

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 โดยใช้ขี้เถ้าชานอ้อยที่เหลือทิ้งจากโรงงานน้ำตาลมาเป็นแหล่งซิลิกา ในการเตรียมขี้เถ้าชานอ้อย (Bagasse Ash, BA) จะศึกษา 2 วิธี และการสังเคราะห์ซีโอไลต์จะทำการปรับอัตราส่วนของซิลิกาจากขี้เถ้าชานอ้อย:ซิลิกาโซล (BA:silica sol) เป็น 0:100 25:75 50:50 75:25 และ 100:0 จากนั้นนำซีโอไลต์มาแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะคอปเปอร์เพื่อปรับปรุงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการรีดักชันก๊าซไนตริกออกไซด์ต่อไป

4.1 ผลของการเตรียมซิลิกาจากขี้เถ้าชานอ้อย

สำหรับการเตรียมซิลิกาจากขี้เถ้าชานอ้อยด้วยวิธีที่ 1 มีการศึกษาโดยนำขี้เถ้าชานอ้อยที่ได้จากโรงงานน้ำตาลมาปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริกเพื่อเป็นการชะล้างสารอินทรีย์แล้วนำไปเผาในสถานะที่มีออกซิเจนเพียงพอที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ส่วนการเตรียมด้วยวิธีที่ 2 เป็นการทำให้เกิดเป็นสารประกอบเจลโดยนำขี้เถ้าชานอ้อยมาให้ความร้อนกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ ได้เป็นสารประกอบโซเดียมซิลิเกตแล้วทำให้เกิดเจลด้วยกรดไฮโดรคลอริกแล้วทิ้งให้ตกตะกอนและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน

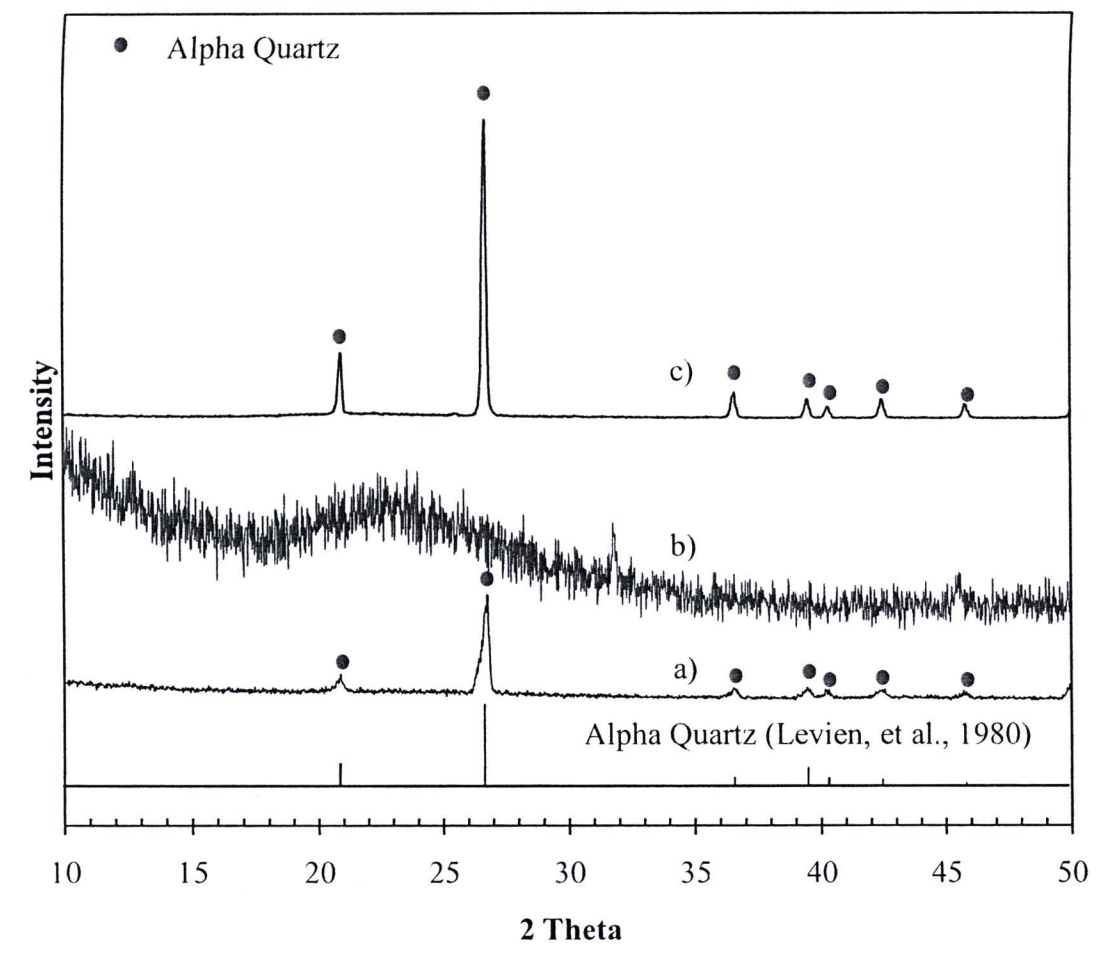
เมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของขี้เถ้าชานอ้อยที่ได้จากโรงงานและขี้เถ้าชานอ้อยที่ผ่านการเตรียมซิลิกาดด้วยวิธีที่ 1 และวิธีที่ 2 ด้วยเครื่อง XRF เปรียบเทียบกับขี้เถ้าชานอ้อยที่ได้จากโรงงานน้ำตาลมีปริมาณซิลิกา (SiO_2) 76.19 เปอร์เซนต์ รองลงมาเป็นเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) 7.31 เปอร์เซนต์ ส่วนการเตรียมซิลิกาดด้วยวิธีที่ 1 จะได้ปริมาณซิลิกา (SiO_2) เพิ่มขึ้นเป็น 92.64 เปอร์เซนต์ และในการเตรียมซิลิกาดวิธีที่ 2 ได้ปริมาณซิลิกา (SiO_2) 96.09 เปอร์เซนต์ ดังแสดงในตารางที่ 4-1

ตารางที่ 4-1 องค์ประกอบทางเคมีของซีเมนต์ซีเมนต์

องค์ประกอบ	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก		
	ซีเมนต์ซีเมนต์	ซิลิกาที่เตรียม	ซิลิกาที่เตรียม
	จากโรงงาน	วิธีที่ 1	วิธีที่ 2
SiO ₂	76.19	92.64	96.09
K ₂ O	4.65	2.07	0.77
Fe ₂ O ₃	7.31	2.34	0.13
CaO	6.78	1.24	0
Al ₂ O ₃	1.76	0.81	2.98
others	3.29	0.88	0.03

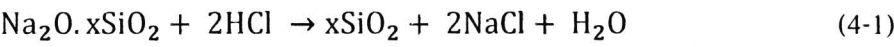
เมื่อนำซิลิกาที่เตรียมได้จากทั้ง 2 วิธี ไปวิเคราะห์หาโครงสร้างด้วยเครื่อง XRD และ FT-IR แสดงดังภาพที่ 4-1 และ 4-2 ตามลำดับ จากผล XRD พบว่าซีเมนต์ซีเมนต์จากโรงงานและซีเมนต์ซีเมนต์ที่เตรียมด้วยวิธีที่ 1 จะเกิดพีคตรงกับพีคของผลึกอัลฟา ควอตซ์ (Alpha Quartz) โดยความสูงพีคของซีเมนต์ซีเมนต์ที่ทำการเตรียมด้วยวิธีที่ 1 มีค่ามากกว่าซีเมนต์ซีเมนต์ที่ได้จากโรงงานซึ่งแสดงถึงปริมาณผลึกที่มีมากกว่า หากเปรียบเทียบความกว้างของพีคพบว่าการเตรียมด้วยวิธีที่ 1 มีขนาดผลึกที่ใหญ่กว่าเนื่องจากมีความกว้างของพีคแต่ละตำแหน่งที่แคบกว่าและเนื่องจากซีเมนต์ซีเมนต์จากโรงงานที่นำมาใช้ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 900-1,000 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดโครงสร้างผลึกอัลฟา ควอตซ์ (Alpha Quartz) ส่วนซิลิกาที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีที่ 2 จะเกิดเป็นช่วงกว้างระหว่าง 2 Theta ที่ 15-30° ซึ่งแสดงถึงซิลิกาอสัณฐาน (Cordeiro, Toledo and Fairbairn, 2009; Hamdan, et al., 1997) และจากผล FT-IR ที่ความยาวคลื่น 1,090 และ 800 cm⁻¹ หมายถึงหมู่ฟังก์ชันของ Si-O-Si stretch สำหรับช่วงคลื่นที่ประมาณ 470 cm⁻¹ คือหมู่ Si-O-Si bending (Umeda and Kondoh, 2010; Madejova, Arvaiova and Komade, 1999) ที่ความยาวคลื่นประมาณ 1,600 cm⁻¹ เป็นหมู่ฟังก์ชันของ H-O-H bending vibration ของโมเลกุลน้ำ (Jing, 2006) และการดูดกลืนคลื่นแสงที่ 3,435 cm⁻¹ จะหมายถึงหมู่ฟังก์ชันของ OH stretching ซึ่งหมู่ OH stretching ที่เกิดขึ้นอาจจะเป็นการดูดซับน้ำของซิลิกาหรือเป็นหมู่ OH ที่เกาะอยู่ที่ผิวของซิลิกา (Si-OH, ไฮดรอกซิล) หมู่ OH ที่ผิวของ

ซิลิกาจะถูกกำจัดออกไปเมื่อให้ความร้อนไม่น้อยกว่า 180 องศาเซลเซียส ในการเตรียมจีเถ้าชานอ้อยด้วยวิธีที่ 1 ได้ทำการเผาจีเถ้าชานอ้อยที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ดังนั้นหมู่ OH ที่เกิดขึ้นในซิลิกาที่เตรียมได้จากวิธีที่ 1 จึงเป็นหมู่ OH ที่เกิดจากการดูดซับน้ำในช่วงของการเก็บสารผลิตภัณฑ์รอกการวิเคราะห์ ส่วนการเตรียมจีเถ้าชานอ้อยด้วยวิธีที่ 2 จะทำการอบแห้งซิลิกาเจลที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ดังนั้นหมู่ OH ที่เกิดขึ้นในซิลิกาที่เตรียมได้จากวิธีที่ 2 เป็นหมู่ OH ที่เกิดจากการดูดซับน้ำและหมู่ ไฮดรอกซิล (Si-OH) แสดงให้เห็นว่าซิลิกาอสังขฐานมีหมู่ไฮดรอกซิล (Si-OH) ที่เกาะอยู่ที่ผิวของซิลิกา ซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลเป็นหมู่ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาและสามารถละลายได้ง่าย (Hamdan, et al., 1997; Umeda and Kondoh, 2010; Zhuravlev, 2000)

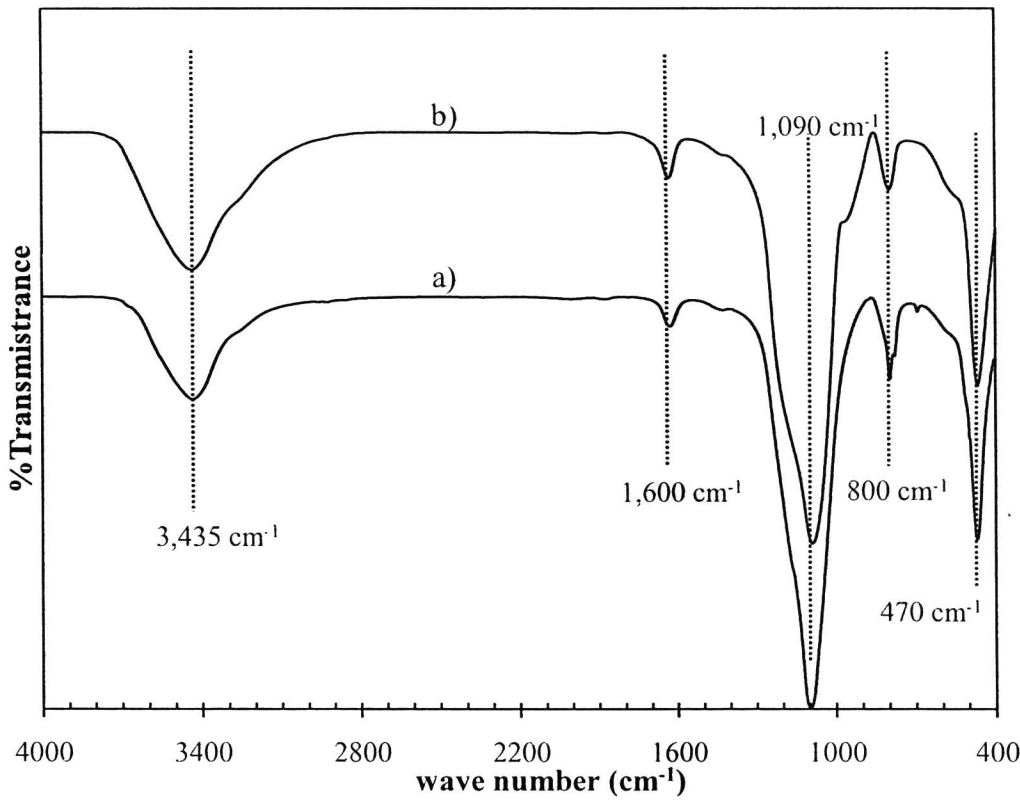
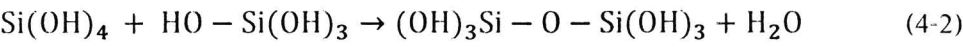


ภาพที่ 4-1 XRD pattern ของจีเถ้าชานอ้อย a) จีเถ้าชานอ้อยจากโรงงาน b) จีเถ้าที่เตรียมด้วยวิธีที่ 2 และ c) จีเถ้าที่เตรียมด้วยวิธีที่ 1

สำหรับการเตรียมซิลิกาจากขี้เถ้าชานอ้อยด้วยวิธีที่ 2 เป็นการทำให้เกิดโซเดียมซิลิเกตด้วยการให้ความร้อนกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และการปฏิกิริยาของโซเดียมซิลิเกตกับกรดไฮโดรคลอริก แสดงดังสมการที่ (4-1) (Affandi, et al., 2009)



เมื่อโซเดียมซิลิเกตทำปฏิกิริยากับกรดแล้วจะเริ่มเกิดตะกอนของซิลิกาเมื่อ pH ต่ำกว่า 10 ซิลิกาที่เกิดขึ้นจะมีหมู่ไฮดรอกซิล (Si-OH) เกาะอยู่ที่พื้นผิวของซิลิกาซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลนี้มีความเป็นขั้วสูงจะทำให้อนุภาคของซิลิกาเกิดการควบแน่นต่อกันสูง (Condensation Polymerization) ซิลิกาจึงอยู่รวมกันเป็นกลุ่มก้อนที่เรียกว่าแอกริเกต (Aggregate) (Zhuravlev, 2000) ดังแสดงในสมการที่ (4-2)



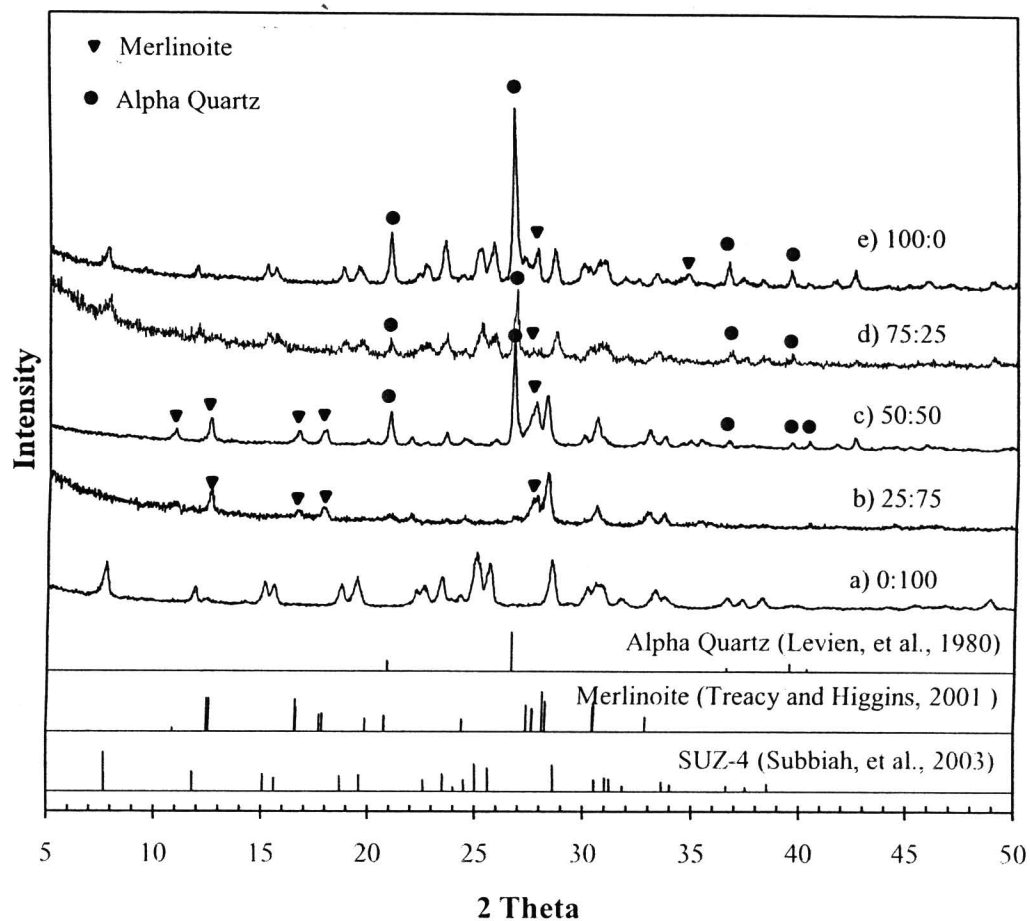
ภาพที่ 4-2 FT-IR spectra ของขี้เถ้าชานอ้อย a) ขี้เถ้าที่เตรียมด้วยวิธีที่ 1 และ b) ขี้เถ้าที่เตรียมด้วยวิธีที่ 2

4.2 ผลของการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยจะศึกษาผลของอัตราส่วนของซิลิกาจากจีไธซานอ้อยต่อซิลิกาโซล โดยสัดส่วนโมลในการสังเคราะห์จะอยู่ที่ $21.22\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 7.9\text{KOH} : 2.6\text{TEAOH} : 498.6\text{H}_2\text{O}$ อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 150 องศาเซลเซียส ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ ความเร็วในการกวนสาร 250 รอบต่อนาทีและระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 4 วัน อัตราส่วนซิลิกาจากจีไธซานอ้อยต่อซิลิกาโซลที่ศึกษาอยู่ที่ 0:100 25:75 50:50 75:25 และ 100:0 ในการแลกเปลี่ยนไอออนจะใช้คอปเปอร์ไอออนเป็นโลหะแลกเปลี่ยนเพื่อให้ได้เป็น Cu/SUZ-4 โดยปริมาณของโลหะที่ใช้เท่ากับ 2.3, 2.8, 3.3 และ 5.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเครื่อง XRD, XRF, SEM, FT-IR และ Autosorb (BET Surface Area and Pore Size)

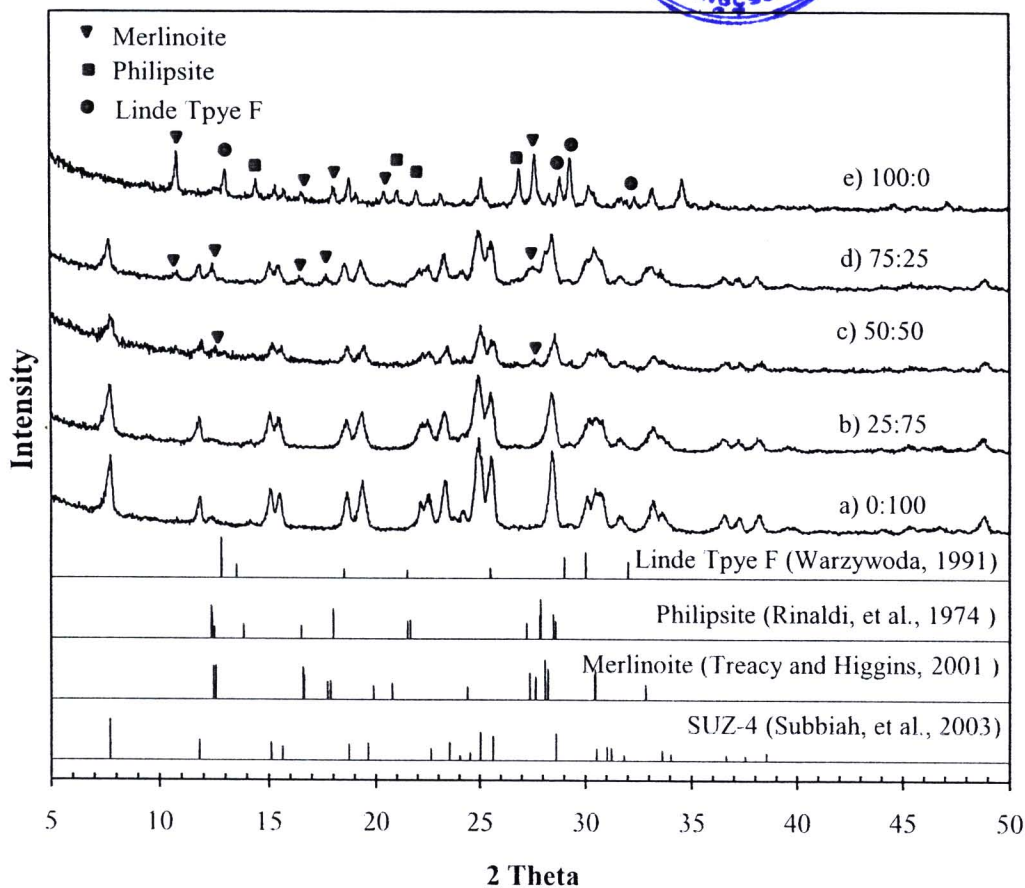
4.2.1 การวิเคราะห์ชนิดของซีโอไลต์ด้วยเครื่อง XRD

จากการวิเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 จะมีพีคหลักที่ตำแหน่ง 7.7, 11.8, 15.1, 23.5, 25, 26 และ 28.5 (Subbiah, et al., 2003) จากภาพที่ 4-3 เป็นการนำซิลิกาจากจีไธซานอ้อยที่เตรียมด้วยวิธีที่ 1 พบว่าเมื่อใช้ซิลิกาโซลเป็นแหล่งซิลิกา (BA : silica sol เท่ากับ 0:100) จะเกิดซีโอไลต์ SUZ-4 บริสุทธิ์และเมื่อใช้จีไธซานอ้อยเป็นแหล่งซิลิกาจะเกิดเป็น SUZ-4 และซีโอไลต์ชนิดเมอร์โนไธต์ (Merlinoite) รวมอยู่ด้วย เนื่องจากซีโอไลต์เป็นสารประกอบที่แข่งขันกันเกิด (จิระวัฒน์, 2550) ซิลิกาโซลซึ่งเป็นสารละลายอยู่แล้วจะละลายง่ายกว่าจีไธซานอ้อยที่เป็นของแข็ง ซิลิกาโซลที่ละลายแล้วอาจเกิดเป็นเมอร์โนไธต์ (Merlinoite) เนื่องจากเมอร์โนไธต์ (Merlinoite) จะใช้สัดส่วนของซิลิกาต่ออลูมินาน้อยกว่า ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 5) และใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในการสังเคราะห์เหมือนกับซีโอไลต์ SUZ-4 (Skoftefand, Ellestad and Lillerud, 2001) และในการใช้ BA:silica sol เป็น 50:50 และ 75:25 จะเกิดพีคของอัลฟา ควอตซ์ (Alpha Quartz) ซึ่งอาจเกิดจากผลึกอัลฟา ควอตซ์ (Alpha Quartz) จากสารตั้งต้นมีความเสถียรจึงไม่สามารถละลายเป็นอลูมิโนซิลิเกตได้หมด ผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงมีอัลฟา ควอตซ์ (Alpha quartz) ปนอยู่ด้วย



ภาพที่ 4-3 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ซิลิกาที่เตรียมจากวิธีที่ 1

ผลการสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยใช้ซิลิกาที่เตรียมได้ด้วยวิธีที่ 2 พบว่าการสังเคราะห์โดยอัตราส่วน BA:silica sol เป็น 25:75, 50:50 และ 75:25 เกิดเป็นซีโอไลต์ SUZ-4 เป็นผลิตภัณฑ์หลักที่การสังเคราะห์ที่ BA:silica sol เป็น 50:50, 75:25 และ 100:0 มีฟิสิกของซีโอไลต์เมอร์โนไธท์ (Merlinoite) ผสมอยู่ด้วย และเมื่อใช้ BA:silica sol เพิ่มมากขึ้นเป็น 100:0 เกิดสารปนเปื้อนมากขึ้น ได้แก่ ซีโอไลต์ชนิดฟิลิปไซต์ (Phillipsite) และชนิดลินด์ ไทป์ เอฟ (Linde Type F)



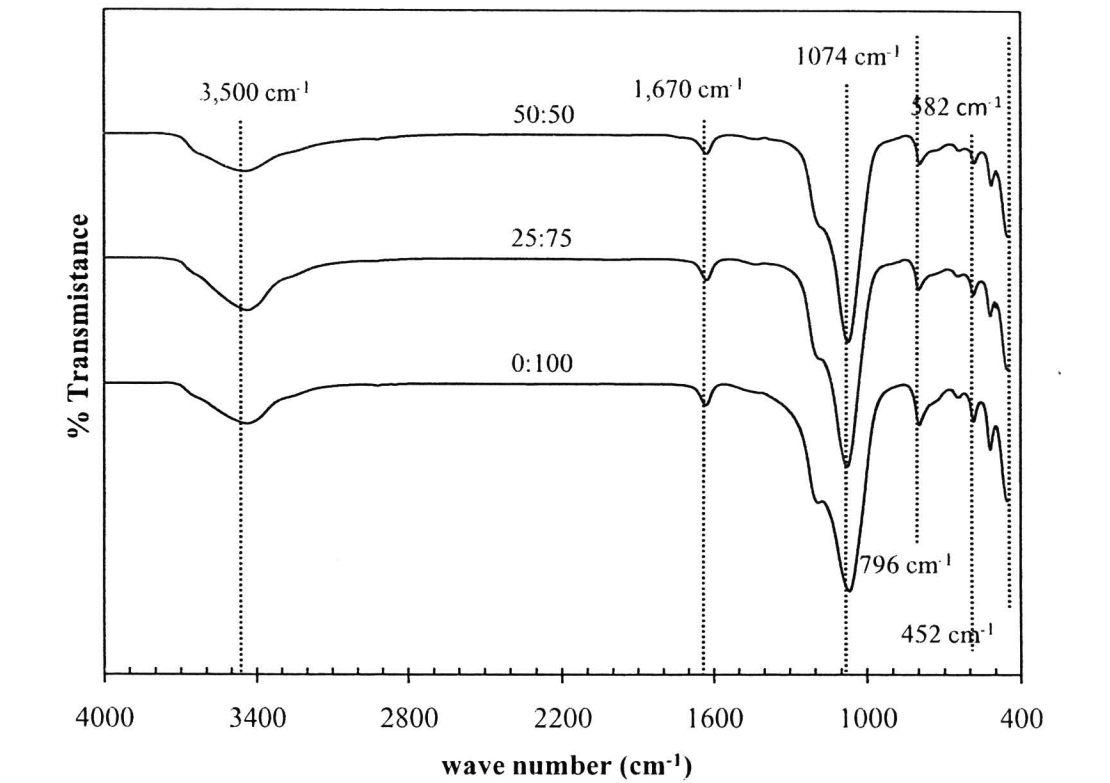
ภาพที่ 4-4 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ซิลิกาที่เตรียมจากวิธีที่ 2

เนื่องจากซิลิกาจากซีเถ้าขานอ้อยเป็นของแข็งจึงใช้ระยะเวลาในการละลายเป็น $[\text{SiO}_4]^{4-}$ มากกว่าใช้ซิลิกาโซล ซึ่งเป็นสารละลายอยู่แล้ว ในระหว่างการทำปฏิกิริยาอาจจะมีสภาวะตรงกับการเกิดซีโอไลต์ตัวอื่น ซึ่งซีโอไลต์ชนิดเมอร์โนไอท์ (Merinoite) ฟิลิปไซด์ (Philipsite) และลินด์ไทป์ เอฟ (Linde Type F) เป็นซีโอไลต์ที่เกิดง่ายกว่าซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เนื่องจากใช้อุณหภูมิเวลาและสัดส่วนโมลของสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์น้อยกว่า โดยเฉพาะซีโอไลต์ชนิดเมอร์โนไอท์ (Merinoite) ที่มีรูปร่างผลึกเป็นรูปเข็มและมีเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนใกล้เคียงกับซีโอไลต์ SUZ-4 ($\sim 5.1\text{\AA}$) (Skofte land, Ellestad and Lillerud, 2001 และ Nagase, et al., 2009) และเมื่อเปรียบเทียบกับ การสังเคราะห์โดยใช้ซิลิกาที่เตรียมได้จากวิธีที่ 1 แล้วพบว่า การสังเคราะห์ด้วยซิลิกาที่เตรียมด้วยวิธีที่ 2 มีแนวโน้มในการเกิดซีโอไลต์ SUZ-4 บริสุทธิ์มากกว่า เนื่องจากซิลิกาที่ได้จากวิธีที่ 2 เป็นซิลิกาอสัณฐาน และมีหมู่ไฮดรอกซิลที่ผิวของซิลิกา ซึ่งจะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าซิลิกาที่เป็นผลึก (Hamdan, et al., 1997)

หลังจากการสังเคราะห์ได้ผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ SUZ-4 นำผลิตภัณฑ์จากการใช้ซิลิกาที่เตรียมจากวิธีที่ 2 ที่อัตราส่วนของ BA:silica sol เท่ากับ 0:100 25:75 และ 50:50 ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR, BET และ SEM/EDS ได้ผลดังนี้

4.2.2 การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง FT-IR

ผลการวิเคราะห์พิกที่ที่เกิดขึ้นของ K/SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง FTIR ได้ผลดังภาพที่ 4-5 พบว่ามีพิกที่เกิดขึ้นที่ความยาวคลื่นประมาณ 3,500 1,670 1,074 796 582 และ 452 cm^{-1} โดยพิกที่ตำแหน่ง 3,500 cm^{-1} เป็นหมู่ฟังก์ชันของ OH stretching vibration (Iwasaki and Shinjoh, 2010) พิกที่ตำแหน่ง 1,670 cm^{-1} เป็นหมู่ฟังก์ชัน H-O-H bending vibration ของโมเลกุลน้ำ (Jing, 2006) พิกที่ตำแหน่ง 1,074 cm^{-1} เกิดจากการสั่นแบบ asymmetric ของหมู่ฟังก์ชัน Si-O stretching vibration และพิกที่ตำแหน่ง 796 cm^{-1} เกิดหมู่ฟังก์ชันของ Si-O และ Al-O stretching ส่วนพิกที่ตำแหน่ง 582 cm^{-1} หมายถึงการสั่นของ Si-O-Al bending vibration และพิกที่ตำแหน่ง 452 cm^{-1} หมายถึงการสั่นของ Si-O-Si bending vibration (Madejova, Arvaiova and Komade, 1999) ซึ่งเป็นพิกที่แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันของซีโอไลต์และเนื่องจากซีโอไลต์สามารถดูดซับน้ำได้จึงทำให้เกิดพิก OH stretching และ H-O-H bending vibration ขึ้นได้



ภาพที่ 4-5 FT-IR spectra ของซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ซิลิกาที่เตรียมได้จากวิธีที่ 2

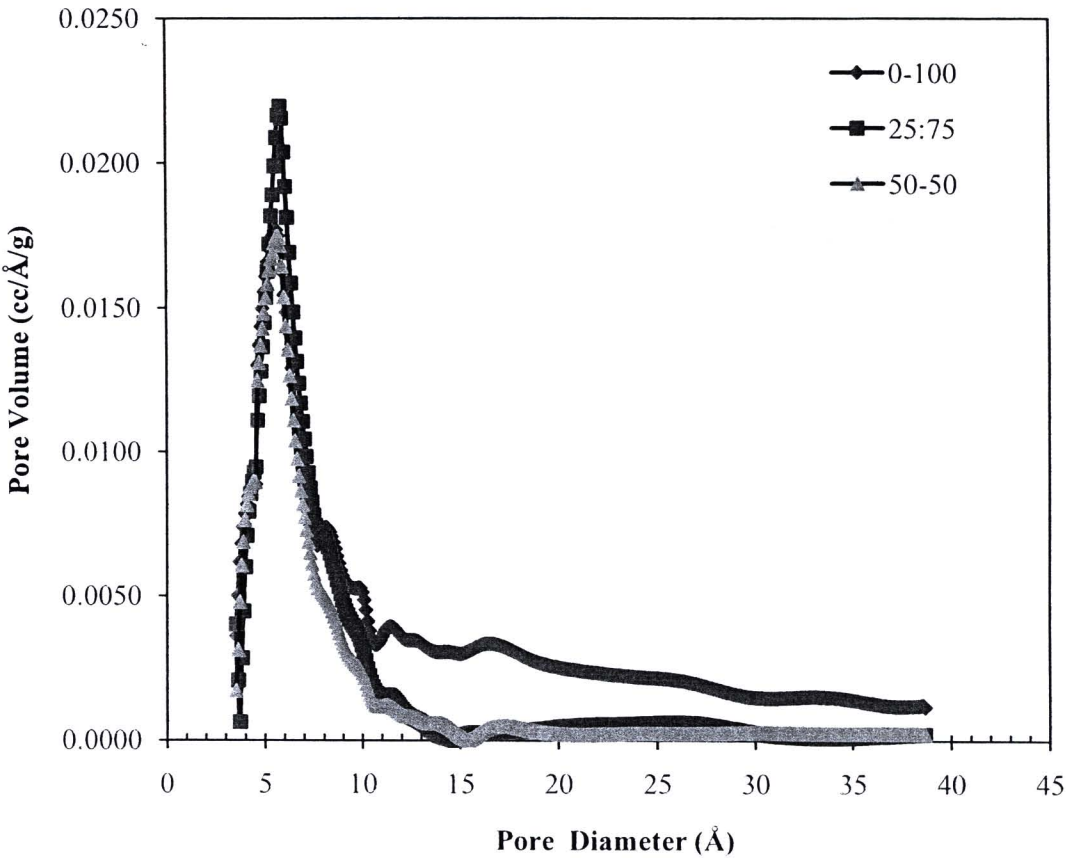
4.2.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุนของ K/SUZ-4 ด้วยเครื่อง BET

เมื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรัศมีรูพรุนเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์ที่เกิดซีโอไลต์ SUZ-4 เป็นผลิตภัณฑ์หลักดังแสดงในตารางที่ 4-2 พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของผลิตภัณฑ์มีขนาดประมาณ 5.6–5.8 อังสตรอม และพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET Surface Area) น้อยลงเมื่อใช้ซิลิกาจากขี้เถ้าชานอ้อยเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการสังเคราะห์ด้วยซิลิกาคอลลอยด์เกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าการใช้ซิลิกาที่เตรียมจากขี้เถ้าชานอ้อยทำให้ได้ผลึกที่มีขนาดเล็กและมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่า จากงานวิจัยของ จิระวัฒน์, 2550 ใช้ขี้เถ้าเกลบในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 พบว่าเมื่อขี้เถ้าเกลบเพิ่มมากขึ้น ผลได้ของซีโอไลต์ลดลงและพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง

ตารางที่ 4-2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง BET ของซีโอไลต์ SUZ-4 ที่อัตราส่วนซิลิกาจากขี้เถ้าชานอ้อย:ซิลิกาโซล ต่างๆ

ซิลิกาจากขี้เถ้าชานอ้อย : silica sol	BET Surface	Micropore	Total Pore	Pore
	Area ²	Volume ¹	Volume ²	Diameter ³
	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)	(Å)
0:100	402.8	0.0768	0.6113	5.6±0.8
25:75	351.2	0.1081	0.4365	5.8±0.8
50:50	261.7	0.0812	0.2859	5.7±0.9

¹ t Method Micropore analysis, ² MP Method Micropore analysis, ³ SF Method Micropore analysis



ภาพที่ 4-6 การกระจายตัวของรูพรุนของ SUZ-4 ที่สังเคราะห์โดยใช้ซิลิกาที่เตรียมด้วยวิธีที่ 2 และใช้ BA:silica sol เท่ากับ 0:100 25:75 และ 50:50

4.2.4 การวิเคราะห์รูปร่างและองค์ประกอบธาตุของซีโอไลต์ด้วยเครื่อง SEM/EDS

ลักษณะรูปร่างผลึกของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะคล้ายเข็ม ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดและรูปร่างไม่แตกต่างกัน ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางผลึกประมาณ 0.07-0.1 ไมโครเมตร สำหรับซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากการใช้ BA:silica sol เป็น 50:50 มีซีโอไลต์ชนิดเมอร์โนไธท์ (Merinoite) ปนเล็กน้อย ซึ่งเป็นซีโอไลต์ที่มีรูปร่างผลึกเป็นรูปเข็มเหมือนกับซีโอไลต์ SUZ-4 แต่มีเส้นผ่านศูนย์กลางผลึกประมาณ 0.4 ไมโครเมตร (Nagase, et al., 2009) (ภาพที่ 4-8) ทำให้ในภาพที่ 4-7(a) ไม่เห็นผลึกที่มีรูปร่างแบบอื่น และจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EDS ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากการใช้ BA:silica sol เป็น 25:75 และ 50:50 มีค่า Si/Al เป็น 6.8 และ 5.8 ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4-3



ภาพที่ 4-7 ลักษณะรูปร่างของซีโอไลต์ SUZ-4 ที่ใช้ BA:silica sol a) 0:100, b) 25:75 และ c) 50:50



ภาพที่ 4-8 ลักษณะรูปร่างของซีโอไลต์เมอร์โนไท์ (Merinoite)

ที่มา : Nagase, et al., 2009

ตารางที่ 4-3 องค์ประกอบธาตุของซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์จากซีเถ้าขานอ้อย

ธาตุ	เปอร์เซ็นต์โดยอะตอม	
	25:75	50:50
Si	24.75	23.88
K	3.02	3.79
Al	3.62	4.24
O	68.61	66.96
other	0	1.12

เนื่องจากซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีโพแทสเซียมทำหน้าที่เป็นประจุบวกที่สมดุลประจุลบที่ตำแหน่งอลูมิเนียม ดังนั้นซีโอไลต์ SUZ-4 บางครั้งอาจเขียนอยู่รูป K/SUZ-4 ในการรายงานลำดับถัดไป

4.3 ผลการแลกเปลี่ยนไอออนของ K/SUZ-4 กับโลหะคอปเปอร์ โดยใช้ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จาก BA:silica sol เท่ากับ 0:100

งานวิจัยนี้เป็นการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างโพแทสเซียม (K^+) ในโครงสร้างซีโอไลต์กับโลหะคอปเปอร์ (Cu^{2+}) โดยใช้สารประกอบคอปเปอร์ไนเตรด ($Cu(NO_3)_2$) เป็นแหล่งคอปเปอร์ และใช้ K/SUZ-4 ที่สังเคราะห์จากซิลิกาโซล 100% ในงานวิจัยนี้เตรียมสารละลายคอปเปอร์ไนเตรดที่มีความเข้มข้นต่างกัน 4 ค่าได้แก่ การเตรียมสารละลายคอปเปอร์ไนเตรดโดยมีปริมาณของโลหะคอปเปอร์เป็น 2.3 2.8 3.3 และ 5.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับน้ำหนักของซีโอไลต์ SUZ-4 (2.3 wt.% Cu/SUZ-4 2.8 wt.% Cu/SUZ-4 3.3 wt.% Cu/SUZ-4 และ 5.5 wt.% Cu/SUZ-4)

4.3.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุหลังจากการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยเครื่อง XRF (ใช้ K/SUZ-4 ที่สังเคราะห์จาก BA:silica sol เท่ากับ 0:100)

การศึกษาผลการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์ K/SUZ-4 โดยปริมาณคอปเปอร์ที่ใช้ในการเตรียมเป็น 2.3 2.8 3.3 และ 5.5 wt.% Cu/SUZ-4 ซึ่งคอปเปอร์ที่มีประจุ +2 (Cu^{2+}) จะเข้าไป

แลกเปลี่ยนกับโพแทสเซียมที่ทำหน้าที่ดุลประจุลบ (-1) ของตำแหน่งอลูมิเนียมในโครงสร้างซีโอไลต์ (โพแทสเซียม (K^+) และ คอปเปอร์ (Cu^{2+}) มีขนาดรัศมีไอออนิกเท่ากับ 138 และ 73 พิโกเมตร ตามลำดับ) ซึ่งโพแทสเซียมมีประจุ +1 (K^+) ทำให้คอปเปอร์ 1 ไอออนสามารถเข้าไปแลกเปลี่ยนกับโพแทสเซียมได้ 2 ไอออน ดังนั้นสามารถหาเปอร์เซ็นต์การแลกเปลี่ยนคอปเปอร์ หรือ % Cu Exchange Level ได้จาก $2 \times \text{จำนวนของคอปเปอร์} / \text{จำนวนของอลูมิเนียม} \times 100$ หรือ $(Cu/Al) \times 200$ (Torre-Abreu, et al., 1999; Shichi, Satsuma and Hattori, 2001)

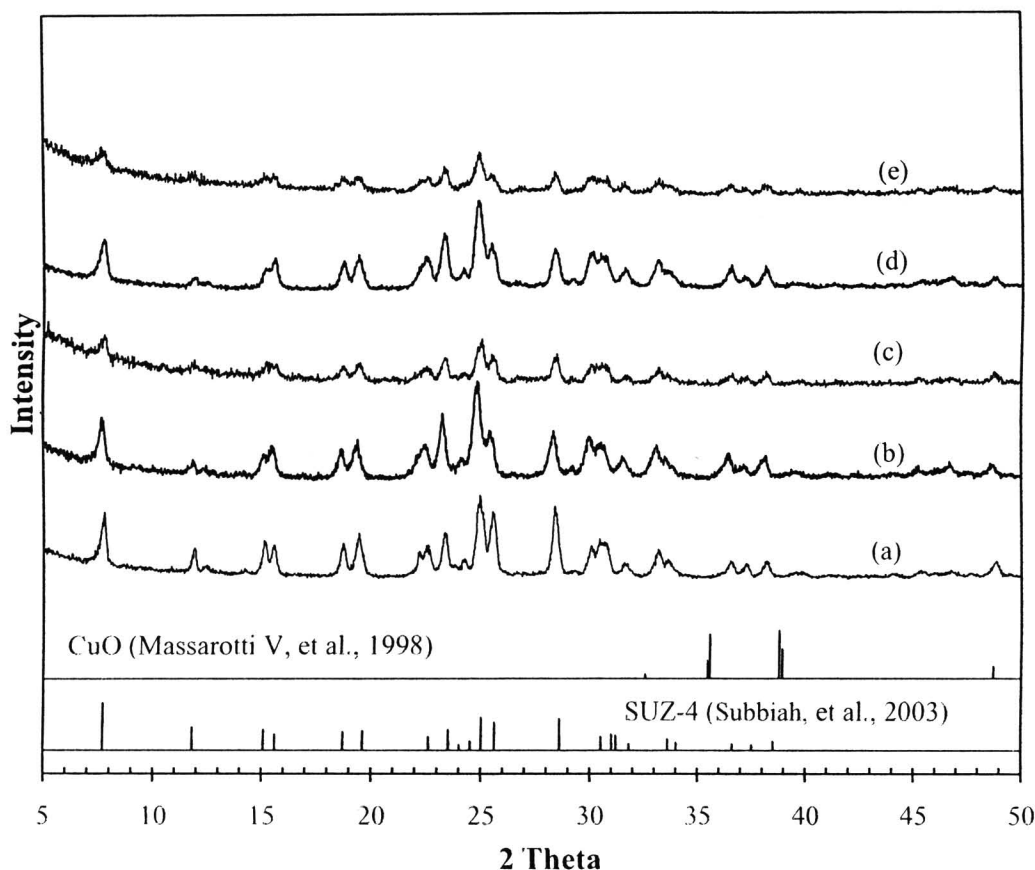
ผลการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 4-4 ซึ่งพบว่าซิลิกอนต่ออลูมิเนียม (Si/Al) ของ K/SUZ-4 และ Cu/SUZ-4 อยู่ที่ประมาณ 7-8 ค่าโพแทสเซียมต่ออลูมิเนียม (K/Al) มีแนวโน้มลดลงและค่าคอปเปอร์ต่ออลูมิเนียม (Cu/Al) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณคอปเปอร์ที่ใช้ในการเตรียมมากขึ้น แสดงให้เห็นว่ามีการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างโลหะคอปเปอร์ (Cu) กับโพแทสเซียม (K) และค่า Cu Exchange Level มีค่ามากขึ้นเมื่อปริมาณคอปเปอร์ที่ใช้ในการเตรียมเพิ่มขึ้น (ตัวอย่างการคำนวณแสดงในภาคผนวก ก) โดยที่ 2.3 2.8 และ 3.3 wt.% Cu/SUZ-4 จะได้ค่า Cu Exchange Level น้อยกว่า 100 เปอร์เซ็นต์ (Underexchange) คืออยู่ที่ 75.26 77.34 และ 97.07 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และเมื่อปริมาณคอปเปอร์ที่ใช้ในการเตรียมเป็น 5.5 wt.% Cu/SUZ-4 ค่า Cu Exchange Level เป็น 105.37 เปอร์เซ็นต์ (Overexchange) การที่ค่า Cu Exchange Level มีค่ามากกว่า 100 (Overexchange) แสดงให้เห็นว่ามีคอปเปอร์อยู่ในโครงสร้างซีโอไลต์มากกว่าตำแหน่งของการแลกเปลี่ยนไอออน ดังนั้นสรุปได้ว่าที่ปริมาณคอปเปอร์ที่ใช้ในการเตรียมเป็น 5.5 wt.% Cu/SUZ-4 เกิดเป็นสารประกอบคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ขึ้นในโครงสร้าง อย่างไรก็ตามที่ Underexchange ก็อาจจะเกิดเป็นสารประกอบคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ได้เช่นกันเนื่องจากโพแทสเซียมอยู่ในรูพรุนของซีโอไลต์จึงเป็นการยากต่อการแลกเปลี่ยนไอออน

ตารางที่ 4-4 สัดส่วนธาตุของ Cu/SUZ-4 (ใช้ K/SUZ-4 ที่สังเคราะห์จาก BA:silica sol เท่ากับ 0:100)

Catalyst	Si/Al	K/Al	Cu/Al	Cu Exchange Level (%)
K/SUZ-4	7.05	2.69	0	0
2.3 wt.% Cu/SUZ-4	7.2	2.1	0.38	75.26
2.8 wt.% Cu/SUZ-4	7.94	2.18	0.39	77.34
3.3 wt.% Cu/SUZ-4	7.07	1.84	0.49	97.07
5.5 wt.% Cu/SUZ-4	7.15	1.8	0.53	105.37

4.3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของ Cu/SUZ-4 (ใช้ K/SUZ-4 ที่สังเคราะห์จาก BA:silica sol เท่ากับ 0:100) ด้วยเครื่อง XRD

การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD โดยแสดงในภาพที่ 4-9 พบว่าการแลกเปลี่ยนไอออนกับคอปเปอร์ไม่ส่งผลทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์ SUZ-4 เปลี่ยนแปลงไป โดยมี XRD pattern เหมือนกับของ K/SUZ-4 และไม่พบพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ปรากฏอยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ SUZ-4 อย่างไรก็ตามคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) อาจเกิดขึ้นในโครงสร้างได้ แต่เนื่องจากปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ในโครงสร้างซีโอไลต์น้อยมาก ซึ่งเกินความสามารถที่เครื่อง XRD สามารถตรวจวัดได้ (< 5%)

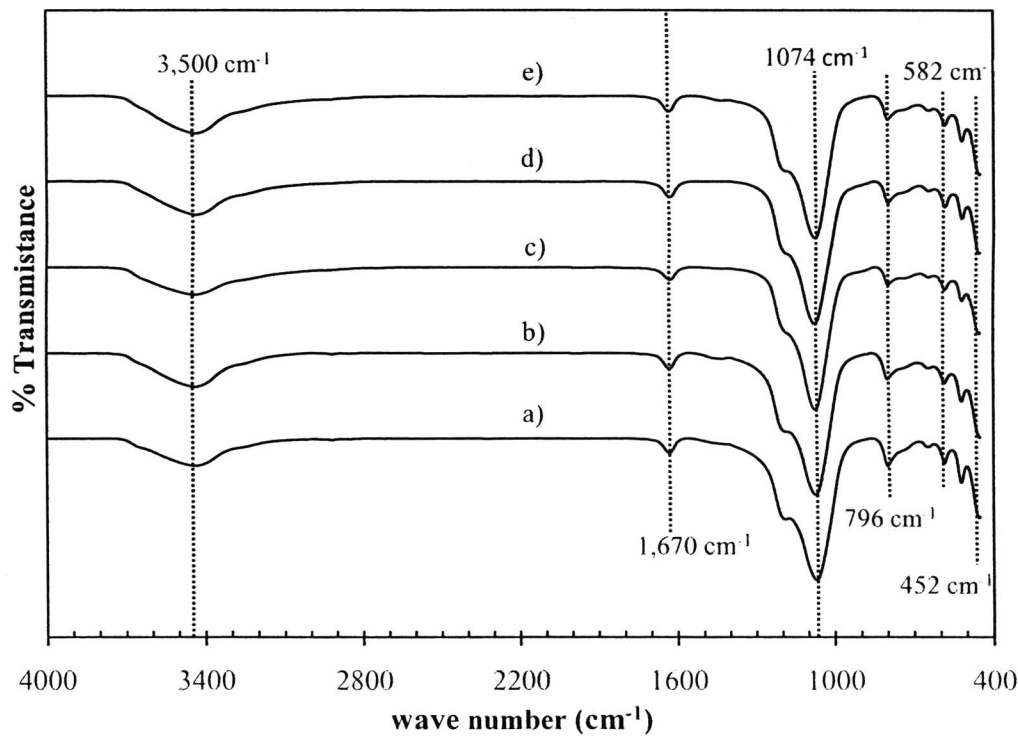


ภาพที่ 4-9 XRD pattern ของ Cu/SUZ-4 ที่ปริมาณการโหลดคอปเปอร์ต่างๆ a) K/SUZ-4 b) 2.3 wt.% Cu/SUZ-4 c) 2.8 wt.% Cu/SUZ-4 d) 3.3 wt.% Cu/SUZ-4 และ e) 5.5 wt.% Cu/SUZ-4

4.3.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของ Cu/SUZ-4 (ใช้ K/SUZ-4 ที่สังเคราะห์จาก BA:silica sol เท่ากับ 0:100) ด้วยเครื่อง FT-IR

เมื่อนำ Cu/SUZ-4 วิเคราะห์ด้วยเครื่อง FTIR ดังภาพที่ 4-10 พบว่ามีพีคเกิดขึ้นที่ความยาวคลื่นประมาณ $3,500$ $1,670$ $1,074$ 796 582 และ 452 cm^{-1} ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันของซีโอไลต์ SUZ-4 ซึ่งพีคที่ตำแหน่ง $3,500$ cm^{-1} เป็นหมู่ฟังก์ชันของ OH stretching vibration และอาจจะมีหมู่ของ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ที่ไม่ได้เข้าไปแลกเปลี่ยนไอออนกับโพแทสเซียมในโครงสร้างซีโอไลต์รวมอยู่ด้วย และคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) จะเกิดพีคที่ตำแหน่งประมาณ 410 500 และ 610 cm^{-1} (Ardelean, Cora and Rusu, 2008) จากกราฟพบว่าไม่ปรากฏพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) แต่อาจจะมีคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) เกิดขึ้นใน Cu/SUZ-4 บางตัวโดยเฉพาะที่ 5.5 wt.% เนื่องจากค่า Cu Exchange

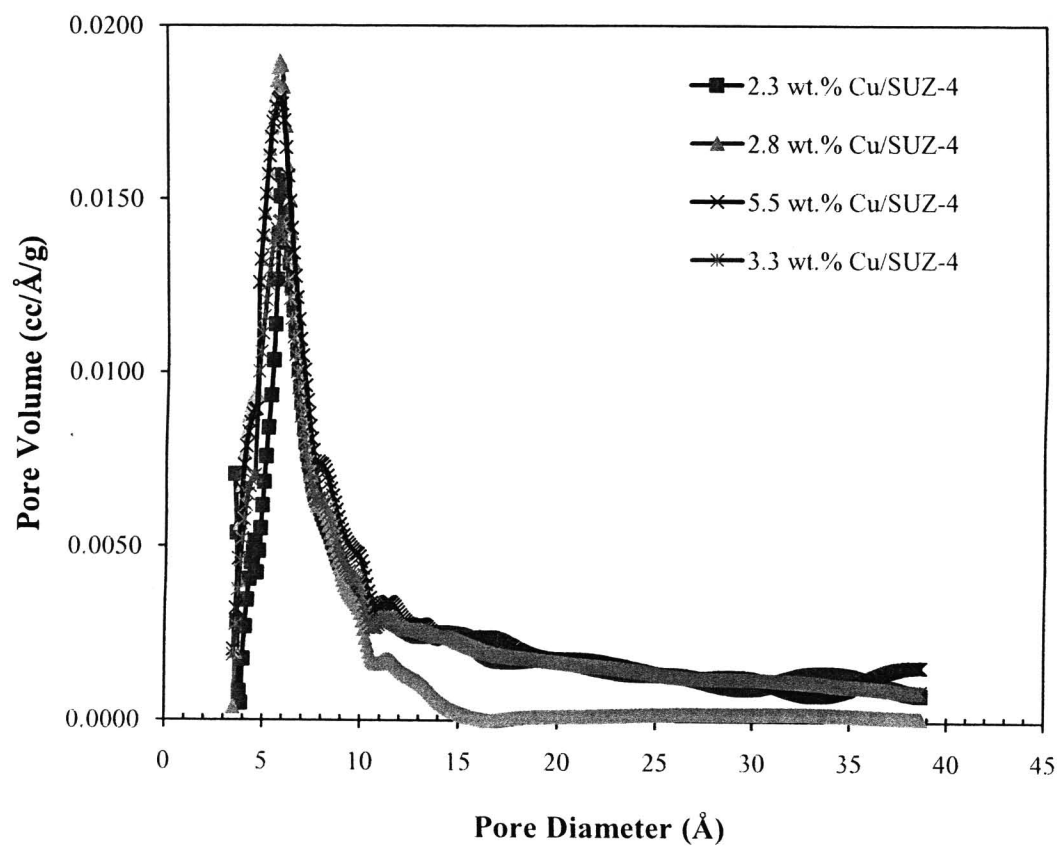
Level มากกว่า 100 เปอร์เซ็นต์ แต่เมื่อเทียบกับปริมาณซีโอไลต์แล้วคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ที่มีปริมาณน้อยมาก เครื่อง FT-IR จึงไม่สามารถตรวจวัดได้



ภาพที่ 4-10 FTIR-spectra ของ Cu/SUZ-4 ที่ปริมาณการโหลดคอปเปอร์ต่างๆ a) K/SUZ-4
b) 2.3 wt% Cu/SUZ-4 c) 2.8 wt% Cu/SUZ-4 d) 3.3 wt% Cu/SUZ-4 และ e) 5.5 wt% Cu/SUZ-4

4.3.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุนของ Cu/SUZ-4 (ใช้ K/SUZ-4 ที่สังเคราะห์จาก BA:silica sol เท่ากับ 0:100) ด้วยเครื่อง BET

จากภาพที่ 4-11 เป็นการแสดงการกระจายตัวของรูพรุนของ Cu/SUZ-4 ที่ทำการแลกเปลี่ยนไอออนโดยคอปเปอร์ที่ใช้ในการเตรียม (% Cu loading) เป็น 2.3 2.8 3.3 และ 5.5 wt.% Cu/SUZ-4 โดยทุกเปอร์เซ็นต์การโหลดคอปเปอร์จะได้ค่าการกระจายตัวของรูพรุนอยู่ในช่วงแคบ และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนอยู่ที่ 5.7-5.8 อังสตรอม ซึ่งค่าพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุนแสดงไว้ในตารางที่ 4-5 การแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะคอปเปอร์ (Cu) มีแนวโน้มทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนในช่วงไมโครพอร์ (Micropore) เพิ่มขึ้น โดยเพิ่มขึ้นตามปริมาณคอปเปอร์ที่ใช้ในการเตรียม โดยที่ 5.5 wt.% Cu/SUZ-4 มีพื้นที่ผิวจำเพาะมากที่สุดคือ 398.3 m²/g



ภาพที่ 4-11 กราฟการกระจายตัวของรูพรุนของ Cu/SUZ-4 (ใช้ K/SUZ-4 ที่สังเคราะห์จาก BA:silica sol เท่ากับ 0:100)

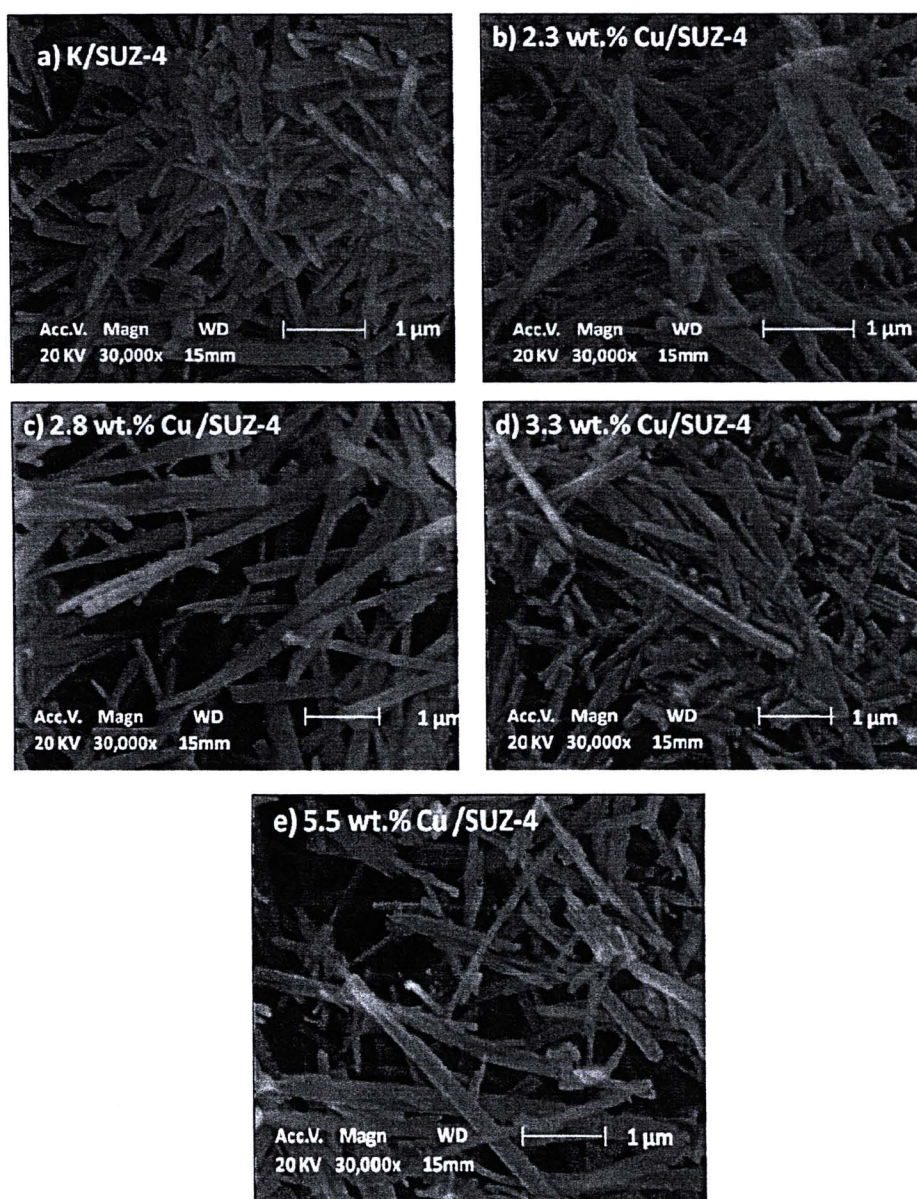
ตารางที่ 4-5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง BET ของ Cu/SUZ-4 (ใช้ K/SUZ-4 ที่สังเคราะห์จาก BA:silica sol เท่ากับ 0:100)

Copper loading (wt.%)	BET Surface	Micropore	Total Pore	Pore
	Area ²	Volume ¹	Volume ²	Diameter ³
	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)	(Å)
2.3	341.9	0.0738	0.5199	5.8±0.8
2.8	300.9	0.0861	0.3965	5.7±0.9
3.3	345.2	0.073	0.6641	5.7±1
5.5	398.3	0.0846	0.6885	5.7±0.9

¹ t Method Micropore analysis, ² MP Method Micropore analysis, ³ SF Method Micropore analysis

4.3.5 การวิเคราะห์รูปร่างของซีโอไลต์ (ใช้ K/SUZ-4 ที่สังเคราะห์จาก BA:silica sol เท่ากับ 0:100) ด้วยเครื่อง SEM

ลักษณะรูปร่างผลึกของ K /SUZ-4 และ Cu/SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นแท่งเข็ม แต่ K/SUZ-4 มีลักษณะของผลึกที่เรียบกว่าซีโอไลต์ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งมีอนุภาคเล็กๆ กระจายตัวและเกาะบนซีโอไลต์



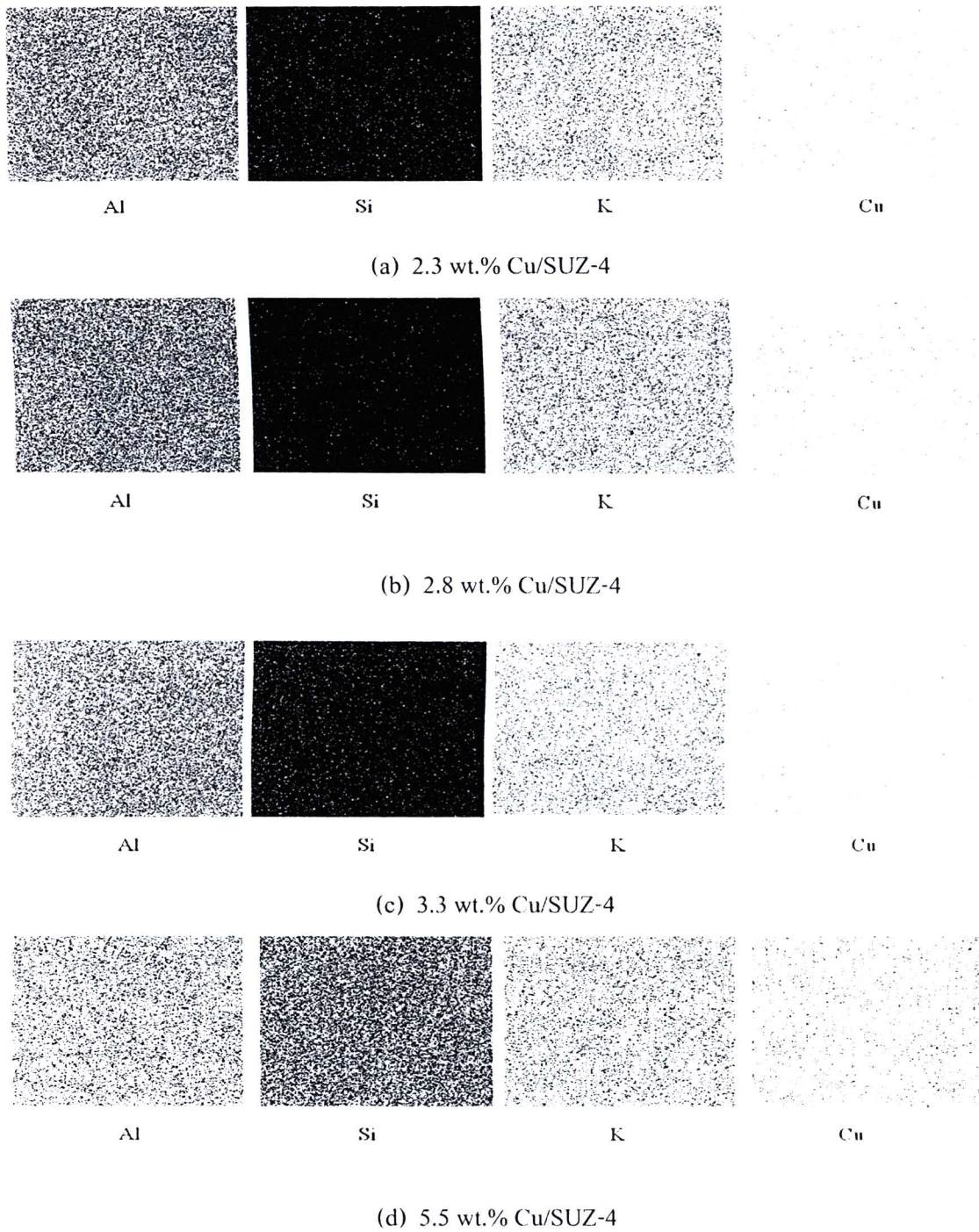
ภาพที่ 4-12 ลักษณะรูปร่างของ K/SUZ-4 และ Cu/SUZ-4 (ใช้ K/SUZ-4 ที่สังเคราะห์จาก BA:silica sol เท่ากับ 0:100)

4.4 ผลการแลกเปลี่ยนไอออนของ K/SUZ-4 กับโลหะคอปเปอร์ โดยใช้ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จาก BA:silica sol เท่ากับ 25:75

ผลการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างโพแทสเซียมในโครงสร้างซีโอไลต์กับโลหะคอปเปอร์ โดยใช้ K/SUZ-4 ที่สังเคราะห์จาก BA:silica sol เท่ากับ 25:75 โดยใช้สารประกอบคอปเปอร์ไนเตรด ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) เป็นแหล่งของคอปเปอร์ โดยปริมาณสารคอปเปอร์ที่ใช้ในการเตรียมเท่ากับ 2.3 2.8 3.3 และ 5.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เช่นเดียวกับที่แลกเปลี่ยนของ K/SUZ-4 ที่สังเคราะห์จากสารเคมี 100 เปอร์เซ็นต์ ในหัวข้อ 4.3

จากภาพที่ 4-13 แสดงการกระจายตัวของธาตุด้วยเครื่อง X-ray Mapping โดยจุดสีดำหมายถึงธาตุแต่ละชนิด พบว่าเมื่อปริมาณคอปเปอร์ที่ใช้ในการเตรียมมากขึ้นจะพบอนุภาคของคอปเปอร์กระจายตัวอยู่ในซีโอไลต์มากขึ้นและพบว่าเมื่อปริมาณคอปเปอร์ที่ใช้ในการเตรียม เป็น 5.5 wt.% จะเห็นจุดสีดำอยู่รวมกันเป็นจุดที่เข้มขึ้น ซึ่งอาจเกิดเป็นสารประกอบคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) หรืออนุภาคของคอปเปอร์ไอออน (Cu) จับกลุ่มรวมตัวอยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์หรือที่พื้นผิวซีโอไลต์

เมื่อวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย SEM/EDS พบว่า Si/Al ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในช่วง 5.6-6.8 และปริมาณคอปเปอร์มากขึ้นเมื่อปริมาณคอปเปอร์ที่ใช้ในการเตรียมมากขึ้น ดังตารางที่ 4-6 และเมื่อคำนวณเปอร์เซ็นต์การแลกเปลี่ยนคอปเปอร์ (% Cu Exchange Level) ซึ่งคำนวณจาก $2 \times \text{จำนวนไอออนของคอปเปอร์} / \text{จำนวนไอออนของอลูมิเนียม} \times 100$ หรือ $(\text{Cu}/\text{Al}) \times 200$ โดยค่า Cu Exchange Level น้อยกว่า 100 เปอร์เซ็นต์ซึ่งอยู่ในช่วง Underexchange ซึ่งมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยา (Palomares, et al., 2000; Torre-Abreu, et al., 1999)



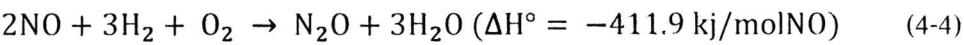
ภาพที่ 4-13 การกระจายอนุภาคของธาตุของ Cu/SUZ-4 (ใช้ K/SUZ-4 ที่สังเคราะห์จาก
BA:silica sol เท่ากับ 25:75)

ตารางที่ 4-6 สัดส่วนธาตุของ Cu/SUZ-4 (ใช้ K/SUZ-4 ที่สังเคราะห์จาก BA:silica sol เท่ากับ 25:75)

Catalyst	Si/Al	Cu/Al	Cu Exchange Level (%)
K/SUZ-4	6.8	0	0
2.3 wt.% Cu/SUZ-4	5.8	0.33	66
2.8 wt.% Cu/SUZ-4	5.7	0.33	66
3.3 wt.% Cu/SUZ-4	5.6	0.39	78
5.5 wt.% Cu/SUZ-4	6.3	0.43	86

4.5 ผลการทดสอบประสิทธิภาพการลดก๊าซไนตริกออกไซด์

สำหรับงานวิจัยนี้เป็นการลดก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO) โดยจำลองเป็นก๊าซพิษที่ออกมาจากไอเสียรถยนต์ซึ่งจะมีปริมาณออกซิเจนมากเกินไป (Lean-NO_x) ในกระบวนการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงมีค่าอัตราส่วนของอากาศต่อเชื้อเพลิงสูง ทำให้ในการจำลองก๊าซพิษจึงต้องป้อนก๊าซออกซิเจนเข้าไปด้วย โดยจะใช้ไฮโดรเจน (H₂) เป็นตัวรีดิวซ์ องค์ประกอบของก๊าซที่ใช้ในการทดลองคือ NO 0.025%, H₂ 1%, O₂ 10%, He balance ซึ่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์แสดงดังสมการที่ (4-3) และสมการที่ (4-4) (Costa, et al., 2007)



ผลการศึกษาประสิทธิภาพการลดก๊าซไนตริกออกไซด์ สามารถแบ่งเป็นผลประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ก่อนโหลดและหลังโหลดคอปเปอร์ ดังนี้

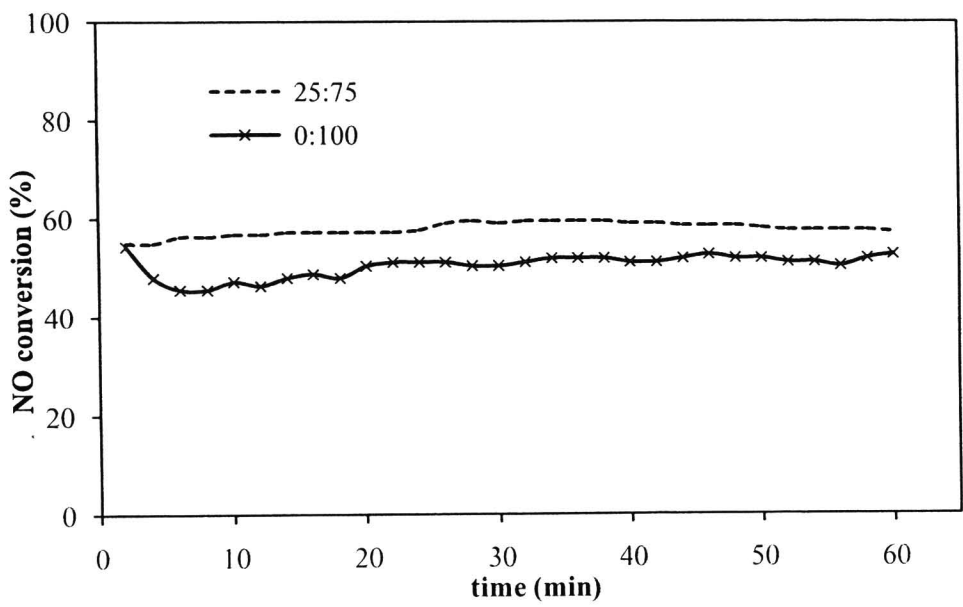
4.5.1 การศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา K/SUZ-4

4.5.1.1 การศึกษาผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จากซีเถ้า
ซานอ้อย

ตารางที่ 4-7 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จากซีเถ้าซาน
อ้อย

Catalyst	K/SUZ-4 (BA:silica sol เท่ากับ 25:75 และ 0:100)
Sample weight	0.3 g
Reactor	0.7752 cm.id. stainless steel tube
Bed length	4 cm
Volume reactor	1.89 cm ³
Space velocity	6,356 h ⁻¹
Temperature	600 °C
Pressure	1 atm

งานวิจัยนี้ใช้ K/SUZ-4 ที่สังเคราะห์จาก BA:silica sol เท่ากับ 25:75 เปรียบเทียบกับ K/SUZ-4 ที่สังเคราะห์จากสารเคมี 100 เปอร์เซ็นต์ (BA:silica sol เท่ากับ 0:100) พบว่าเมื่อใช้ K/SUZ-4 ที่สังเคราะห์จากสารเคมี 100 เปอร์เซ็นต์ ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO conversion) จะอยู่ที่ประมาณ 50.42 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อใช้ K/SUZ-4 ที่สังเคราะห์จาก BA:silica sol เป็น 25:75 การเปลี่ยนแปลงของก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO conversion) ที่สูงกว่า สารเคมีบริสุทธิ์เล็กน้อยโดยมีค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์ประมาณ 57.89 เปอร์เซ็นต์ ทั้งนี้เนื่องจากซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จาก BA:silica sol เป็น 25:75 มีคุณลักษณะใกล้เคียงกับ ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์จากสารเคมี 100 เปอร์เซ็นต์



ภาพที่ 4-14 เปอร์เซนต์การเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์ โดยใช้ K/SUZ-4 ที่สังเคราะห์จาก BA:silica sol เท่ากับ 25:75 และ 0:100 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

4.5.1.2 การศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา K/SUZ-4

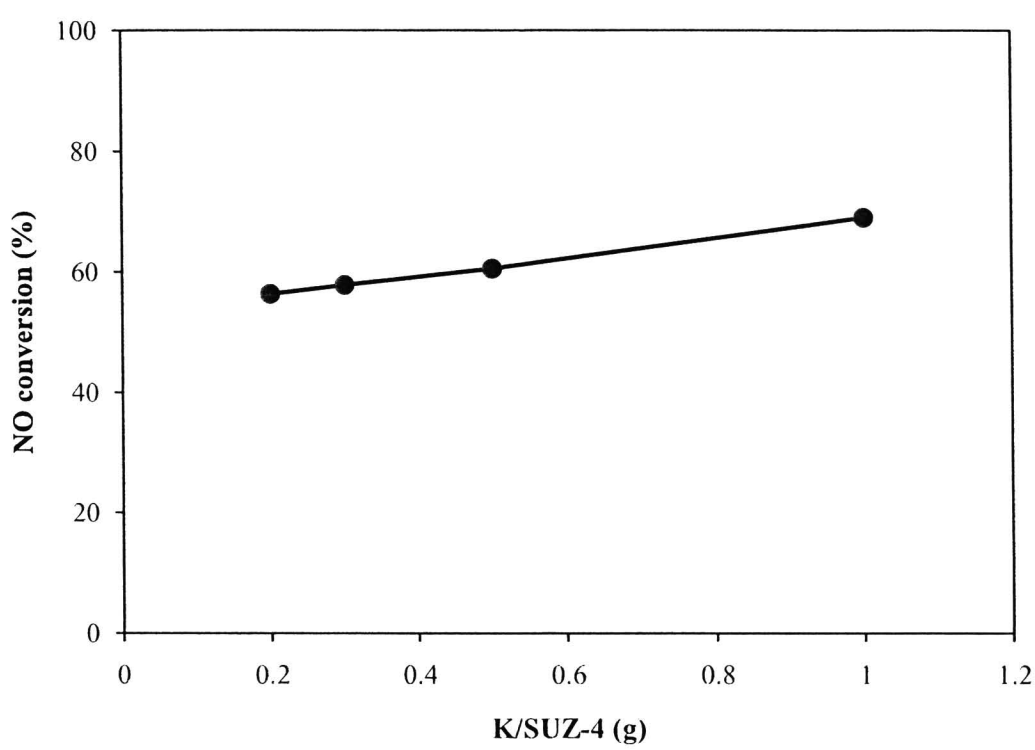
งานวิจัยนี้ศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในงานวิจัยนี้สามารถคำนวณค่า Space Velocity (SV) จากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนไป ซึ่งมีผลต่อปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ โดยคำนวณจาก อัตราการไหลของก๊าซต่อปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ ดังสมการที่ (4-5)

$$SV = \text{Volume Flow Rate of Exhaust Gas} / \text{Unit Reactor Volume} \tag{4-5}$$

ตารางที่ 4-8 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา K/SUZ-4

Catalyst	K/SUZ-4 (BA:silica sol เป็น 25:75)
Sample weight	0.2, 0.3, 0.5 และ 1 g
Reactor	0.7752 cm.id. stainless steel tube
Bed length	2.7, 4, 6.7, 13.3 cm
Volume reactor	1.27, 1.89, 3.16, 6.28 cm ³
Space velocity (SV)	9417, 6356 , 3795, 1912 h ⁻¹
Temperature	600 °C
Pressure	1 atm

โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 0.3 0.5 และ 1 กรัมที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม ให้ค่า SV มากที่สุด ผลแสดงดังภาพที่ 4-15 พบว่าเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์ (% NO conversion) มีค่าลดลงเช่นกัน ที่เป็นเช่นนี้เพราะว่าค่า SV มากขึ้น โดยที่ในงานวิจัยนี้ควบคุมอัตราการไหลทั้งหมดและเส้นผ่านศูนย์กลางของเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) คงที่ จะทำให้ความยาวของเบดน้อยลง ดังนั้นโอกาสที่ก๊าซจะสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาก็น้อยลง



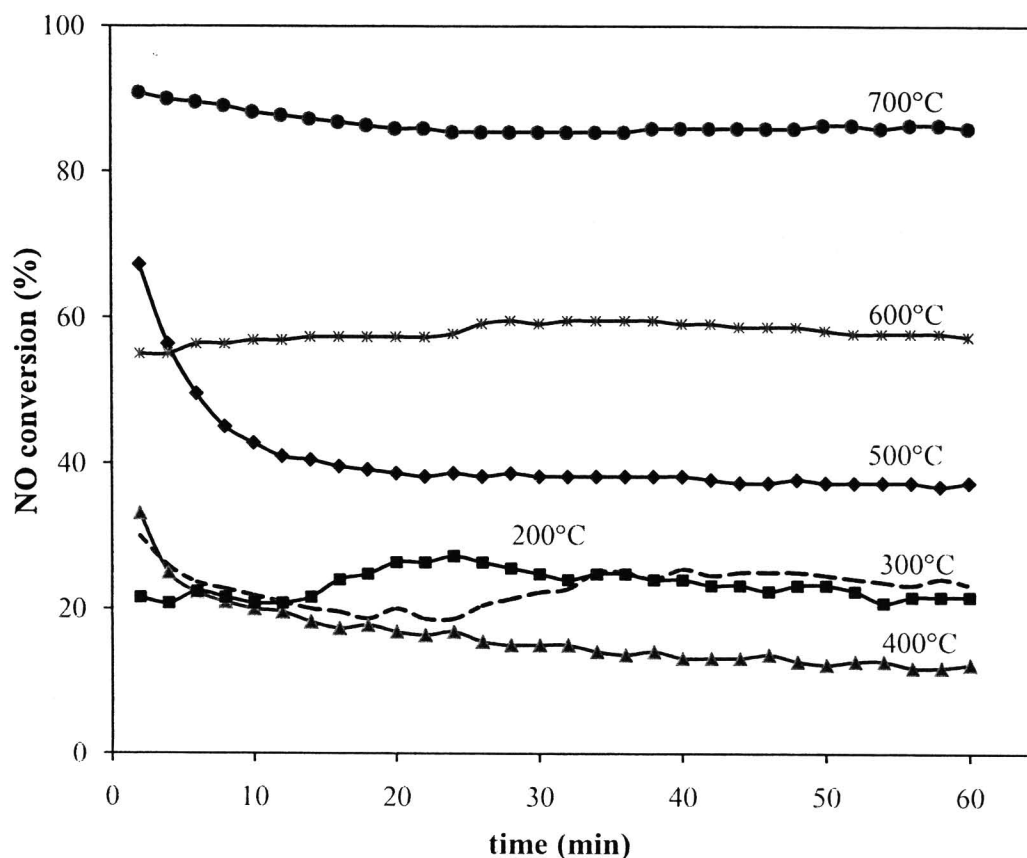
ภาพที่ 4-15 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์

4.5.1.3 การศึกษาผลของอุณหภูมิโดยใช้ K/SUZ-4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
งานวิจัยนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา K/SUZ-4 0.3 กรัม ศึกษาที่อุณหภูมิต่างๆ ตั้งแต่ 200-700 องศาเซลเซียส ดังตารางที่ 4-9

ตารางที่ 4-9 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาผลของอุณหภูมิ

Catalyst	K/SUZ-4 (BA:silica sol เป็น 25:75)
Sample weight	0.3 g
Reactor	0.7752 cm.id. stainless steel tube
Bed length	4 cm
Volume reactor	1.89 cm ³
Space velocity	6356 h ⁻¹
Temperature	200-700 °C
Pressure	1 atm

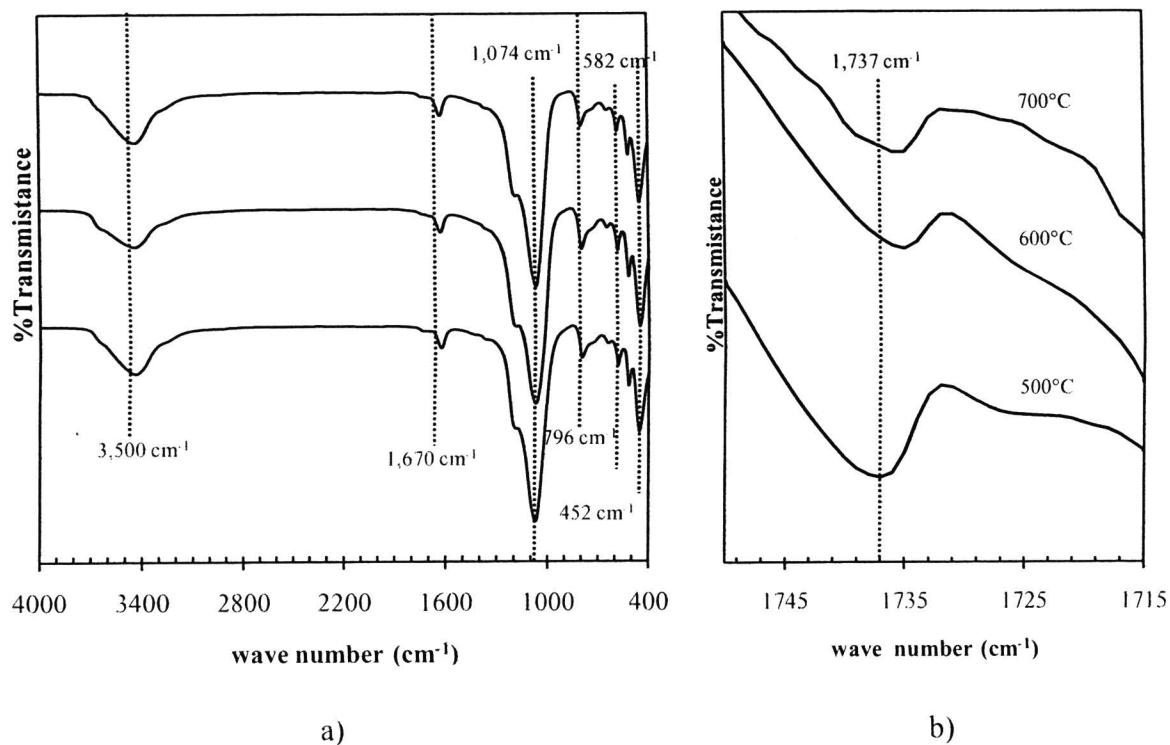
จากการศึกษาพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นสามารถลดก๊าซไนตริกออกไซด์ได้มากขึ้น โดยที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 500 และ 600 องศาเซลเซียสจะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO conversion) เฉลี่ยอยู่ที่ 40.51 และ 57.89 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ดังภาพที่ 4-16 โดยค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO conversion) จะมากที่สุดที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส คืออยู่ที่ประมาณ 86.62 เปอร์เซ็นต์ แต่ที่อุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส จะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO conversion) ต่ำกว่าและมีปริมาณใกล้เคียงกัน คือค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO conversion) อยู่ที่ประมาณ 16-23 เปอร์เซ็นต์ ทั้งนี้เนื่องจากอุณหภูมิสูงขึ้นทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของก๊าซได้มากขึ้นและเป็นการกระตุ้นก๊าซไนตริกออกไซด์ที่ถูกดูดซับอยู่ที่รูพรุนของซีโอไลต์ให้เกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นก๊าซไนโตรเจนได้มากขึ้น



ภาพที่ 4-16 ผลของอุณหภูมิต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์

4.5.1.4 ผล FT-IR spectra ของ K/SUZ-4 ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาแล้ว

ภาพที่ 4-17 แสดงผล FT-IR ของ K/SUZ-4 ที่ผ่านการทำปฏิกิริยารีดักชันก๊าซไนตริกออกไซด์แล้วที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส จากกราฟตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดพีคที่ความยาวคลื่นประมาณ 3,500 1,670 1,074 796 582 และ 452 cm^{-1} ดังแสดงในภาพที่ 4-17a) เป็นพีคของซีโอไลต์ SUZ-4 และนอกจากนี้ก็ยังเกิดพีคที่ตำแหน่งประมาณ 1,737 cm^{-1} จากการขยายภาพดังแสดงในภาพที่ 4-17 b) ซึ่งช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 1727-1740 cm^{-1} แสดงถึงการดูดซับของหมู่ไนโตรซิล (nitrosyl, $(\text{NO})_2$) (Bordiga, et al., 2001; Garin, 2001)



ภาพที่ 4-17 FT-IR spectra ของ K/SUZ-4 ที่ผ่านการทำปฏิกิริยารีดักชันก๊าซไนตริกออกไซด์แล้ว ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส a) ตลอดช่วง 400-4,000 cm^{-1} b) ช่วงที่แสดงหมู่ nitrosyl

4.5.2 การศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SUZ-4 แบบผง

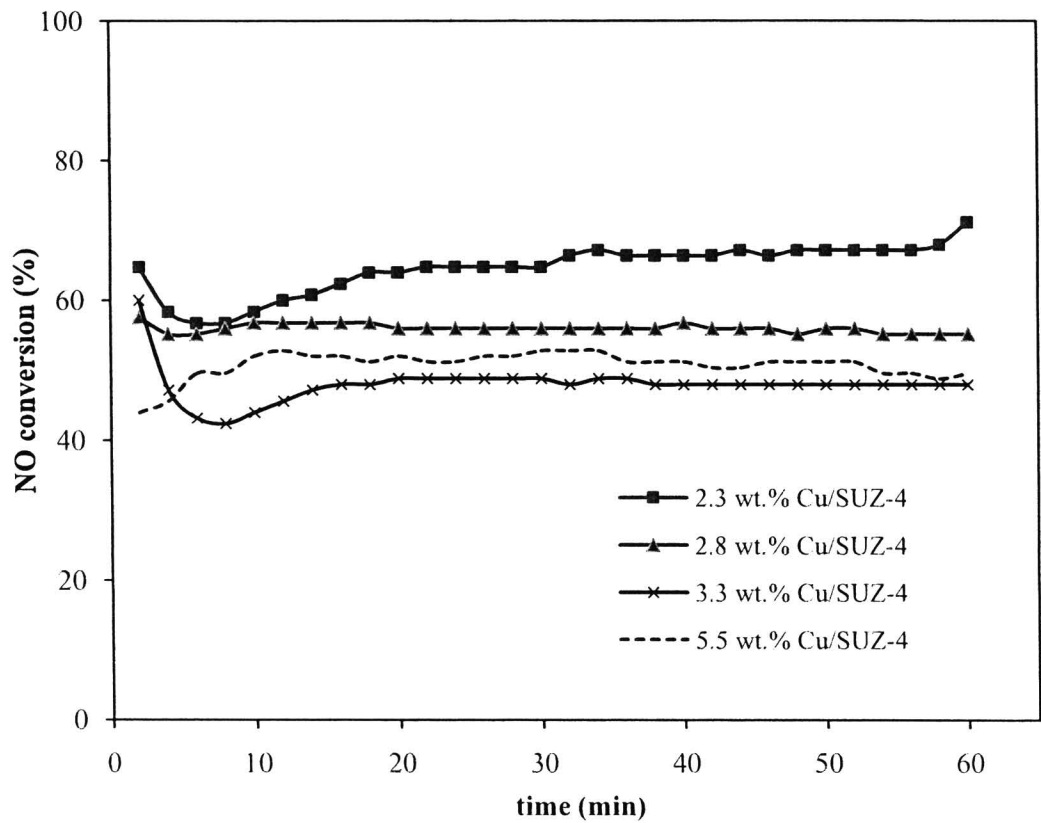
งานวิจัยนี้ศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 0.3 กรัม โดยปรับสัดส่วนการโหลดคอปเปอร์เป็น 2.3 2.8 3.3 และ 5.5 wt.% และใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาระหว่าง 100-700 องศาเซลเซียส ดังตารางที่ 4-10

ตารางที่ 4-10 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SUZ-4

Catalyst	Cu/SUZ-4
Cu loading	2.3, 2.8, 3.3, 5.5 wt.%
Sample weight	0.3 g
Reactor	0.7752 cm.id. stainless steel tube
Bed length	4 cm
Volume reactor	1.89 cm ³
Space velocity	6356 h ⁻¹
Temperature	100, 300, 500, 600, 700°C
Pressure	1 atm

4.5.2.1 การศึกษาผลปริมาณการโหลดคอปเปอร์ (Cu loading)

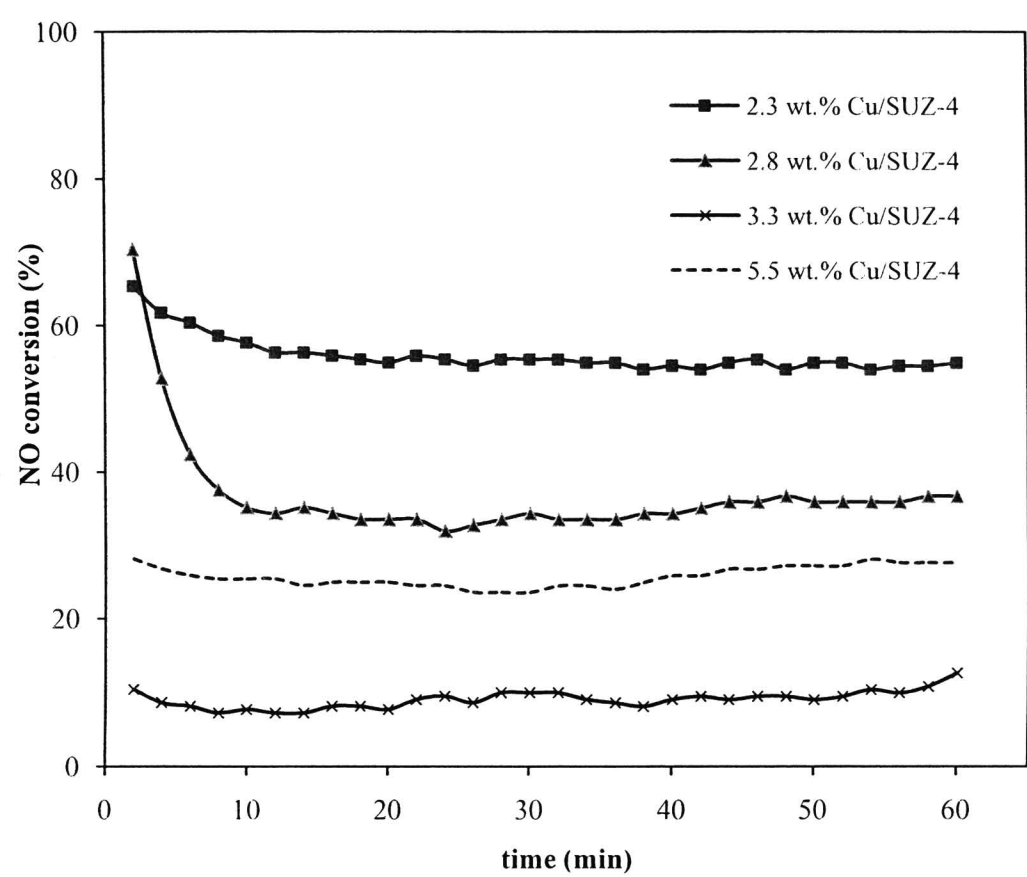
ผลการศึกษาปริมาณของเปอร์เซ็นต์การโหลดคอปเปอร์ (% Cu loading) ต่อประสิทธิภาพการลดก๊าซไนตริกออกไซด์ แสดงดังภาพที่ 4-18 ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 600 องศาเซลเซียส ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3 กรัม พบว่าที่ 2.3 wt.% Cu/SUZ-4 ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO conversion) มากที่สุดคือประมาณ 64.61 เปอร์เซ็นต์ รองลงมาคือการใช้ 2.8 wt.% Cu/SUZ-4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO conversion) เป็น 56.03 เปอร์เซ็นต์



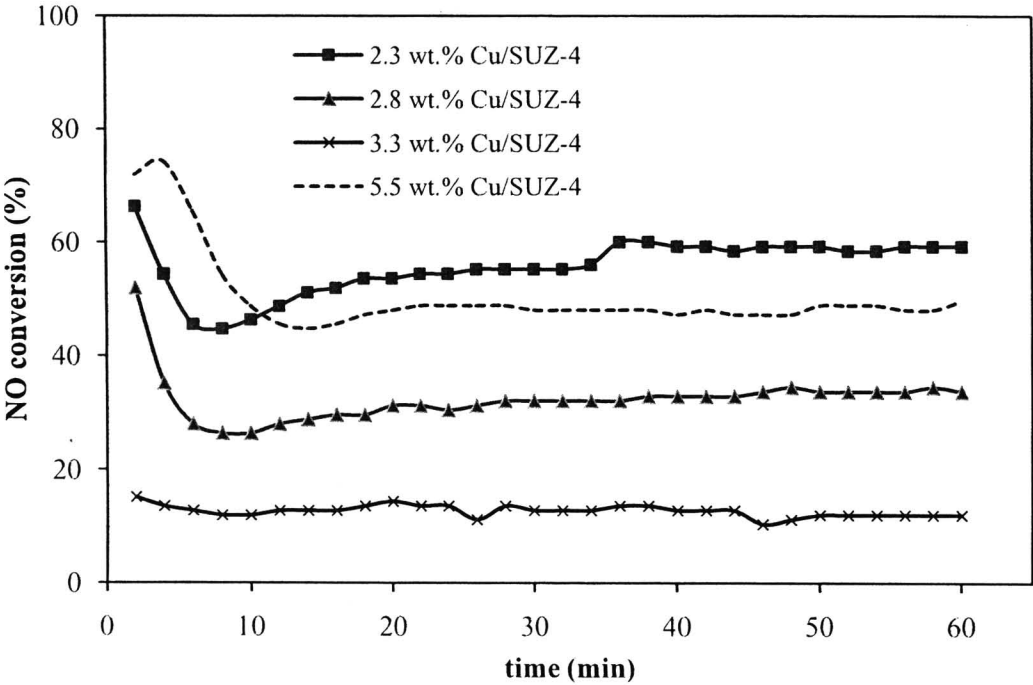
ภาพที่ 4-18 ผลของปริมาณคอปเปอร์ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาที่ 600 องศาเซลเซียส

สำหรับผลการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SUZ-4 ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้แก่ 100 300 500 และ 700 องศาเซลเซียส พบว่าที่ 2.3 wt.% Cu/SUZ-4 ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO conversion) มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นซึ่งในช่วงอุณหภูมิ 500-700 องศาเซลเซียส ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO conversion) ประมาณ 56-65 เปอร์เซ็นต์ ดังภาพที่ 4-18 ถึง 4-20 แต่ที่อุณหภูมิต่ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวจะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO conversion) ใกล้เคียงกันโดยที่ 100 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 4-21) จะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO conversion) ประมาณ 15-33 เปอร์เซ็นต์ และที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 4-22) จะให้การเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO conversion) ประมาณ 9-18 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่า K/SUZ-4 และ Cu/SUZ-4 ที่อุณหภูมิต่ำไม่มีผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์มากนักในการใช้ Cu/SUZ-4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อใช้โลหะคอปเปอร์ในการเตรียมเพิ่มมากขึ้นกลับส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซ

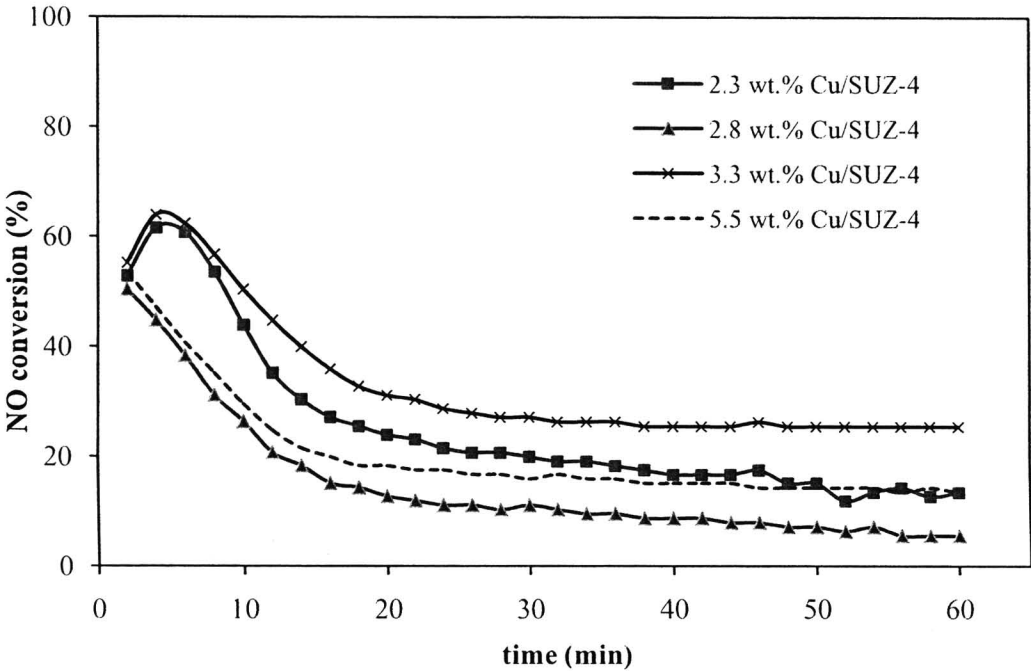
ไนตริกออกไซด์ลดลง จากงานวิจัยของ Subbiah, et al. (2003) Torre-Abreu, et al. (1999) และ Lisi, et al. (2009) ได้รายงานถึงภาวะการหน่วงของปฏิกิริยาในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะทรานซิชันว่าเกิดจากรวมกลุ่มของไอออนของโลหะในโครงสร้างของซีโอไลต์ และอาจจะเกิดเป็นสารประกอบโลหะออกไซด์ขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อมีการโหลดโลหะในปริมาณมาก



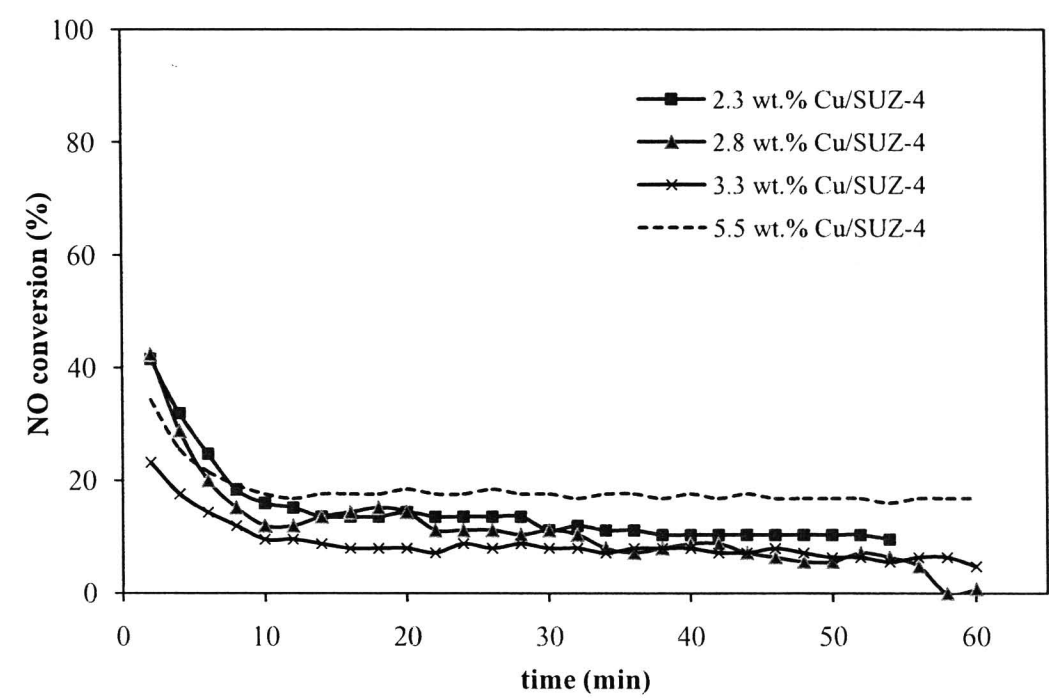
ภาพที่ 4-19 ผลของปริมาณคอปเปอร์ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาที่ 500 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4-20 ผลของปริมาณคอปเปอร์ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาที่ 700 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4-21 ผลของปริมาณคอปเปอร์ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาที่ 100 องศาเซลเซียส

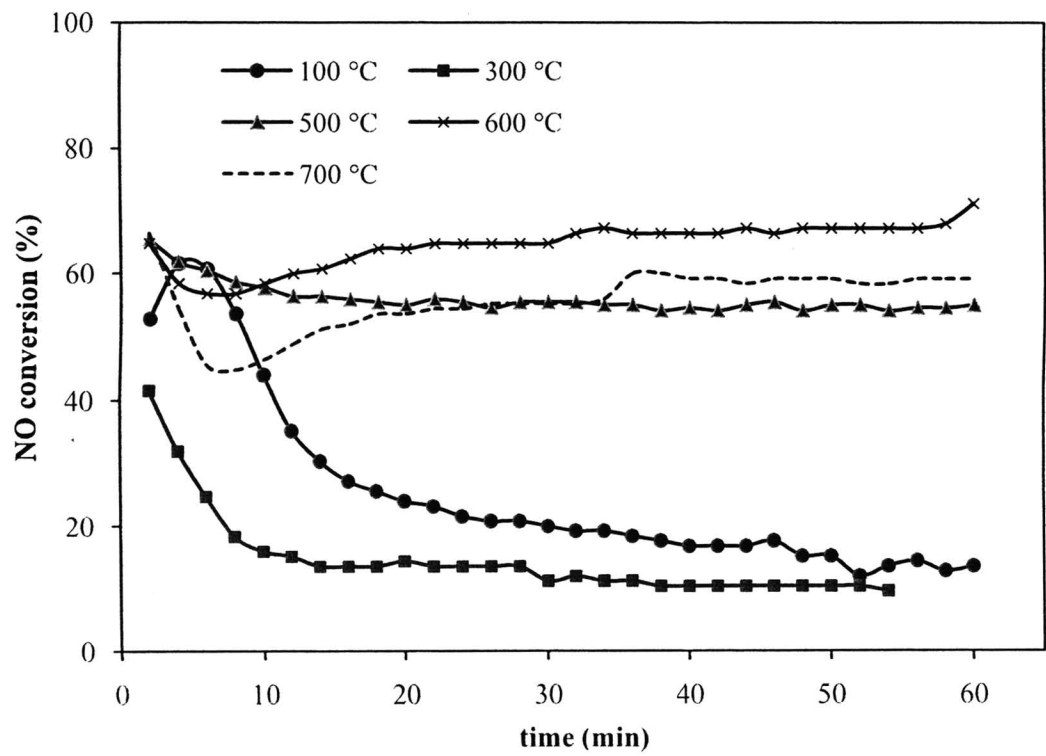


ภาพที่ 4-22 ผลของปริมาณคอปเปอร์ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส

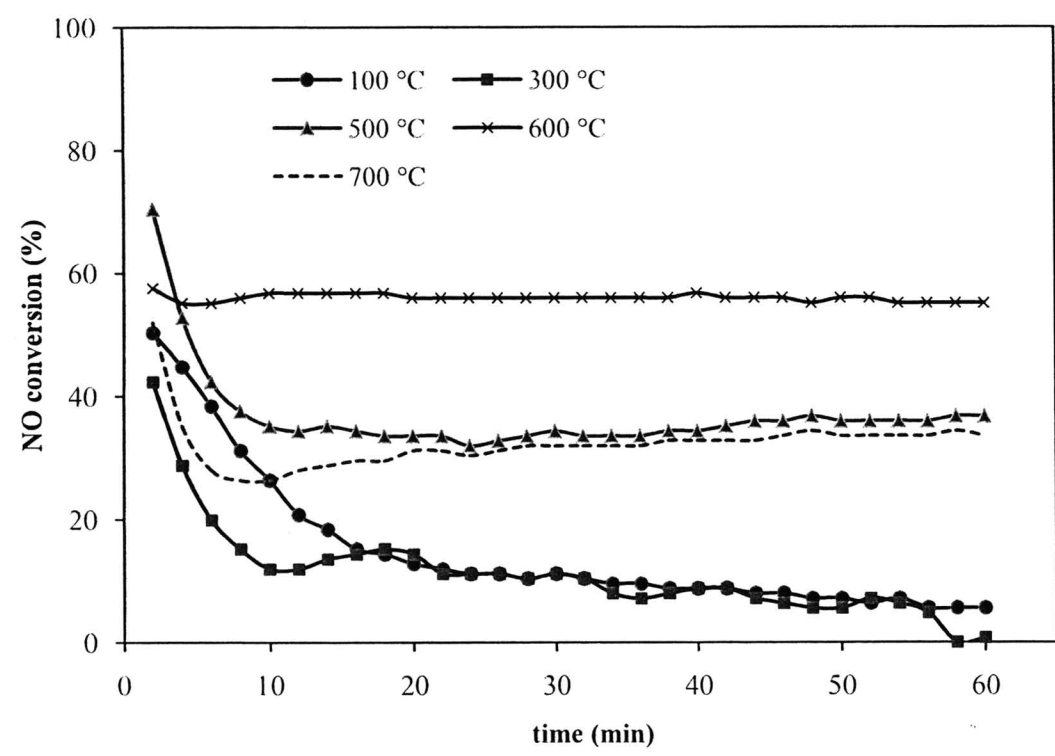
4.5.2.2 การศึกษาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาของ Cu/SUZ-4

การศึกษาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาโดยใช้ Cu/SUZ-4 ที่ เปอร์เซ็นต์การโหลดคอปเปอร์ (% Cu loading) ต่างๆ กัน

พบว่าการใช้ Cu/SUZ-4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา มากที่สุดที่ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยการใช้ 2.3 และ 2.8 wt.% Cu/SUZ-4 (ภาพที่ 4-23 และ ภาพที่ 4-24) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยามากที่อุณหภูมิช่วง 500-700 องศาเซลเซียส

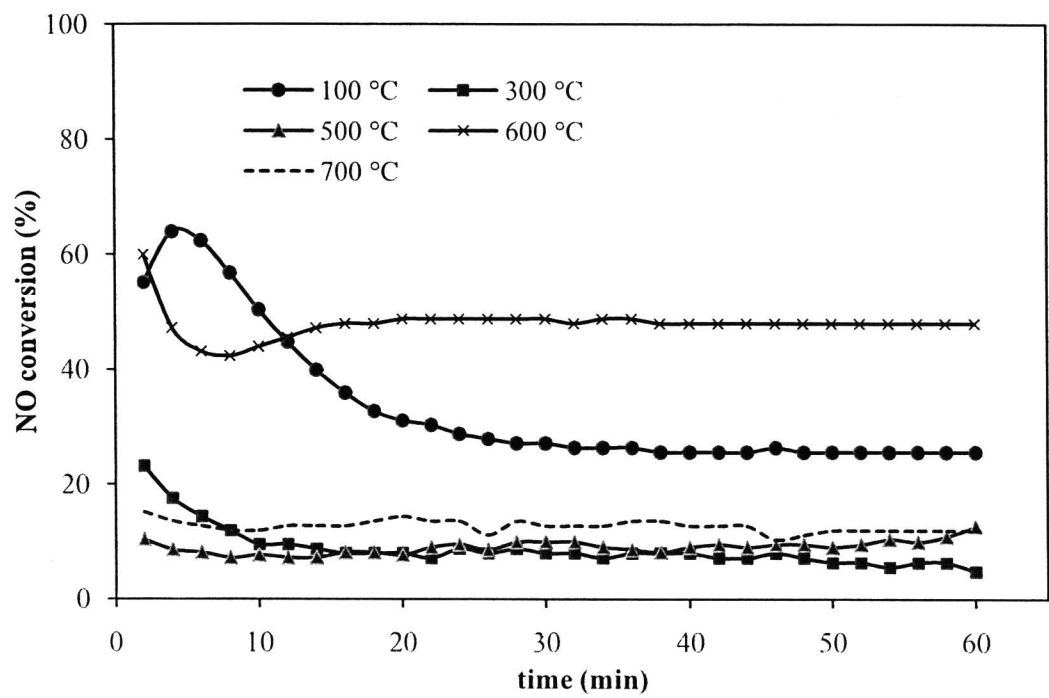


ภาพที่ 4-23 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาของ 2.3 wt.% Cu/SUZ-4

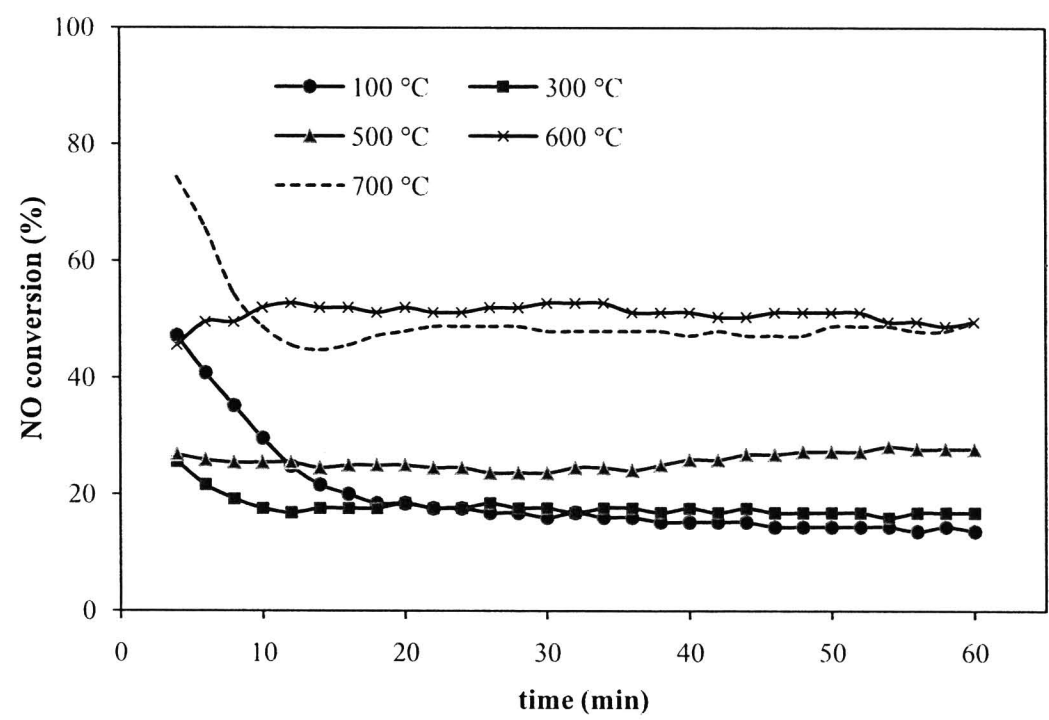


ภาพที่ 4-24 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาของ 2.8 wt.% Cu/SUZ-4

สำหรับสัดส่วนของการไหลคอปเปอร์อื่นๆ ให้ผลสอดคล้องกันโดยมีค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์มากที่สุดที่ 600 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 4-25 และ 4-26

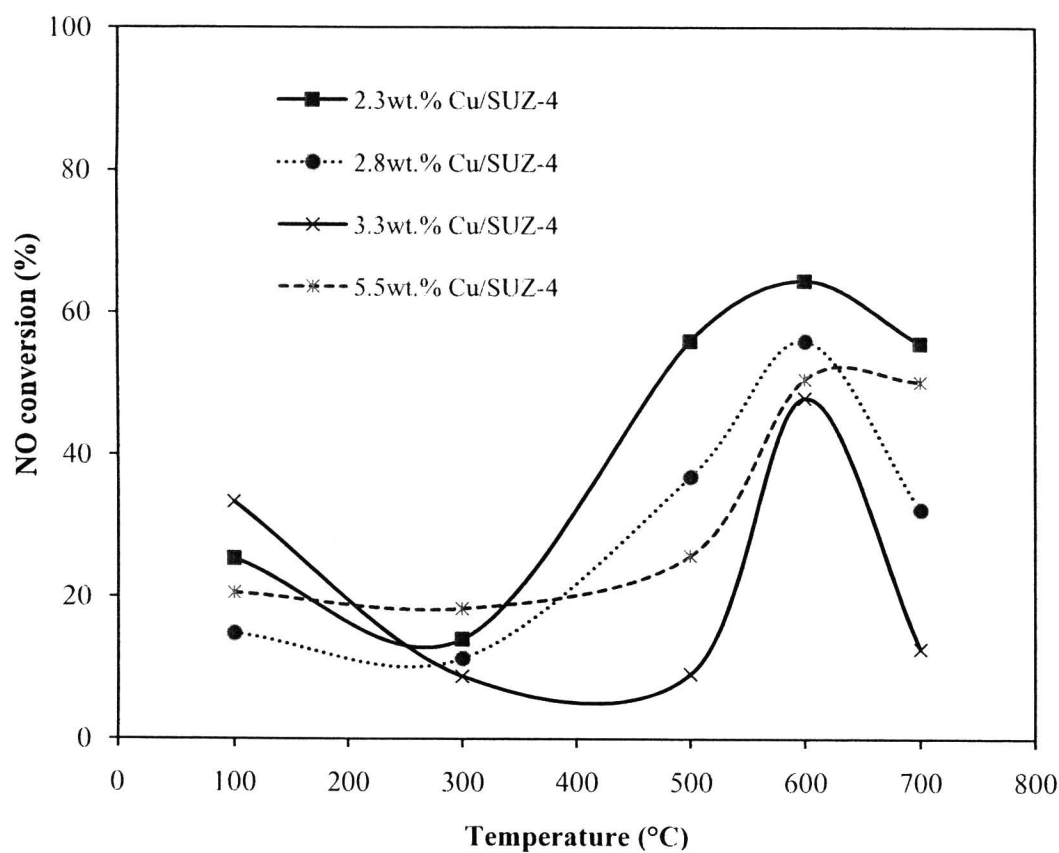


ภาพที่ 4-25 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาของ 3.3 wt.% Cu/SUZ-4



ภาพที่ 4-26 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาของ 5.5 wt.% Cu/SUZ-4

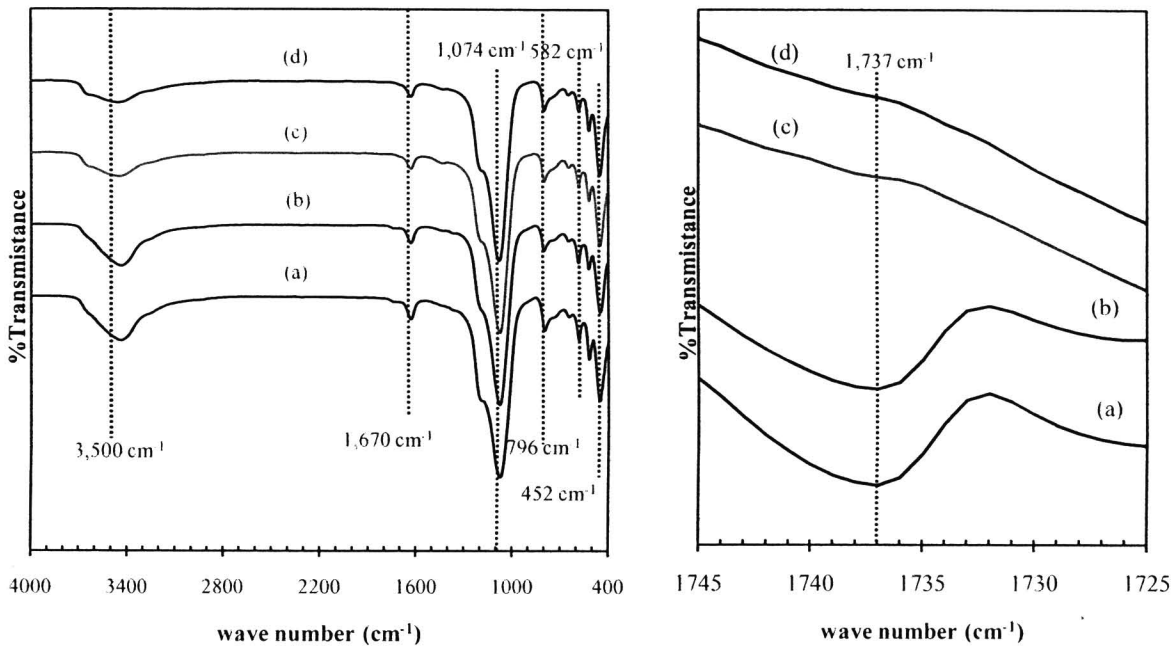
จากผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดอาจสรุปได้ดังภาพที่ 4-27 ซึ่งพบว่า การแลกเปลี่ยนไอออนกับคอปเปอร์ที่ 2.3 wt.% เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวมากที่สุดและมีความว่องไวในช่วงอุณหภูมิกว้าง รองลงมาจะเป็นที่ 2.8 wt.% ซึ่งงานวิจัยของ Subbiah, et al. (2003) ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SUZ-4 โดยใช้เอทิลีนเป็นตัวรีดิวซ์ได้แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่แลกเปลี่ยนไอออนที่ 2.3-3.3 wt.% จะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO conversion) สูง ส่วนที่ 5.5 wt.% Cu/SUZ-4 ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO conversion) จะลดลง ซึ่งผลงานวิจัยในครั้งนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Subbiah, et al. (2003) ดังกล่าวข้างต้น



ภาพที่ 4-27 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาของ Cu/SUZ-4 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

4.5.2.3 ผล FT-IR spectra ของ Cu/SUZ-4 ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาแล้ว

กราฟภาพที่ 4-28 (a) และ (b) แสดงผล FT-IR ของ 2.3 wt.% Cu/SUZ-4 ที่ผ่านการทำปฏิกิริยารีดักชันก๊าซไนตริกออกไซด์ที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และตัวเร่งปฏิกิริยา 3.3 wt.% Cu/SUZ-4 และ 5.5 wt.% Cu/SUZ-4 ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่ 700 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 4-28 (c) และ (d)) จากกราฟจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดพีคที่ความยาวคลื่นประมาณ 3,500 1,670 1074 796 582 และ 452 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคของซีโอไลต์ SUZ-4 และช่วงความยาวคลื่นประมาณ 1727-1740 cm^{-1} แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันของหมู่ไนโตรซิล (nitrosyl, $(\text{NO})_2$) (Bordiga, et al., 2001; Garin, 2001) ดังนั้นพีคที่บริเวณ 1,737 cm^{-1} แสดงถึงการดูดซับหมู่ไนโตรซิล (nitrosyl, $(\text{NO})_2$)



ภาพที่ 4-28 FT-IR spectra ของ Cu/SUZ-4 ที่ทำปฏิกิริยาแล้ว (a) 2.3 wt.% Cu/SUZ-4 ที่ทำปฏิกิริยา ที่ 500 องศาเซลเซียส (b) 2.3wt.% Cu/SUZ-4 ที่ทำปฏิกิริยาที่ 600 องศาเซลเซียส (c) 3.3 wt.% Cu/SUZ-4 ทำปฏิกิริยาที่ 700 องศาเซลเซียส และ (d) 5.5 wt.% Cu/SUZ-4 ทำปฏิกิริยาที่ 700 องศาเซลเซียส

ภาพที่ 4-28 (c) และ (d) ที่สัดส่วน 3.3 wt.% และ 5.5 wt.% Cu/SUZ-4 ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 700 องศาเซลเซียส ไม่เกิดพีคที่เป็นการดูดซับของหมู่ไนโตรซิล ((NO)₂) และพีคที่ตำแหน่ง 3,500 cm⁻¹ มีพื้นที่ใต้พีคน้อยลงและให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO conversion) ที่ไม่สูงมากนักเนื่องจากการทดสอบปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงจะทำให้เกิดสารประกอบคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) จากไอออนของคอปเปอร์ที่อยู่ในรูพรุนซีโอไลต์ได้หรือเกิดจาก Cu(OH)₂ เปลี่ยนเป็นสารประกอบคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ซึ่งเป็นสารประกอบที่หน่วยการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซไนตริกออกไซด์ (Lisi, et al., 2009; Subbiah, et al., 2003 และ Torre-Abreu, et al., 1999) ซึ่งสอดคล้องกับผลการวัดการเปลี่ยนแปลงก๊าซไนตริกออกไซด์ข้างต้น