มีคุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกที่ไม่เสถียรและไม่สามารถสลายตัวเองได้ เนื่องจากมีพลังงานกระตุ้นสูง (364 kJ/mol) ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะใช้กำจัดก๊าซชนิดนี้ต้องลดพลังงานกระตุ้นเพื่อให้การสลายตัวนั้นง่ายขึ้น จากงานวิจัยของ Bosch and Janssen (1988) สามารถจำแนกประเภทของการสลายตัวของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ออกเป็น 4 ประเภท ดังนี้

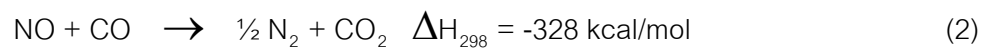
1. การแตกตัวของก๊าซไนตริกออกไซด์(NO)

ทิศทางการสลายตัวของก๊าซไนตริกออกไซด์เกิดเป็นก๊าซไนโตรเจนและก๊าซออกซิเจนถือว่าเป็นวิธีที่น่าสนใจที่สุด เพราะเป็นปฏิกิริยา Thermodynamically favorable และไม่ต้องการตัวรีดิวซ์อื่นๆ



2. การลดก๊าซไนตริกออกไซด์โดยใช้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์(CO)

การลดก๊าซไนตริกออกไซด์โดยใช้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นปฏิกิริยาที่ใช้กับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Three-way catalyst (TWC)



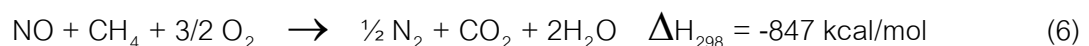
3. การลดก๊าซไนตริกออกไซด์โดยใช้ก๊าซไฮโดรเจน (H₂) และก๊าซแอมโมเนีย (NH₃)

การลดก๊าซไนตริกออกไซด์โดยทำปฏิกิริยาอยู่ในสถานะที่มีก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซแอมโมเนีย



4. SCR (selective catalytic reduction) ของก๊าซไนตริกออกไซด์

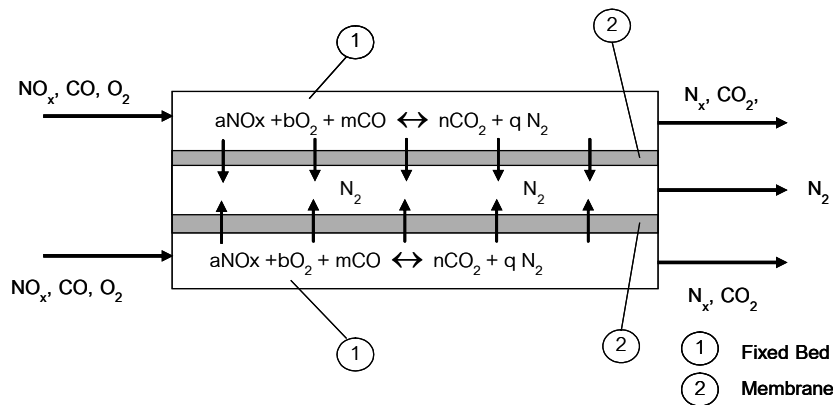
การลดก๊าซไนตริกออกไซด์โดยทำปฏิกิริยากับก๊าซแอมโมเนียและสารประกอบไฮโดรคาร์บอนภายใต้สถานะที่มีออกซิเจน



การสลายตัวของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ทั้ง 4 ประเภทข้างต้น สามารถแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ โดยในกลุ่มแรกการสลายตัวของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์จะเกิดขึ้นเองโดยไม่อาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ในประเภทแรก ส่วนในกลุ่มที่สองจะเป็นกลุ่มที่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการสลายตัวของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ดังเช่นในประเภทที่ 2, 3 และ 4 สำหรับในโครงการวิจัยนี้ใช้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์ในการกำจัดก๊าซไนตริกออกไซด์ซึ่งคาดว่าจะเกิดปฏิกิริยาดังเช่นปฏิกิริยาประเภทที่ 2

จากงานวิจัยที่ผ่านมาการกำจัด NO_x โดยเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรน (CMR) ยังไม่เคยมีงานวิจัยใดทำมาก่อน ดังนั้นงานวิจัยชิ้นนี้จึงมุ่งหวังพัฒนาเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรนซีไลต์ SUZ-4 เพื่อใช้ในการกำจัด NO_x ซึ่ง CMR เนื่องจาก SUZ-4 มีความสามารถในการทนต่อความร้อนสูง และต่อต้านสารละลายจำพวก

สารอินทรีย์ได้สูง โดยเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนที่พัฒนาขึ้นมาจะสามารถทำงานได้ทั้งเร่งการเกิดปฏิกิริยาและแยกก๊าซที่เกิดจากปฏิกิริยาผ่านทางเมมเบรน ในการปฏิกิริยาการกำจัด NO_x จะได้ก๊าซไนโตรเจนเป็นสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งจะแพร่ผ่านเมมเบรนดังแสดงในรูปที่ 4 จะทำให้ปฏิกิริยารีดักชันเกิดได้ดีขึ้น และส่งผลให้กำจัด NO_x มีประสิทธิภาพมากขึ้น



รูปที่ 4 การทำงานของปฏิกรณ์เมมเบรนในการรีดิวซ์ NO_x

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Asensi et al. (1999) ทำการศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของ n-Butene เปรียบเทียบกับซีโอไลต์ชนิด FER จากการทดลองได้ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ขึ้นมาโดยได้ใช้โซเดียมอะลูมิเนต (56% Al_2O_3 , 37% Na_2O และ 7% H_2O) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) สารโครงสร้าง TEAOH และซิลิกาโซล เป็นวัตถุดิบทำการผสมสารและกวนอย่างต่อเนื่องจนเกิดเป็นสารประกอบเจล หลังจากนั้นนำสารประกอบเจลมาสังเคราะห์ในเครื่องปฏิกรณ์ ความจุ 60 ลูกบาศก์เซนติเมตร อุณหภูมิ 150 °C โดยใช้ความเร็วรอบต่ำ 60 และ 250 รอบต่อนาที พบว่าเกิดซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่อัตราส่วนโดยโมล $21.2\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:7.9\text{KOH}:2.6\text{TEAOH}:498.6\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งเกิดซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สภาวะเช่นเดียวกันของ Lawton และคณะ (1993) หลังจากนั้นจึงผลิตให้เย็นแล้วกรองผลิตภัณฑ์ได้และล้างผลิตภัณฑ์ด้วยน้ำให้มีค่า $\text{pH} < 9$ แล้วนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 150 °C นำผลิตภัณฑ์ที่อบแห้งไปเผาที่อุณหภูมิ 540 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากการทำปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันพบว่าซีโอไลต์ชนิด H-SUZ-4 เกิดไอโซบิวทีนสูงกว่าซีโอไลต์ชนิด H-FER และมีอัตราการเสื่อมสภาพที่ช้ากว่าจึงเหมาะที่จะนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานี้ได้

Gujar and Price (2002) ได้สังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ในระบบโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ในการทดลองได้ใช้เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) ซิลิกาโซล โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ผงอลูมิเนียม (Al) ตามลำดับ โดยมีขั้นตอนการทดลองหลัก 2 ขั้นตอน คือ 1) การเตรียมสารประกอบเจล 2) นำเจลที่ได้ไปสังเคราะห์โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ในการทดลองใช้เครื่องปฏิกรณ์ ความจุ 170 มิลลิลิตร ภายใต้ 150 °C ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศโดยปรับความเร็วรอบเป็น 20 รอบต่อนาที ใช้เวลาสังเคราะห์ในช่วง 0 ถึง 6 วัน หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปอบแห้งที่ 120 °C และเผาที่อุณหภูมิ 550 °C จากการทดลองพบว่าอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ต่ำกว่า 20 ใช้อัตราส่วน $\text{TEA}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ต่ำกว่า

1.2 เกิดซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ผลึกมีรูพรุน 4.6×5.2 Å ผลึกมีลักษณะคล้ายเข็ม มีความยาว 1-2 ไมโครเมตร ปริมาณผลึกเริ่มเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วหลังจาก 1 วัน ถึง 3 วัน ประมาณ 88 เปอร์เซ็นต์

Zholobenko et al. (1998) ศึกษาลักษณะเฉพาะ Acid sites ของซีโอไลต์ชนิด Ferrierite และ SUZ-4 โดยใช้ FTIR เพื่อดูการเชื่อมโยงโครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลต์ทั้งสองชนิด พบว่า กลุ่มไฮดรอกไซด์ที่ได้รับความยาวคลื่นจะนำไปวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลต์และทำให้ทราบส่วนประกอบของสารภายในโครงสร้างได้ด้วย ซึ่งซีโอไลต์ชนิด Ferrierite มีการเชื่อมโยงของไฮดรอกไซด์ได้เล็กน้อย ส่วนในโครงสร้างโมเลกุล 10, 8 และ 6 เหลี่ยมมีลักษณะการเชื่อมโยงคล้ายกันเมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้กับผลจากการใช้เทคนิคการคำนวณทางคอมพิวเตอร์ ซึ่งจากผลการทดลองยังพบว่าโครงสร้างของ AI ในซีโอไลต์ชนิด Ferrierite ที่มีโครงสร้าง 8 และ 6 เหลี่ยมมีการยืดออกเป็นพิเศษทำให้ไซโมเลกุลเล็กลง และยังพบว่าความเข้มข้นของกลุ่มไฮดรอกไซด์ในโครงสร้าง 8 เหลี่ยมมีความเข้มข้นมาก ทั้งนี้จากการทดสอบ IR ความถี่ของไฮดรอกไซด์มีค่า 3601 เซนติเมตร⁻¹ และที่ความถี่ต่ำๆสังเกตเห็นได้ไม่ชัด เพราะว่ากลุ่มของไฮดรอกไซด์ที่อยู่ในช่องว่างเกิดการยืดออกที่เวลาเดียวกันกับทางเข้าของไฮดรอกซิลที่จำกัดไว้ในโครงสร้าง 8 เหลี่ยม และพบว่าที่โครงสร้าง 6 เหลี่ยมการเชื่อมโยงของกลุ่มไฮดรอกไซด์มีความถี่ 3565 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้รูปร่างที่ได้ไม่สมบูรณ์ ส่วนซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โครงสร้างไม่เปลี่ยนแปลงหลังจากการทดสอบด้วยความยาวคลื่นและเมื่อแลกเปลี่ยนไอออนซีโอไลต์จะอยู่ในรูปของ H - D ทำให้ความยาวคลื่นเข้าไปได้ง่ายขึ้น ซึ่งจากการทดสอบ IR พบว่ามีค่าดังนี้ 3560 , 3592 และ 3610 เซนติเมตร⁻¹ ทั้งนี้มีลักษณะเช่นเดียวกับโครงสร้าง 6, 8 และ 10 เหลี่ยมของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ส่วนค่า Intensity ของซีโอไลต์ชนิด Ferrierite พบว่ามีค่าต่ำมากๆ ทั้งนี้แสดงว่าอาจมีโพแทสเซียมไอออนเหลืออยู่หรือถูกขังไว้ในช่องว่างเล็กๆของโครงสร้าง หรืออาจอยู่ในโครงสร้าง 6 เหลี่ยมจึงทำให้ค่า Intensity ของซีโอไลต์ชนิด Ferrierite ต่ำกว่าซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

จีระวัฒน์ และไพศาล (2550) ได้ศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยใช้แก้วกลายเป็นวัตถุดิบ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล สังเคราะห์ที่อัตราส่วนของซิลิกาจากแก้วกลบต่อซิลิกาซิล เท่ากับ 0:100, 50:50, 70:30, 90:10 และ 100:0 อัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออลูมินาในช่วง 6.47-8.6 อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออลูมินา ในช่วง 16.21-33.28 ทำการเปลี่ยนความเร็วในการกวนระยะเวลาในการสังเคราะห์ จะพบว่าสามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้ในทุกอัตราส่วนของซิลิกาจากแก้วกลบต่อซิลิกาซิล อัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออลูมินา 7.35 และ 7.9 อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออลูมินา 16.21, 21.20 และ 26.21 และสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากแก้วกลบ คืออุณหภูมิ 150 °C ความเร็วในการกวน 250 รอบต่อนาที และใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์ 4 วัน ผลึกที่ได้มีรูปร่างลักษณะคล้ายเข็ม

Subbiah et al. (2003) ศึกษาความสม่ำเสมอของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลในการเร่งปฏิกิริยารีดักชัน NO_x สำหรับการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการรีดิวซ์ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ซึ่งได้สังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของไนโตรเจนออกไซด์ที่อัตราส่วนโดยมวล $41.62\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:8.55\text{KOH}:8.82\text{TEAOH}:257.77\text{H}_2\text{O}$ และใช้โลหะในการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 800 °C โดยใช้ก๊าซเข้า C_2H_4 , NO และ O_2 จากการทดลองพบว่าซี

ไอโอดีนชนิด SUZ-4 มีสารประกอบไฮดรอกไซด์ของโลหะอยู่ เช่น Li^+ , Na^+ , K^+ และ/หรือ Cs^+ ดังนั้น สารประกอบไฮดรอกไซด์ของโลหะไอออนจะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนบางส่วน ทั้งนี้อย่างน้อยที่สุดต้องมี 1 ไอออนของ Cu^{2+} , Ag^+ , Fe^{3+} หรือ Co^{2+} จากผลการทดลองในการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 แสดงให้เห็นว่าซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีความว่องไวและเสถียรภายใต้อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลสูงๆ ได้ และก๊าซที่ปล่อยออกมาหลังทำปฏิกิริยารีดักชันมีการเผาไหม้สมบูรณ์ก๊าซจึงไม่เป็นมลพิษทางสิ่งแวดล้อม

Djega-Mariadassou (2004) ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ TWC เพื่อกำจัดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์โดยป้อนก๊าซพิษจำลอง (CO-NO-O_2) ปริมาณ 50 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที มีอัตราส่วนของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 15% โดยปริมาตร ก๊าซไนตริกออกไซด์ 0.2% โดยปริมาตร และก๊าซออกซิเจน 0.65% โดยปริมาตรในก๊าซฮีเลียม

Silva et al. (2009) ได้ทำการศึกษาโดยการนำพอลิเมอร์ประจุบวกชนิดพอลิเอมีน (Polyamine) เพื่อปรับปรุงพื้นที่ผิวของการเคลือบซีโอไลต์บนตัวรองรับเซรามิกส์โฟม โดยเทคนิค Washcoating ซึ่งได้จากการทดลองได้แบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน โดยขั้นตอนที่ 1 จะเป็นการปรับปรุงพื้นที่ผิวของตัวรองรับเซรามิกส์โฟม โดยใช้สารละลายพอลิเอมีน ที่อัตราส่วนต่างๆ ตั้งแต่ 0 ถึง 4 wt.% โดยการกวนต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 12 ถึง 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง ในขั้นที่ 2 เตรียมสารละลายซีโอไลต์ ที่สังเคราะห์ได้ให้อยู่ในรูปสารละลายคอลลอยด์ ซึ่งประกอบด้วย ซิลิกาไฮล อัตราส่วน 0 ถึง 1 wt.% เป็นตัวเชื่อมประสาน Alkyl aryl Sulfonate 0.4 wt.% เป็นสารลดแรงตึงผิว และเปลี่ยนอัตราส่วนของ ซีโอไลต์ ตั้งแต่ 5 ถึง 20 wt.% และในขั้นที่ 3 นำตัวรองรับเซรามิกส์โฟมจุ่มลงในสารละลายซีโอไลต์ เป็นเวลา 3 นาที ในเครื่องล้างความถี่สูง หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100°C เป็นระยะเวลา 1 คืน และนำเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิ 450°C เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่าเมื่อนำพอลิเมอร์ ประจุบวกชนิดพอลิเอมีนมาเคลือบบนตัวรองรับเซรามิกส์โฟมก่อนการเคลือบซีโอไลต์ พบว่า ปริมาณของซีโอไลต์ที่ยึดเกาะบนตัวรองรับจะมีปริมาณมากกว่าตัวรองรับที่ไม่ได้เคลือบพอลิเอมีนก่อน จึงสรุปได้ว่า การนำพอลิเมอร์ประจุบวกชนิดพอลิเอมีนมาช่วยปรับปรุงพื้นที่ผิวของการเคลือบซีโอไลต์บนตัวรองรับเซรามิกส์โฟม จะส่งผลให้มีการยึดเกาะระหว่างซีโอไลต์กับตัวรองรับเซรามิกส์โฟมยึดเกาะได้ดียิ่งขึ้น

Caro et al. (2000) ได้รายงานไว้ว่าการนำเมมเบรนซีโอไลต์มาใช้เป็นเครื่องปฏิกรณ์เมมเบรนมีปริมาณความต้องการทางตลาดเพิ่มมากขึ้นในทุกๆปี ในปัจจุบันระบบการกรองที่มีขนาดไมโครเมตรได้ใช้ เมมเบรนเป็นปริมาณถึง 2 ใน 3 ของความต้องการใช้ทั้งหมด เนื่องจากเมมเบรนซีโอไลต์เป็นเมมเบรนที่มีความเสถียรทางเคมีและความร้อนสูง สามารถทนต่อตัวทำละลาย โครงสร้างของเมมเบรนซีโอไลต์นั้นจะมีช่องว่างที่สม่ำเสมอ ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นตะแกรงร่อนโมเลกุล (Molecular sieve) สามารถแยกก๊าซและของเหลวออกจากกันได้ขึ้นอยู่กับขนาดของโมเลกุลที่แตกต่างกัน เมมเบรนที่ใช้งานกันอยู่ทั่วไปในปัจจุบันมีทั้งเมมเบรนชนิดอนินทรีย์ และเมมเบรนชนิดพอลิเมอร์

Worathanakul and Kongkachuichay (2008) ได้สังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 โดยวิธีไฮโดรเทอร์มัลโซลเจล (Hydrothermal sol-gel) ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ความดันเพื่อนำมาใช้ผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเมมเบรน ในการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 ใช้ เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 35 wt.% เป็น

สารก่อโครงสร้าง ใช้ซิลิกาโซล 40 wt.% เป็นแหล่งของซิลิกา ผงอลูมินัม 99.7 wt.% เป็นแหล่งของอลูมินัม โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 85 wt.% เป็นแหล่งของโพแทสเซียม และพบว่าสัดส่วนที่เหมาะสมต่อ เพื่อนำมาใช้ผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเมมเบรน คือ $3.98\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 21.22\text{SiO}_2 : 1.30\text{TEA}_2\text{O} : 1,202 \text{H}_2\text{O}$ และมีการควบคุมเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างน้ำ และ Al_2O_3 และเมื่อมีการใช้ตัวล่อ (Seeding) พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา (BET surface area) ขนาดและปริมาตรของรูพรุนจะมีการเปลี่ยนแปลง นอกจากนี้ยังพบว่า ความหนาของชั้นเมมเบรนเปลี่ยนไปตามระยะเวลาในการตกผลึก

Wee et al. (2008) ได้นำเสนอการทำเมมเบรนทั้งในรูปแบบพอลิเมอร์ สารอนินทรีย์ และเมมเบรนที่ประกอบไปด้วยทั้งพอลิเมอร์และสารอนินทรีย์ ซึ่งเมมเบรนชนิดผสมนี้มีประสิทธิภาพเนื่องจากสามารถทนต่อสภาวะความร้อน และสารเคมีสูง มีคุณสมบัติเชิงกลสูง และพอลิเมอร์ที่นำมาศึกษาส่วนมากจะเป็นจำพวกพอลิเมอร์ธรรมชาติที่มีประจุบวก สามารถเข้ากันได้ดีกับธรรมชาติ (Biocompatible) และย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ (Biodegradable) มีคุณสมบัติที่โดดเด่นเฉพาะตัว จึงทำให้มีการนำมาประยุกต์ใช้งานได้ในด้านเทคโนโลยีเมมเบรนซึ่งใช้ในกระบวนการแยกก๊าซในส่วนของเมมเบรนชนิดซีโอไลต์มีข้อดีมากกว่าเมมเบรนชนิดพอลิเมอร์ เนื่องจากมีคุณสมบัติเป็นตะแกรงร่อน ซึ่งจะนำไปใช้ในหลายปฏิกิริยา dehydration ของแอลกอฮอล์ หรือสารละลายที่ผสมกับน้ำ เช่น isopropanol, acetonitrile และ methylethylketone ซึ่งเมื่อทำการเปรียบเทียบ การแยกก๊าซระหว่างเมมเบรนซีโอไลต์และเมมเบรนชนิดพอลิเมอร์ จะพบว่า เมมเบรนซีโอไลต์มีประสิทธิภาพในการแยกก๊าซดีกว่าเมมเบรนชนิดพอลิเมอร์ โดยส่วนมากการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์จะสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล เนื่องจากเป็นวิธีที่สะดวก แต่ยังมีปัญหาอีกหลายประการเนื่องจากเป็นกระบวนการที่ต้องใช้ระยะเวลานานในการสังเคราะห์ ซึ่งอาจจะส่งผลให้ซีโอไลต์เกิดความปนเปื้อนได้

Yin et al. (2010) ได้ทำการศึกษาการโดยนำเมมเบรนซีโอไลต์ชนิด L/carbon บนตัวรองรับท่ออลูมินาไปใช้ในการแยกก๊าซเดี่ยว H_2 , CO_2 , N_2 , CH_4 ก๊าซผสม CO_2/CH_4 และ CO_2/N_2 ในขั้นตอนของการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ ใช้ตัวรองรับเป็นท่ออะลูมินาซึ่งประกอบไปด้วย 2 ชั้น ชั้นนอกมีรูพรุนขนาด 10 ไมโครเมตร และชั้นในมีรูพรุนขนาด 2-3 ไมโครเมตร ส่วนสารละลายซีโอไลต์เตรียมด้วยเจลซึ่งมีส่วนประกอบคือ $0.005\text{BaO} : 0.25\text{K}_2\text{O} : 0.08\text{Al}_2\text{O}_3 : 1.0 : 15\text{H}_2\text{O}$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 443 K เป็นระยะเวลา 3 วัน จากนั้นอบแห้งที่อุณหภูมิ 373 K ในขั้นตอนของการเคลือบนั้นจะทำการเคลือบด้วยวิธีการเคลือบแบบสุญญากาศภายใต้ความดันที่แตกต่างกันเป็นระยะเวลา 120 วินาที จากนั้นผ่านกระบวนการ Carbonization ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง นอกจากนี้ยังทำการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ด้วยวิธีจุ่มเคลือบเป็นจำนวน 1, 2 และ 3 ชั้น เพื่อนำมาเปรียบเทียบคุณสมบัติของการแยกก๊าซ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการแยกก๊าซเดี่ยว และก๊าซผสมโดยวิธี Pressure gradient เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้เป็น stainless steel ใช้แกรไฟต์เป็นตัว seal ระหว่างเมมเบรน กับ เครื่องปฏิกรณ์ ป้อนก๊าซด้วยอัตราเร็ว 30 มิลลิลิตรต่อนาที และใช้ก๊าซอาร์กอนเป็น sweep gas ป้อนด้วยอัตราเร็ว 20 มิลลิลิตรต่อนาที ในส่วนของการแยกก๊าซเดี่ยวทดลองที่ความแตกต่างของระดับความดัน เท่ากับ 0.1 MPa พบว่า การแยกก๊าซของเมมเบรนที่เตรียมด้วยวิธีจุ่มเคลือบจำนวน 3 ชั้น นั้นจะสามารถแยกก๊าซได้ปริมาณมากกว่าเมมเบรนที่เตรียมโดยวิธีเคลือบแบบสุญญากาศ แต่ข้อเสียของการจุ่มเคลือบนั้นอาจจะทำให้ส่วนล่างของตัวรองรับมีความหนาแน่นมากกว่าส่วนบน แต่การ

เคลือบแบบสุญญากาศจะทำให้เมมเบรนมีความเป็น uniform มากกว่า ความสามารถในการแยกก๊าซของ H_2 จะมากกว่า CO_2 , N_2 และ CH_4 ตามลำดับ ตามขนาดโมเลกุลของก๊าซ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ประสิทธิภาพของการแยกก๊าซจะเพิ่มมากขึ้น แต่ค่า selectivity จะลดลง ในส่วนของการแยกก๊าซผสมจะทำการทดลองที่ความแตกต่างของความดันในช่วง 0.1-0.25 MPa อุณหภูมิในช่วง 298-423 K และความเข้มข้นของ CO_2 ในช่วง 20-40% พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการแยกก๊าซผสมคือ ที่อุณหภูมิ 298 K ความแตกต่างของความดันที่ 0.2 MPa และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ CO_2 การแยกก๊าซผสมจะมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า ยังไม่เคยมีการกำจัด NO_x โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรน (CMR) มาก่อน ดังนั้นในงานวิจัยจึงได้พัฒนาเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 เพื่อจะนำไปใช้ในการกำจัด NO_x โดยทำการสังเคราะห์เมมเบรนซีโอไลต์ SUZ-4 และ Cu/SUZ-4 บนท่อมัลไลต์ ด้วยวิธีการปั่นเคลือบ (Spin-coating) และใช้พอลิเอมีนช่วยปรับเปลี่ยนค่าประจุไฟฟ้าบนพื้นผิว (Surface charge) ของท่อมัลไลต์ให้มีประจุตรงข้ามกับ SUZ-4 เพื่อเพิ่มแรงในการยึดเกาะระหว่างตัวรองรับมัลไลต์กับ SUZ-4 ได้ทำการศึกษาผลของการใช้พอลิเอมีน ระยะเวลาและจำนวนครั้งของการเคลือบต่อสมบัติทางกายภาพของเมมเบรนซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้