

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ซิลิกอนไดออกไซด์ (Silicon Dioxide)

ซิลิกอนไดออกไซด์หรือที่รู้จักโดยทั่วไปว่า ซิลิกา คือสารประกอบระหว่างออกไซด์ของซิลิกอนรวมตัวกันเป็นสูตรทางเคมีคือ SiO_2

ซิลิกามักพบได้ทั่วไปในธรรมชาติ เช่น แร่ดินขาว (Kalinite) เพอร์ไลต์ ถ่านหินลิกไนต์ แก้วของภูเขาไฟ เถ้าแกลบ เถ้าขานอ้อย หินบะซอลต์ (Nepheline) ทราयरหรือควอตซ์และในผนังเซลล์ของไดอะตอม และเป็นสารประกอบที่สามารถพบได้ในชั้นเปลือกโลก ซิลิกาได้นำมาใช้เป็นวัสดุในการผลิตที่หลากหลาย เช่น แก้ว คริสตัลเจล แอโรเจล ซิลิกาการมควันและซิลิกาในรูปคอลลอยด์ เป็นต้น (จุฑามาศ, 2550)

2.2 ซีโอไลต์

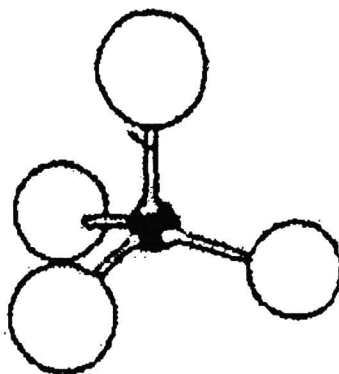
ซีโอไลต์ธรรมชาติเป็นแร่ลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicates) เมื่อกว่า 200 ปีมาแล้ว (ค.ศ. 1789) นักแร่วิทยาชาวสวีเดนชื่อ A.F. Cronstedt ได้ค้นพบและให้ชื่อซีโอไลต์และได้มีการศึกษาถึงสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์กับเกลือแอมโมเนียโดยการทดลองของเวย์ (Way) และในปี 1925 ไวน์เกลและสไตน์โฮฟ (Weigel and Steinhoff) ได้ทำการทดลองเกี่ยวกับการเลือกจับโมเลกุลสารอินทรีย์ของซีโอไลต์

ต่อมา (ค.ศ. 1940 - 1960) บาร์เรอร์ (Barrer) ได้ริเริ่มการสังเคราะห์ซีโอไลต์และศึกษาสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์อย่างจริงจัง การสังเคราะห์ซีโอไลต์ของบาร์เรอร์ทำได้ในภาชนะปิดภายใต้อุณหภูมิของความดันที่สูงโดยใช้เวลาอันสั้น ประมาณ 1-3 วันเท่านั้น ขณะที่การเกิดซีโอไลต์เองตามธรรมชาติอาจใช้เวลามากกว่า 10 ล้านปี การค้นพบการสังเคราะห์ซีโอไลต์ของบาร์เรอร์ ถือเป็นการก้าวกระโดดที่สำคัญของการศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์

ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1980 เป็นต้นมา จึงสามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ในรูปที่ปรากฏในธรรมชาติและรูปแบบใหม่มากมาย (ตะวัน, 2549)

2.2.1 โครงสร้างของซีโอไลต์

ซีโอไลต์คือสารประกอบจำพวกอลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) ที่มีโครงสร้างเป็นผลึกรูปทรง 3 มิติ ประกอบด้วยทรงสี่หน้า (Tetrahedral) ของซิลิเกต $[\text{SiO}_4]^{4-}$ และอลูมิเนต $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ซึ่งอะตอมของโลหะที่เป็นโครงสร้างหลักนี้รวมเรียกว่าทีอะตอม (T-atom) โครงสร้างของซิลิกาและอลูมินาเรียกว่า หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ (Primary Building Units) ซึ่งสามารถเกิดการจัดเรียงตัว โดยการเชื่อมต่อผ่านอะตอมของออกซิเจนที่มุมทั้งสี่ของหน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ ซึ่งเรียกว่า ออกซิเจนบริดจ์ (Oxygen Bridge) เกิดเป็นโครงสร้าง 3 มิติที่แตกต่างกัน ขึ้นกับการจัดเรียงตัวของหน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ (ตะวัน, 2549)



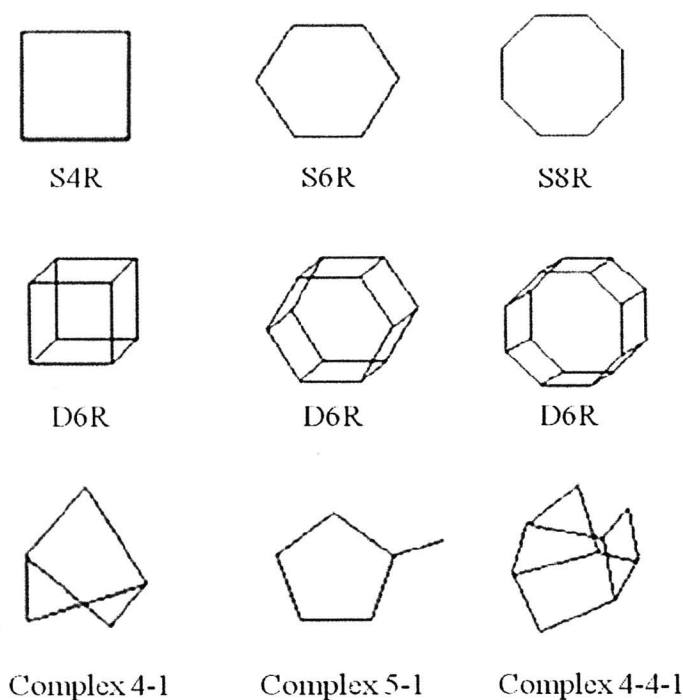
ภาพที่ 2-1 โครงสร้างแบบทรงสี่หน้าของซิลิเกต $[\text{SiO}_4]^{4-}$ หรืออลูมิเนต $[\text{AlO}_4]^{5-}$

ที่มา : วันเพ็ญ และคณะ, 2550

โดยปกติไฮบริดไดเซชัน (Hybridization) ของอะตอมอลูมิเนียมในโครงผลึกออกไซด์มักมีโครงสร้างแบบทรงแปดหน้า (Octahedral) จึงไม่สามารถรับอิเล็กตรอนเพิ่มเติมได้แต่เนื่องจากอลูมิเนียมใน โครงสร้างของซีโอไลต์มีโครงสร้างแบบทรงสี่หน้า (Tetrahedral) ดังนั้นออร์บิทัล (Orbital) ที่ว่างของอลูมิเนียมจึงสามารถรับอิเล็กตรอนจากออกซิเจนทำให้โครงสร้างของอลูมิเนต $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ที่ได้มีประจุลบเกิดขึ้น ทั้งนี้ประจุลบ (-1) ที่เกิดขึ้นจะกระจายอยู่รอบออกซิเจนทั้งสี่อะตอมที่ต่อกับอะลูมิเนียมด้วยความยาวพันธะเท่ากัน (~1.75 อังสตรอม) ดังนั้นประจุลบนี้จะอยู่กับที่

(Localised) บริเวณตำแหน่งของอลูมินาในโครงสร้างเท่านั้น เราจึงเรียกประจุลบนี้ว่า เนเกทีฟ เฟรมเวิร์ค ชาร์จ (Negative Framework Charge) ดังนั้นเมื่อโครงสร้างที่เชื่อมต่อกันมีหน่วย โครงสร้างปฐมภูมิ (Primary Building Unit) ของอลูมินेट $[\text{AlO}_4]^-$ เป็นองค์ประกอบ จึงต้องมี ไอออนบวกมาดุลประจุลบ (-1) ที่เกิดขึ้น ซึ่งเรียกไอออนบวกที่มาดุลนี้ว่าชาร์จบาลานซ์แคทไอออน (Charge Balancing Cation) หากโครงสร้างมีอลูมินเนียมเป็นองค์ประกอบมากเท่าใด ก็จะมี ประจุลบเกิดขึ้นในโครงสร้างมากเท่านั้น และแน่นอนว่าจะต้องมีชาร์จบาลานซ์แคทไอออน (Charge Balancing Cation) มากตามไปด้วย

หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์ (Secondary Building Units, SBUs) เป็นโครงสร้าง ขนาดใหญ่ที่ซับซ้อน ซึ่งเกิดจากการเชื่อมต่อกันผ่านอะตอมออกซิเจนของซิลิกาและอลูมินา โดยจะ มีการจัดเรียงตัวของโครงสร้างปฐมภูมิอย่างเป็นรูปแบบมีลักษณะเฉพาะตัว จากการศึกษา โครงสร้างของ SBUs พบว่ามี SBUs หลักๆ ที่ประกอบเป็นโครงสร้างซีโอไลต์ที่พบส่วนใหญ่มี 9 แบบ (ตะวัน, 2549) ดังภาพที่ 2-2

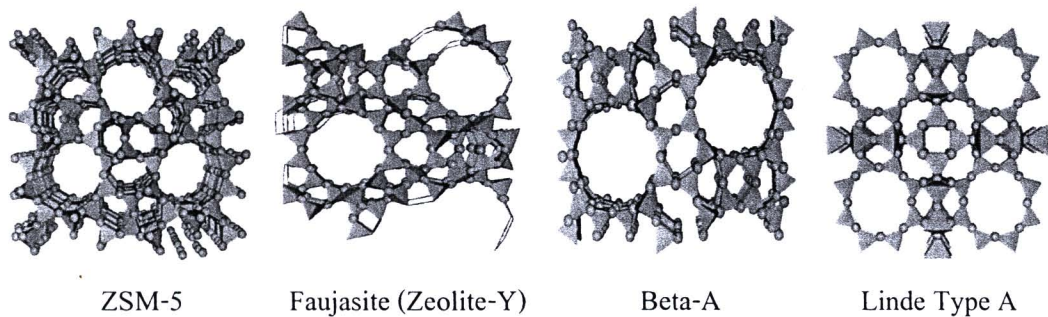


ภาพที่ 2-2 โครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์

โดยทั่วไปที่อะตอม (T-atom) ในโครงสร้าง SBUs ข้างต้นจะเป็นซิลิกอน (Si) หรืออลูมิเนียม (Al) ก็ได้ขึ้นกับปริมาณอลูมิเนียมที่เป็นองค์ประกอบในโครงสร้าง หากที่อะตอม (T-atom) ใดเป็นอลูมิเนียม (Al) ก็จะทำให้เกิดออกซิเจนบริดจ์ (Oxygen Bridge) ทั้งสี่นั้นมีประจุลบ (-1) กระจายอยู่ และต้องมี ชาร์จบาลานซ์เชิงแคทไอออน (Charge Balancing Cation) มาดุลประจุใน SBU นั้นๆ ปกติอลูมิเนียมในองค์ประกอบของซีโอไลต์พิจารณาในรูปของอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม (Si/Al) หรือซิลิกาต่ออลูมินา ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) ซึ่งโดยปกติแล้วซิลิกอนต่ออลูมิเนียม (Si/Al) ของซีโอไลต์จะมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 1 เสมอ ทั้งนี้เนื่องจากหากมีหน่วยโครงสร้างปฐมภูมิของอลูมินามากกว่าซิลิกาจะมีอลูมินेट $[\text{AlO}_4]^-$ บางส่วนซึ่งแสดงสมบัติเป็นลบมาอยู่ใกล้กัน และเกิดการผลักกันด้วยแรงของประจุลบ (-1) จึงไม่สามารถเกิดเป็นโครงสร้างที่เสถียรได้ ดังนั้นปริมาณอะลูมิเนียมในโครงสร้างของซีโอไลต์จึงมีได้มากที่สุดเพียงเท่ากับปริมาณซิลิกอน นั่นคืออลูมินेट $[\text{AlO}_4]^-$ และซิลิกา $[\text{SiO}_4]^+$ ภายในโครงสร้างจะมีการจัดเรียงตัวสลับกันแบบหนึ่งต่อหนึ่ง ซีโอไลต์ที่มีซิลิกอนต่ออลูมิเนียม (Si/Al) ต่ำ จะมีประจุลบและไอออนบวกอยู่ในโครงสร้างเป็นจำนวนมาก และแน่นอนว่า ความเป็นขั้วของซีโอไลต์ประเภทนี้ก็จะสูงด้วยซีโอไลต์ที่มีซิลิกอนต่ออลูมิเนียม (Si/Al) ประมาณ 1 จึงสามารถดูดซับน้ำได้ดีเรียกว่ามีโครงสร้างแบบชอบน้ำ (Hydrophilic) ส่วนซีโอไลต์ที่มี Si/Al สูงๆ ความเป็นขั้วและความชอบน้ำก็จะลดลงตามไปด้วย เรียกว่ามีโครงสร้างแบบไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ซีโอไลต์บางชนิดอาจมีเพียงซิลิกาเป็นองค์ประกอบจึงไม่มีประจุลบในโครงสร้าง มีการจัดเรียงตัวของหน่วยโครงสร้างปฐมภูมิซิลิกา โดยไม่ต้องมีไอออนบวกมาดุลประจุในโครงสร้างซีโอไลต์ประเภทนี้แทบจะไม่ดูดซับน้ำเลย แต่สามารถดูดซับสารอินทรีย์ได้อย่างดี

โครงสร้างทุติยภูมิหรือ SBUs นี้สามารถจัดเรียงตัวเชื่อมต่อกันเป็นโครงสร้างที่มีขนาดใหญ่โตขึ้น มีเหลี่ยม มีมุม มีมิติคล้ายลูกเต๋ากว้าง ซึ่งเราเรียกโครงสร้างที่ได้นี้ว่า พอลิฮีดรา (Polyhedra) ซึ่งโครงสร้างทุติยภูมิ (SBU) ชนิดเดียวกันอาจทำให้เกิดพอลิฮีดราที่แตกต่างกันได้ เมื่อพอลิฮีดราหลายๆอันมาต่อกันอย่างเป็นระเบียบ ด้วยวิธีการต่างๆกัน จะได้โครงสร้างมหัศจรรย์ของซีโอไลต์ต่างชนิดกัน ซึ่งสามารถระบุชนิดของซีโอไลต์ได้ โดยพอลิฮีดราที่มีการจัดเรียงตัวกันเป็นโครงสร้างที่เป็นเอกลักษณ์ เรียกโครงสร้างที่เป็นเอกลักษณ์นี้ว่า หน่วยเซลล์ (Unit Cell) โดยผลึกซีโอไลต์แต่ละชนิด จะประกอบไปด้วยหน่วยเซลล์ (Unit Cell) ที่ซ้ำๆกัน การพิจารณาลักษณะหน่วยเซลล์ (Unit Cell) ของซีโอไลต์แต่ละชนิด การพิจารณาจากแบบจำลองโครงสร้างเป็นเรื่องที่

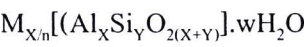
ทำได้ยาก แต่สามารถพิจารณาความแตกต่างของซีโอไลต์ได้จาก ขนาด และลักษณะการจัดเรียงตัวของรูพรุนได้ ดังแสดงตัวอย่างโครงสร้าง 3 มิติของซีโอไลต์ต่างๆ (ตะวัน, 2549) ดังภาพที่ 2-3



ภาพที่ 2-3 โครงสร้าง 3 มิติของตัวอย่างซีโอไลต์ชนิดต่างๆ

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

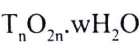
นอกจากนี้ ตะวัน (2549) ยังได้แสดงถึงสูตรเคมีขององค์ประกอบของซีโอไลต์ใน 1 หน่วยเซลล์ ซึ่งประกอบด้วยซิลิกอน อลูมิเนียมและออกซิเจนเป็นหลัก นอกจากนั้น ชาร์จบาลานซ์แกทไอออน (Charge Balancing Cation) และน้ำเป็นองค์ประกอบของโครงผลึกซีโอไลต์ด้วยเช่นกัน หน่วยเซลล์ (Unit Cell) ของซีโอไลต์มีองค์ประกอบอย่างง่ายดังนี้



โดย

- | | | |
|-----|-----|---|
| M | คือ | ไอออนบวกที่มีประจุ n |
| w | คือ | โมเลกุลของน้ำในโครงสร้างผลึก |
| X+Y | คือ | จำนวนของทรงสี่หน้า (T) ทั้งหมดใน Unit Cell (X คือ จำนวนของอลูมิเนียม และ Y คือ จำนวนของซิลิกอน) |

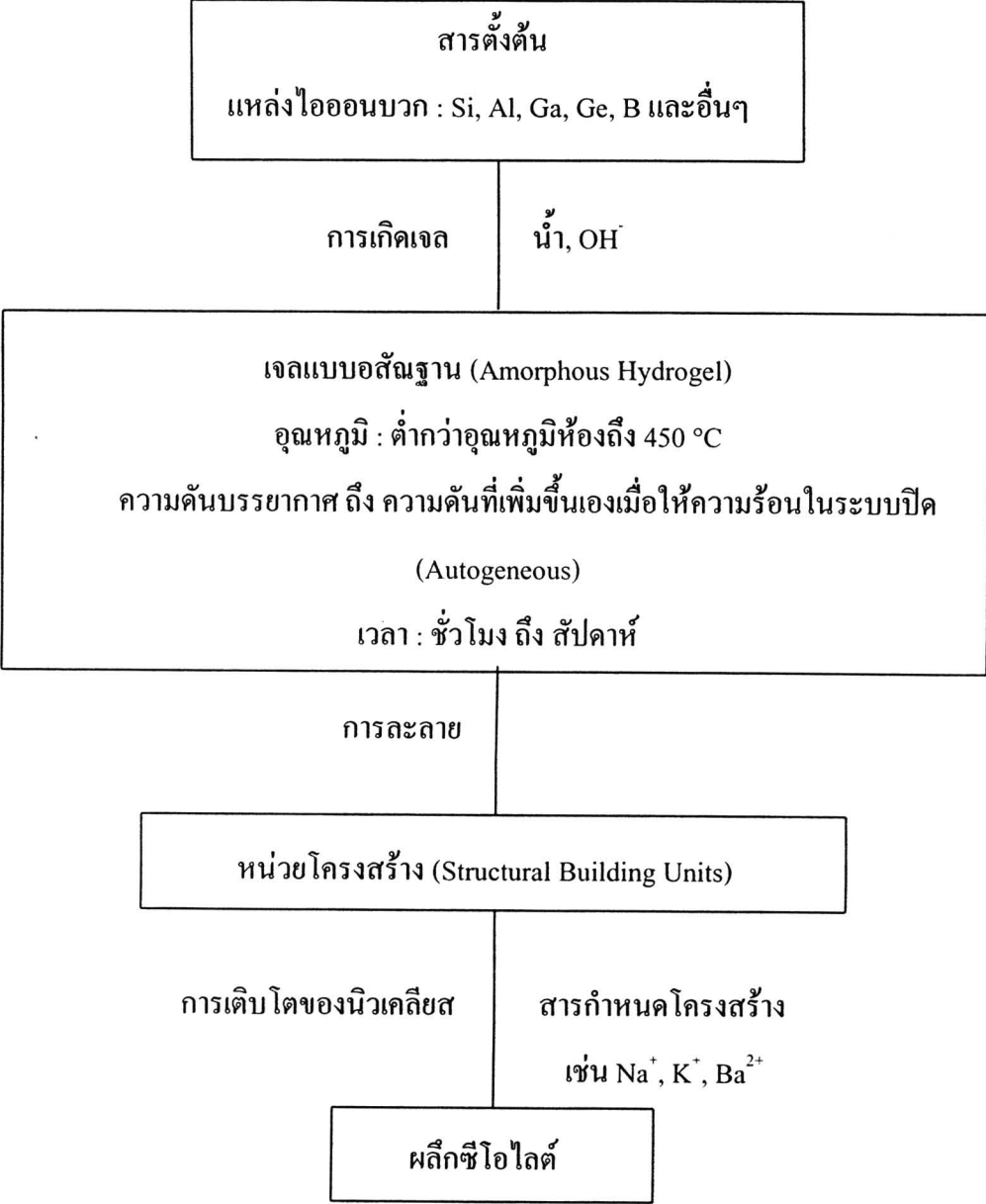
สามารถพิจารณาองค์ประกอบอย่างง่ายของซีโอไลต์เป็นดังนี้



โดย T คือทีอะตอม (T-atom) ซึ่งเป็นผลรวมของจำนวนซิลิกอนกับอะลูมิเนียมซึ่งมีจำนวน n อะตอมและมีจำนวนออกซิเจนเป็น 2 เท่าของทีอะตอม (T-atom) เสมอ

2.2.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์

ซีโอไลต์สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลของสารประกอบอลูมิเนียมและซิลิกอนในสารละลายเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ และ/หรือ สารประกอบแอมโมเนีย ส่วนใหญ่เกิดปฏิกิริยาในภาชนะที่อัดความดันสูง (Autoclave) โดยควบคุมทั้งความเข้มข้น อุณหภูมิ ปริมาณ สารสัมพันธ์ของทางเดินปฏิกิริยาที่มีลักษณะแตกต่างกันตามชนิดของซีโอไลต์ที่ต้องการสังเคราะห์ ซึ่งแหล่งของซิลิกาที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ได้แก่ จากธรรมชาติและจากอุตสาหกรรม โดยแหล่งซิลิกาทางอุตสาหกรรมจะใช้ซิลิกาที่ว่องไว (Active Silica) เช่น ผงซิลิกา ซิลิกาที่มีน้ำรวมอยู่ด้วย หรือซิลิกาที่อยู่ในรูปของสารละลาย ส่วนแหล่งของอลูมิเนียมมีมากมาย เช่น เส้นลวดอลูมิเนียม โลหะอลูมิเนียม อลูมิเนียมอัลลอยด์ อลูมิเนียมออกไซด์ อลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมอลูมิเนียมหรืออลูมิเนียมฟอสเฟต จากแผนผังลำดับขั้นตอนการสังเคราะห์ในภาพที่ 2-4 โดยเริ่มจากการกำหนดองค์ประกอบของเจลให้เหมาะสมกับวัตถุดิบและสารตั้งต้นถูกผสมในตุ่มกลางที่มีไฮดรอกไซด์ไอออน ได้สารละลายมีลักษณะคล้ายเจล ที่อุณหภูมิและความดันหนึ่งในช่วงการตกผลึก จากนั้นซิลิกอนหรืออลูมิเนียมซึ่งมีความไม่เสถียร จะจับตัวเป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุดจนเกิดการรวมตัวของนิวเคลียสเป็นซีโอไลต์เล็กๆ ซีโอไลต์เหล่านี้จะประกอบไปด้วยหน่วยเซลล์ของซีโอไลต์ จากนั้นจะเป็นช่วงที่เกิดการโตของผลึก ทำให้ผลึกของซีโอไลต์มีขนาดใหญ่ (จุฑามาศ, 2550; วันเพ็ญ, 2550) ดังภาพที่ 2-4 แสดงแผนผังของการสังเคราะห์ ซีโอไลต์เริ่มจากการกำหนดองค์ประกอบของเจลให้เหมาะสมกับแหล่งวัตถุดิบ



ภาพที่ 2-4 แผนผังลำดับขั้นตอนในการสังเคราะห์ซีโอไลต์

ที่มา : จุฑามาศ, 2550

2.2.3 ปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์

2.2.3.1 อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม (Si/Al ratio)

อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม (Si/Al) ของเจลที่ใช้ในการสังเคราะห์ เป็นปัจจัยที่กำหนดความเป็นไปได้ของโครงสร้างที่จะตกผลึกได้ เจลที่มีซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม (Si/Al) ต่ำ จะเกิดจากโครงสร้างทุติยภูมิแบบ S4R D4R S6R D6R ฯลฯ โครงสร้างที่เกิดขึ้นจึงมักเป็นแบบโพรง (Cage Structure) ขณะที่เจลที่มีซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม (Si/Al) สูงจะก่อให้เกิดซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบช่อง (Channel Structure) มากกว่า (ตะวัน, 2549)

จากการที่ตำแหน่งอะลูมิเนียมมีประจุลบทำให้เกิดการเหนี่ยวนำโดยไอออนที่ใช้ในการสังเคราะห์ทำให้ตกผลึกได้ดีขึ้น ดังนั้นซีโอไลต์ที่มีซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม (Si/Al) ต่ำ จึงใช้เวลาในการก่อตัวเป็นซีโอไลต์ได้เร็วกว่า ซีโอไลต์ที่มี ซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม (Si/Al) สูง ตัวอย่างเช่น Zeolite A (Si/Al~1) ใช้เวลาในการตกผลึกประมาณ 3-4 ชั่วโมง (Bayati, Babaluo and Karimi, 2008; Chareonpanich, Jullaphan and Tang, 2011)

2.2.3.2 ค่าความเป็นเบส (Basicity) (ตะวัน, 2549; วันเพ็ญ, 2550)

เนื่องจากซิลิกาและอลูมินาสามารถละลายได้ในสารละลายเบส ดังนั้นการสังเคราะห์ซีโอไลต์จึงเริ่มพัฒนาจากเจลในภาวะที่เป็นเบส โดยเบสจะสลายพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bonding) ที่เกิดจากหมู่ไฮดรอกซิล (Si-OH) และเร่งให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) โดยหากความเป็นเบสสูงเกินไป จะทำให้ซิลิกาละลายได้ดีเกินไปจนอาจไม่สามารถเกิดการก่อผลึกได้ ดังนั้นการสังเคราะห์ซีโอไลต์จึงมีช่วงความเป็นเบสที่เหมาะสม ในบางกรณีความเป็นเบสที่ต่างกันก็จะให้ขนาดของผลึกต่างกัน โดยที่ความเป็นเบสสูง จะทำให้สารละลายเข้าสู่ภาวะอิ่มตัวยิ่งยวด และ Metastable Gel ได้อย่างรวดเร็ว อัตราการเติบโตผลึกจะเพิ่มขึ้น ทำให้ได้ผลึกขนาดเล็กเป็นจำนวนมาก

แม้ว่าความเป็นเบสที่สูงจะทำให้การตกผลึกเกิดขึ้นได้เร็ว แต่ความเป็นเบสที่สูงเกินไปจะทำให้ผลึกที่เกิดขึ้นไม่เสถียร และสามารถละลายกลับมาเป็นสารประกอบอลูมิโนซิลิเกตเจล (Aluminosilicate Gel) อีกได้ ค่าความเป็นเบสที่ใช้ในการสังเคราะห์จึงมีความเหมาะสมในช่วงหนึ่งสำหรับซีโอไลต์แต่ละชนิด



2.2.3.3 สารเทมเพลต (Template) (ตะวัน, 2549; วันเพ็ญ, 2550)

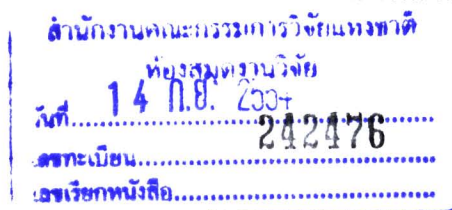
สารเทมเพลต (Template) มีทำหน้าที่ในการเหนี่ยวนำให้เกิดความเป็นระเบียบเพื่อในการก่อผลึกนี้ ในการเกิดซีโอไลต์ตามธรรมชาติ สารที่ทำหน้าที่เป็นเทมเพลต (Template) ก็คือไอออนบวกที่เป็นองค์ประกอบของซีโอไลต์นั่นเอง โดยเราสามารถแบ่งสารเทมเพลต (Template) ได้เป็น 2 ชนิด คือ สารเทมเพลตอนินทรีย์ (Inorganic Template) และ สารเทมเพลตอินทรีย์ (Organic Template) ซึ่ง Inorganic Template จะพบอยู่ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์อยู่แล้ว มีความสำคัญอย่างมากต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มี Si/Al ต่ำ (< 3) โดยทั่วไปจะเป็นไอออนของโลหะหมู่ I และ II เช่น โซเดียม (Na) โพแทสเซียม (K) และแคลเซียม (Ca) เมื่อเกิดการก่อผลึกเป็นซีโอไลต์แล้ว ไอออนบวกที่ใช้เป็นสารเทมเพลตอนินทรีย์ (Inorganic Template) จะทำหน้าที่เป็นไอออนบวก (Exchangeable Cation) ของโครงสร้างซีโอไลต์นั้น ส่วนสารเทมเพลตอินทรีย์ (Organic Template) มีบทบาทสำคัญในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีซิลิกอนต่ออลูมิเนียม (Si/Al) สูงขึ้น เนื่องจากในโครงสร้างที่มีซิลิกาเป็นจำนวนมากไม่ได้เกิดอันตรกิริยาของไอออนบวกของโลหะกับสารประกอบอลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate Species) ดังเช่นการก่อผลึกซีโอไลต์ที่มีซิลิกอนต่อ (Si/Al) ต่ำ นอกจากนี้สารเทมเพลตอินทรีย์ (Organic Template) ยังมีส่วนในการควบคุมการเกิดโครงสร้างขนาดของรูพรุนและรูปของผลึกซีโอไลต์อีกด้วย เราจึงเรียกสารเทมเพลตอินทรีย์ (Organic Template) ได้อีกอย่างหนึ่งว่า สารกำหนดโครงสร้าง (Structure Directing Template)

2.2.3.4 อุณหภูมิและเวลา (Temperature and Time)

อุณหภูมิในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ เป็นปัจจัยทั้งในแง่อัตราการตกผลึกและโครงสร้างของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้น อุณหภูมิที่ต่างกันก็จะให้ได้ซีโอไลต์ที่ต่างกัน และเมื่ออุณหภูมิที่สูงขึ้นทำให้ความดันของถังปฏิกรณ์ (Reactor) ในการสังเคราะห์สูงขึ้นด้วย จึงทำให้อัตราเร็วในการตกผลึกของซีโอไลต์สูงกว่าการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ

โดยปกติ อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์จะไม่เกิน 200 องศาเซลเซียส เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ จะทำให้ความดันในระบบสูงมาก และเกิดการจัดเรียงตัวที่หนาแน่น ไม่เกิดโครงสร้างเป็นรูพรุน

ส่วนเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์หรือเวลาในการตกผลึกนั้นเป็นตัวกำหนดความสมบูรณ์ของการเกิดผลึก แต่การใช้เวลานานเกินไปอาจทำให้เกิดการตกผลึกเป็นซีโอไลต์ชนิดอื่น



ได้ ซึ่งเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์จะแบ่ง 2 ช่วง คือ ช่วงเหนี่ยวนำ (Induction Period) และ ช่วงก่อผลึก (Crystal Growth) ในช่วงเหนี่ยวนำ (Induction Period) นั้นเป็นการช่วงที่ของผสมเกิดเป็นนิวเคลียสของผลึก ถ้านิวเคลียสไม่มีความเสถียรละลายกลับไปเป็นสารละลายเช่นเดิม ส่วนช่วงก่อผลึก (Crystal Growth) นั้นจะเกิดต่อจากช่วงเหนี่ยวนำ โดยจะเกิดการก่อตัวของผลึกต่อไป ซึ่งอุณหภูมิและความเป็นเบสที่สูงขึ้น จะทำให้อัตราการก่อผลึกสูงขึ้น(ตะวัน, 2549) ในงานวิจัยของ Bayati, Babaluo and Karimi (2008) ได้ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ NaA โดยเวลาในการสังเคราะห์ เป็น 24 ชั่วโมง แต่อุณหภูมิที่ใช้ต่างกันคือ 60 และ 90 องศาเซลเซียส พบว่าทำให้เกิดเป็นซีโอไลต์ NaA ทั้งสองการทดลองแต่ขนาดของผลึกต่างกัน และเมื่อทำการศึกษาเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยใช้เวลา 3 ชั่วโมง และ 24 ชั่วโมง พบว่าทำให้เกิดซีโอไลต์ NaA ได้เช่นกันแต่การใช้เวลาในการสังเคราะห์นานกว่าจะทำให้ได้ผลึกขนาดเล็กกว่า

2.2.4 การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ (Applications of Zeolite)

ซีโอไลต์มีคุณสมบัติเด่นในด้านต่างๆ ได้แก่ สมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนบวก ความสามารถในการดูดซับ และความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา ปัจจุบันมีการนำซีโอไลต์ไปใช้ในอุตสาหกรรมมากมาย เช่นในกระบวนการบำบัดน้ำเสีย ในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิง กระบวนการในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เป็นต้น โดยสามารถแบ่งการประยุกต์ใช้ได้ดังนี้

1. การใช้ซีโอไลต์เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออนบวก (Cation Exchanger) (ตะวัน, 2549)

ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของซีโอไลต์ มีความพิเศษแตกต่างจากตัวแลกเปลี่ยนไอออนบวก (Cation Exchanger) อื่นๆ เนื่องจากความเฉพาะเจาะจงในการเลือกสรรการแลกเปลี่ยน การแลกเปลี่ยนไอออนจะเกิดขึ้นได้ต่อเมื่อไอออนบวกตัวใหม่ สามารถแพร่เข้าไปในรูพรุนซีโอไลต์ ในขณะที่ไอออนบวกตัวเก่าสามารถแพร่ออกไปจากรูพรุนซีโอไลต์ได้เช่นกัน เราสามารถใช้ซีโอไลต์ในการลดความกระด้างของน้ำโดยใช้ซีโอไลต์แทนฟอสเฟตในผงซักฟอก ซึ่งฟอสเฟตนั้นถือเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และไอออนบวกในซีโอไลต์จะแลกเปลี่ยนประจุกับแคลเซียม (Ca) และแมกนีเซียม (Mg) ซึ่งเป็นประจุของโลหะในน้ำที่เป็นตัวการทำให้น้ำกระด้าง

2. การใช้ซีโอไลต์เป็นตัวดูดซับ (Zeolites as Adsorbent)

โดยอาศัยหลักการความแตกต่างของขนาดโมเลกุล ซึ่งโมเลกุลที่มีขนาดเล็กกว่าช่องเปิดรูพรุนของซีโอไลต์ก็จะสามารถถูกดูดซับเข้าไปในรูพรุนได้ ซีโอไลต์แต่ละชนิดมีขนาดรูพรุน

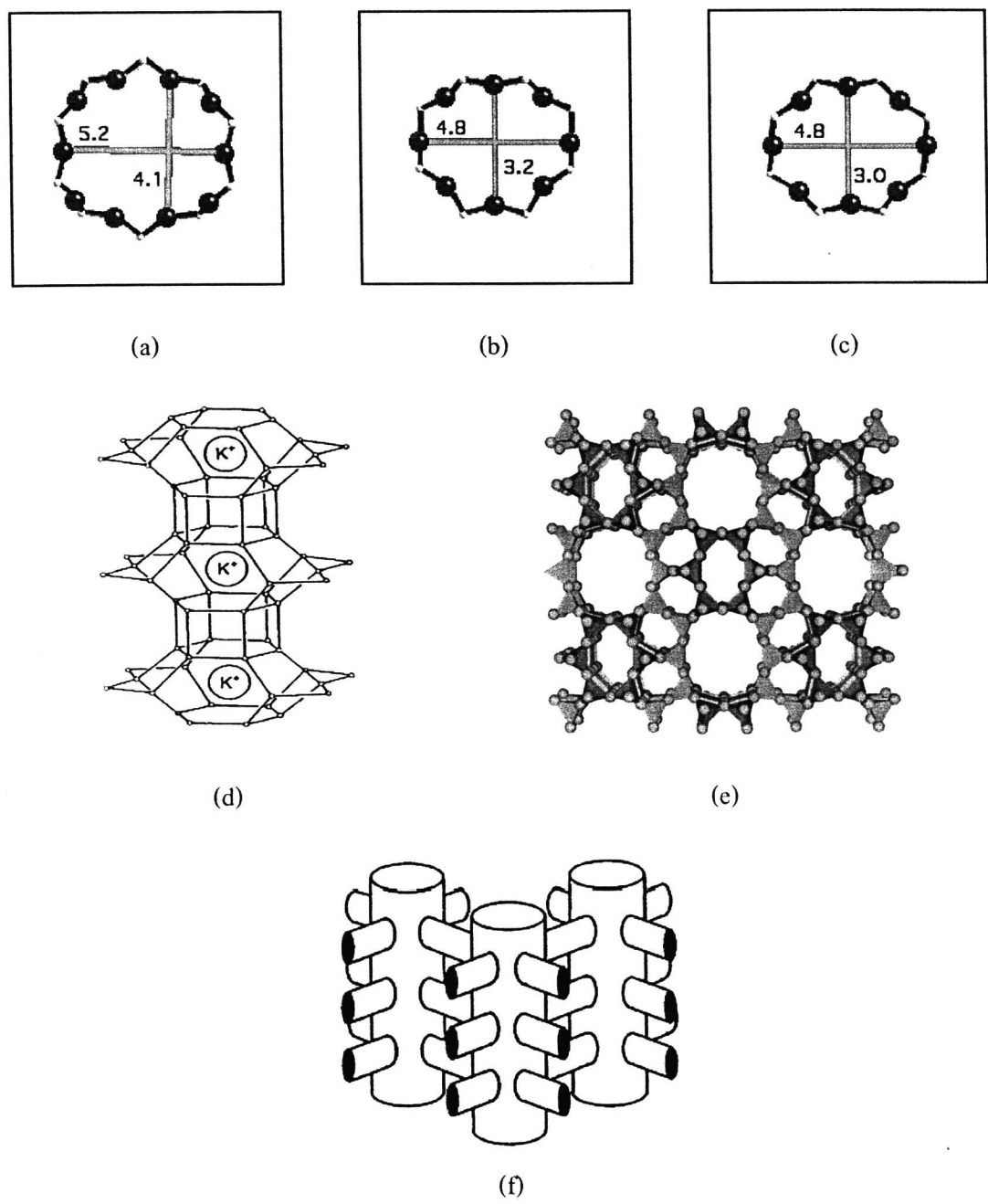
ต่างกันจึงมีความสามารถในการแยกสารได้แตกต่างกัน (Bayati, Babaluo and Karimi, 2008) เช่น การใช้ซีโอไลต์ชนิดฟูจาไซต์ดูดซับกำมะถันอินทรีย์ที่มีโครงสร้างโมเลกุลที่ต่างกัน ได้แก่ ไทโอฟิน ไคเบนโซไทโอฟิน และเบนโซไทโอฟิน (ศักดิ์นันท์, 2549) มีการใช้ซีโอไลต์ชนิดฟิลิปไซต์ (PHI) ในการดูดซับโลหะในน้ำเสียที่มีองค์ประกอบของทองแดงและสังกะสี ประสิทธิภาพในการกำจัดสังกะสีและทองแดงมีค่า ประมาณ 95-99 เปอร์เซ็นต์ (กนกกาญจน์และศรีอำไพ, 2552) สารที่มีโครงสร้างในการคัดแยกสารที่มี Kinetic Diameter ใกล้เคียงกันจนไม่สามารถแยกสารดังกล่าวด้วยหลักการความแตกต่างของขนาดโมเลกุลได้จึงจำเป็นต้องอาศัยอันตรกิริยาที่แตกต่างกัน จากความเป็นขั้วของทั้งซีโอไลต์และสารที่ต้องการดูดซับ สามารถแบ่งแรงกระทำจากการดูดซับได้ 3 ประเภท ได้แก่ แรงกระจาย (Dispersion Force) แรงดึงดูด (Attraction Force) และแรงเหนี่ยวนำ (Induction Force) ทั้งนี้การดูดซับของสารในซีโอไลต์อาจเกิดแรงประเภทใดประเภทหนึ่งหรือเป็นผลเนื่องมาจากแรงทั้งสามประเภทเลยก็ได้ (ตะวัน, 2549)

3. การนำซีโอไลต์มาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Zeolite as Catalysts) (ตะวัน, 2549)

จากความสามารถในการดูดซับที่ดีของซีโอไลต์ ทำให้สารที่ถูกดูดซับถูกกระตุ้น (Activate) ได้โดยง่ายเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เราอาจจินตนาการได้ว่าเมื่อให้อุณหภูมิแก่ซีโอไลต์ที่มีสารชนิดใดชนิดหนึ่งดูดซับอยู่อย่างแข็งแรง สารนั้นอาจนำพลังงานที่เพิ่มขึ้นไปใช้ในการคายซับจากซีโอไลต์ หรือหากพลังงานที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (Activation Energy) มีค่าน้อยกว่าพลังงานที่ใช้ในการคายซับ (Desorption Energy) สารนั้นย่อมเกิดปฏิกิริยามากกว่าที่คายซับออกไปจากซีโอไลต์ เราเรียกตำแหน่งที่ของการดูดซับที่ก่อให้เกิดปฏิกิริยานี้ว่า ตำแหน่งกัมมันต์ (Active Site)

2.3 ซีโอไลต์ SUZ-4

SUZ-4 เป็นซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้และจดสิทธิบัตรโดย British Petroleum Company โครงสร้างประกอบด้วยวงแหวน 5, 6, 8 และ 10 เหลี่ยม (five-, six- eight-, and ten membered rings) โดยมีขนาดรูพรุน $4.6 \times 5.2 \text{ \AA}$ (Gujar and Price, 2002; Worathanakul, 2008) ซึ่งมีโครงสร้างและคุณสมบัติคล้ายกับ Ferrierite (FER) (Lukyanov, et al., 1999; จีระวัฒน์, 2550) ซีโอไลต์ SUZ-4 มีโครงสร้างผลึกชนิด Orthorhombic และมีรูปร่างของอนุภาคเป็นผลึกรูปเข็ม



ภาพที่ 2-5 โครงสร้างของซีโอไลต์ SUZ-4 (จิระวัฒน์, 2550; Strohmaier, Afeworki and Dorset 2006; Lawton, 1993)

(a) ขนาดรูพรุนของวงแหวน 10 เหลี่ยมที่ระนาบ [001] 4.1 x 5.2 Å (b) ขนาดรูพรุนของวงแหวน 8 เหลี่ยมที่ระนาบ [010] 3.2 x 4.8 Å (c) ขนาดรูพรุนของวงแหวน 8 เหลี่ยมที่ระนาบ [110] 3.0 x 4.8 Å (d) โครงสร้างย่อยของซีโอไลต์ SUZ-4 (e) โครงสร้าง 3 มิติของซีโอไลต์ SUZ-4 (f) รูปภาพลักษณะช่องว่างของซีโอไลต์ SUZ-4

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 โดยทั่วไปจะใช้เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) เป็นสารกำหนดโครงสร้าง โดยสัดส่วนโมลที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ คือ $21.2\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 7.9\text{KOH} : 2.6\text{TEAOH} : 498.6\text{H}_2\text{O}$ (จิระวัฒน์, 2550; Worathanakul, 2008; Asensi, Cambor and Martinez, 1999) ซึ่ง Asensi, Cambor and Martinez (1999) ได้ทำการศึกษาวิธีการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 แบบไฮโดรเทอร์มัลโดยการผสมของซิลิกา (SiO_2) อลูมินา (Al_2O_3) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) และ Quinuclidine และวิเคราะห์คุณลักษณะของซีโอไลต์ SUZ-4 โดยมีอัตราส่วนของสารเคมีที่ใช้เป็น $21.2\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2.6\text{TEAOH} : n\text{NaOH} : k\text{KOH} : q\text{Quinuclidine} : 498.6\text{H}_2\text{O}$ มีการแบ่งเป็นการทดลองเป็น 3 แบบคือแบบแรกค่า n, q ไม่เท่ากับ 0 แบบที่สองคือค่า n เท่ากับ 0 และแบบที่สาม n และ q เท่ากับ 0 จากการทดลองพบว่า การทดลองแบบแรกให้ผลิตภัณฑ์เป็น อัสแตนนและมอร์เดไนท์ (Mordenite) ส่วนการทดลองแบบที่สองและสามเกิดเป็นซีโอไลต์ SUZ-4 ทำให้รู้ว่าโซเดียมไอออน (Na^+) เป็นสิ่งที่ไม่ต้องการในการสังเคราะห์ โดยจะทำให้เกิดโครงสร้างผลึกของมอร์เดไนท์ (Mordenite) ร่วมด้วย การหลีกเลี่ยงการใช้โซเดียม (Na^+) การเพิ่มความเข้มข้นของโพแทสเซียม (K^+) และการกำจัด Quinuclidine ที่มีราคาแพงก็จะทำให้เกิดเป็นผลึกของ SUZ-4

Worathanakul (2008) ทำการศึกษาสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 ได้แก่วิธีการรอบที่ใช้ในการปั่นกววน อุณหภูมิในการสังเคราะห์ สัดส่วนโมลของซิลิกาต่ออลูมินา ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) สารกำหนดโครงสร้างต่ออลูมินา ($\text{TEA}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) น้ำต่ออลูมินา ($\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออลูมินา ($\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) พบว่าการใช้ความเร็วรอบ 300 รอบต่อนาทีทำให้เกิดซีโอไลต์ SUZ-4 ที่บริสุทธิ์กว่าการใช้ความเร็วที่ต่ำกว่าและที่สัดส่วนโมลของซิลิกาต่ออลูมินา ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) เป็น 21.2 สัดส่วนโมลของสารกำหนดโครงสร้างต่ออลูมินา ($\text{TEA}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) เป็น 1.3 สัดส่วนโมลของน้ำต่ออลูมินา ($\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) เป็น 500.8 และที่สัดส่วนโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออลูมินา ($\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) เป็น 4 จะทำให้เกิดซีโอไลต์ SUZ-4 ที่บริสุทธิ์ โดยใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 155 องศาเซลเซียสและระยะเวลา 4 วัน ซึ่งเป็นสภาวะที่ใกล้เคียงกับ Gujar and Price (2002) ได้ทำการทดลองเกี่ยวกับเวลาในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 พบว่าการใช้เวลาในการสังเคราะห์ประมาณ 4 วันและอุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสจะทำให้ได้สารประกอบที่มีความเป็นผลึกสูง

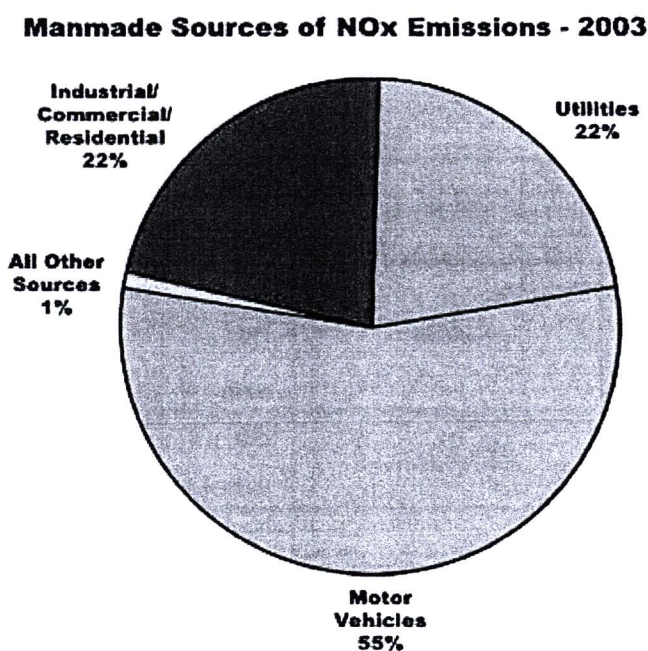
จิระวัฒน์ (2550) ทำการศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยใช้เถ้าแกลบเป็นวัตถุดิบ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ใช้เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) เป็นสารกำหนดโครงสร้าง สังเคราะห์ที่อัตราส่วนของซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 0:100 50:50 70:30 90:10 และ 100:0 อัตราส่วนโดยโมลของสารกำหนดโครงสร้างต่ออลูมินาเท่ากับ 2.6 จากการทดลองพบว่า สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออลูมินาเท่ากับ 16.21 21.2 และ 26.21 อัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออลูมินาเท่ากับ 7.35 และ 7.9 ตามลำดับ สำหรับสถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบคืออุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 150 องศาเซลเซียส ความเร็วในการกวนเท่ากับ 250 รอบต่อนาทีและระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 4 วัน ที่อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออลูมินาเท่ากับ 21.2 อัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออลูมินาเท่ากับ 7.9 สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้สูงสุด ปริมาณ 100 เปอร์เซ็นต์

Gujar, et al. (2005) ได้ศึกษาคุณลักษณะของซีโอไลต์ K/SUZ-4 และ H/SUZ-4 ด้วยเทคนิค Raman ซึ่งไม่มีการรบกวนของฟีดของน้ำ จากการวิเคราะห์ Raman spectrum พบฟีดของ OH-stretch vibration, bridging OH-group และ OH-group ที่เชื่อมต่อกับไอออนบวกแทนที่ไอออนบวกนั้นจะมาดูดซับให้กับโครงสร้างซีโอไลต์ และพบฟีด T-O stretching, T-O bending จากนั้น Gujar, et al. (2005) ทำการทดสอบตำแหน่งกรด (Acid Sites) ในซีโอไลต์ K/SUZ-4 และ H/SUZ-4 (เกิดจากการแลกเปลี่ยนไอออนของ K/SUZ-4 กับ Ammonium Acetate) โดยการทำให้อิมิดด้วย 1-Propanamine จนเกิดการดูดซับและทำให้เกิดการคายซับของหมู่ Amine ด้วยเทคนิค TGA เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะเกิดการสลายตัวของ 1-Propanammonium และพบว่า Bronsted Acid Sites ของซีโอไลต์ที่อยู่ในรูปแบบ H^+ จะก่อให้เกิดการคายซับที่อุณหภูมิสูงกว่า แสดงถึงตำแหน่งกรดที่มีความแรงของกรดมากกว่า

ซีโอไลต์ SUZ-4 เป็นซีโอไลต์ที่มีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจนในสถานะที่มีออกซิเจนมากเกินไป (Lean- NO_x reduction) (Gujar, et al., 2005; Subbiah, et al., 2003)

2.4 ก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน

ก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน สามารถเกิดได้เมื่อเชื้อเพลิงถูกเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูง โดยแหล่งกำเนิดส่วนใหญ่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงของรถยนต์ ของโรงไฟฟ้า หรือโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ รวมถึงการเผาไหม้เชื้อเพลิงในอาคารบ้านเรือนต่างๆ ดังภาพที่ 2-6 ก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจนประกอบด้วยไนตรัสออกไซด์ (N_2O) ไนตริกออกไซด์ (NO) ไดไนโตรเจนไดออกไซด์ (N_2O_3) ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) ไดไนโตรเจนไดออกไซด์ (N_2O_2) ไดไนโตรเจนเตตราออกไซด์ (N_2O_4) และไดไนโตรเจนเพนต็อกไซด์ (N_2O_5) ซึ่งส่วนหนึ่งเกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงต่างๆ เช่น ก๊าซ ถ่านหิน ฟืน เป็นต้น อย่างไรก็ตาม การเปลี่ยนแปลงทางเคมีของออกไซด์ของไนโตรเจนซับซ้อนมาก และขึ้นอยู่กับสารมลพิษอื่นๆ เช่น ไฮโดรคาร์บอน โอโซน สารประกอบซัลเฟอร์ เป็นต้น รวมทั้งสภาวะทางธรรมชาติ เช่น แสงอาทิตย์ ก็เป็นองค์ประกอบตัวหนึ่งเช่นกัน ในที่นี้จะกล่าวเฉพาะไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) และไนตริกออกไซด์ (NO) ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของออกไซด์ของไนโตรเจนที่เกิดจากปฏิกิริยาการเผาไหม้ (นพภาพร และคณะ, 2550)



ภาพที่ 2-6 ปริมาณก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจนจากสาเหตุต่างๆ

ที่มา : <http://hpe4.anamai.moph.go.th/hia/nox.php>

ก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO) เป็นก๊าซไม่มีสีและกลิ่น ความเข้มข้นของก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO) ในก๊าซเชื้อเพลิงมีประมาณ 600-1200 ส่วนในล้านส่วน ขึ้นกับสถานะการเผาไหม้ในเครื่องยนต์ ประเภทของเครื่องยนต์หรือสถานะในการขับเคลื่อน โดยก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO) สามารถเกิดเป็นก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) เมื่อสัมผัสกับอากาศ (Garin, 2001) มาตรฐานการระบายก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจนจากยานพาหนะประเภทต่างๆ แสดงดังตารางที่ 2-1

ตารางที่ 2-1 มาตรฐานการระบายก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจนจากยานพาหนะ

ประเภทเครื่องยนต์	มาตรฐาน มอก.	มาตรฐานอ้างอิง	จำนวนที่นั่ง	HC+ NO _x	NO _x	วันบังคับใช้
เครื่องยนต์เบนซิน	มอก. 1365-2539	DRT 93/59/EEC	กรัมต่อกิโลเมตร			1 ม.ค. 2540
			ไม่เกิน 6	0.97	-	
			มากกว่า 6	0.97-1.7	-	
	มอก. 1440-1997	DRT 94/12/EEC	ไม่เกิน 6	0.5	-	1 ม.ค. 2542
			มากกว่า 6	0.97-1.7	-	
	มอก. 1870-1999	DRT 96/69/EEC	ไม่เกิน 6	0.5	-	24 ส.ค. 2542
เครื่องยนต์ดีเซลขนาดเล็ก	มอก. 2160-2003	DRT 1999/120/ EC(A) EURO 3	ไม่เกิน 6	-	0.15	10 ม.ค. 2548
			มากกว่า 6	-	0.15-0.21	
	อยู่ระหว่างการนำเสนอ	DRT 1999/120/ EC(B) EURO 4	ไม่เกิน 6	-	0.08	-
			มากกว่า 6	-	0.08-0.11	
	มอก. 1370-2539	93/59/EEC	กรัมต่อกิโลเมตร			1 ม.ค. 2540
			ไม่เกิน 6	0.97	0.14	
เครื่องยนต์ดีเซลขนาดใหญ่	มอก. 1435-2540	DRT/94/12/EC	ไม่เกิน 6	0.7	0.08	1 ม.ค. 2542
			มากกว่า 6	0.97	0.14-0.25	
	มอก. 1875-2542	DRT 96/69/EEC	ไม่เกิน 6	0.7	0.08	25 ส.ค. 2544
			มากกว่า 6	0.7-1.2	0.08-0.17	
	มอก. 2155-2546	DRT 1999/120/ EC(A) EURO 3	ไม่เกิน 6	0.56	0.05	10 ม.ค. 2548
เครื่องยนต์ดีเซลขนาดใหญ่	อยู่ระหว่างการนำเสนอ	DRT 1999/120/ EC(B) EURO 4	ไม่เกิน 6	0.3	0.025	-
			มากกว่า 6	0.56-0.86	0.05-0.1	

ตารางที่ 2-1 (ต่อ)

ประเภทเครื่องยนต์	มาตรฐาน มอก.	มาตรฐานอ้างอิง	NO _x (กรัมต่อกิโลวัตต์-ชั่วโมง)	วันบังคับใช้
เครื่องยนต์ขนาดใหญ่	มอก. 1290-2538	91/542(A)/EEC EURO 1	8	12 พ.ค. 2541
	มอก. 1295-2541	DRT/96/1/EC EURO 2	7	23 พ.ค. 2542
	มติกรรมการสิ่งแวดล้อม แห่งชาติ	DRT 1999/96/EC EURO 3(A)	5	1 ม.ค. 2550
		EURO 3 EEV	2	

ที่มา : http://www.pcd.go.th/info_serv/reg_std_airsnd02.html, 2553

ก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) เป็นก๊าซสีน้ำตาลแกมแดงที่มีกลิ่นฉุน คล้ายคลอรีน ก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ ละลายน้ำได้ดี และอยู่ในอากาศได้เพียง 3 วันเท่านั้น การที่สามารถละลายน้ำได้ดีทำให้เป็นต้นเหตุของการเกิดฝนกรด โดยก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับละอองน้ำในบรรยากาศ ได้เป็นกรดไนตริก (HNO₃) ซึ่งเป็นสารที่ก่อให้เกิดฝนกรด (วงศ์พันธ์ นิตยา และธีระ, 2540) ผลของก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ต่อมนุษย์แสดงดังในตารางที่ 2-2

ตารางที่ 2-2 ผลของก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ต่อมนุษย์

ความเข้มข้น		ระยะเวลาที่ ได้รับก๊าซ	เหตุผล	เอกสารอ้างอิง
ไมโครกรัมต่อ ลูกบาศก์เมตร	ส่วนในล้านส่วน			
230	0.12	-	ชายปกติและแข็งแรง จำนวน 3 คนใน 9 คน ได้กลิ่น	Henschler, 1960
230	0.12	-	ส่วนใหญ่ของจำนวน 14 คน ได้กลิ่นทันทีเมื่อเริ่มทำการทดลอง	Salamberid, 1967
200	0.11	-	26 คน ในจำนวน 28 คน ได้กลิ่นทันทีเมื่อเริ่มทำการทดลอง	Feldman, 1974
ผลต่อการทำงานของปอด				
1,300-3,800	0.7-2.0	10 นาที	เพิ่มความต้านทานของระบบทางเดินหายใจทั้งการหายใจและ ออก	Suzuki and Ishikawa, 1965
190	0.1	1 ชม./วัน	เพิ่มความต้านทานของระบบทางเดินหายใจและเพิ่มการตีบตัน ของทางเดินหายใจในผู้ป่วยโรคหืด 13 คน จากจำนวน 20 คน	Orchek, 1976
560,000-940,000	300-500	-	เป็นอันตรายถึงแก่ชีวิตด้วย โรคจากปอดบวมน้ำหรือขนาด ออกซิเจน	Grayson, 1956

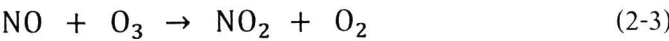
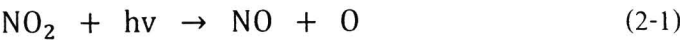
ตารางที่ 2-2 (ต่อ)

ความเข้มข้น		ระยะเวลาที่ ได้รับก๊าซ	เหตุผล	เอกสารอ้างอิง
ไมโครกรัมต่อ ลูกบาศก์เมตร	ส่วนในล้านส่วน			
ผลต่อชุมชน				
94			เปรียบเทียบผลซึ่งเกิดต่อชนสองกลุ่มนับถือศาสนาเดียวกันอยู่ต่างเมือง ซึ่งมีความเข้มข้นของมลพิษไม่เท่ากัน ไม่ปรากฏผลต่อการทำงานของ ปอด และอัตราผู้ป่วยด้วยโรกระบบทางเดินหายใจในผู้ที่ไม่สูบบุหรี่ ต่างกันอย่างไร เมื่อใช้ความเข้มข้นก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์เป็น 43 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อกลุ่มชนในเมือง ซึ่งเป็นกลุ่ม เปรียบเทียบ (Control Group)	Cohen, 1972
≥940	0.5	1 ชม.	ไม่ปรากฏว่า เกิดโรคทางเดินหายใจเฉียบพลันต่อแม่บ้านซึ่งประกอบ อาหารด้วยเตาอบก๊าซ เมื่อเปรียบเทียบกับกลุ่มที่ใช้เตาอบไฟฟ้า	(US.Environmental Protection Agency, 1975)

ที่มา : นพภาพร และคณะ, 2550

ก๊าซไนตริกออกไซด์ นอกจากจะทำให้เกิดฝนกรดแล้วยังเกิดปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัลออกซิแดนท์ (Photochemical Oxidants) โดยก๊าซโอโซนเป็นสารโฟโตเคมีคัลออกซิแดนท์ประเภทหนึ่ง โดยมีแสงแดดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ก่อให้เกิดสภาพที่เรียกว่า Photochemical Smog ซึ่งมีลักษณะเหมือนหมอกสีขาวๆ ปกคลุมอยู่ทั่วไปในอากาศ (Kim, et al., 2001)

ในกระบวนการเกิดปฏิกิริยานั้น ในขั้นแรก NO₂ จะเกิดปฏิกิริยาโฟโตลิซิส (Photolysis) ทำให้เกิดอะตอมออกซิเจน (O) ซึ่งต่อมาอะตอมออกซิเจนจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลออกซิเจน (O₂) ทำให้เกิดโอโซน (O₃) และ O₃ จะทำปฏิกิริยากับไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ทำให้เกิด NO₂ แล้วกลับไปเริ่มต้นปฏิกิริยาโฟโตลิซิสอีก ดังแสดงในสมการที่ (2-1) ถึง (2-3) (นพภาพร และคณะ, 2550)



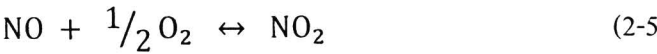
2.4.1 กลไกการเกิดออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) จากกระบวนการเผาไหม้ (นพภาพร และคณะ, 2550) NO_x ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการเผาไหม้เกิดขึ้นจากกลไก 3 ประการดังนี้

1. กลไกการเกิด Thermal NO_x

เมื่อนำเชื้อเพลิงมาเผาไหม้ในอากาศ ออกซิเจนและไนโตรเจนในอากาศบางส่วนจะรวมตัวกันเป็นไนตริกออกไซด์ (NO) และไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) ซึ่งจะเกิดขึ้นในบริเวณที่มีอุณหภูมิสูง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการที่ (2-4)



แม้ว่าปฏิกิริยาที่แสดงในสมการที่ (2-4) เป็นสมการแบบย้อนกลับแต่อัตราที่ไนตริกออกไซด์ (NO) จะกลายมาเป็นโมเลกุลของไนโตรเจนและออกซิเจนนั้นจะเกิดช้ามากไนตริกออกไซด์ (NO) จะสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดเป็นไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) ได้ในบริเวณที่อุณหภูมิการเผาไหม้สูง ดังแสดงในสมการที่ (2-5)



ปัจจัยสำคัญที่มีอิทธิพลต่อการเกิดออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ได้แก่ อุณหภูมิของเปลวไฟ ระยะเวลาที่ก๊าซจากการเผาไหม้อยู่ในบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงและปริมาณของออกซิเจนที่อยู่ในบริเวณที่เกิดการเผาไหม้

การควบคุมการเกิด Thermal NO_x สามารถดำเนินการได้ 3 วิธี คือ

- 1.1 ควบคุมให้ความเข้มข้นของออกซิเจนในบริเวณที่เกิดการเผาไหม้น้อยลง
- 1.2 ควบคุมให้อุณหภูมิการเผาไหม้ต่ำลง
- 1.3 ทำให้ระยะเวลาที่เกิดอยู่ในบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงสั้นลง

2. กลไกการเกิด Fuel NO_x

สารประกอบที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบในเชื้อเพลิงทำให้เกิดเป็นก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO) และก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) เมื่อเผาไหม้ ความเข้มข้นของก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ที่เกิดขึ้นมีความสัมพันธ์กับปริมาณไนโตรเจนที่มีในเชื้อเพลิง ในกรณีของเชื้อเพลิงประเภทถ่านหินและน้ำมันเตาที่มีปริมาณไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบสูง เมื่อมีการเผาไหม้ประมาณ 20-60 เปอร์เซ็นต์ของไนโตรเจนจะถูกออกซิไดซ์ซึ่งความเข้มข้นของออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ที่เกิดขึ้นมีการเปลี่ยนแปลงอยู่ในช่วงค่า 1.5-2 เปอร์เซ็นต์เมื่อปริมาณไนโตรเจนในเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้น สัดส่วนของไนโตรเจนที่จะถูกเปลี่ยนเป็นก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) มักจะลดลง เนื่องจาก อัตราการเกิดก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) จากไนโตรเจนในเชื้อเพลิงได้รับอิทธิพลจากความเข้มข้นของออกซิเจนในเปลวไฟ และอัตราการผสมระหว่างเชื้อเพลิงและอากาศเป็นอย่างมาก ดังนั้น เงื่อนไขของสภาพแวดล้อมขณะมีการเผาไหม้จะมีอิทธิพลต่อการเกิด Fuel NO_x เป็นอย่างมาก ซึ่งเป็นกรณีเดียวกับการเกิด Thermal NO_x

3. กลไกการเกิด Prompt NO_x

ก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) จากการเผาไหม้เกิดขึ้นได้จากปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของไนโตรเจนกับอนุมูลอิสระของอุณหภูมิของก๊าซขณะเผาไหม้ ดังนั้นการปรับปรุงเทคนิคการเผาไหม้จะไม่มีอิทธิพลมากนักต่อการเกิด Prompt NO_x

2.4.2 การควบคุม NO_x (นพภาพร และคณะ, 2550)

การเกิดก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ในอุตสาหกรรมนั้นมีแหล่งกำเนิดหลักจากกระบวนการเผาไหม้ ดังนั้น หลักการที่สำคัญในการป้องกันและควบคุมการเกิดก๊าซออกไซด์ของ

ไนโตรเจน (NO_x) นั้นจะเกี่ยวข้องกับการเผาไหม้ทั้งสิ้น จากหลักการควบคุมก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ได้มีการนำไปดำเนินการสร้างเทคโนโลยีการควบคุมป้องกัน ซึ่งสามารถจำแนกมาตรการการสร้างเทคโนโลยีโดยอาศัยหลักดังกล่าว ได้ 2 ประเภท ได้แก่ มาตรการที่เกี่ยวข้องกับการปรับปรุงคุณภาพเชื้อเพลิง และมาตรการในการปรับปรุงการเผาไหม้

1. การปรับปรุงเชื้อเพลิง

1.1 การเปลี่ยนเชื้อเพลิง

ไนโตรเจนในเชื้อเพลิงส่วนหนึ่งจะทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเนื่องจากการเผาไหม้แล้วเปลี่ยนไปเป็น Fuel NO_x ดังนั้นการเปลี่ยนไปใช้เชื้อเพลิงคุณภาพดีที่มีปริมาณไนโตรเจนต่ำ จึงเป็นมาตรการในการลดปริมาณก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ที่มีประสิทธิภาพ โดยทั่วไปแล้วไนโตรเจนจะมีมากในเชื้อเพลิงแข็ง มีน้อยลงในเชื้อเพลิงเหลว และเชื้อเพลิงก๊าซตามลำดับ

1.2 การกำจัดหรือแยกไนโตรเจนจากเชื้อเพลิง

การลดปริมาณไนโตรเจนในเชื้อเพลิงสามารถลดการเกิด Fuel NO_x ลงได้ การกำจัดไนโตรเจนในเชื้อเพลิงจึงถือเป็นมาตรฐานการจัดการก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ที่มีประสิทธิภาพ

สำหรับเชื้อเพลิงเหลว มีการพัฒนากระบวนการ หลายอย่างเพื่อกำจัดกำมะถันและสารประเภทโลหะ เช่น การกลั่น และการทำให้แตกตัว เมื่อใช้กระบวนการเหล่านี้ไนโตรเจนก็จะถูกกำจัดออกไปด้วยทั้งนี้กระบวนการดังกล่าวมาดำเนินการอยู่แล้วในโรงกลั่นน้ำมันทุกแห่ง

2. การปรับปรุงการเผาไหม้

มาตรการกำจัดก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ด้วยเทคโนโลยีด้านการเผาไหม้สามารถแบ่งออกเป็น วิธีที่อาศัยการเปลี่ยนเงื่อนไขในการเดินเครื่อง และวิธีที่ใช้การเผาไหม้ซึ่งต้องมีการปรับปรุงอุปกรณ์เผาไหม้ดังนี้

2.1 การปรับเปลี่ยนเงื่อนไขในการเผาไหม้

มาตรฐานที่ได้อาศัยการเปลี่ยนแปลงเงื่อนไขในการเผาไหม้นั้น มีหลักสำคัญอยู่ที่การควบคุมการเผาไหม้อย่างระมัดระวังเพื่อลดปริมาณก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) จึงเป็นวิธีที่ใช้การลงทุนค่อนข้างน้อย แต่มีข้อเสียคือประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) น้อยกว่าวิธีเปลี่ยนการเผาไหม้ใหม่

การเผาไหม้โดยใช้อัตราอากาศต่ำ ทำให้ปริมาณอากาศส่วนเกินน้อยลง คือทำให้การเผาไหม้ด้วยปริมาณอากาศที่ใกล้เคียงปริมาณตามทฤษฎีมากที่สุด เพื่อควบคุมการเกิดก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) วิธีนี้จะเป็นผลดีในเชิงการประหยัดพลังงานด้วย แต่ถ้าลดอากาศลงจนต่ำเกินไปก็จะทำให้เกิดเขม่าได้ง่าย จึงจำเป็นที่จะต้องควบคุมการเผาไหม้ให้เกิดขึ้นด้วยอัตราอากาศต่ำที่สุดเท่าที่จำเป็น โดยทั่วไปการเผาไหม้โดยใช้อัตราอากาศต่ำสามารถใช้มาตรการในการประหยัดพลังงานด้วย แต่ไม่สามารถคาดหวังในเรื่องการลดปริมาณก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ได้มากนัก

การลดการให้ความร้อนในห้องเผาไหม้ก็จะลดการเกิดก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) แต่มาตรการลดการเกิดก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ด้วยวิธีลดการให้ความร้อนนี้ก็จะมีความสามารถในการผลิตของเผาและผลิตภัณฑ์จากหม้อไอน้ำลดลง ส่วนมากจึงมีปัญหาในการนำไปใช้

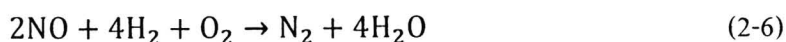
2.2 วิธีการปรับปรุงอุปกรณ์เผาไหม้

วิธีการเผาไหม้แบบใหม่ที่พัฒนาขึ้นมาเพื่อลดก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) มีการติดตั้งอุปกรณ์แบบใหม่ตั้งแต่ในขั้นตอนการออกแบบ แต่ถ้าจะนำไปใช้กับอุปกรณ์ที่ติดตั้งอยู่แล้วส่วนมากจำเป็นต้องมีการปรับโครงสร้างของอุปกรณ์ค่อนข้างมาก

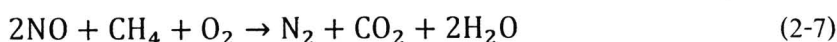
2.4.3 การกำจัดออกไซด์ของไนโตรเจนในไอเสียด้วยวิธีการ Catalytic Reduction

ในกระบวนการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจนมากเกินไปจะทำให้มีประสิทธิภาพการเผาไหม้สูง ซึ่งสามารถสรุปกระบวนการในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการลดก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจนในสภาวะที่มีออกซิเจนมากเกินไปได้ดังนี้ (Miller, 2009)

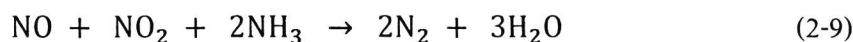
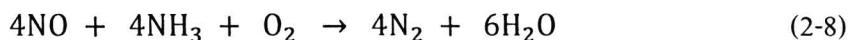
1. กระบวนการ Selective Catalytic Reduction (SCR) ด้วยไฮโดรเจน (H_2) สมการปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการที่ (2-6) (Stathopoulos, et al., 2009)



2. กระบวนการ Selective Catalytic Reduction (SCR) ด้วยไฮโดรคาร์บอน (HC) สมการปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการที่ (2-7) (Stathopoulos, et al., 2009)



3. กระบวนการ Selective Catalytic Reduction (SCR) ด้วยแอมโมเนีย (NH_3) หรือยูเรีย สมการปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการที่ (2-8) และ (2-9) (นพภาพร และคณะ, 2550)



นพภาพร และคณะ (2550) ได้อธิบายถึงรายละเอียดของวิธีการทำปฏิกิริยา Catalytic Reduction โดยใช้แอมโมเนียคือการฉีดแอมโมเนีย (NH_3) เข้าไปในไอเสีย ดังนี้

โดยระบบจะประกอบไปด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยา เครื่องทำปฏิกิริยากำจัดออกไซด์ของไนโตรเจน (ที่เก็บตัวเร่งปฏิกิริยา) และเครื่องฉีด Reducing Agent ซึ่งลักษณะพิเศษของระบบนี้คือ

1. เป็นกระบวนการง่ายๆ ที่เพียงแต่ใช้การฉีดแอมโมเนีย (NH_3) เข้าไปในไอเสียในสถานะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ด้วย โดยให้อัตราการกำจัดออกไซด์ของไนโตรเจนได้สูงกว่า 90 เปอร์เซ็นต์
2. สิ่งที่เกิดขึ้นหลังปฏิกิริยากำจัดออกไซด์ของไนโตรเจน ได้แก่ ไนโตรเจนและไอน้ำซึ่งไม่มีพิษอีกทั้งไม่เกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้หรือน้ำเสียที่จะกลายเป็นสารมลพิษพิษภัย
3. ควบคุมการใช้งานและดูแลรักษาง่าย
4. เมื่อมีการเปลี่ยนแปลง Load การควบคุมปริมาณการใส่แอมโมเนีย (NH_3) โดยอัตโนมัติ จะช่วยให้ได้ผลลัพธ์ที่ดีและสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลง

Costas, et al. (2007) ได้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MgO-CeO_2 บนตัวรองรับแพลตทินัม (Pt) เพื่อนำไปใช้ในปฏิกิริยาการเปลี่ยนก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO) ให้เป็นก๊าซไนโตรเจน (N_2) โดยใช้ไฮโดรเจน (H_2) เป็นตัวรีดิวซ์ จากงานวิจัยที่ผ่านมา มีการใช้แอมโมเนีย (NH_3) เป็นตัวรีดิวซ์ (NH_3 -SCR) ปัญหาที่พบคือทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดกลิ่นเหม็นซึ่งเป็นมลพิษ และสำหรับปฏิกิริยารีดักชันก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO) ด้วยไฮโดรคาร์บอน (HC) พบว่าจะเกิดการหน่วงของปฏิกิริยาเนื่องจากเกิดน้ำ (H_2O) และก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และการใช้ไฮโดรคาร์บอนในปฏิกิริยาที่ต้องให้ความร้อนจะทำให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ซึ่งเป็นก๊าซที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อนในปริมาณมาก จึงมีความต้องการคิดค้นตัวรีดิวซ์ที่ไม่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ และพบว่าการใช้ไฮโดรเจน (H_2) มีประสิทธิภาพมากในการเปลี่ยนก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO) ให้เป็นก๊าซไนโตรเจน (N_2)

ปฏิกิริยา H_2 -SCR (H_2 Selective Catalytic Reduction) อาจเกิดผ่าน NH_4^+ ที่บริเวณ Bronsted Acid Site เริ่มแรกจะเกิดการดูดซับของ NO แล้วได้เป็น N และ O ซึ่ง N ที่ถูกดูดซับอยู่จะเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจน แล้วทำให้เกิด NH_3 ($N + 3H \rightarrow NH_3$) สะสมอยู่บน Bronsted Acid Site และทำให้เกิด NH_4^+ ซึ่ง NH_4^+ ทำปฏิกิริยากับก๊าซ NO และ O_2 ได้เป็น N_2 และ H_2O ($NH_4^+ + 4NO + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O + H^+$) (Wu, et al., 2010)

Bhattacharyya and Das (2001) ได้กล่าวไว้ว่ากระบวนการ Three Way Catalytic Converter (TWC) สามารถควบคุมมลพิษที่ออกมาจากไอเสียรถยนต์ ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ไฮโดรคาร์บอน (HC) และ ออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ได้อย่างสมบูรณ์ เมื่ออัตราส่วนของอากาศกับเชื้อเพลิง (Air/Fuel) ในกระบวนการเผาไหม้มีค่าใกล้เคียงกัน อย่างไรก็ตามออกซิเจนที่มากเกินไปเกิดจากการก๊าซที่ป้อนเข้าไปหรือเกิดการสลายตัวของ NO_x ในการกำจัดก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) จะต้องมีการกำจัดของออกซิเจน และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวโดยการใส่ตัววิวิธ

มีการศึกษาการใส่โลหะทรานซิชันเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ รวมทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์เพื่อเป็นการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการ Selective Catalytic Reduction (SCR) ของก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) โดยโลหะที่ใช้ เช่น คอปเปอร์ (Cu) เหล็ก (Fe) ซิลเวอร์ (Ag) โครเมียม (Cr) โคบอลต์ (Co) และนิกเกิล (Ni) เป็นต้น (Subbiah, et al., 2003; Capek, Dedecek and Wichterlova, 2010; Valverde, 2005; Rivallan, et al., 2009; Torre-Abreu, et al., 1999) วิธีที่ใช้ในกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนสามารถสรุปได้ 3 วิธี ได้แก่

1. วิธีการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยสารละลายของโลหะ
2. วิธีการอิมเพรเกนชัน (Impregnation)
3. วิธีการให้ความร้อนทำให้ไอเคมีของโลหะแตกตัว (Chemical Vapour Deposition)

โดยการแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะทรานซิชันส่วนใหญ่จะใช้เกลือไนเตรด เกลืออะซิเตรด หรือเกลือคลอไรด์

Bhattacharyya and Das (2001) ได้ทำการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างโซเดียมใน X-zeolite ด้วยไอออนของโลหะคอปเปอร์ นิกเกิลและนิกเกิล-คอปเปอร์ โดยใช้สารประกอบคอปเปอร์คลอไรด์ ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) และนิกเกิลคลอไรด์ ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) โดยการละลายด้วยน้ำกลั่นจากนั้นทำการกวนผสม

กับซีโอไลต์ พร้อมกับการเติมกรดไฮโดรคลอริกจนกระทั่งมี pH ประมาณ 6 เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดโลหะออกไซด์ จากนั้นกรองแล้วล้างด้วยน้ำกลั่น อบให้แห้งและเผา พบว่าการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยโลหะคอปเปอร์ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจนมากที่สุด

Datka, Kukulska-Zajac and Kobyzewa (2005) ศึกษาซีโอไลต์ 3 ชนิด ในการแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะคอปเปอร์ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนด้วยสารละลายของโลหะ ได้แก่ X-zeolite (Si/Al เท่ากับ 1.31) Y-zeolite (Si/Al เท่ากับ 2.56) และ ZSM-5 (Si/Al เท่ากับ 35) โดยการกวนผสมซีโอไลต์กับสารละลายคอปเปอร์อะซิเตรต ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จากนั้นกรองซีโอไลต์ที่แลกเปลี่ยนไอออนแล้วล้างด้วยน้ำกลั่นและอบที่ 97 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่า X-zeolite Y-zeolite และ ZSM-5 ได้คอปเปอร์ต่ออลูมิเนียม (Cu/Al) เท่ากับ 0.43 0.31 และ 0.45 ตามลำดับ

Liu, et al. (2009) ทำการเตรียม Na⁺ zeolite ให้อยู่ในรูปของไฮโดรเจน (H⁺) ด้วยการแลกเปลี่ยนไอออนกับสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์ (NH_4Cl) ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส จากนั้นแลกเปลี่ยนไอออน H⁺ เพื่อให้ได้ซีโอไลต์ที่อยู่ในรูปของ Pt/Cr-H⁺ ด้วยสารละลายของโครเมียมไนเตรต ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อัตราส่วนน้ำหนักของซีโอไลต์ต่อสารละลายโครเมียมไนเตรตเป็น 1:100 จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่น อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และนำผลิตภัณฑ์ที่ได้แลกเปลี่ยนไอออนด้วยวิธีอิมเพกเนชันกับกรดคลอโรแพลตินิก ด้วยการจุ่มซีโอไลต์ในสารละลายกรดคลอโรแพลตินิก จากนั้นอบและเผาโดยปริมาณของโครเมียม (Cr) ในซีโอไลต์สามารถหาได้ด้วยเครื่อง ICP ส่วนปริมาณของแพลตตินัม (Pt) สามารถคำนวณได้โดยตรง

สำหรับวิธีการให้ความร้อนทำให้ไอเคมีของโลหะแตกตัว (Chemical Vapour Deposition, CVD) Iwasaki and Shinjoh (2010) ได้เตรียม Fe/ZSM-5 ด้วยวิธี CVD โดยใช้ผงของเหล็กคลอไรด์ (FeCl_3) ผสมกับซีโอไลต์และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2.5 ชั่วโมง ภายใต้การป้อนก๊าซไนโตรเจน (N_2) จากนั้นนำ Fe/ZSM-5 ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน 2 ครั้ง อบให้แห้งและเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ภายใต้ 20% O_2/N_2 เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยหาปริมาณของเหล็ก (Fe) ในซีโอไลต์ด้วยเครื่อง ICP

การศึกษาการใช้คอปเปอร์เป็นสารแลกเปลี่ยนไอออน พบว่าทำให้เกิดตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพมากสำหรับปฏิกิริยารีดักชันก๊าซไนตริกออกไซด์ (Subbiah, et al., 2003; Palomares, et al., 2000; Datka, Kukulska-Zajac and Kobyzewa, 2005; Zhang, et al., 2010) และจากการศึกษาวิจัยของ Torre-Abreu et al. (1999) ได้ศึกษาการแลกเปลี่ยนไอออนของคอปเปอร์ (Cu) กับซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างแตกต่างกันได้แก่ CuMFI CuMOR และ CuY และใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO) โดยมีไฮโดรคาร์บอนเป็นตัวรีดิวซ์ และศึกษาความแตกต่างของชนิดของคอปเปอร์ (Cu^{2+} Cu^+ และ CuO) ด้วยเครื่อง H_2 -TPR และ NO TPD ซึ่ง CuMFI จะให้ความเข้มข้นของ Cu^{2+} สูงที่สุดและมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยามากที่สุด CuMFI ที่เป็นแบบ Underexchange ($\text{Cu}/\text{Al} \leq 0.5$) จะเกิดเป็น Cu^{2+} ในขณะที่ CuMFI ที่แลกเปลี่ยนไอออนแล้วเป็นแบบ Overexchange จะได้ Cu^{2+} Cu^+ และ CuO สำหรับ CuMOR ที่มีค่า $\text{Cu}/\text{Al} \geq 3$ จะเกิดเป็น CuO ร่วมด้วย และ CuY ทุกตัวจะเกิดเป็น CuO ร่วมกับการเกิด Cu^{2+} และจากกระบวนการ SCR พบว่าซีโอไลต์ทุกตัวจะว่องไวมากที่สุดที่ช่วง Cu/Al เท่ากับ 0.3-0.5 แต่เมื่อเปรียบเทียบชนิดของซีโอไลต์พบว่า CuMFI มีความว่องไวมากที่สุด

Subbiah, et al. (2003) ได้ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 และแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะทรานซิชัน ซึ่งโลหะที่ใช้ได้แก่ Cu Ag Fe และ Co และศึกษาความสามารถในการลดไนตริกออกไซด์ (NO) และออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ในสภาวะที่มีออกซิเจนโดยใช้เอทิลีนเป็นตัวรีดิวซ์ ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้มีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออลูมิเนียม (Si/Al) เป็น 5.3-6.0 และในการแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะ พบว่าคอปเปอร์ (Cu) เป็นโลหะที่ดีที่สุดในการเร่งปฏิกิริยา Lean- NO_x โดยทำการปรับอัตราส่วนปริมาณของคอปเปอร์ที่ใช้ในการเตรียมตั้งแต่ 1.9-5.5 wt.% Cu/SUZ-4 และมีปริมาณการแลกเปลี่ยน 24-70 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งตัวเร่ง Cu/SUZ-4 ให้การเปลี่ยนแปลงไนตริกออกไซด์ (NO) และออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ที่สูงสุดคือ Cu/SUZ-4 ที่มีปริมาณการแลกเปลี่ยนอยู่ระหว่าง 29 และ 42 % (ปริมาณของคอปเปอร์ที่ใช้ในการเตรียมอยู่ระหว่าง 2.3 และ 3.3 wt.% Cu/SUZ-4) โดย Subbiah, et al. (2003) ได้ทดสอบความเสถียรของ K/SUZ-4 Cu/SUZ-4 และ Na/ZSM-5 ด้วยเครื่อง MAS NMR พบว่าไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างและไม่มีการสูญเสียอลูมิเนียม (Al) ในโครงสร้างซีโอไลต์ SUZ-4 แต่ Na/ZSM-5 มีการสูญเสียอลูมิเนียมใน

โครงสร้างซีโอไลต์ไป 65% และเปรียบเทียบกับ Cu/SUZ-4 มีประสิทธิภาพในการรีดิวซ์ก๊าซออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ได้มากกว่า Cu/ZSM-5

ตารางที่ 2-3 แสดงชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซไนตริกออกไซด์และ Reducing Agent

ตารางที่ 2-3 ตัวเร่งปฏิกิริยาและ Reducing Agent ที่ใช้ในการลดก๊าซไนตริกออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	NO conversion (%)	Reducing Agent	เอกสารอ้างอิง
Mordenite	150-230	66	Ethylene	Bhattacharyya and Das, 2001
Y-zeolite	630	44	Ethylene	
X-zeolite	280	60	propylene	
ZSM-5	350	50	Ethylene	
Beta-zeolite	400	90	CO	Nakatsuji, et al., 2008
Cu/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	>350	100	CO	Zhang, et al., 2010
Cu/SUZ-4	350-600	70-80	Ethylene	Subbiah, et al., 2003
HZSM-5	60	88	Hydrogen	Machida, et al., 2002
HY	60	92	Hydrogen	
LSF-1	375	83	Hydrogen	Stathopoulo, et al., 2009
PdMOR	200	100	Hydrogen	Pieterse and Booneveld, 2007
Pt/MnO _x	100	64	Hydrogen	Park, et al., 2011

ตารางที่ 2-3 (ต่อ)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	NO conversion (%)	Reducing Agent	เอกสารอ้างอิง
Ag/Al ₂ O ₃	400	55	Hydrogen	Sazama, et al., 2005
Pt-Cr/ZSM-35	120	94.7	Hydrogen	Yu, et al., 2010
Al-MCM-41	140	80	Hydrogen	Wu, et al., 2010
Pd/MFI	100	~65	Hydrogen	Wen, 2002
Pt/WO ₃ /ZrO ₂	125	<80	Hydrogen	Schott, et al., 2009