



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี

วิศวกรรมเคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SUZ-4 เพื่อใช้ในปฏิกิริยารีดักชันไนโตรเจนออกไซด์:
ผลของเทคนิคการบรรจุ Cu ลงบนตัวรองรับ

Synthesis of Cu/SUZ-4 Catalysts for Reduction of NO_x: Effect of Cu Loading
Techniques

นามผู้วิจัย นายสุทธิพงษ์ เลิศอุไรวงศ์

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ไพศาล คงกาญจนาย, Ph.D.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(รองศาสตราจารย์อภิญา ควงจันทร์, Ph.D.)

หัวหน้าภาควิชา

(รองศาสตราจารย์อภิญา ควงจันทร์, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญญา วีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SUZ-4 เพื่อใช้ในปฏิกิริยารีดักชันไนโตรเจนออกไซด์: ผลของ
เทคนิคการบรรจุ Cu ลงบนตัวรองรับ

Synthesis of Cu/SUZ-4 Catalysts for Reduction of NO_x : Effect of Cu Loading Techniques

โดย

นายสุทธิพงษ์ เลิศอุไรวงศ์

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2554

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้เนื่องจากความช่วยเหลือและความกรุณาจากบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ไพศาล คงคาบุญญา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก และรองศาสตราจารย์อภิญญา ดวงจันทร์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ให้ความดูแลเอาใจใส่ ให้คำแนะนำ คำปรึกษาในการแก้ปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นตลอดการศึกษาวิจัย และสละเวลาตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ เครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆ ในการทำวิทยานิพนธ์และขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่าน รวมถึงเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ในภาควิชาวิศวกรรมเคมี ที่ให้การสนับสนุนในการทำวิทยานิพนธ์มาโดยตลอด

ขอขอบคุณสถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (KURDI) ที่ให้การสนับสนุนในด้านทุนวิจัยและส่งเสริมการทำวิทยานิพนธ์

ประโยชน์อันใดอันจะเกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ขอมอบแด่ คุณพ่อ คุณแม่และคณาจารย์ทุกท่าน ที่เมตตาอบรมสั่งสอน ให้คำแนะนำต่างๆ จนถึงปัจจุบัน สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา-มารดา ญาติพี่น้องที่เป็นกำลังใจเสมอมา จนสำเร็จการศึกษา

สุทธิพงษ์ เลิศอุไรวงศ์

กันยายน 2554

สุทธิพงษ์ เลิศสุไรวงศ์ 2554: การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SUZ-4 เพื่อใช้ในปฏิกิริยารีดักชันไนโตรเจนออกไซด์: ผลของเทคนิคการบรรจุ Cu ลงบนตัวรองรับ ปริญา
วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รองศาสตราจารย์ไพศาล คงกาญจนาย, Ph.D. 68 หน้า

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SUZ-4 โดยใช้ถ้ำเคลือบเป็นแหล่งให้ซิลิกาเพื่อใช้ในปฏิกิริยารีดักชันก๊าซไนตริกออกไซด์ ทำการสังเคราะห์ SUZ-4 โดยใช้อัตราส่วนระหว่างซิลิกาจากถ้ำเคลือบต่อซิลิกาโซล เท่ากับ 50:50 ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 150 องศาเซลเซียส ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 4 วัน และความเร็วในการกวนเท่ากับ 250 รอบต่อนาที ทำการเคลือบคอปเปอร์ไนเตรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) บนซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 4 วิธีได้แก่การจุ่มชุบ (Incipient wetness impregnation) การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange) การบรรจุในโครงสร้าง (Incorporation) และการสกัดด้วยกรด (Leaching) โดยทั้ง 4 วิธีจะทำการโหลดปริมาณคอปเปอร์ 2 ค่าคือ 2 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก หลังจากนั้นนำไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยารีดักชันก๊าซไนตริกออกไซด์โดยใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นตัวรีดิวซ์ ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแพคเกจทำการป้อนก๊าซผสมระหว่าง H_2 -NO- O_2 -He ด้วยอัตราส่วน 20:26.67:3.33:50 ที่สภาวะคงตัว โดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 280 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ อัตราการไหลของก๊าซรวม 60 มิลลิลิตรต่อนาที วิเคราะห์ก๊าซผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคก๊าซโครมาโทกราฟี นำผลการวิเคราะห์ที่ได้ไปหาค่าร้อยละการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์ (% Conversion of NO) พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะคอปเปอร์เท่ากับร้อยละ 5 โดยน้ำหนักบนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SUZ-4 ด้วยวิธีการจุ่มชุบ ให้ค่าร้อยละการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์สูงสุด 82.22 เปอร์เซ็นต์ แต่เมื่อมีองค์ประกอบของ O_2 ในก๊าซผสมค่าสัดส่วนการแปลงผันเฉลี่ยของก๊าซไนตริกออกไซด์จะให้ค่าที่ต่ำลงเหลือ 55.05 เปอร์เซ็นต์

Suttipong Leruraivong 2011: Synthesis of Cu/SUZ-4 Catalysts for Reduction of NO_x :
Effect of Cu Loading Techniques. Master of Engineering (Chemical Engineering),
Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis
Advisor: Associate Professor Paisan Kongkachuichay, Ph.D. 68 pages.

This research is the synthesis of Cu/SUZ-4 catalyst in NO reduction by using rice husk ash (RHA) as a combined silica source. The starting synthesized molar composition was RHA:Silica sol = 50:50. The hydrothermal temperature was set at 150 °C, rotation speed was 250 rpm and hydrothermal time was 4 days. The obtained SUZ-4 was loaded with $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ by several techniques, including incipient wetness impregnation, ion exchange, incorporation, and leaching, using various concentrations of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ at 2 and 5 wt.%. Subsequently, the Cu/SUZ-4 catalysts were used to catalyze the NO reduction in a packed-bed reactor using H_2 as a reducing gas. The feed containing H_2 -NO- O_2 -He with a molar composition of 20:20.67:3.33:50 was fed with a flow rate 60 ml/min. The reaction was carried out at 280 °C, atmospheric pressure. The effluent gases composition was analyzed by Gas Chromatograph and the total conversion of NO was determined. It was found that the maximum conversion of 82.22 % was achieved when using 5 wt% Cu/SUZ-4 with incipient wetness impregnation technique. For reaction with O_2 presence, the conversion of NO was decreased to 55.05 %.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

สารบัญ

หน้า

สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	3
การตรวจเอกสาร	4
อุปกรณ์และวิธีการทดลอง	25
อุปกรณ์	25
วิธีการทดลอง	30
ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	36
สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	46
สรุปผลการทดลอง	46
ข้อเสนอแนะ	47
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	48
ภาคผนวก	52
ภาคผนวก ก การคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบ	53
ภาคผนวก ข XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4	59
ภาคผนวก ค การวิเคราะห์ผลเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณจาก Gas Chromatography	61
ภาคผนวก ง การคำนวณร้อยละการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์	66
ประวัติการศึกษาและการทำงาน	68

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบ	5
2	ขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ชนิดต่างๆ	8
3	ปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่มีการโหลดปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักด้วยเทคนิคการจุ่มซุบ	40
4	ปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่มีการโหลดปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักด้วยเทคนิคการจุ่มซุบ	40
5	ปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่มีการโหลดปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักด้วยเทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออน	41
6	ปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่มีการโหลดปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักด้วยเทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออน	41
7	ปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีบรรจุในโครงสร้าง (Incorporation)	42
8	ปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการสกัดด้วยกรด (Leaching)	42
ตารางผนวกที่		
ก1	สูตรโมเลกุล ความบริสุทธิ์ และน้ำหนักโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และ Cu/SUZ-4	54

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	แกลบและเถาแกลบ	4
2	โครงสร้างทรงสี่หน้าของการจัดเรียงตัวในผลึกของซีโอไลต์	7
3	ขั้นตอนการละลายของแก้วและการเกิดซีโอไลต์	10
4	โครงสร้างย่อยของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และโครงสร้างย่อยของซีโอไลต์ชนิด FER	12
5	โครงสร้างสามมิติของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ระนาบ [001]	13
6	ช่องว่างของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4	13
7	แผนภูมิแสดงแหล่งกำเนิดก๊าซในโครเจนออกไซด์	15
8	ชุดเครื่องปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลพร้อมเครื่องควบคุมอุณหภูมิและความเร็วรอบ	25
9	อุปกรณ์ทดสอบปฏิกิริยา	26
10	เครื่อง X-Ray Diffraction (XRD)	27
11	เครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM)	27
12	เครื่อง X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF)	28
13	เครื่องก๊าซโครโมโตกราฟ (Gas Chromatograph, GC)	28
14	เถาแกลบเผาที่ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	30
15	ภาพจำลองเครื่องปฏิกรณ์และผลิตภัณฑ์ที่เป็นไปได้จากการเกิดปฏิกิริยา	35
16	XRD pattern ของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้เทียบกับ XRD pattern มาตรฐาน	37
17	XRD Pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 กับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ผ่านการเอาอลูมินัมออกเรียบร้อยแล้ว	38
18	ภาพถ่าย SEM ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SUZ-4 ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ	39

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
19 ความสัมพันธ์ระหว่างการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์กับเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่ง 7 ชนิดที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะที่ไม่มีก๊าซออกซิเจน	43
20 ความสัมพันธ์ระหว่างการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์กับเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่ง 3 ชนิดที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะที่มีก๊าซออกซิเจน	44
ภาพผนวกที่	
ข1 XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4	60
ค1 โครงสร้างของเครื่อง Gas chromatograph	62
ค2 ลักษณะของโครมาโตแกรมที่ได้จากเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟซึ่งประกอบไปด้วยก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซไนตริกออกไซด์ และก๊าซไนโตรเจน	63
ค3 Calibration Curve สำหรับก๊าซไนตริกออกไซด์	65

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SUZ-4 เพื่อใช้ในปฏิกิริยารีดักชันไนโตรเจนออกไซด์: ผลของเทคนิคการบรรจุ Cu ลงบนตัวรองรับ

Synthesis of Cu/SUZ-4 Catalysts for Reduction of NO_x: Effect of Cu Loading Techniques

คำนำ

ปัจจุบันรถยนต์มีความจำเป็นสำหรับมนุษย์จนกล่าวได้ว่าเป็นปัจจัยที่ 5 เพื่อใช้อำนวยความสะดวกในการคมนาคม อย่างไรก็ตามการใช้รถยนต์ก็ก่อให้เกิดก๊าซพิษจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงด้วยเช่นกัน จากการสำรวจพบว่าก๊าซไนโตรเจนออกไซด์มีปริมาณทั้งหมด 6 % ของก๊าซพิษในอากาศซึ่งในปริมาณดังกล่าวเป็นผลมาจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงของเครื่องยนต์มากที่สุด

ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ ส่วนมากประกอบด้วย ก๊าซไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) และ ก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) หรือบางทีเรียกรวมว่า NO_x (โดย NO_x เป็นชื่อเรียกของสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน ซึ่งมีอยู่ทั้งหมด 8 ชนิด ได้แก่ NO, NO₂, NO₃, N₂O, N₂O₂, N₂O₃, N₂O₄ และ N₂O₅) ซึ่งถือว่าเป็นสารมลพิษชนิดหนึ่ง โดยทั่วไปพบได้จากไอเสียของเครื่องยนต์สันดาปภายใน (Internal Combustion Engine) ที่ใช้ในรถยนต์ทั่วไปหรือในโรงงานอุตสาหกรรม NO_x เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง N₂ และ O₂ ที่อุณหภูมิสูง โดยในการเผาไหม้เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ ถ้ามีการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ ก๊าซไอเสียที่ปล่อยออกมานั้นจะเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ไอน้ำ (H₂O) และก๊าซไนโตรเจน (N₂) โดยจะต้องมีอัตราส่วนผสมของอากาศต่อเชื้อเพลิงเป็นตัวเลขที่เหมาะสมที่สุดค่าหนึ่งที่มีการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งเรียกค่านั้นว่า Stoichiometric Air/Fuel Ratio สำหรับเครื่องยนต์เบนซินและดีเซลนั้น อัตราส่วนที่เหมาะสมจะมีค่าเท่ากับ 14.7 : 1 โดยน้ำหนัก ดังนั้นถ้าได้ทั้งค่าต่ำกว่า Stoichiometric Air/Fuel Ratio (ออกซิเจนน้อยกว่าเชื้อเพลิง) ซึ่งเรียกว่า Rich-burn Engine แต่ถ้าได้ค่าสูงกว่า Stoichiometric Air/Fuel Ratio (ออกซิเจนมากกว่าเชื้อเพลิง) ซึ่งเรียกว่า Lean-burn Engine ซึ่งทั้งสองกรณีนี้จะถือว่าเป็นกรณีที่ไม่พึงปรารถนา ทั้งในแง่ของสมรรถนะ และมลภาวะที่เกิดขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีของ Lean-burn Engine จะเกิดขึ้นได้มากในเครื่องยนต์รุ่นใหม่ ๆ ดังนั้นในเครื่องยนต์ที่พัฒนาขึ้นใหม่ จึงมีโอกาสเกิดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์สูงขึ้น ดังนั้นจึงมีข้อบังคับทางสิ่งแวดล้อมในเรื่องปริมาณที่ขอมให้ปล่อยออกสู่

บรรยากาศ ถึงแม้ว่าในรถยนต์นั้นจะติดตั้ง Catalytic Converter ซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Three-Way Catalyst (TWC) ช่วยในการกำจัดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนส่วนที่เหลือ CO และ NO_x ได้มากกว่า 99% แต่ก็ยังมีข้อจำกัดตรงที่ TWC ไม่เหมาะกับเครื่องยนต์ยุคใหม่ que พัฒนาให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น เนื่องจาก TWC ไม่สามารถรีดิวซ์ NO_x ภายใต้สภาวะที่มี O₂ (Lean-burn Engine) จึงมีความพยายามที่จะพัฒนาสารตัวเร่งปฏิกิริยาตัวใหม่ที่สามารถรีดิวซ์ NO_x ได้ดีภายใต้สภาวะที่มี O₂ (Lean-burn Engine) ตัวเร่งที่ต้องการต้องมีความว่องไวสูงมาก เพราะมีเวลาในการทำปฏิกิริยา (Contact Time) สั้นมาก และในบางสภาวะต้องทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิค่อนข้างต่ำ อย่างเช่น ไอเสียจากเครื่องยนต์ดีเซลบางประเภท ดังนั้นตัวเร่งที่ดีต้องสามารถทำงานได้ดีในช่วงอุณหภูมิกว้าง (Wide Window of Operating Temperatures) ต้องมีอายุการใช้งานยาวนานพอกับอายุของเครื่องยนต์

ปัจจุบันนี้ยังไม่สามารถพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตอบสนองความต้องการดังกล่าวได้ครบทุกด้าน แต่ก็มี ความพยายามที่จะสร้างและทดลองใช้ตัวเร่งชนิดต่างๆ ซึ่งตัวเร่งที่ได้รับความสนใจมากที่สุดกลุ่มหนึ่ง คือ ซีโอไลต์ชนิด MFI (ZSM-5), MOR, FAU, FER และ IM5 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของ Cu, Pt, Ag, Fe, Co, Ce, Rh, Pd, Ni, Mn และ Ga โดยใช้ไฮโดรคาร์บอนที่เหลือจากการเผาไหม้เป็นตัวรีดิวซ์ เรียกว่ากระบวนการนี้ว่า HC-SCR (Hydrocarbon-Selective Catalytic Reduction) อย่างไรก็ตาม ยังมีปัญหาที่มีผลกระทบต่อความสามารถในการทำงานของซีโอไลต์เหล่านี้เป็นอย่างมาก โดยเฉพาะกับ Cu-ZSM-5 ที่เป็นตัวเร่งที่ได้รับความสนใจมากที่สุด คือ การเสื่อมสภาพอย่างถาวร (Permanent Deactivation) ภายใต้สภาวะที่มีไอน้ำ ทำให้เกิดการสูญเสียอะตอมของ อลูมิเนียมจากโครงสร้าง (Hydrothermal De-alumination)

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่จึงดำเนินต่อไปและจากการศึกษาพบว่าซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีคุณสมบัติ Hydrothermal Stability สูงกว่าซีโอไลต์ชนิดอื่น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงนำซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลเจล มาเตรียมโดยการโหลดโลหะคอปเปอร์ (Cu) ด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่การจุ่มชุบ (Incipient wetness impregnation) การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange) การบรรจุในโครงสร้าง (Incorporation) และการสกัดด้วยกรด (Leaching) ทั้ง 4 วิธีจะ ใช้สารละลายคอปเปอร์ไนเตรต (Cu(NO₃)₂) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากำจัดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์จากการเผาไหม้เชื้อเพลิงของเครื่องยนต์ที่ใช้ในการกำจัดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ โดยซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 นั้นจะสังเคราะห์จากเถ้าแกลบที่เหลือใช้จากการใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตไอน้ำเพื่อปั่นเทอร์ไบน์ผลิตกระแสไฟฟ้าในอัตราส่วน 50:50 ของแกลบต่อซิลิกาโซล

วัตถุประสงค์

ศึกษาผลของเทคนิคการโหลดและปริมาณคอปเปอร์ลงในตัวรองรับซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ต่อการเร่งปฏิกิริยารีดักชันไนโตรเจนออกไซด์

ขอบเขตงานวิจัย

1. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SUZ-4 ด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่การจุ่มชุบ (Incipient wetness impregnation) การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange) การบรรจุในโครงสร้าง (Incorporation) และการสกัดด้วยกรด (Leaching)
2. การกำจัด NO_x ใช้ปฏิกิริยารีดักชัน NO_x ด้วย H_2 และศึกษาการป้อน O_2 เพื่อจำลองก๊าซไอเสียจากเครื่องยนต์แบบ Lean-burn Engine.

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้เรียนรู้การสังเคราะห์ซีโอไลต์ SUZ-4 ด้วยเทคนิคต่างๆ และการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ SUZ-4 เพื่อใช้ในการกำจัด NO_x
2. สามารถนำเถ้าเคลือบที่เหลือจากภาคอุตสาหกรรมมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตซีโอไลต์ SUZ-4 ได้

การตรวจเอกสาร

1. แกลบและเถ้าแกลบ

สำหรับประเทศไทยนั้น ข้าวเป็นพืชเศรษฐกิจที่มีการปลูกและส่งออกมากที่สุด ดังนั้น แกลบซึ่งเป็นกากของเสียที่เกิดจากการสีข้าว จึงถูกผลิตออกมาในแต่ละปีเป็นจำนวนมาก แต่เดิมนั้น มีโรงสีข้าวที่มีขนาดใหญ่จำนวนมากไม่นิยมใช้แกลบในการขับเคลื่อนเครื่องสีข้าว ผลิตไฟฟ้า หรือไอน้ำเพื่อใช้ในการอบข้าว หรือนึ่งข้าว บางแห่งใช้แกลบเพื่อเป็นอาหารสัตว์ แต่ถึงอย่างไรก็ตาม ก็ยังไม่สามารถจัดการกับปัญหาที่เกิดจากการที่ปริมาณของแกลบที่มีมากเกินไปจะกำจัดได้ โดยประเทศไทยมีการผลิตข้าวในปริมาณสูงถึงประมาณ 17 ล้านตันต่อปี ทำให้เกิดแกลบจากขั้นตอนการสีข้าวในปริมาณมาก มีการนำแกลบไปใช้ประโยชน์ในหลายลักษณะ เช่น

1. ใช้เป็นเชื้อเพลิง โดยแกลบสามารถให้พลังงานความร้อนได้ประมาณ 3,800 กิโลแคลอรีต่อกิโลกรัม ซึ่งใกล้เคียงกับถ่านไม้ที่ให้พลังงานความร้อนในช่วง 4,500 ถึง 5,000 กิโลแคลอรีต่อกิโลกรัม
2. ใช้ผสมกับดินเหนียวทำอิฐ ซึ่งทำให้อิฐที่ได้แข็งแรงแต่สามารถตัดเจาะรูหรือตอกตะปูได้
3. ใช้ในฟาร์มเลี้ยงสัตว์ เช่น ไก่และสุกร
4. ใช้เป็นแหล่งธาตุอาหารของพืช โดยใช้ผสมกับปุ๋ยแอมโมเนีย ช่วยให้ผลผลิตของข้าวเพิ่มขึ้นจากการใช้ปุ๋ยเคมีเพียงอย่างเดียว 5 ถึง 24 เปอร์เซ็นต์
5. ใช้เป็นฉนวนความร้อน เช่น คลุมน้ำแข็งไม่ให้ละลาย
6. ใช้ผสมกับดิน ทำให้ดินร่วนซุยไม่แน่นทึบ และช่วยให้ดินอุ้มน้ำได้ดีขึ้น



ภาพที่ 1 (a) แกลบ (b) เถ้าแกลบ

จากการสำรวจข่าวจากแหล่งต่างๆ ทั่วโลก เพื่อหาค่าเฉลี่ยขององค์ประกอบต่างๆ ในแกลบ พบว่าแกลบประกอบด้วยสารอินทรีย์ประมาณ 80 % โดยน้ำหนัก โดยส่วนที่เหลือจะเป็นส่วนของ สารอนินทรีย์ประเภทซิลิกา โดยความแตกต่างขององค์ประกอบต่างๆ ของแกลบนั้นขึ้นอยู่กับ การเพาะปลูก ปัจจัยทางภูมิศาสตร์ ปีที่เพาะปลูก การเตรียมตัวอย่างและวิธีวิเคราะห์ความชื้น เมื่อนำ แกลบมาเผาจะได้เถ้าแกลบ ซึ่งมีประมาณ 16.4 - 18.3 % โดยน้ำหนักโดยองค์ประกอบทางเคมีของ เถ้าแกลบแสดงไว้ในตารางที่ 1

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบ พบว่าเถ้าแกลบมีซิลิกา (SiO_2) เป็น องค์ประกอบหลัก โดยที่คุณสมบัติของเถ้าแกลบและปริมาณซิลิกาในองค์ประกอบ ขึ้นอยู่กับ อุณหภูมิและระยะเวลาในการเผา เถ้าแกลบที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิต่ำมักมีสารอินทรีย์ที่ยังเผาไม่ หมดเหลืออยู่มาก ส่วนการเผาแกลบที่อุณหภูมิสูงเป็นเวลานานเพียงพอสามารถทำให้เกิดซิลิกาใน รูปผลึก (Crystal) ซึ่งบดละเอียดยากและเนื่องต่อการทำปฏิกิริยา โดยปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวใน การทำปฏิกิริยาของเถ้าแกลบนั้นนอกจากสภาพที่เหมาะสมในการเผาแกลบเพื่อให้ได้ปริมาณ ซิลิกาอสัณฐาน (Amorphous) ซึ่งมีความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาแล้ว ยังขึ้นอยู่กับขนาดของเถ้าแกลบ อีกด้วย โดยเถ้าแกลบที่ถูกลบละเอียดจะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูง เนื่องจากพื้นที่ผิวใน การทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 1 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบ

สารประกอบ	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
SiO_2	86.9 – 97.3
K_2O	0.58 – 2.50
Na_2O	0.00 – 1.75
CaO	0.20 – 1.50
MgO	0.12 – 0.96
Fe_2O_3	0.00 – 0.54
P_2O_5	0.20 – 2.85
SO_3	0.10 – 1.13
Cl_2O	0.00 – 0.42

ที่มา: จีระวัฒน์ (2550)

เนื่องจากองค์ประกอบส่วนใหญ่ของเถ้าแกลบ จะประกอบด้วยของแข็งออสซิลิก้าและอลูมินา จึงมีความเป็นไปได้ในการนำเถ้าแกลบมาใช้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ซึ่งเป็นสารที่มีมูลค่าสูงและมีประโยชน์ในการใช้งานหลากหลาย จากผลงานวิจัยของหลายๆ ประเทศที่ผ่านมามีพบว่าสามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ จากเถ้าแกลบได้

2. ซีโอไลต์

นิยามของซีโอไลต์

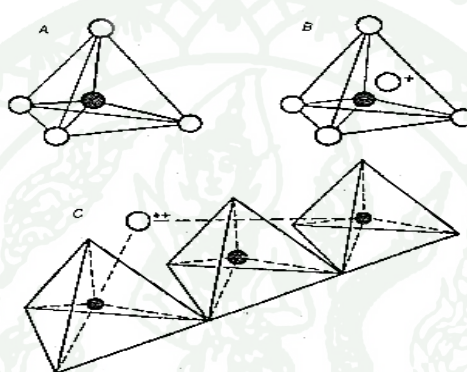
ซีโอไลต์จัดเป็นสารประกอบประเภทอลูมิโนซิลิเกตหรืออลูมิโนฟอสเฟต โดยมีสูตรโครงสร้างทางเคมี คือ



เมื่อ M คือ ไอออนบวกที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ x
 W คือ จำนวนโมเลกุลของน้ำ
 y/x คือ อัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมินัม (Si/Al) มีค่าอยู่ในช่วง 1 - 5 (Breck, 1974)

เนื่องจากโครงสร้างของซีโอไลต์มีขนาดของช่องว่างหรือโพรงที่สม่ำเสมอ โดยทั่วไปมีค่าประมาณ 3 - 10 อังสตรอม ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับหน่วยของโครงสร้างของผลึก ด้วยเหตุผลที่ซีโอไลต์มีขนาดของโพรงที่สม่ำเสมอจึงทำให้มีคุณสมบัติเป็นตะแกรงร่อนโมเลกุลได้โดยซีโอไลต์จะยอมให้โมเลกุลที่มีขนาดเล็กกว่าโพรงเข้าไปในโครงสร้าง ในขณะที่โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่กว่าโพรงไม่สามารถผ่านเข้าได้ นอกจากซีโอไลต์จะมีคุณสมบัติเป็นตะแกรงร่อนโมเลกุลได้แล้ว ถ่านหิน แก้วที่มีรูพรุน (Porous glass) ถ่านคาร์บอนกัมมันต์ (Active carbon) ก็มีสมบัตินี้เช่นกัน (Breck, 1974) อย่างไรก็ตามคุณสมบัติของซีโอไลต์จะขึ้นกับลักษณะโครงสร้าง ขนาด รูปร่าง และช่องว่างภายในผลึก รวมไปถึงตำแหน่งของประจุและขนาดของไอออนบวกที่อยู่ในโครงสร้างด้วย (Bhatia, 1990)

โครงสร้าง 3 มิติของซีโอไลต์เกิดจากการเชื่อมต่อกันของหน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ (Primary building units) ซึ่งมีลักษณะเป็นรูปทรงสี่หน้า (Tetrahedral) ของซิลิเกต (Silicate, $[\text{SiO}_4]^{4-}$) รูปทรงสี่หน้าของอลูมิเนต (Aluminate, $[\text{AlO}_4]^{5-}$) หรือรูปทรงสี่หน้าของฟอสเฟต (Phosphate, $[\text{PO}_4]^{3-}$) เกิดเป็นหน่วยย่อย (Sub-units) ซึ่งเรียกว่า หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary building units, SBUs) หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิมีรูปร่างหลายแบบแตกต่างกันซึ่งมุมของรูปหลายเหลี่ยมแต่ละรูปจะแทนด้วยรูปทรงสี่หน้าจำนวน 1 หน่วย หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิอาจมีโครงสร้างเป็นวงเดียว ดังแสดงในภาพที่ 2



ภาพที่ 2 โครงสร้างทรงสี่หน้าของ (a) $[\text{SiO}_4]^{4-}$ และ (b) $[\text{AlO}_4]^{5-}$ และ (c) การจัดเรียงตัวในผลึกของซีโอไลต์

นอกจากนี้ชนิดของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จะขึ้นอยู่กับปัจจัยและสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ เช่น ความเข้มข้นของไอออนบวกของโลหะ อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออลูมินา พีเอช ระยะเวลา อุณหภูมิ ความดัน และความเข้มข้นของสารที่ช่วยในการเกิดซีโอไลต์ (Bhatia, 1990; Yang *et al*, 1997)

คุณสมบัติของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเนื่องจากโครงสร้าง (Breck, 1974)

1. สามารถเก็บน้ำไว้ในโครงสร้างได้สูงมีพฤติกรรมของ Zeolite material
2. มีความหนาแน่นต่ำและมีปริมาตรช่องว่างมากเมื่อถูกดึงน้ำออกจากโครงสร้าง
3. มีความเสถียรเมื่อน้ำถูกดึงออกจากโครงสร้าง
4. สามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวกได้
5. มีขนาดช่องว่างที่เท่ากันสม่ำเสมอเมื่อผลึกถูกดึงน้ำออกจากโครงสร้าง

6. สามารถดูดซับก๊าซและไอได้
7. มีสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ขนาดของช่องว่างภายในของซีโอไลต์ (Pore size)

ซีโอไลต์ที่จะนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีความพรุนพอสมควรเพื่อให้สารตั้งต้นสามารถแทรกซึม (Penetration) เข้าไปถึงบริเวณที่สามารถกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาเคมีได้ (Active site) รวมถึงผลิตภัณฑ์ก็ต้องมีความสะดวกที่จะเคลื่อนที่ (Escape) ออกจากบริเวณกระตุ้นได้เช่นกัน โดยขนาดของช่องว่างภายในตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับจำนวนของออกซิเจนอะตอม การเชื่อมต่อของออกซิเจนอะตอมและชนิดของประจุบวก เป็นต้น โดยตารางที่ 2 แสดงขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ

ตารางที่ 2 ขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ชนิดต่างๆ

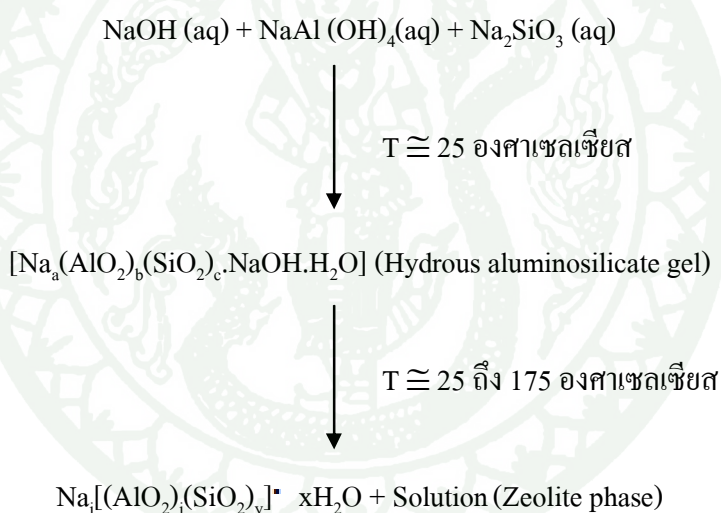
Zeolite	Number of Oxygen in the Rings	10 × Aperture Dimension nm
Chabazite	8	3.6 × 3.7
Erionite	8	3.6 × 5.2
Zeolite A	8	4.1
ZSM-5 (or silicalite)	10	5.1 × 5.5; 5.4 × 5.6
ZSM-11	10	5.1 × 5.5
Heulandite	10	4.4 × 7.2
Faujasite	12	7.4
Zeolite L	12	7.1
	12	7.0
Mordenite	12	6.7 × 7.0
Offretite	12	6.4

ที่มา: Gates (1992)

การสังเคราะห์ซีโอไลต์

การสังเคราะห์ซีโอไลต์สามารถทำได้โดยใช้กระบวนการปรับปรุงคุณภาพด้วยความร้อนที่ความดันไอน้ำอิ่มตัว (Hydrothermal) โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงถึง 200 องศาเซลเซียสและความดันสูง การทำปฏิกิริยานี้จะถูกต้องทั้งไ้ตามระยะเวลา ความดัน และอุณหภูมิที่กำหนดภายใต้สภาวะที่มีปริมาณน้ำมากเกินไป อย่างไรก็ตามมีการค้นพบวิธีการใหม่ที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยใช้อุณหภูมิต่ำซึ่งซีโอไลต์สามารถเกิดขึ้นตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิที่น้ำเดือด

ตัวอย่างการเตรียมเจลและการตกผลึกของซีโอไลต์สามารถแสดงได้โดยใช้ระบบของ $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งเป็นระบบหนึ่งในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ (Breck, 1974)



โดย a, b และ c คือ จำนวนอะตอมของธาตุที่อยู่ในเฟสเจล

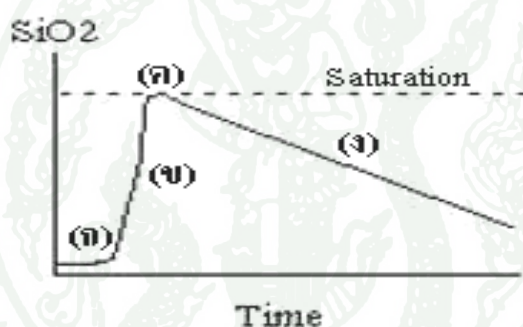
j และ y คือ จำนวนอะตอมของธาตุที่อยู่ในผลึกของซีโอไลต์

x คือ จำนวนโมลของน้ำที่อยู่ในผลึกของซีโอไลต์

ขั้นตอนการเกิดซีโอไลต์แบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอน (Hawkin, 1981) ดังแสดงในภาพที่ 3 โดยขั้นตอน (ก) เป็นช่วงการละลายของแก้วซึ่งเกิดขึ้นอย่างช้าๆ ขั้นตอน (ข) เป็นขั้นตอนที่แก้วละลายอยู่ในรูปซิลิกาผสมกันในสารละลายซึ่งเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อการละลายเกิดขึ้นจนสารละลายอิ่มตัวด้วยซิลิกาจะเริ่มเกิดผลึกซีโอไลต์ในขั้นตอน (ค) ส่วนในขั้นตอน (ง) ซิลิกาในสารละลายถูก

ใช้ในการเกิดซีโอไลต์ซึ่งในขณะนั้นก็มีการเกิดการละลายของแก้วเกิดขึ้นด้วยแต่มีในปริมาณที่น้อยกว่า

อย่างไรก็ตามผลึกของซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ไม่ได้อยู่ในเฟสที่สมดุล (Equilibrium phase) แต่เป็นผลึกที่อยู่ในเฟสกึ่งเสถียร (Metastable phase) ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงชนิดของเฟสเมื่อระยะเวลาหรืออุณหภูมิที่สังเคราะห์เปลี่ยนไป โดยการเปลี่ยนเฟสของซีโอไลต์จะเปลี่ยนไปยังเฟสที่มีความเสถียรมากกว่า (Breck, 1974) นอกจากนี้ชนิดของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จะขึ้นอยู่กับปัจจัยที่ใช้ในการสังเคราะห์ เช่น ความเข้มข้นของไอออนบวกของโลหะ อัตราส่วนของซิลิกาต่ออลูมินา พีเอช ระยะเวลา อุณหภูมิ ความดัน และความเข้มข้นของสารที่ช่วยในการเกิดซีโอไลต์ (Bhatia, 1990; Yang *et al.*, 1997)



ภาพที่ 3 ขั้นตอนการละลายของแก้วและการเกิดซีโอไลต์แสดงในรูปความเข้มข้นของซิลิกา (โมลต่อลิตร) กับระยะเวลา (ชั่วโมง)

ที่มา: Hawkins (1981)

องค์ประกอบหลักในการสังเคราะห์ซีโอไลต์

1. แหล่งของอลูมินัมที่ใช้ในการการสังเคราะห์ซีโอไลต์ในการทดลองโดยทั่วไปจะใช้ Metal aluminates เป็นสารตั้งต้น เช่น โซเดียมอลูมิเนตหรือบางครั้งอาจใช้ $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$ อลูมินัมอัลคอกไซด์ เกลืออลูมินัมหรือแหล่งแร่อลูมินัมตามธรรมชาติ

2. แหล่งของซิลิกอนโดยทั่วไปจะใช้สารละลายของซิลิกา เช่น Sodium met silicate pent hydrate ซิลิกาโซล เช่น ซิลิกา 30 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก ในบางครั้งอาจใช้ซิลิกาจากซิลิกาเจล แก้วทราย แร่ควอร์ตซ์ เป็นต้น

3. แหล่งของไอออนบวก ได้แก่ ไอออนบวกของโลหะหมู่ I และ หมู่ II ที่มีอยู่ในรูปของไฮดรอกไซด์ นอกจากนี้สามารถได้จากสารประกอบออกไซด์และเกลือของโลหะหมู่ I และ II ได้

4. สารเคมีอื่นๆ เช่น สารประกอบอินทรีย์ (Organic compounds) ที่แตกตัวให้อิออนบวก ซึ่งเรียกว่า สารกำหนดโครงสร้าง (Template) โดยใส่ลงไปในเจลเพื่อช่วยในการตกผลึกของซีโอไลต์ เช่น เตตระเอทิลแอมโมเนียม เตตระโพรพิลแอมโมเนียม เป็นต้น

ประโยชน์ของซีโอไลต์

ซีโอไลต์มีประโยชน์ในงานอุตสาหกรรมมากมายโดยได้ถูกนำไปใช้งานในด้านการแลกเปลี่ยนไอออนและใช้เป็นสารดูดซับ เช่น การนำไปเป็นส่วนผสมของผงซักฟอกเพื่อลดความกระด้างของน้ำ การนำไปบำบัดน้ำเสียโดยการแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะหนักหรือแอมโมเนียมที่อยู่ในน้ำ การดูดซับก๊าซที่ไม่ต้องการในกระบวนการผลิต เป็นต้น นอกจากนี้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีสามารถใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย (Dyer, 1988)

สถานะความเป็นกรดของซีโอไลต์ (Acidity Zeolite)

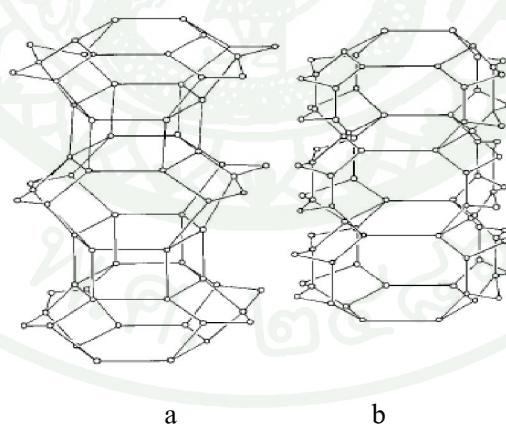
ความต้องการอันดับแรกในการนำซีโอไลต์ซึ่งเป็นของแข็งมาใช้ในปฏิกิริยาเคมี ก็เพราะว่าซีโอไลต์มีลักษณะที่เป็นกรด ซึ่งความเป็นกรดนั้นสามารถทำให้สารไฮโดรคาร์บอนบางชนิดมีการเปลี่ยนแปลงเป็นคาร์บอเนียมไอออน (Carbocation ion) ได้ซึ่งคาร์บอเนียมไอออนนี้จะจัดเป็นสารมัธยตร์ของปฏิกิริยาต่อไปนี้ คือ ปฏิกิริยาแตกตัวของสารไฮโดรคาร์บอน (Cracking) ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) ปฏิกิริยาอัลคิลเลชันของสารอะโรแมติกส์ (Aromatic alkylation) และปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization) เป็นต้น โดยความต้องการพื้นฐานของความว่องไว (Activity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ของแข็งจะต้องเป็นกรด และสามารถเปลี่ยนรูปเป็นคาร์บอเนียมไอออนได้เมื่อทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอน ซึ่งบริเวณความเป็นกรด (Acid site) อาจเป็นได้ทั้งกรดแบบบรอนสเตด (Bronsted acid) และกรดแบบลิวอิส (Lewis acid) โดยกรดแบบบรอนสเตด

นั้นจะทำหน้าที่ให้โปรตอน (H^+) แก่สารไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว ส่วนกรดแบบลิวอิสจะทำหน้าที่รับคู่อิเล็กตรอน โดยการดึงไอออนไฮโดรออกจากสารไฮโดรคาร์บอน

ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

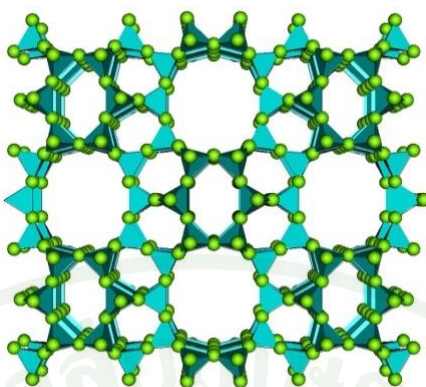
ซีโอไลต์ SUZ-4 เป็นซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างใกล้เคียงกับ Ferrierite (FER) โดยมีโครงสร้างเป็นแบบทรงสี่หน้า (Orthorhombic) ภายในโครงสร้างมีโพรงต่อเนื่อง 2 ขนาด คือ 4.6 และ 5.2 Å (เส้นผ่านศูนย์กลาง) (Lawton และคณะ, 1993) ซึ่งประกอบไปด้วยวงแหวน 5, 6, 8 และ 10 เหลี่ยม (five-, six-, eight-, and ten-membered rings) ตามลำดับ ประกอบด้วยหน่วยของโครงสร้างย่อย (Building unit) ดังภาพที่ 4 (a) โดยหน่วยของโครงสร้างย่อยจะต่อกันตรงบริเวณขอบและต่อเรียงกันเป็นสายโซ่ซึ่งมีลักษณะใกล้เคียงกับซีโอไลต์ชนิด FER ดังภาพที่ 4 (b) ซึ่งสายโซ่เหล่านี้ได้เชื่อมโยงต่อกันเป็นแผ่นและเชื่อมโยงจากแผ่นไปเป็นโครงสร้างสามมิติ ดังภาพที่ 5

โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ประกอบด้วยช่องว่างสองช่องเชื่อมต่อกัน ช่องว่างแรกจะเป็นลักษณะของผลึกของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีผลึกเป็นแบบ Orthorhombic ซึ่งวางตัวอยู่ในระนาบ [001] ดังภาพที่ 6



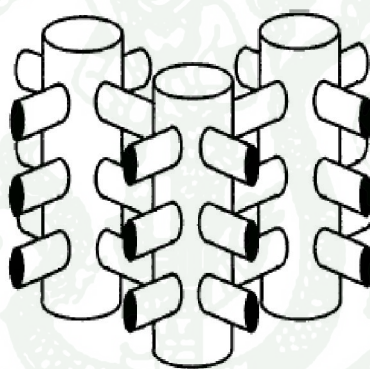
ภาพที่ 4 (a) โครงสร้างย่อยของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 (b) โครงสร้างย่อยของซีโอไลต์ชนิด FER

ที่มา: Luykanov *et al*, 1999



ภาพที่ 5 โครงสร้างสามมิติของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ระนาบ [001]

ที่มา: Luykanov *et al*, 1999



ภาพที่ 6 ช่องว่างของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

ที่มา: Luykanov *et al*, 1999

3. ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x)

นิยามก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x)

ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) เป็นคำรวมๆที่เรียก ก๊าซที่มีความไว (Highly reactive gases) โดยก๊าซในกลุ่มนี้ประกอบด้วยอะตอมของไนโตรเจนและออกซิเจนในสัดส่วนที่แตกต่างกัน ตัวอย่างเช่น ก๊าซไนตรัสออกไซด์ (N_2O), ก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO), ก๊าซไดไนโตรเจนไตร

ออกไซด์ (N_2O_3), ก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2), ก๊าซไดไนโตรเจนไดออกไซด์ (N_2O_2), ก๊าซไดไนโตรเจนเตตระออกไซด์ (N_2O_4) และก๊าซไดไนโตรเจนเพนท็อกไซด์ (N_2O_5) โดยส่วนใหญ่ก๊าซชนิดนี้จะเป็นก๊าซที่ไม่มีสีและไม่มีกลิ่น ยกเว้นก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) ที่รวมกับอนุภาคต่างๆ ในอากาศแล้วทำให้สามารถเห็นเป็นชั้นสีน้ำตาลแดง

ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ในที่นี้จำกัดเฉพาะก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO) และ ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) เนื่องจากเป็นมลพิษซึ่งมีความสำคัญต่อสิ่งมีชีวิตมากกว่าไนโตรเจนออกไซด์อื่น ๆ โดยไนตริกออกไซด์เป็นก๊าซไม่มีสีและกลิ่น ละลายน้ำได้บ้างเล็กน้อย ส่วนไนโตรเจนไดออกไซด์นั้นมีสภาพเป็นก๊าซที่อุณหภูมิปกติ ก๊าซทั้งสองเกิดขึ้นตามธรรมชาติ ได้แก่ ฟ้าผ่า ฟ้าแลบ ภูเขาไฟระเบิด ปฏิกิริยาของจุลินทรีย์ในดิน หรืออาจเกิดจากการกระทำของมนุษย์ คือ การเผาผลาญเชื้อเพลิง การอุตสาหกรรม ทำกรดไนตริก ชุบโลหะ ทำกรดกำมะถัน และทำวัตถุระเบิด เป็นต้น เมื่อเปรียบเทียบปริมาณรวมทั้งโลกของก๊าซทั้งสองจากแหล่งกำเนิดตามธรรมชาติและมนุษย์แล้วพบว่าธรรมชาติเป็นต้นเหตุมากกว่ามนุษย์ถึงประมาณยี่สิบเท่า

การใช้เชื้อเพลิงของมนุษย์เป็นส่วนสำคัญซึ่งทำให้เกิดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ และมีก๊าซไนตริกออกไซด์เป็นส่วนประกอบถึง 90-95 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร การเกิดก๊าซไนตริกออกไซด์มีอุณหภูมิสูง ดังนั้นยานยนต์จึงก่อให้เกิดก๊าซนี้

ก๊าซไนตริกออกไซด์ทำปฏิกิริยากับโอโซนในบรรยากาศเกิดเป็นก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์และออกซิเจน ในทางตรงกันข้าม แสงแดดทำให้ก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์แตกตัวทำให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ ดังสมการ



มลพิษนี้จะพ่นจากบรรยากาศในรูปของก๊าซไนตริกออกไซด์ เนื่องจากก๊าซนี้สามารถละลายน้ำ และอนุภาคมวลสารยังดูดซับก๊าซนี้ได้

ผลของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ต่อร่างกายมนุษย์

คนเริ่มได้กลิ่นก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ที่ระดับ 230 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เมตร หากมีความชื้นเพิ่มขึ้น จะทำให้เกิดกลิ่นเร็วขึ้น แต่ผู้ที่สูดหายใจก๊าซนี้ที่ระดับ 140 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เมตร จะสามารถปรับสายตาให้เข้ากับควมมืดได้ไม่ดีเท่าเดิม ผู้ป่วยด้วยโรคหอบหืดอาจมีอาการหอบหืดเร็วขึ้นหากได้รับก๊าซนี้ที่ระดับ 190 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ร่วมกับสารกระตุ้นให้หลอดลมตีบ (Bronchoconstrictor) แต่บรรดาแม่บ้านชาวอเมริกันซึ่งใช้เตาอบก๊าซและดูดหายใจก๊าซนี้ที่ระดับ 940 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เมตร กลับไม่ปรากฏมีผลร้ายต่อระบบทางเดินหายใจแต่ประการใด อย่างไรก็ตามความผิดปกติของระบบหายใจในคนทั่วไปเริ่มต้นเมื่อร่างกายรับก๊าซที่ 1,300 - 3,800 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เมตร และที่ระดับ 1,320 - 1,880 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ผู้รับก๊าซยังสามารถออกกำลังกายได้ดังเดิม เมื่อเปรียบเทียบระหว่างผลเฉียบพลันระหว่างก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์กับไนตริกออกไซด์ที่มีต่อการทำงานของปอดแล้ว พบว่าก๊าซไนตริกออกไซด์มีอันตรายน้อยกว่าอย่างชัดเจน

แหล่งกำเนิดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์

ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์จะเกิดขึ้นเมื่อเชื้อเพลิงถูกเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูงโดยแหล่งกำเนิดส่วนใหญ่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงของรถยนต์ โรงไฟฟ้า หรือโรงงานอุตสาหกรรม รวมถึงการเผาไหม้เชื้อเพลิงในอาคารบ้านเรือนต่างๆอีกด้วย นอกจากนี้ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์สามารถเกิดขึ้นได้ตามธรรมชาติ โดยสามารถแสดงแหล่งที่มาได้ดังภาพที่ 7



ภาพที่ 7 แผนภูมิแสดงแหล่งกำเนิดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์

ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์มีแหล่งกำเนิดส่วนใหญ่มาจากการเผาไหม้เชื้อเพลิง เช่น การเผาไหม้ของน้ำมันปิโตรเลียมในเครื่องยนต์ การเผาไหม้ของถ่านหินในโรงงานกำเนิดไฟฟ้า เป็นต้น แหล่งที่มาของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์สามารถแบ่งจากลักษณะของแหล่งกำเนิด กล่าวคือ แหล่งกำเนิดนั้นเคลื่อนที่ได้หรือเคลื่อนที่ไม่ได้ (Klingstedt *et al*, 2006)

ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์เป็นรูปแบบทั่วไปของโมโนไนโตรเจนออกไซด์ (Mono-nitrogen oxides) ประกอบด้วย ก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO) และก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูง (ที่สภาวะปกติก๊าซออกซิเจนและไนโตรเจนจะไม่ทำปฏิกิริยากัน) ด้วยเหตุดังกล่าวการเผาไหม้ภายในเครื่องยนต์ที่อุณหภูมิสูงเป็นสาเหตุให้ก๊าซออกซิเจนทำปฏิกิริยากับก๊าซไนโตรเจนเกิดเป็นก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ นอกจากนี้หากมีปริมาณออกซิเจนมากเกินไปอาจทำให้ก๊าซไนตริกออกไซด์เปลี่ยนเป็นก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ได้อีกด้วย

Bosch and Janssen (1988) ได้แบ่งลักษณะการเกิดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ออกเป็น 3 ชนิด ตามกระบวนการเผาไหม้ดังนี้

1. ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์จากควันพิษของเครื่องยนต์ประกอบด้วย 95% ก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO) และ 5% ก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) การเกิดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ในลักษณะนี้จะเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของไนโตรเจนที่อุณหภูมิสูง สามารถแสดงปฏิกิริยาเคมีได้ดังนี้



ในปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,300 เคลวิน เป็นไปตามกลไกการเกิดปฏิกิริยา



2. การเกิดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของไนโตรเจนในเชื้อเพลิง เช่น ถ่านหิน หรือ น้ำมันหนัก ซึ่งก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ในกลุ่มนี้ เรียกว่า “Fuel NO_x” อัตราการเกิดปฏิกิริยาของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ในลักษณะนี้จะไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ (Garin, 2001)

3. การเกิดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO) จากปฏิกิริยาที่เกิดจากหน่วยเล็กๆ ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนกับก๊าซไนโตรเจนในอากาศเกิดเป็นก๊าซไฮโดรเจนไซนาไนด์ (HCN) และ ก๊าซเมทิลไอโซไครเจน (H_2CN) จนภายหลังถูกออกซิไดซ์ไปเป็นก๊าซไนตริกออกไซด์ ในบริเวณที่มีเปลวไฟ และก๊าซไนตริกออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนเกิดเป็นก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) หรือก๊าซไนตรัสออกไซด์ (N_2O) เรียกการเกิดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) ชนิดนี้ว่า “Prompt NO_x ”



การเกิด Prompt NO_x ไม่ขึ้นกับชนิดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ส่วนปริมาณการก่อตัวของก๊าซไฮโดรเจนไซนาไนด์ (HCN) จะมีเพิ่มมากขึ้นขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไฮโดรคาร์บอนแรดิคัล สามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำในเวลาอันสั้น

ผลกระทบของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์

1. ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์สามารถทำปฏิกิริยาจนเกิดก๊าซโอโซนในระดับพื้นดิน ซึ่งโอโซนเป็นสารที่ก่อให้เกิดปัญหาต่อระบบทางเดินหายใจ
2. ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์สามารถทำปฏิกิริยากับอนุภาคของไนเตรต (Nitrate particles) หรือละอองฝอยที่ลอยอยู่ในอากาศซึ่งมีฤทธิ์เป็นกรด (Acid aerosols) รวมถึงก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) ก่อให้เกิดปัญหาต่อระบบทางเดินหายใจและทำให้เกิดฝนกรด
3. ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์มีส่วนทำให้เกิดสารไนเตรตซึ่งเป็นสารอาหารของพืชน้ำทำให้พืชน้ำเจริญเติบโตมากเกินไป ส่งผลให้คุณภาพของแหล่งน้ำลดลง
4. ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์มีส่วนทำให้อนุภาคในอากาศมีการเปลี่ยนแปลงไปทำให้ทัศนวิสัยในการมองเห็นลดลงซึ่งส่งผลกระทบโดยตรงต่อการจราจรบนท้องถนน

5. ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์สามารถทำปฏิกิริยาเคมีกับสารเคมีอื่น จนเกิดสารเคมีที่เป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม

6. ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์เป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้เกิดสภาวะโลกร้อน (Global warming)

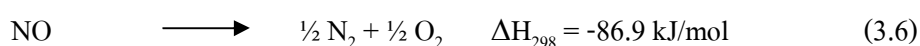
ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์และสารประกอบอื่นที่เกิดจากก๊าซชนิดนี้เป็นมลพิษทางอากาศสามารถกระจายตัวออกไปเป็นระยะไกลจากแหล่งกำเนิด ดังนั้นการควบคุมก๊าซไนโตรเจนออกไซด์จึงต้องทำในรูปของการควบคุมพื้นที่โดยรอบ (Regional perspective) แทนที่จะควบคุมเฉพาะจุดที่เป็นแหล่งกำเนิด

การสลายตัวของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

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

1. การแตกสลายตัวของก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO)

ทิศทางการสลายตัวของก๊าซไนตริกออกไซด์เกิดเป็นก๊าซไนโตรเจนและก๊าซออกซิเจนถือว่าเป็นวิธีที่น่าสนใจที่สุด เพราะเป็นปฏิกิริยา Thermodynamically favorable และไม่ต้องการตัวรีดิวซ์อื่นๆ



2. การลดก๊าซไนตริกออกไซด์โดยใช้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO)

การลดก๊าซไนตริกออกไซด์โดยใช้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นปฏิกิริยาที่ใช้กับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Three-way catalysis (TWC)



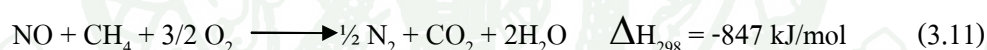
3. การลดก๊าซไนตริกออกไซด์โดยใช้ก๊าซไฮโดรเจน (H_2) และก๊าซแอมโมเนีย (NH_3)

การลดก๊าซไนตริกออกไซด์โดยทำปฏิกิริยาอยู่ในสภาวะที่มีก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซแอมโมเนีย



4. SCR (Selective Catalytic Reduction) ของก๊าซไนตริกออกไซด์

การลดก๊าซไนตริกออกไซด์โดยทำปฏิกิริยากับก๊าซแอมโมเนียและสารประกอบไฮโดรคาร์บอนภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจน



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

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Castillo *et al.* (1998) ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา อลูมินา (Alumina) และไททาเนีย (Titania) ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของโลหะ Pt (Platinum) และ Rh (Rhodium) โดยวิธีการสังเคราะห์แบบโซลเจลโดยการใส่ไอออนของโลหะเข้าไปในขั้นตอนของการเตรียม และสังเคราะห์แบบ Impregnation ซึ่งจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ซื้อมา นำตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ มาทำการเปรียบเทียบการกำจัด Nitric oxide (NO) ซึ่งเมื่อทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ได้แล้ว นั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดจะผ่านขั้นตอนการ Reduced ภายใต้อากาศไฮโดรเจนบริสุทธิ์ (UHP-99%) ที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง ก่อนนำไปวิเคราะห์คุณลักษณะ ซึ่งจะเรียกว่า “Reduced catalysts” แต่ถ้านำไปเผาที่อุณหภูมิ 800 °C ระยะเวลา 12 ชั่วโมง และนำไป Reduced อีกหนึ่งครั้งที่อุณหภูมิ 450 °C จะเรียกว่า “Sintered/reduced catalysts” ในปฏิริยานี้จะใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิด Fixed bed โดยใช้ N₂ เป็น Carrier gas ใช้ CO และ NO เป็นสารตั้งต้น ทำปฏิริยาที่อุณหภูมิ 200 °C อัตราเร็ววาลเข้าของก๊าซผสมเป็น 30 cm³/min จากผลการทดลองนั้นพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล จะกำจัด NO ได้มากกว่า ให้ค่า Selectivity ของ N₂ มากกว่า แต่ค่า Selectivity ของ N₂O จะน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่แลกเปลี่ยนไอออนโดยวิธี Impregnation ซึ่งการกำจัด NO นั้นจะกำจัดได้มากกว่าเป็นปริมาณมากกว่า 3 เท่า และเมื่อทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Reduced catalysts กับ Sintered/reduced catalysts ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการสังเคราะห์แบบโซลเจล ชนิด Sintered/reduced catalysts จะมีการกระจายตัวของโลหะและมีความต้านทานสูง เนื่องมาจากการเผา ในทางตรงกันข้ามตัวเร่งปฏิกิริยาที่แลกเปลี่ยนไอออนโดยวิธี Impregnation ชนิด Sintered/reduced จะให้ผลตรงกันข้ามกับการสังเคราะห์แบบโซลเจล

Shimizu *et al.* (1998); Carniti *et al.* (2000) ค้นพบว่าคอปเปอร์ (Cu) เป็นหนึ่งในโลหะหลายชนิดที่มีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ของ SCR เมื่อการใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นตัวรีดิวซ์ อย่างไรก็ตามการใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นตัวรีดิวซ์ใน SCR ยังไม่เป็นที่นิยมมากนักอันเนื่องมาจากการมีไฮโดรคาร์บอนที่เหลือจากการทำปฏิริยาป้อนออกไปกับก๊าซขาออก อีกทั้ง การมีปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นซึ่งส่งผลกระทบต่อภาวะเรือนกระจก จึงได้มีความพยายามในการนำเอาตัวรีดิวซ์อื่นมาใช้ทดแทนใน SCR ได้แก่ แอมโมเนียและไฮโดรเจน แต่ถึงแม้แอมโมเนียสามารถให้การเลือกเกิดไนโตรเจนสูงภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจนปริมาณมากของ SCR แต่การออกแบบระบบอัดฉีดแอมโมเนียภายในเครื่องยนต์ในทางปฏิบัติเป็นเรื่องยาก อีกทั้ง ยังต้องอาศัยการป้อนแอมโมเนียที่มีประสิทธิภาพเพื่อให้ได้

สัดส่วนในการทำปฏิกิริยาพอดีกับองค์ประกอบในสายก๊าซเพื่อให้สอดคล้องกับที่รองรับในกฎหมายเกี่ยวกับปริมาณแอมโมเนียที่สามารถปล่อยออกได้หลังจากเหลือจากการทำปฏิกิริยาไฮโดรเจนจึงเป็นตัวรีดิวซ์ที่ถูกให้ความสนใจสูงใน SCR เพราะมีความเป็นพิษและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาค่ำสุดเมื่อเทียบกับตัวรีดิวซ์อื่นๆ

Carniti *et al.* (2000) ได้นำเสนอผลงานวิจัยเกี่ยวกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับซิลิกาบริสุทธิ์และซิลิกาผสม (SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$) ด้วยวิธี Chemisorption-Hydrolysis (Ch-Hy) โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับผสมระหว่างซิลิกากับอลูมินา ($\text{Cu/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) มีความว่องไวและการเลือกเกิดไนโตรเจนสูงสุดเทียบกับตัวรองรับอื่นๆ ในกระบวนการ Selective Catalytic Reduction โดยใช้เอทิลีนเป็นตัวรีดิวซ์ กล่าวคือให้สัดส่วนการเปลี่ยนจากก๊าซไนโตรเจนออกไซด์เป็นไนโตรเจนและเอทิลีนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 40 และ 86 ตามลำดับ

Asensi *et al.* (1999) ทำการศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชันของ n-บิวทีน เปรียบเทียบกับซีโอไลต์ชนิด FER จากการทดลองได้ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ขึ้นมาโดยได้ใช้โซเดียมอลูมิเนต (56% Al_2O_3 , 37% Na_2O และ 7% H_2O) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) สารโครงสร้าง TEAOH และซิลิกาโซล เป็นวัตถุดิบทำการผสมสารและกวนอย่างต่อเนื่องจนเกิดเป็นสารประกอบเจล หลังจากนั้นนำสารประกอบเจลมาสังเคราะห์ในเครื่องปฏิกรณ์ ความจุ 60 ลูกบาศก์เซนติเมตร อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส โดยใช้ความเร็วรอบต่ำ 60 และ 250 รอบต่อนาที พบว่าเกิดซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่อัตราส่วนโดยโมล $21.2\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3\text{:}7.9\text{KOH:}2.6\text{TEAOH:}498.6\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งเกิดซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สภาวะเช่นเดียวกันของ Lawton และคณะ (1993) หลังจากนั้นทิ้งผลึกให้เย็นแล้วกรองผลึกที่ได้และล้างผลึกด้วยน้ำให้มีค่า pH < 9 แล้วนำผลึกที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส นำผลึกที่อบแห้งไปเผาที่อุณหภูมิ 540 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากการทำปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชันพบว่าซีโอไลต์ชนิด H-SUZ-4 เกิดไอโซบิวทีนสูงกว่าซีโอไลต์ชนิด H-FER และมีอัตราการเสื่อมสภาพที่ช้ากว่าจึงเหมาะที่นำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานี้ได้

Gujar and Price. (2002) การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ในระบบโพแทสเซียมไอออนต่อเตตระเอทิลแอมโมเนียมไอออน ในการทดลองได้ใช้เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) ซิลิกาโซล (SiO_2) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ผงอลูมินัม (Al) ตามลำดับโดยมี

ขั้นตอนการทดลองหลักๆ 2 ขั้นตอน 1) การเตรียมสารประกอบเจล 2) นำเจลที่ได้ไปสังเคราะห์โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ในการทดลองใช้เครื่องปฏิกรณ์ สเตนลิส ความจุ 170 มิลลิลิตร ภายใต้อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ โดยปรับความเร็วรอบเป็น 20 รอบต่อนาที ใช้เวลาสังเคราะห์ในช่วง 0 ถึง 6 วัน หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปอบแห้ง ที่ 120 องศาเซลเซียส และเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส 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 $4.6 \times 5.2 \text{ \AA}$ ผลึกมีลักษณะคล้ายเข็ม มีความยาว 1-2 ไมโครเมตร ปริมาณผลึกเริ่มเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วหลังจาก 1 วัน ถึง 3 วัน ประมาณ 88 เปอร์เซ็นต์

Bennici *et al.* (2003) ได้ทำการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันของก๊าซไนตริกออกไซด์โดยใช้โลหะคอปเปอร์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซิลิกาอลูมินาเพื่อศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีการโซลเจล แบ่งเป็น 2 ชนิดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณอลูมินามากและปริมาณอลูมินาน้อย จากการทดสอบปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณอลูมินามากทำให้ค่าร้อยละการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์มากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอลูมินาน้อย

Subbiah *et al.* (2003) ได้ทำการศึกษาการทดสอบการกำจัด NO/NO_x โดยใช้ซีโอไลต์ SUZ-4 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของ Cu, Ag, Fe และ Co ในสถานะที่อุณหภูมิสูงโดยใช้เอทิลีนเป็น Reducing agent เมื่อทำการสังเคราะห์ SUZ-4 และ Cu/SUZ-4 พบว่าสารทั้งสองประเภทไม่มีการสูญเสียอลูมินัมในโครงสร้าง และเมื่อนำ SUZ-4 ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะประเภทต่างๆ พบว่า Cu/SUZ-4 ให้ประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัด NO/NO_x ซึ่งให้ค่า Conversion เท่ากับ 70-80 % และสามารถทำงานในช่วงอุณหภูมิกว้าง ตั้งแต่ 350-600 °C ซึ่งที่อุณหภูมิ 450 °C จะให้ค่า Conversion สูงสุด เมื่อทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Cu/SUZ-4 กับ Cu/ZSM-5 พบว่า Cu/SUZ-4 นั้นให้ค่า Conversion ในปฏิกิริยาการกำจัด NO_x มากกว่า Cu/ZSM-5 ถึง 30 % และสามารถใช้งานในช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 250 °C

Sjovall *et al.* (2006) ได้ทำการทดสอบปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซไนตริกออกไซด์ โดยใช้ก๊าซแอมโมเนียเป็นตัวรีดิวซ์ และใช้ Cu/ZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อศึกษาผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของก๊าซต่างๆ จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจน เป็น 1%, 4% และ 8% พบว่า ร้อยละการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์มีค่าลดลงเมื่อ

เพิ่มความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนในปฏิกิริยา เนื่องจากโลหะคอปเปอร์เข้าทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซออกซิเจน เกิดเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

Boissel *et al.* (2006) ได้ศึกษาการสลายตัวของ N_2O ให้กลายเป็นก๊าซไนโตรเจนและออกซิเจนโดยใช้กลุ่มของ Monolithic (Ceria-Alumina Washcoated Cordierite) ที่ถูกเติมด้วยกลุ่มโลหะทรานซิชัน (Cu, Fe, Co, Ni และ Mn) และ กลุ่มโลหะมีตระกูล (Ir และ Rh) ด้วยวิธี Impregnation method จากผลการทดลองแสดงว่า IrO_2 และ RhO_2 มีผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งในการสลาย N_2O ซึ่งจะสังเกตเห็นชัดในตัวเร่งที่มี Ni-Ir และ Fe-Ir แล้วยังพบว่า Ir มีประสิทธิภาพมากกว่า Rh ถึง 10 เท่า (On a molar basis) ที่อุณหภูมิ 540 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังศึกษาผลของน้ำ ก๊าซออกซิเจน และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีต่อพฤติกรรมของตัวเร่ง 5 ชนิด คือ Ni-Ir, Ni-Rh, Fe-Ir, Co-Ir และ Ir ซึ่งพบว่าก๊าซออกซิเจนและน้ำมีผลในการยับยั้งการทำงานของตัวเร่ง และเมื่อทำการเพิ่มก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในก๊าซผสม ประสิทธิภาพของตัวเร่งจะเพิ่มขึ้น ทำให้อุณหภูมิเฉลี่ยของ 50% Conversion ถูกเปลี่ยนไปที่ 110 องศาเซลเซียส แล้วในกรณีของ Ni-Rh ก็ทำให้เกิดการสลายตัวของ N_2O อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 400 องศาเซลเซียส

Dacquin *et al.* (2008) ได้ทำการศึกษาตัวเร่ง ซึ่งเติมโลหะมีตระกูลบนตัวรองรับ เพื่อใช้สลาย N_2O ในสภาวะ Lean condition ที่มี O_2 , NO และ น้ำ โดยสนใจในอิทธิพลของตัวรองรับ และผลของ Thermal ageing-induced ที่มีต่อ Pd บนตัวเร่งปฏิกิริยา หลังการทดลองพบว่า Pd บนตัวรองรับเช่น LaCoO_3 ทำให้ประสิทธิภาพการทำงานสูงมากกว่าเมื่อเทียบกับการใช้ Al_2O_3 เป็นตัวรองรับ แล้วในระหว่างสภาวะ Thermal ageing จะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างพื้นผิว ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญที่ทำให้อัตราการสลายตัวของ N_2O เพิ่มขึ้น และยังพบอีกว่าก๊าซออกซิเจนและน้ำมีผลอย่างมากในการยับยั้งในการเปลี่ยนโครงสร้างพื้นผิวนี้และทำให้ NO_2 เกิดมากขึ้น

Li *et al.* (2008) ได้ทำการทดสอบปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซไนตริกออกไซด์โดยใช้โลหะเงิน (Ag) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ 3 ชนิด คือ ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2), อลูมินา (Al_2O_3) และการใช้ตัวรองรับทั้ง 2 ชนิดร่วมกัน (Co-support) คือ ไททาเนียมไดออกไซด์-อลูมินา ($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของการใช้ตัวรองรับร่วมกัน 2 ชนิด โดยตัวรองรับทั้ง สามชนิดถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีการโซลเจล และมีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน จากการทดสอบปฏิกิริยา

พบว่าการใช้ตัวรองรับ 2 ชนิดร่วมกันคือไททาเนียมไดออกไซด์-อลูมินามีประสิทธิภาพมากกว่าการใช้ตัวรองรับชนิดเดียวเนื่องจากได้ค่าร้อยละการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์ที่สูงกว่า

Chang *et al.* (2009) ได้ศึกษาผลของการเติม Na บน $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ โดยใช้วิธี Impregnation method เพื่อใช้ในปฏิกิริยารีดักชัน NO ด้วย CO ในปฏิกิริยาที่มีน้ำและก๊าซออกซิเจนอยู่ ตัวเร่งนี้ถูกวิเคราะห์คุณสมบัติด้วยเทคนิค FTIR ผลจากการทดลองพบว่า ประสิทธิภาพในการกำจัด NO ของ $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ คือ 63% ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส แต่กลับลดลงเมื่อมีปริมาณน้ำมากขึ้น เมื่อเพิ่ม Na บน $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ จะเพิ่ม % conversion เป็น 99% ที่อุณหภูมิ 250-300 องศาเซลเซียส แม้มีปริมาณน้ำอยู่ 1.6 vol% จากผลของ FTIR พบว่า น้ำเป็นผลทำให้การดูดซับ NO แย่ลง ทั้ง $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Rh-Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$ แล้วผลของน้ำนั้นสามารถกำจัดได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาให้สูงกว่า 300 องศาเซลเซียส

Bellido and Assaf. (2009) ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเติม Cu ในปริมาณที่ต่างกัน (1, 2 และ 5 wt%) บนตัวรองรับ ZrO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ด้วยวิธีการ Impregnation ตัวเร่งถูกศึกษาคุณสมบัติด้วยเทคนิค Nitrogen adsorption (BET), X-ray diffraction (XRD), Temperature programmed reduction (TPR) with H_2 , Raman spectroscopy และ Electronic paramagnetic resonance (EPR) เพื่อใช้ในปฏิกิริยารีดักชันของ NO ด้วย CO ใน Fixed-bed reactor packed และสารผสมที่ป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ประกอบด้วย 1% CO และ 1% NO ในก๊าซฮีเลียม จากผลการทดลอง ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาการเปลี่ยนแปลงตัวรองรับเมื่อเทียบปริมาณ เท่ากันของ Cu ที่เติม พบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่ง $\text{CuZr} > \text{CuZrAl} > \text{CuAl}$ และ 5 wt% Cu บนตัวรองรับของ $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ NO ได้ 80% ซึ่งมีอัตราการเปลี่ยนแปลงใกล้เคียงกับ 2 wt% Cu บนตัวรองรับ ZrO_2

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

อุปกรณ์

1. อุปกรณ์สำหรับสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

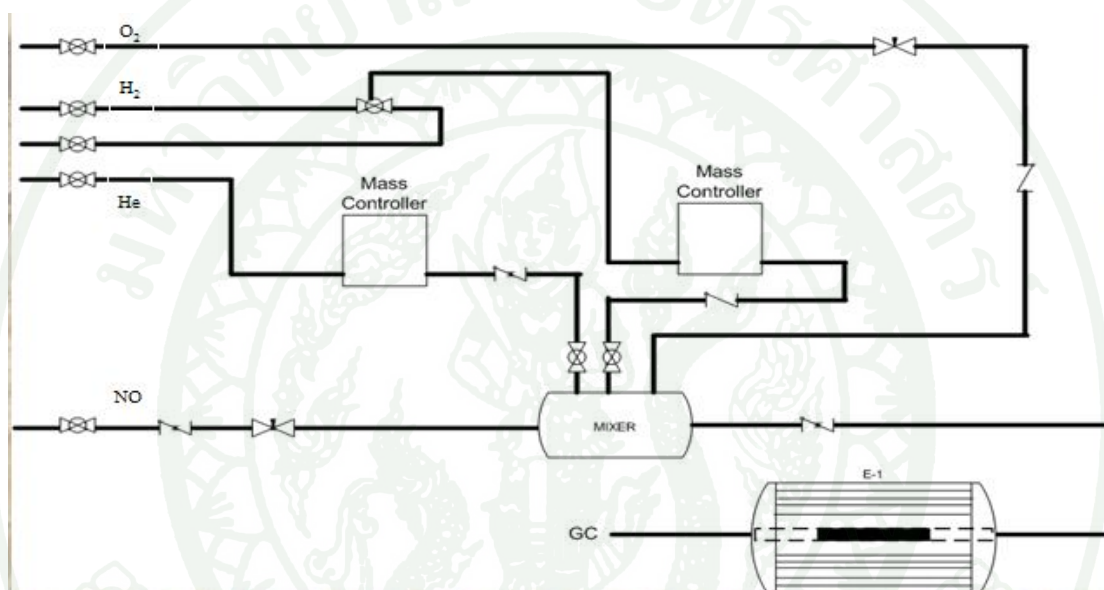
1. เครื่องตะแกรงร่อน (Sieve Analysis)
2. ตู้อบ (Hot air oven) รุ่น Model DK.42
3. เครื่องบด (LABO-Mill) รุ่น UT-21 ผลิตโดยบริษัท UAMATO-NITTO
4. เครื่องให้ความร้อนและกวนแบบแท่งแม่เหล็ก (Heater and Stirrer)
5. เครื่องชั่งละเอียดถึงทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น AT 400 ผลิตโดยบริษัท METTLER TOLEDO
6. เครื่องวัดความเป็นกรด - ด่าง (pH meter) ผลิตโดยบริษัท METTLER TOLEDO
7. เครื่องเตาเผา 1,200 °C รุ่น 2416 EUROTHERM ผลิตโดยบริษัท VECSTAR
8. โถดูดความชื้น (Desicator)
9. ชุดเครื่องปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล พร้อมเครื่องควบคุมอุณหภูมิและความเร็วรอบ รุ่น 4561 M ผลิตโดยบริษัท PARR (ภาพที่ 8)



ภาพที่ 8 ชุดเครื่องปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลพร้อมเครื่องควบคุมอุณหภูมิและความเร็วรอบ

2. อุปกรณ์สำหรับการทดสอบการทำปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซไนตริกออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เข็ม Syringe เก็บก๊าซปริมาตร 1 ml
2. ชุดอุปกรณ์ทดสอบปฏิกิริยาซึ่งประกอบด้วย ท่อปฏิกิริยา (Tube reactor) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3/8 นิ้ว, อุปกรณ์วัดและควบคุมอัตราการไหลเชิงมวล (GFC17, Aalborg) และเครื่องให้ความร้อน (Heater) (ภาพที่ 9)



ภาพที่ 9 อุปกรณ์ทดสอบปฏิกิริยา

3. เครื่องมือวิเคราะห์

1. เครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) ยี่ห้อ Siemens รุ่น D8 Advance (ภาพที่ 10)
2. เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ยี่ห้อ Philips รุ่น XL30CP (ภาพที่ 11)
3. เครื่อง X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF) (ภาพที่ 12)
4. เครื่องก๊าซโครโมโตกราฟี (Gas Chromatograph, GC) ยี่ห้อ Shimadzu GC-2014 ประกอบด้วยดีเทคเตอร์ชนิด TCD (Thermal Conductivity Detector) และคอลัมน์ชนิด Unibead C (ภาพที่ 13)



ภาพที่ 10 เครื่อง X-Ray Diffraction (XRD)



ภาพที่ 11 เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)



ภาพที่ 12 เครื่อง X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF)



ภาพที่ 13 เครื่องก๊าซโครโมโตกราฟ (Gas Chromatograph, GC)

วัตถุดิบและสารเคมี

1. วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ SUZ-4

1. แกลบ จากโรงสีข้าวย่านรามอินทรา กรุงเทพฯ
2. ซิลิกาโซล 40 % wt. (SiO_2) ยี่ห้อ Ludox AS-40 จากบริษัท Dupont
3. ผงอลูมิเนียม 99.7% wt. (Al) จากบริษัท HiMidia Laboratories
4. เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 35% wt. (TEAOH) จากบริษัท Sigma-Aldrich
5. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 85% wt. (KOH) จากบริษัท Carlo Erba Reagenti
6. กรดไฮโดรคลอริก 37% wt. (HCl) จากบริษัท J.T. Baker
7. น้ำกลั่น (Distilled water)

2. วัตถุดิบและสารเคมีสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. คอปเปอร์ไนเตรด (Copper nitrate: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 98.0 % purity, บริษัท UNIVAR)
2. น้ำปราศจากไอออน (DI water)

3. วัตถุดิบและสารเคมีสำหรับทำปฏิกิริยา

1. ก๊าซไนตริกออกไซด์ (Nitric oxide: NO, 250 ppm NO in Helium balance, SCE)
2. ก๊าซออกซิเจน (Oxygen: O_2 , CP Grade, TIG)
3. ก๊าซไฮโดรเจน (Hydrogen: H_2 , HP Grade, TIG)
4. ก๊าซฮีเลียม (Helium: He, HP Grade, TIG)
5. ไยแก้ว (Quartz wool, บริษัท Alltech)
6. ทราซ (Quartz Sand: ขนาดอนุภาค 40-200 mesh, Fluka)

วิธีการทดลอง

1. การเตรียมซิลิกาจากเถ้าแกลบ

1.1 นำแกลบไปล้างเพื่อกำจัดเศษกรวด หิน ดินทราย จากนั้นนำมาอบให้แห้ง

1.2 ชั่งน้ำหนักแกลบน้ำหนัก 100 กรัม ต้มกับกรดไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 1 ลิตร เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปล้างน้ำจนหมดความเป็นกรด ($\text{pH} = 7$) แล้วนำไปอบให้แห้ง

1.3 นำแกลบที่ได้มาเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส โดยมีการเติมก๊าซออกซิเจนเพื่อช่วยในการเผาไหม้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำมาบดย่อยขนาดและเก็บในโถสุญญากาศเพื่อนำไปใช้งานดังภาพที่ 14



ภาพที่ 14 เถ้าแกลบเผาที่ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

2. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยใช้ซิลิกาจากเถ้าแกลบผสมซิลิกาโซล

2.1 เตรียมสารละลายโพแทสเซียมอลูมิเนต โดยนำโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ปริมาณ 10.62 กรัม มาละลายในน้ำกลั่นปริมาณ 206.136 กรัม หลังจากนั้นเติมผงอลูมินัม 0.7584 กรัม (ค่อยๆ เติมลงไป) ลงไป กวนสารอย่างต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 20 ถึง 25 ชั่วโมง

2.2 นำสารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) ปริมาณ 15.4497 กรัม น้ำกลั่น 47.055 กรัม ซิลิกา โพลีปริมาณ 22.5 กรัม และซิลิกาจากเถ้าแกลบปริมาณ 9 กรัม ผสมกันโดยกวนสารต่อเนื่องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายที่ได้เติมลงในสารละลายโพแทสเซียมอลูมิเนตอย่างช้าๆ และกวนสารละลายต่อเนื่องด้วยความเร็ว 500 รอบ/นาที เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง ได้สารประกอบเจล แล้วนำมาปรับพีเอชให้อยู่ในช่วง 13 - 14 ด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

2.3 เทสารประกอบเจลที่ได้ลงในถ้วยเทฟลอน แล้วนำเข้าเครื่องปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลให้ความร้อนด้วยอัตรา 5 องศาเซลเซียสต่อนาทีจนถึงอุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความเร็วในการกวน 250 รอบ/นาที ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 4 วัน

2.4 นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มากรองและล้างด้วยน้ำกลั่นจนได้พีเอชประมาณ 9 แล้วนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำตัวอย่างไปคลี่แผ่นเพื่อกำจัด TEAOH ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SUZ-4 ด้วยวิธีการจุ่มชุบ (Incipient wetness impregnation)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยากอปเปอร์บนซีโอไลต์ชนิด Cu/SUZ-4 ปริมาณ 3 กรัม โดยเทคนิคการจุ่มชุบ (Incipient wetness impregnation) โดยใช้คอปเปอร์ไนเตรด ปริมาณ 0.228 กรัม เพื่อให้ได้โลหะคอปเปอร์ปริมาณร้อยละ 2 (โดยน้ำหนัก) ใส่ลงบนตัวรองรับซีโอไลต์ ชนิด SUZ-4 มีขั้นตอนดังนี้

3.1 ทดสอบปริมาณน้ำปราศจากไอออนที่สามารถอิมมิดีฟอดี้ (ปริมาณน้ำปราศจากไอออน 4.307 กรัม) ในตัวรองรับซีโอไลต์ ชนิด SUZ-4 ปริมาณ 1 กรัม

3.2 คำนวณหาปริมาณของคอปเปอร์ไนเตรด (ปริมาณ 0.228 กรัม) เพื่อให้ได้โลหะคอปเปอร์ปริมาณร้อยละ 2 (โดยน้ำหนัก) เติมน้ำปราศจากไอออนเพื่อใช้ในการละลายคอปเปอร์ไนเตรดในปริมาณน้ำที่ตัวรองรับสามารถรับได้ (ตัวรองรับซีโอไลต์ ชนิด SUZ-4 ปริมาณ 3 กรัม สามารถรับน้ำได้สูงสุด 12.922 กรัม) จะได้สารละลายคอปเปอร์ไนเตรดสีฟ้า

3.3 หยดสารละลายคอปเปอร์ไนเตรดลงบนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 พร้อมทั้งคลุกด้วยแท่งแก้วให้สารละลายกระจายอย่างทั่วถึงแล้วนำสารละลายไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

3.4 นำสารที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที หลังจากการเผาแล้วจะได้ของแข็งสีเทาของ Cu/SUZ-4

สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนซีโอไลต์ชนิด Cu/SUZ-4 ที่ปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 5 (โดยน้ำหนัก) สามารถทำได้ตามขั้นตอนที่ได้กล่าวข้างต้นต่างกันตรงที่ต้องเพิ่มปริมาณคอปเปอร์ไนเตรดให้มีปริมาณมากขึ้นเพื่อให้ได้ร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์บนซีโอไลต์ตามที่ต้องการ แล้วจึงนำไปตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ด้วยเครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) ต่อไป

4. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SUZ-4 ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนซีโอไลต์ชนิด Cu/SUZ-4 ปริมาณ 3 กรัมโดยเทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange) โดยใช้คอปเปอร์ไนเตรดเป็นตัวทำละลายเพื่อให้ได้โลหะคอปเปอร์ปริมาณร้อยละ 2 (โดยน้ำหนัก) บนตัวรองรับซีโอไลต์ ชนิด SUZ-4 มีขั้นตอนดังนี้

4.1 เตรียมสารละลายคอปเปอร์ไนเตรด 0.5 โมลาร์ โดยชั่งปริมาณคอปเปอร์ไนเตรดมา 12.08 กรัม นำมาละลายด้วยน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 100 มิลลิลิตร

4.2 นำตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ปริมาณ 3 กรัม มาทวนผสมกับสารละลายในข้อ 4.1 ที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง

4.3 หลังจากนั้นนำสารละลายที่ได้มากรองล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน

4.4 นำสารที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

4.5 นำสารที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส โดยมีการเติมก๊าซออกซิเจนเพื่อช่วยในการเผาไหม้เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังจากการเผาแล้วจะได้ของแข็งสีฟ้าของ Cu/SUZ-4

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ได้โลหะคอปเปอร์ปริมาณร้อยละ 5 (โดยน้ำหนัก) โดยสามารถทำได้ตามขั้นตอนที่ได้กล่าวข้างต้นต่างกันตรงที่ต้องเพิ่มอุณหภูมิในข้อ 4.2 จากอุณหภูมิห้องเป็น 60 องศาเซลเซียสและเพื่อความแน่ใจว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นั้นมีโลหะคอปเปอร์ปริมาณร้อยละ 2 และ 5 (โดยน้ำหนัก) บนตัวรองรับซีโอไลต์ ชนิด SUZ-4 จึงต้องนำไปตรวจวิเคราะห์หาปริมาณคอปเปอร์ด้วยเครื่อง X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF) ต่อไป

5. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SUZ-4 ด้วยวิธีการบรรจุในโครงสร้าง (Incorporation)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนซีโอไลต์ชนิด Cu/SUZ-4 โดยวิธี Incorporation นั้นทำได้เหมือนกับขั้นตอนในข้อ (2) แต่ในขั้นตอน (2.1) จะใช้ปริมาณผงอลูมินัมลดลงเหลือ 0.723 กรัมแล้วใส่คอปเปอร์ในเตรตปริมาณ 0.329 กรัมเพิ่มเข้าไปจากนั้นสังเคราะห์ตามข้อ (2.2) ถึง (2.4) จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SUZ-4 ที่มีคอปเปอร์ต้องการประกอบอยู่หลังจากนั้นนำไปตรวจวิเคราะห์หาปริมาณคอปเปอร์ด้วยเครื่อง X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF) ต่อไป

6. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SUZ-4 ด้วยวิธีการสกัดด้วยกรด (Leaching)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนซีโอไลต์ชนิด Cu/SUZ-4 โดยวิธี Leaching นั้นก่อนอื่นต้องทำการสกัดอลูมินัมออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาให้ได้มากที่สุดโดยไม่ให้โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปหลังจากนั้นจะทำการใส่ปริมาณคอปเปอร์ที่ต้องการเข้าไปแทนที่อลูมินัมที่หายไปโดยมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

6.1 นำตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ปริมาณ 3 กรัมมาสกัดอลูมินัมโดยเตรียมกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 6 โมลาร์มาละลายด้วยน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 150 มิลลิลิตร กวนผสมเข้าด้วยกันที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง

6.2 หลังจากนั้นนำสารละลายที่ได้มากรองล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนหลาย ๆ ครั้ง

6.3 นำสารที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังจากนำไปอบแห้งแล้วจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งที่ผ่านการสกัดแล้ว และนำไปตรวจวิเคราะห์โครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) ว่ายังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 อยู่หรือไม่

6.4 เมื่อนำไปวิเคราะห์แล้วพบว่าโครงสร้างไม่เปลี่ยนแปลงไปจึงนำกลับมาโหลดโลหะคอปเปอร์ปริมาณร้อยละ 5 (โดยน้ำหนัก) ด้วยวิธีการจุ่มชุบ (Incipient wetness impregnation) ดังข้อ (3) หลังจากนั้นนำไปตรวจวิเคราะห์หาปริมาณคอปเปอร์ด้วยเครื่อง X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF) ต่อไป

7. การศึกษาการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซไนตริกออกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจน

การศึกษาการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซไนตริกออกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวรองรับซีโอไลต์ SUZ-4 ที่โหลดโลหะคอปเปอร์ปริมาณร้อยละ 2 และ 5 โดยน้ำหนัก ตามขั้นตอนดังนี้

7.1 การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาลงในท่อปฏิกิริยา เริ่มจากนำใยแก้วใส่ลงในท่อปฏิกิริยาให้มีความยาว 1 เซนติเมตร

7.2 นำตัวรองรับซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่โหลดโลหะคอปเปอร์ร้อยละ 2 จำนวน 0.15 กรัม ผสมกับทรายจำนวน 0.5 กรัมเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่อัดแน่นจนเกินไปในเบด

7.3 บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมทรายแล้วในข้อ 7.2 ในท่อปฏิกิริยา จากนั้นนำใยแก้วบรรจุลงในท่อปฏิกิริยาอีกครั้ง หนึ่งให้มีความหนา 1 เซนติเมตรเช่นเดียวกัน ซึ่งการบรรจุใยแก้วนั้นเพื่อควบคุมให้เบดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่นิ่งไม่เคลื่อนที่

7.4 ต่อท่อปฏิกิริยาให้เข้ากับชุดอุปกรณ์ทดสอบปฏิกิริยาที่มีอุปกรณ์วัดและควบคุมอัตราการไหลเชิงมวลและเครื่องให้ความร้อน

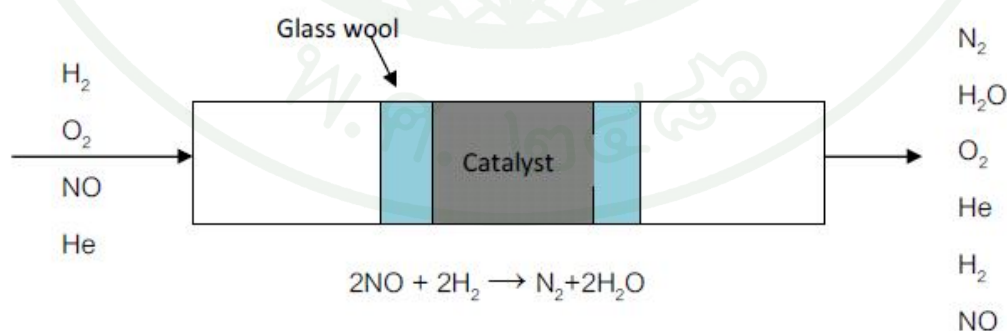
7.5 ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา ดำเนินการโดยผ่านก๊าซไฮโดรเจนด้วยอัตราการไหล 100 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

7.6 ลอดอุณหภูมิของท่อปฏิกิริยาจากอุณหภูมิที่รีดิวซ์ให้ลงมาที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส โดยผ่านก๊าซไฮโดรเจน ด้วยอัตราการไหล 100 มิลลิลิตรต่อนาที ความดัน 1 บรรยากาศ

7.7 การทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซไนตริกออกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจนดำเนินการโดยผ่านก๊าซพิษจำลอง ซึ่งประกอบด้วย ก๊าซไนตริกออกไซด์ ก๊าซออกซิเจน ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซฮีเลียมด้วยอัตราการไหล 16, 2, 12, 30 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราการไหลของก๊าซผสมเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

7.8 ก๊าซขาออกจากท่อปฏิกิริยาจะถูกเก็บตัวอย่างจุดเก็บตัวอย่าง (Sampling port) ด้วยเข็ม syringe เพื่อนำไปตรวจวิเคราะห์ผลการทดลองทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟที่มีดีเทคเตอร์ ชนิด TCD และคอลัมน์ ชนิดยูนิเบดซี (Unibead C) โดยสภาวะที่ใช้สำหรับเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟกล่าวไว้ในภาคผนวก ค

7.9 ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวรองรับซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่โหลดโลหะคอปเปอร์ร้อยละ 2 และ 5 โดยน้ำหนัก ด้วยเทคนิคต่างๆ ต่อไป



ภาพที่ 15 ภาพจำลองเครื่องปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่เป็นไปได้จากการเกิดปฏิกิริยา

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบกับซิลิกาโซลในอัตราส่วนเท่ากับ 50:50 โดยใช้เทคนิคโซล-เจลในการสังเคราะห์รวมถึงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์บนซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยเทคนิคต่างๆ คือการจุ่มชุบ (Incipient wetness impregnation) การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange) การบรรจุในโครงสร้าง (Incorporation) และการสกัดด้วยกรด (Leaching) โดยทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซในตริกออกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจน ปัจจัยที่ศึกษาคือ ร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ที่โหลดลงบนซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และเทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์ทั้งหมด 4 วิธีที่กล่าวไป โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่โหลดร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์เท่ากับ 2 และ 5 ศึกษาในการทำปฏิกิริยาใช้อุณหภูมิเท่ากับ 280 องศาเซลเซียส ความดันเท่ากับ 1 บรรยากาศ รายละเอียดของผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง มีดังต่อไปนี้

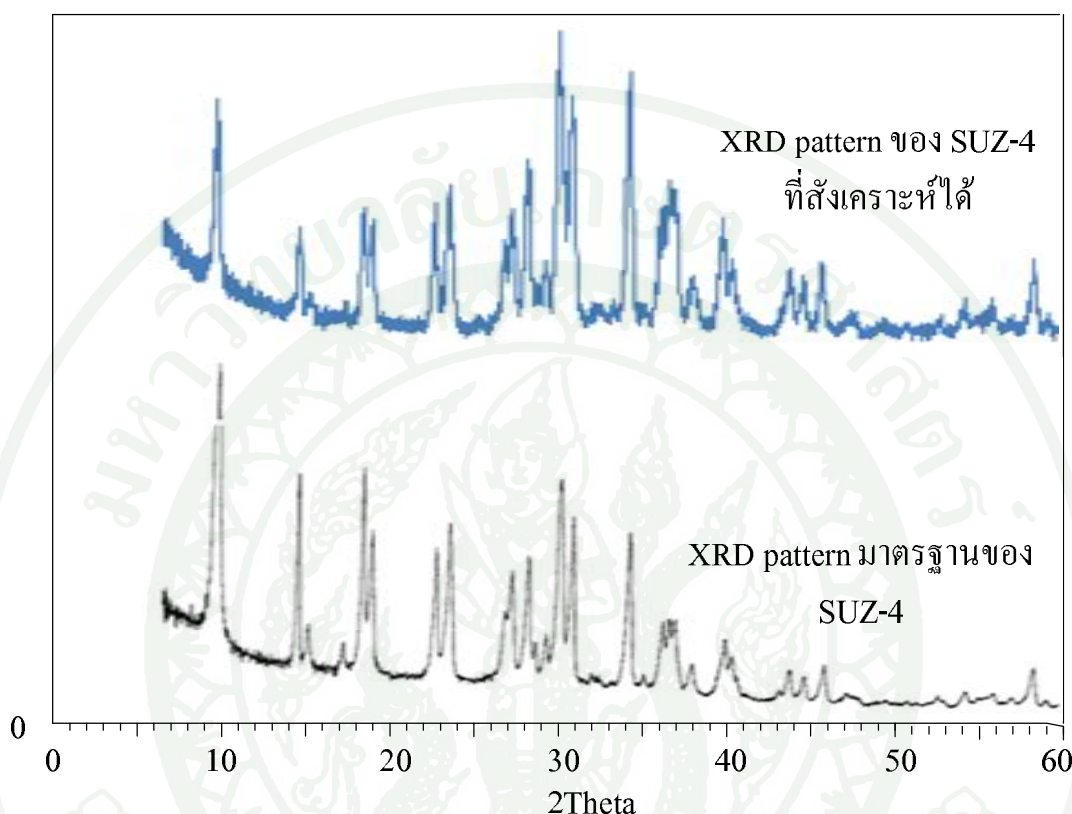
1. ผลการทดสอบโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่อัตราส่วนโดยโมลของสารประกอบเจลเท่ากับ $21.2\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:7.9\text{KOH}:2.6\text{TEAOH}:498.6\text{H}_2\text{O}$ ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 150 องศาเซลเซียส ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 4 วัน และความเร็วในการกวนสารประกอบเจลเท่ากับ 250 รอบต่อนาทีตามงานวิจัยของ จิระวัฒน์ (2550) แล้วพบว่าเกิดสารประกอบที่มีลักษณะทางกายภาพเป็นอนุภาคผงละเอียดสีขาวซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ตามงานวิจัยดังกล่าวและเพื่อเป็นการยืนยันว่าสารประกอบที่ได้นั้นเป็นซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จึงทำการวิเคราะห์ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) เพื่อดูโครงสร้างผลึกของสาร และนำ Pattern ที่ได้มาเปรียบเทียบกับ Pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 (ภาพผนวกที่ ข1) พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นผลึก SUZ-4 จริง

จากการเปรียบเทียบพีคที่ได้กับพีคของ Pattern ที่ใช้อ้างอิง (Price, 2001) กับพีคที่ได้จากการสังเคราะห์ดังภาพที่ 16 ไม่พบพีคแปลกปลอม จึงสรุปได้ว่าสามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด

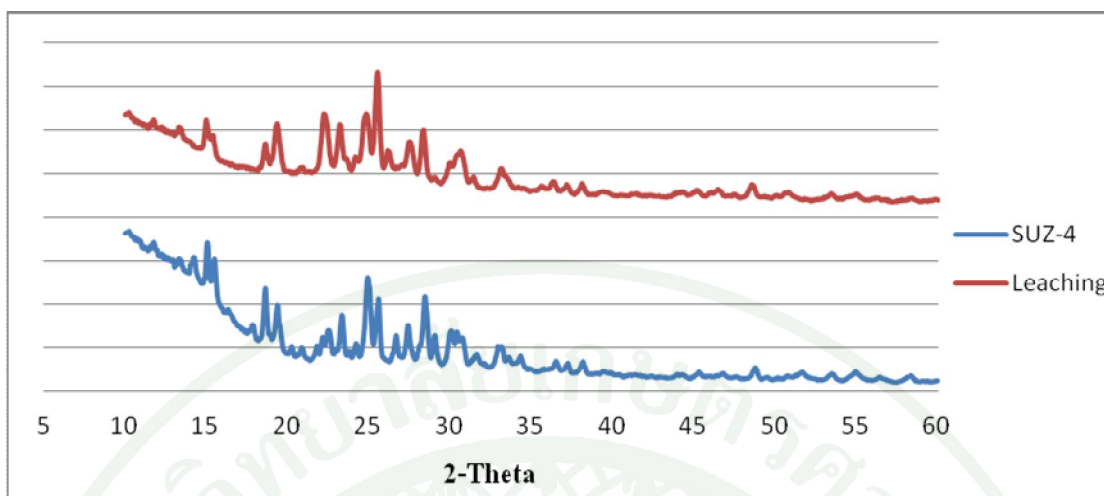
SUZ-4 ได้ความบริสุทธิ์สูง ดังนั้นจึงนำซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ไปโหลดตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ในขั้นตอนต่อไป



ภาพที่ 16 XRD pattern ของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้เทียบกับ XRD pattern มาตรฐาน

โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ผ่านการสกัดด้วยกรดไฮโดรคลอริก

จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ไปทำการสกัดอลูมินัมทั้งด้วยการใช้กรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 6 โมลาร์มาละลายด้วยน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 150 มิลลิลิตร กวนผสมเข้าด้วยกันที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) ดังภาพที่ 17 เพื่อดูว่าโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 สูญเสียไปหรือไม่

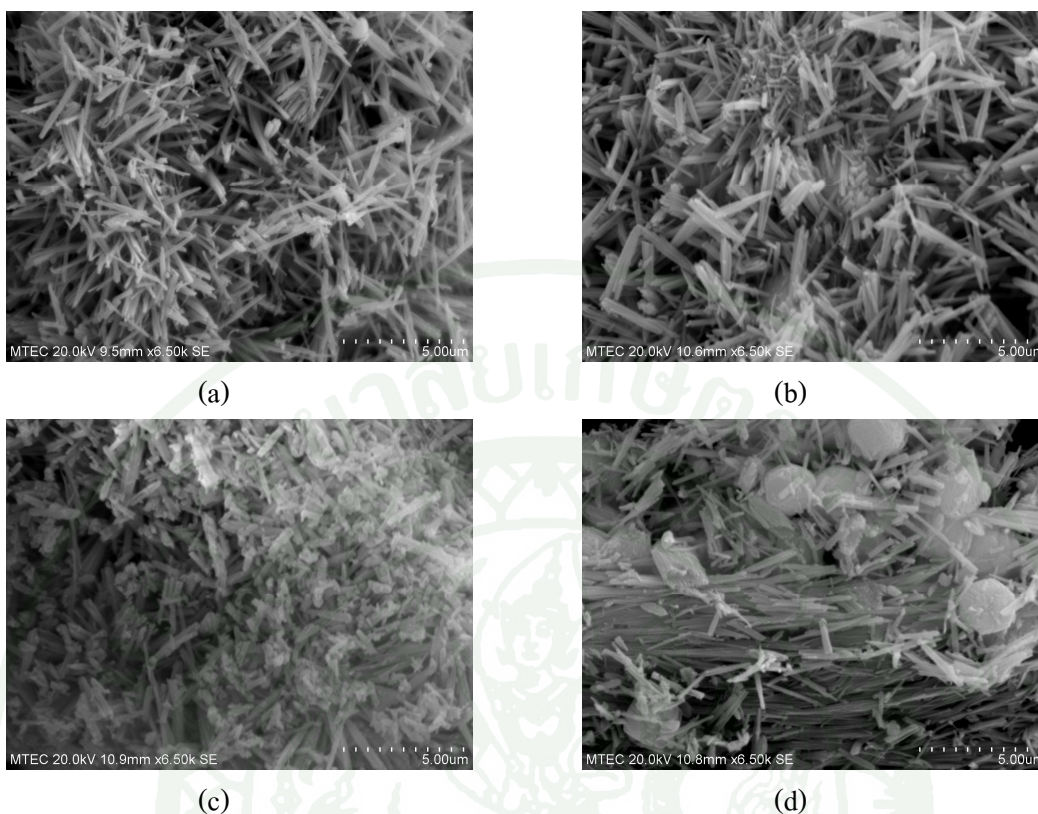


ภาพที่ 17 XRD Pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 กับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ผ่านการเอาอลูมินัมออกแล้ว

จากภาพแสดงให้เห็นว่าแม้จะนำตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ไปทำการเอาอลูมินัมออกโดยใช้กรดไฮโดรคลอริกสกัดแล้วก็ไม่ทำให้โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เปลี่ยนแปลงไปจึงสามารถนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยานี้ไปทำการโหลดโลหะคอปเปอร์ด้วยวิธีการจุ่มชุบ แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF) ต่อไป

2. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SUZ-4

จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SUZ-4 ด้วยเครื่อง SEM (ภาพที่ 18) พบว่าผลึกของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีลักษณะรูปร่างคล้ายเข็ม ภาพที่ 18 (b) และ 18 (c) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SUZ-4 ที่มีปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 5 โคนน้ำหนัก ผลึกมีขนาดใกล้เคียงกัน ภาพที่ 18 (a) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา SUZ-4 ผลึกมีขนาดเล็กกว่าในภาพ 18 (b) และ 18 (c) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าผลึกมีขนาดโตขึ้นเมื่อมีการโหลดโลหะคอปเปอร์เข้าไป ส่วนภาพที่ 18 (d) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SUZ-4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการสกัดด้วยกรดมีปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ผลึกมีขนาดเล็กลงอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากถูกกรดไฮโดรคลอริกสกัดบริเวณอลูมินัมทิ้งทำให้โครงสร้างผลึกมีขนาดเล็กลง



ภาพที่ 18 ภาพถ่าย SEM ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SUZ-4 ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ (a) SUZ-4 (b) Cu/SUZ-4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการจุ่มชุบที่มีปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก (c) Cu/SUZ-4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนที่มีปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และ (d) Cu/SUZ-4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการสกัดด้วยกรดที่มีปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก

3. ผลการทดสอบปริมาณของธาตุองค์ประกอบที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา

นำตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ ไปวิเคราะห์เพื่อหาธาตุองค์ประกอบด้วยเครื่อง X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่มีการโหลดปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 2 และ 5 โดยน้ำหนักด้วยเทคนิคการจุ่มชุบ ได้ผลดังตารางที่ 3 และ 4 ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่มีการโหลดปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 2 และ 5 โดยน้ำหนักด้วยเทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออน ได้ผลดังตารางที่ 5 และ 6 ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่เตรียมด้วยวิธีบรรจุในโครงสร้าง (Incorporation) ได้ผลดังตารางที่ 7 และตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่เตรียมด้วยวิธีการสกัดด้วยกรด

(Leaching) ที่มีการเติมปริมาณคอปเปอร์กลับเข้าไปด้วยวิธีการจุ่มชุบให้ได้ปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักได้ผลดังตารางที่ 8

ตารางที่ 3 ปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่มีการโหลดปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักด้วยเทคนิคการจุ่มชุบ

ธาตุองค์ประกอบ	ความเข้มข้นร้อยละโดยน้ำหนัก	โมล
Si	33.62	0.645
Al	8.50	0.163
K	7.07	0.136
Cu	2.30	0.044
P	0.32	0.006
Ca	0.22	0.004
Fe	0.06	0.001

ตารางที่ 4 ปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่มีการโหลดปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักด้วยเทคนิคการจุ่มชุบ

ธาตุองค์ประกอบ	ความเข้มข้นร้อยละโดยน้ำหนัก	โมล
Si	34.70	0.639
Al	7.34	0.135
K	6.59	0.121
Cu	5.10	0.094
P	0.30	0.006
Ca	0.19	0.004
Fe	0.05	0.001

ตารางที่ 5 ปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่มีการโหลดปริมาณ
คอปเปอร์ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักด้วยเทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออน

ธาตุองค์ประกอบ	ความเข้มข้นร้อยละ โดยน้ำหนัก	โมล
Si	34.77	0.675
Al	6.90	0.134
K	6.89	0.134
Cu	2.21	0.043
P	0.36	0.007
Ca	0.24	0.005
Fe	0.08	0.001

ตารางที่ 6 ปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่มีการโหลดปริมาณ
คอปเปอร์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักด้วยเทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออน

ธาตุองค์ประกอบ	ความเข้มข้นร้อยละ โดยน้ำหนัก	โมล
Si	35.60	0.692
Al	5.75	0.112
K	4.89	0.095
Cu	4.60	0.089
P	0.33	0.006
Ca	0.19	0.004
Fe	0.07	0.001

จากข้อมูลในตารางที่ 3, 4, 5 และ 6 แสดงให้เห็นว่าปริมาณโลหะคอปเปอร์ที่โหลดลงบน
ตัวรองรับซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ถือว่าตรงตามต้องการ

ตารางที่ 7 ปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี
บรรจุในโครงสร้าง (Incorporation)

ธาตุองค์ประกอบ	ความเข้มข้นร้อยละ โดยน้ำหนัก	โมล
Si	31.44	0.569
K	15.87	0.287
Al	4.78	0.086
Cu	2.08	0.038
Ca	0.46	0.008
P	0.37	0.007
Fe	0.21	0.004

จากข้อมูลในตารางที่ 7 แสดงให้เห็นว่าปริมาณโลหะคอปเปอร์ที่โหลดลงบนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีปริมาณคอปเปอร์อยู่ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 8 ปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี
การสกัดด้วยกรด (Leaching)

ธาตุองค์ประกอบ	ความเข้มข้นร้อยละ โดยน้ำหนัก	โมล
Si	40.72	0.824
Al	4.01	0.081
Cu	3.17	0.064
K	1.35	0.027
Cl	0.08	0.002
Ca	0.04	0.001
Fe	0.03	0.001

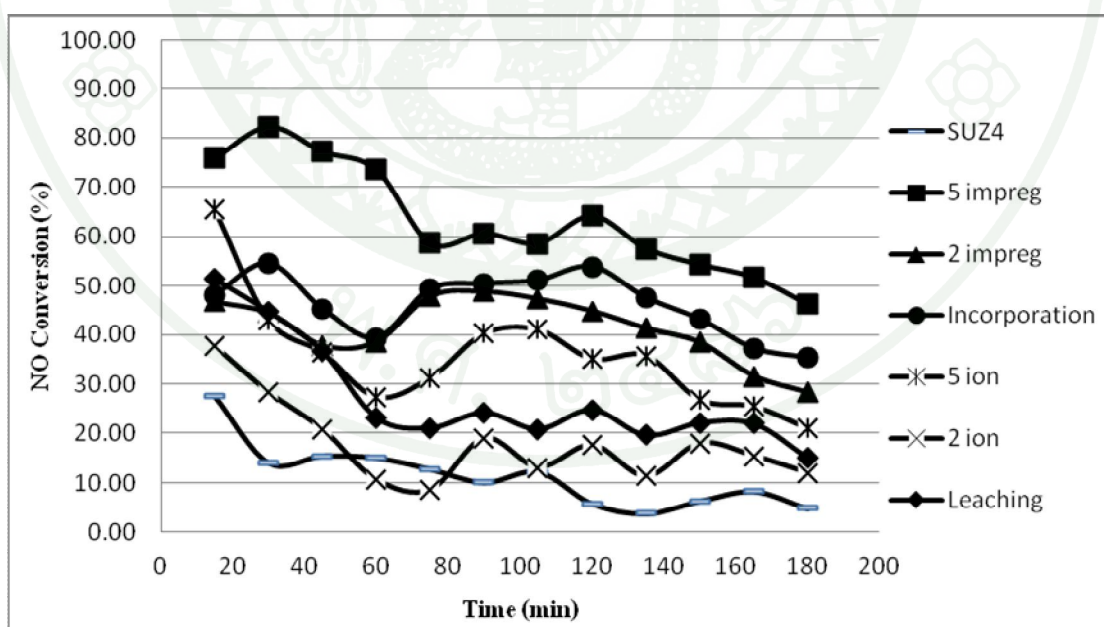
จากข้อมูลในตารางที่ 8 แสดงให้เห็นว่าปริมาณโลหะคอปเปอร์ที่โหลดลงบนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ไม่สอดคล้องกับที่ต้องการในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้ได้ปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก เนื่องจากปริมาณคอปเปอร์ที่ใส่กลับเข้าไปนั้นไม่ไปอยู่ในบริเวณตำแหน่ง

อลูมิเนียมไซต์จริงเพราะการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF) ไม่สามารถบอกตำแหน่งที่คอปเปอร์ไปอยู่ได้

4. ผลการทดสอบการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซไนตริกออกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจน

ผลของปริมาณคอปเปอร์และเทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์

ผลการทดสอบร้อยละ โดยน้ำหนักของคอปเปอร์ที่ไหลลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 หลังจากนำมาเตรียมโดยการไหลโลหะคอปเปอร์ที่ร้อยละ 2 และ 5 โดยน้ำหนักแล้วด้วยเทคนิคการจุ่มชุบ การแลกเปลี่ยนไอออน การบรรจุในโครงสร้างและการสกัดด้วยกรด แล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมาทดสอบปฏิกิริยาระหว่างก๊าซไนตริกออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน ภายใต้สภาวะที่ไม่ใช้ก๊าซออกซิเจน โดยอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาก็คือ 280 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ อัตราการไหลก๊าซรวม 60 มิลลิลิตรต่อนาที ตลอดการทดลอง โดยแสดงผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเทียบกับร้อยละการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์ ที่ร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ที่ไหลและเทคนิคต่าง ๆ แสดงในภาพที่ 19



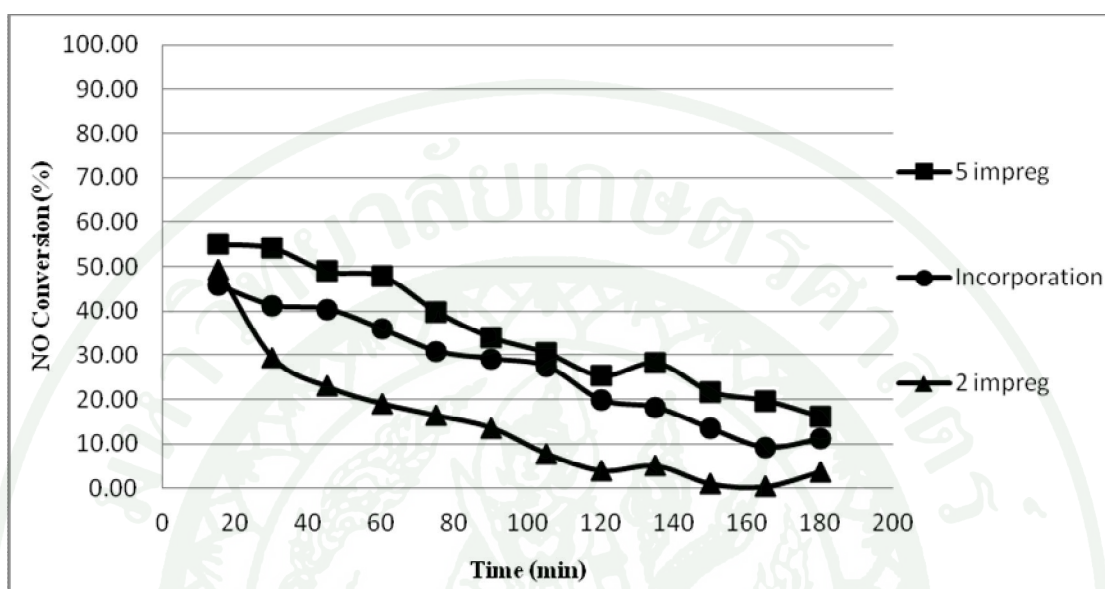
ภาพที่ 19 ความสัมพันธ์ระหว่างการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์กับเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่ง 7 ชนิดที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะที่ไม่มีก๊าซออกซิเจน

ผลการทดสอบปฏิกิริยาระหว่างก๊าซไนตริกออกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจนเพื่อศึกษาค่าการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์เมื่อเทียบกับเวลาดังภาพที่ 19 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/SUZ-4 ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการจุ่มชุบที่มีปริมาณโลหะร้อยละ 2 โดยน้ำหนักที่โหลดลงบนซีโอไลด์ชนิด SUZ-4 มีร้อยละการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักเนื่องจากในปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักนั้นมีปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์น้อยเกินไปไม่สามารถเร่งให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีเมื่อเทียบกับปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักและจะเห็นได้ว่าเทคนิคการจุ่มชุบจะให้ค่าการแปลงผันที่สูงกว่าเทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออนทั้งสองค่าการโหลดปริมาณคอปเปอร์เพราะเทคนิคการจุ่มชุบปริมาณคอปเปอร์จะไปอยู่บนบริเวณอลูมินัมไซด์ที่โดดเด่นกว่าเทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออน ส่วนเทคนิค Incorporation ซึ่งจากการนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF พบว่ามีปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักซึ่งเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับเทคนิคการจุ่มชุบที่มีปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักเท่ากันจะพบว่าช่วงแรกระหว่างเวลา 15-90 นาทีนั้นจะไม่เห็นความแตกต่างที่ชัดเจนแต่หลังจากเวลา 90 นาทีเป็นต้นไปเทคนิค Incorporation ค่าการแปลงผันจะลดลงน้อยกว่าเทคนิคการจุ่มชุบที่มีปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเทคนิค Incorporation มีความคงทนต่อการเสื่อมสภาพที่ดีกว่าเทคนิคการจุ่มชุบในปริมาณคอปเปอร์ที่เท่ากันเพราะการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ปริมาณคอปเปอร์จะไปอยู่บนบริเวณอลูมินัมไซด์จริง ส่วนเทคนิค Leaching นั้นเป็นการเพิ่มปริมาณคอปเปอร์เข้าไปในบริเวณอลูมินัมไซด์โดยการขูดเอาอลูมินัมออกก่อนแล้วเติมปริมาณคอปเปอร์กลับเข้าไปซึ่งจากการนำไปตรวจสอบด้วยเครื่อง XRF นั้นพบว่ามีปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนักโดยค่าการแปลงผันนั้นไม่ค่อยสูงเท่าที่ควรเป็นเพราะว่าปริมาณคอปเปอร์ที่ใส่กลับเข้าไปนั้นไม่ไปอยู่ในบริเวณอลูมินัมไซด์จริงเพราะจากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRF นั้นไม่สามารถบอกได้ว่าคอปเปอร์ไปอยู่ที่บริเวณไหนในโครงสร้างของซีโอไลด์ชนิด SUZ-4

ผลของก๊าซออกซิเจน

หลังจากการทดสอบปฏิกิริยาระหว่างก๊าซไนตริกออกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจนแล้วจึงนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าการแปลงผันดีที่สุดมาสามค่าคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการจุ่มชุบทั้งปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 2 และ 5 โดยน้ำหนักและตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค Incorporation มาทดสอบปฏิกิริยาระหว่างก๊าซไนตริกออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน ภายใต้สภาวะที่ใช้ก๊าซออกซิเจน โดยอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา คือ 280 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ อัตราการไหลก๊าซรวม 60 มิลลิลิตรต่อนาที ตลอดการทดลอง โดยแสดงผลของเวลาที่ใช้ในการทำ

ปฏิกิริยาเทียบกับร้อยละการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์ ที่ร้อยละโดยน้ำหนักของคอปเปอร์ที่โหลดและเทคนิคต่าง ๆ แสดงในภาพที่ 20



ภาพที่ 20 ความสัมพันธ์ระหว่างการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์กับเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่ง 3 ชนิดที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะที่มีก๊าซออกซิเจน

จากภาพที่ 20 สามารถสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนว่าประสิทธิภาพการรีดิวซ์ก๊าซไนตริกออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีการโหลดโลหะคอปเปอร์ภายใต้สภาวะที่ไม่มีก๊าซออกซิเจนดีกว่าสภาวะที่มีก๊าซออกซิเจนในทุกเวลา เพราะให้ค่าการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์ที่สูงกว่ามาก เนื่องจากโลหะคอปเปอร์นั้น มีความว่องไวต่อการถูกออกซิไดซ์ด้วยก๊าซออกซิเจนแม้ในบรรยากาศปกติซึ่งจะทำให้โลหะคอปเปอร์เปลี่ยนเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) และจะส่งผลโดยตรงต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของคอปเปอร์ และถ้าหากทำการเปรียบเทียบอัตราการลดลงของค่าการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์ จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค Incorporation มีอัตราการลดลงที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการจุ่มชุบที่มีปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค Incorporation ทนต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการจุ่มชุบที่มีปริมาณคอปเปอร์ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก เพราะการสังเคราะห์ด้วยเทคนิค Incorporation ปริมาณคอปเปอร์จะไปอยู่ในโครงสร้างของอลูมินัมไซด์ ทำให้ถูกออกซิไดซ์จากก๊าซออกซิเจนได้ยากกว่าเทคนิคอื่น ๆ

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ด้วยเทคนิคการจุ่มชุบ การแลกเปลี่ยนไอออน การบรรจุในโครงสร้างและการการสกัดด้วยกรด โดยการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างก๊าซไนตริกออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน ตัวแปรที่ศึกษา คือ ปริมาณคอปเปอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เทคนิคที่ใช้ในสังเคราะห์และผลของก๊าซออกซิเจน ในสถานะการดำเนินปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ความดัน 1 ความดันบรรยากาศ อัตราการไหลของก๊าซรวม 60 มิลลิลิตรต่อนาที ผลการทดลองสรุปได้ดังนี้

1. จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบกับซิลิกาโซลในอัตราส่วนเท่ากับ 50:50 และมีองค์ประกอบของสารตั้งต้นเท่ากับ $21.2\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:7.9\text{KOH}:2.6\text{TEAOH}:498.6\text{H}_2\text{O}$ โดยเทคนิคโซล-เจลตามวิธีการสังเคราะห์ของจิระวัฒน์ (2550) พบว่าเกิดผลึก SUZ-4 บริสุทธิ์สูง

2. ปริมาณโลหะคอปเปอร์ที่โหลดลงบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีผลต่อการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซไนตริกออกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจน โดยปริมาณโลหะคอปเปอร์ที่เหมาะสมในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของงานวิจัยนี้เท่ากับร้อยละ 5 โดยน้ำหนักซึ่งให้ค่าร้อยละการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์มีค่าสูงสุดเท่ากับร้อยละ 82.22 ภายใต้สภาวะที่ไม่มีก๊าซออกซิเจน และร้อยละ 55.05 ภายใต้สภาวะที่มีก๊าซออกซิเจน ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 280 องศาเซลเซียส

3. เทคนิคการจุ่มชุบให้ค่าการแปลงผันสูงที่สุดดีกว่าเทคนิคอื่นๆ เพราะเทคนิคการจุ่มชุบปริมาณคอปเปอร์จะไปอยู่บริเวณอนุภาคน้ำไซด์ที่โดดเด่นกว่า

4. เทคนิคการบรรจุในโครงสร้าง (Incorporation) จะให้ความคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าหรือเสื่อมสภาพช้ากว่าเทคนิคการจุ่มชุบและเทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออนเพราะเทคนิคนี้ปริมาณคอปเปอร์จะไปอยู่ในโครงสร้างของอนุภาคน้ำไซด์ ทำให้ถูกออกไซด์ด้วยก๊าซออกซิเจนได้ยากกว่าเทคนิคอื่น ๆ

5. เทคนิคการสกัดด้วยกรด (Leaching) ให้ค่าการแปลงผันที่ไม่ดีเพราะปริมาณคอปเปอร์ที่ใส่กลับเข้าไปหลังชุดเอาลูมินัมออกก่อนนั้นไม่ไปอยู่ในบริเวณลูมินัมไซด์

6. ประสิทธิภาพการรีดิวซ์ก๊าซไนตริกออกไซด์ภายใต้สภาวะที่ไม่มีออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ดีกว่าการรีดิวซ์ภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจนเพราะโลหะคอปเปอร์ถูกลดความว่องไวลงด้วยการถูกออกซิไดซ์ด้วยก๊าซออกซิเจนจากโลหะคอปเปอร์ไปเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO)

ข้อเสนอแนะ

1. ควรหาแหล่งวัตถุดิบอื่นที่มีองค์ประกอบของซิลิกาและลูมินาจากธรรมชาติที่มีราคาถูกมาใช้แทนสารเคมี เช่น ดินเหนียว ดินขาว เพอร์ไลต์ ไคอะตอมไมด์ เป็นต้น มาสังเคราะห์ ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และวิเคราะห์คุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับที่ใช้เก่าและสารเคมีเพิ่มเติม

2. สारกำหนดโครงสร้างเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้เป็นสารอินทรีย์และมีราคาก่อนข้างแพง ดังนั้นในการทิ้งสารละลายที่เหลือจากการสังเคราะห์อาจทำให้เกิดมลภาวะทางน้ำได้ นอกจากนี้ยังเป็นการสิ้นเปลืองสารเคมีที่หลงเหลือในสารละลาย ดังนั้นน่าจะมีแนวทางที่จะนำสารเคมีดังกล่าวกลับมาใช้ได้ใหม่

3. ควรเพิ่มโลหะตัวอื่นเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคู่ (Bicatalyst) ช่วยจับก๊าซออกซิเจนเพื่อไม่ให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

4. การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างก๊าซไนตริกออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนควรควบคุมอัตราการไหลของก๊าซในระบบให้คงที่เพื่อให้ได้ผลการทดลองที่แม่นยำและควรศึกษาปฏิกิริยาข้างเคียงที่สามารถเกิดขึ้นในการทดลองเพิ่มเติมด้วย

5. อาจลองทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างก๊าซไนตริกออกไซด์กับก๊าซชนิดอื่นๆ เช่น ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซแอมโมเนียหรือก๊าซมีเทนมาลองเปรียบเทียบดูว่าก๊าซไหนสามารถรีดิวซ์ก๊าซไนตริกออกไซด์ได้ดีที่สุด

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

จำรัส ลิ้มตระกูล. 2540. เคมีของซีโอไลต์. วารสารวิทยาศาสตร์ของสมาคมวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทยฯ. 51(6): 420-423.

จิระวัฒน์ พันธนิษฐ์ .2550. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

มณี สำราญ และ ไพศาล คงกาญจนาย. 2545. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จากเถ้าแกลบ วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

สุภาพ ศิลปคัมภีรภาพ และ สุพจน์ อ้วนเจริญกุล. 2538. การเตรียมและการตรวจสอบคุณภาพของซิลิกาเจลที่ได้จากเถ้าแกลบ. โครงการงานปริญญาตรี, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

Asensi M.A., Cambor M.A., and Martinez A. 1999. **Microporous and Mesoporous Materials**. 28: 427 - 436.

Bellido, J. D. A. and Assaf E.M. 2009. Reduction of NO by CO on Cu/ZrO₂/Al₂O₃ Catalysts: Characterization and catalytic activities. **ScienceDirect**. Fuel 88: 1673–1679.

Bennici S., Gervasini A. and Ragaini. 2003. Preparation of highly dispersed CuO catalysts on oxidesupports for de-NO_x reactions. *Ultrasonics Sonochemistry* 10, 61-64.

Bhatia S. 1990. **Zeolite Catalysis: Principles and Applications**. CRC Press, Inc., United States.

Boissel, Tahir S. and Koh C.A. 2006. Catalytic decomposition of N₂O over monolithic supported noble metal-transition metal oxides. **ScienceDirect**. Applied Catalysis B: Environmental 64 : 234–242.

Bosch H. and Janssen F. 1988. **Formation and control of nitrogen oxides**. Catal Today 1988; 2 : 369-79.

Breck D.W. 1974. **Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use**. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Carniti P., Gervasini A., Modica V.H. and Ravasio N. 2000. Catalytic selective reduction of NO with ethylene over a series of copper catalysts on amorphous silicas. Applied Catalysis B : Environmental 28, 175-185.

Castillo S., Moran-Pineda M., Molina, Gomez R., and Lopez T. 1998. Catalytic reduction of nitric oxide on Pt and Rh catalysts supported on alumina and titania synthesized by the sol-gel method. Applied Catalysis B : 203-209.

Chang F. Y., Chen J. C., Wey M. Y. 2009. Improving the Activity of Rh/Al₂O₃ Catalyst for NO Reduction by Na Addition in the Presences of H₂O and O₂. **Springer Science**. Catal Lett: 130:517–524.

Chen H.Y., and Sachtler W.M.H. 1998. **Catal. Today** 42 : 73.

Dacquin J. P., Dujardin C. and Granger P. 2008. Catalytic decomposition of N₂O on supported Pd catalysts: Support and thermal ageing effects on the catalytic performances. **ScienceDirect**. Catalysis Today 137 : 390–396.

Dyer A. 1988. **An Introduction to Zeolite Molecular Sieves**. John Wiley & Sons,Ltd., Chichester.

Garin F. 2001. **Mechanism of NO_x decomposition**. Appl Catal A; Gen ;222: 183-219

Gates B.C. 1992. **Catalytic Chemistry**. John Wiley & Sons, Inc., Singapore.

Gujar A.C. and Price G.L. 2002. Synthesis of SUZ-4 in the K⁺/TEA⁺ System. **Microporous and Mesoporous Materials**. 54: 201-205.

Gujar A.C., Moye B.A., Coghill P.A., Teeters D.C., Roberts K.P. 2004. Raman investigation of the SUZ-4 zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**. 78: 131-137.

Hawkins D.B. 1981. **Kinetics of glass dissolution and zeolite formation under hydrothermal conditions**. Clays and Clay Minerals. 29: 331-340.

Klingstedt F, Arve K, Eranen K, Murzin DU. 2006. **Toward improved catalytic low temperature NO_x removal in diesel powered vehicles**. Acc Chem Res: 39; 273-82.

Lawton S.L., Bennett J.M., Schlenker J.L., and Rubin M.K.. 1993. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** 23 - 894.

Li J., Zhu Y., Ke R. and Hao. 2008. Improvement of catalytic activity and sulfur-resistance of Ag/TiO₂-Al₂O₃ for NO reduction with propene under lean burn conditions, Applied Catalysis B, Environmental 80, 202 -213.

Lukyanov D.B., Zholobenko V.L., Dwyer J., Barri S.A.I., and Smith W.J. 1999. **J. Phys. Chem. B**, 103: 197-202.

Price G.L. 2001 **Verified Synthesis of Zeolitic Materials**, Elsevier, p.265

Shichi A., Satsuma A., and Hattori T. 2001. **Appl. Catal. B** 25.

Shimizu K., Maeshima H., Satsuma A., and Hattori T. 1998. Transition metal-aluminate catalysts for NO reduction by C₃H₆, Applied Catalysis B : Environmental 18, 163-170.

Sjovall H., Olsson L., Fridell E., and Blint R.J. 2006. Selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over Cu/ZSM-5 The effect of changing the gas composition, *Applied Catalysis B: Environmental* 64, 180 – 188.

Subbiah A., Cho B. K., Blint R.J., Gujar A.C., Price G.L., and Yie J.E. 2003. **Applied Catalysis B: Environmental** 42: 155-178.

Yang, S., Vlessidis A.G., and Evmiridis N.P. 1997. Influence of gel composition and crystallization conditions on the conventional synthesis of zeolites. **Ind. Eng. Chem. Res.** 36: 1622-1631.

Zholobenko V.L., Lukyanov D.B., and Dwyer J. 1998. **J. Phys. Chem. B**, 102: 2715-2721.





ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบเจลในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด
SUZ-4 จากเถ้าแกลบ

ตารางผนวกที่ ก1 สูตร โมเลกุล ความบริสุทธิ์ และน้ำหนักโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และ Cu/SUZ-4

สารตั้งต้น	สูตร โครงสร้าง	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	น้ำหนักโมเลกุล
สาร โครงสร้าง (TEAOH)	$(C_2H_5)_4NOH$	35.00	147.26
โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์	KOH	85.00	56.11
อลูมินัม (Al)	Al	99.70	26.98
ซิลิกาโซล (SiO_2)	SiO_2	40.00	60.08
แก้วเคลือบเผาที่ 700°C, 60 นาที	SiO_2	99.90	60.08
	Al_2O_3	0.10	101.96
คอปเปอร์ไนเตรด ไตรไฮเดรต	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	99.50	241.60

1. ตัวอย่างการคำนวณอัตราส่วนของซิลิกาจากแก้วเคลือบต่อซิลิกาโซล (RHA:Silica sol) ที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบเจล

เงื่อนไข

ซิลิกาทั้งหมด 6 กรัม

ซิลิกาโซล 7.5 กรัม

แก้วเคลือบ Y กรัม

อัตราส่วนของซิลิกาจากแก้วเคลือบต่อซิลิกาโซลจากสารเคมี (RHA:Silica sol) = 50:50

การคำนวณ

ซิลิกาโซลปริมาณ 7.5 กรัม บริสุทธิ์ 40% มีซิลิกาออกไซด์อยู่ $7.5 \times 0.4 = 3$ กรัม คิดเป็นกรัมโมลได้เท่ากับ $3/60.08 = 0.0499$ กรัมโมล จากอัตราส่วนโดยโมลของ RHA:Silica sol = 50:50 สามารถคำนวณปริมาณแก้วเคลือบที่ต้องใช้ คือถ้าใช้ซิลิกาโซลเท่ากับ 0.0499 กรัมโมล ก็ต้องใช้แก้วเคลือบเท่ากับ 0.0499 กรัมโมล ด้วย

ถ้าแก้วมีซิลิกาออกไซด์บริสุทธิ์ 99.7% ดังนั้นต้องใช้ซิลิกาจากแก้วแก้วปริมาณ $0.0499 \times 0.997 \times 60.08$ เท่ากับ 2.9890 หรือ ประมาณ 3.0 กรัม เพื่อใช้ในการเตรียมสารประกอบเจล

2. ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) ที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบเจล

เงื่อนไข

ซิลิกาโซล 7.5 กรัม

แก้วแก้ว 3 กรัม

กำหนดให้สารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) ที่ต้องใช้เท่ากับ X กรัม

การคำนวณ

น้ำหนักของซิลิกาทั้งหมดเท่ากับ $7.5 \times 0.40 + 3 \times 0.997 = 6$ กรัม หรือ 0.0999 กรัมโมล

น้ำในซิลิกาโซลเท่ากับ $7.5 \times 0.6 = 4.5$ กรัม

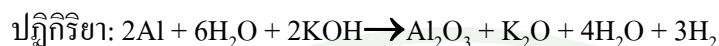
จากอัตราส่วนโดยโมลของสารกำหนดโครงสร้างต่ออูมินาเท่ากับ 2.6 และสารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) บริสุทธิ์ 35% สามารถคำนวณปริมาณสารกำหนดโครงสร้างที่ใช้ได้ดังนี้

$$\begin{array}{lll} \text{TEAOH} & : & \text{SiO}_2 \\ 2.6 & : & 21.2 \\ X & : & 0.0999 \rightarrow X = 0.0123 \text{ กรัมโมล} \\ X & = & 0.0123 \times 147.26 \times (1/0.35) = 5.1751 \text{ กรัม} \end{array}$$

ดังนั้นต้องใช้สารกำหนดโครงสร้าง(TEAOH) บริสุทธิ์ 35% ปริมาณ 5.1751 กรัม มีน้ำผสมอยู่เท่ากับ 5.1751×0.65 เท่ากับ 3.3638 กรัม

3. ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมสารละลายโพแทสเซียมอลูมิเนต

เงื่อนไข



กำหนดให้ใช้ซิลิกาออกไซด์ (SiO_2) 6 กรัม $\rightarrow 6/60.08 = 0.0999$ กรัมโมล

ซิลิกาโซล 7.5 กรัม

เถ้าเคลือบ 3 กรัม

การคำนวณ

ซิลิกาโซล 7.5 กรัม มีซิลิกาออกไซด์ $\text{SiO}_2 = (7.5/60.08) \times 0.4 = 0.0499$ กรัมโมล

เถ้าเคลือบ 3 กรัม มีซิลิกาออกไซด์ $\text{SiO}_2 = (3/60.08) \times 0.997 = 0.0498$ กรัมโมล

เถ้าเคลือบ 3 กรัม มีอลูมินาออกไซด์ $\text{Al}_2\text{O}_3 = (3/101.96) \times 0.001 = 2.9423 \times 10^{-5}$ กรัมโมล

ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าเคลือบ กำหนดให้อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออลูมินาเท่ากับ 21.2 ดังนั้นสามารถคำนวณปริมาณผงอลูมินัมที่ใช้ในการเตรียมสารละลายโพแทสเซียมอลูมิเนตได้ดังนี้

$$\begin{array}{ccc} 21.2\text{SiO}_2 & : & \text{Al}_2\text{O}_3 \\ 0.0999 & : & 4.7123 \times 10^{-3} \end{array}$$

มี Al_2O_3 ที่ต้องใช้อีกเป็น $4.7123 \times 10^{-3} - 2.9423 \times 10^{-5} = 4.6829 \times 10^{-3}$ กรัมโมล จากปฏิกิริยาในการเตรียมสารละลายโพแทสเซียมอลูมิเนตต้องใช้ผงอลูมินัม (Al) 2 โมลในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ อลูมินัมออกไซด์ (Al_2O_3) 1 โมล

$$\begin{array}{ccc} 2\text{Al} & : & \text{Al}_2\text{O}_3 \\ 9.3658 \times 10^{-3} & : & 4.6829 \times 10^{-3} \end{array}$$

ดังนั้นที่อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออลูมินาเท่ากับ 21.2 ต้องใช้ผงอลูมินัม Al บริสุทธิ์ $99.7\% = 9.3658 \times 10^{-3} \times 0.997 \times 26.98 = 0.2519$ กรัม

จากอัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออลูมินาเท่ากับ 7.9 และปฏิกิริยาการเกิดสารละลายโพแทสเซียมอลูมินेटต้องใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ KOH บริสุทธิ์ 85% จำนวน 2 โมล ดังนั้นสามารถคำนวณปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ได้ดังนี้

$$2 \times 7.9 \times 4.6829 \times 10^{-3} \times 0.85 \times 56.11 = 3.5288 \text{ กรัม}$$

จากอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่ออลูมินาเท่ากับ 498.6 และปฏิกิริยาการเกิดสารละลายโพแทสเซียมอลูมินेटต้องใช้น้ำ จำนวน 2 โมล ดังนั้นสามารถคำนวณปริมาณน้ำที่ใช้ได้ดังนี้

$$\begin{array}{lll} \text{H}_2\text{O} & : & \text{Al}_2\text{O}_3 \\ 498.6 & : & 1 \\ X & : & 4.6829 \times 10^{-3} \rightarrow X = 2.3349 \text{ กรัมโมล} \end{array}$$

น้ำทั้งหมดในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ $2.3349 \times 2 \times 18.01 = 84.1031$ กรัม น้ำจากซิลิกาโซลเท่ากับ $7.5 \times 0.6 = 4.5$ กรัม และน้ำจากสารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) = 3.3638 กรัม ดังนั้นต้องใช้น้ำในขั้นตอนการเตรียมสารละลายโพแทสเซียมอลูมินेटปริมาณ $84.1031 - 3.3638 - 4.5$ เท่ากับ 76.2393 กรัม

4. ตัวอย่างการเตรียมซิลิกาผสมสารกำหนดโครงสร้างที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบเจล

เงื่อนไข

สารละลายซิลิกาทั้งหมด 15 กรัม

แก้วเกลบ 3 กรัม

ซิลิกาโซล 7.5 กรัม

สารกำหนดโครงสร้าง 5.175 กรัม

การคำนวณ

ในการเตรียมซิลิกาจากเถ้าแกลบผสมกับซิลิกาโซล ต้องเติมน้ำเข้าไปผสมด้วย โดยสามารถคำนวณปริมาณน้ำที่ต้องใช้ในขั้นตอนได้ดังนี้ สารละลายซิลิกาทั้งหมด 15 กรัม – (ปริมาณเถ้าแกลบ 3 กรัม – ปริมาณซิลิกาโซล 7.5 กรัม) = ปริมาณน้ำที่ต้องเติม 4.5 กรัม

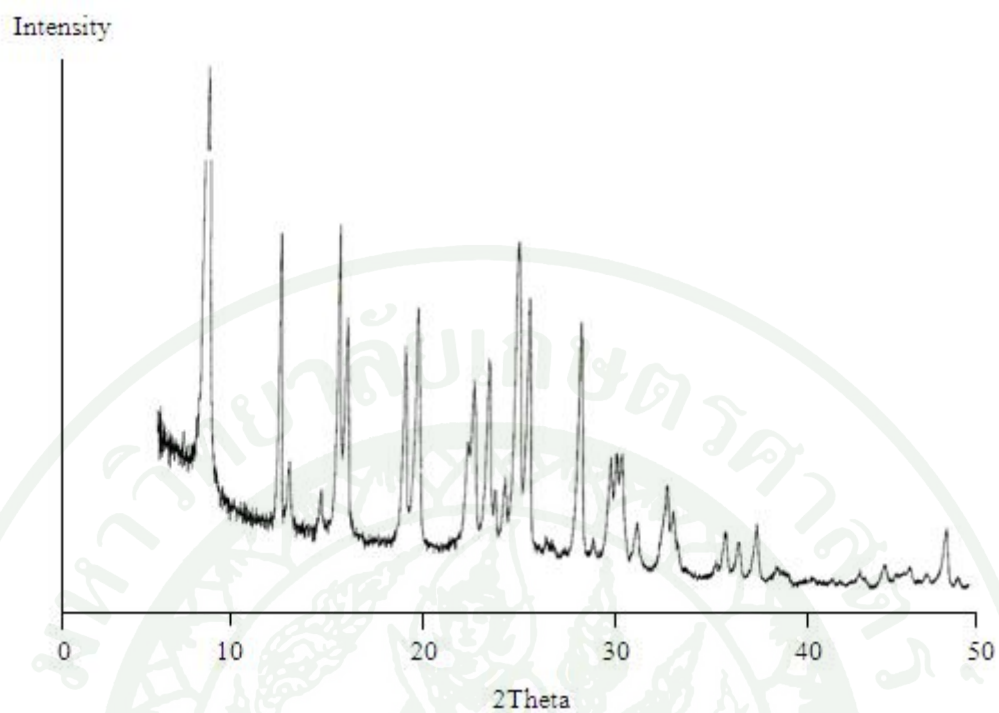
ขั้นตอน

จากการเตรียมสารละลายซิลิกาผสมสารกำหนดโครงสร้างที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบเจลในการสังเคราะห์ไฮโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ มีขั้นตอนดังนี้ นำซิลิกาโซล 7.5 กรัม ผสมกับ น้ำ 4.5 กรัม หลังจากนั้นค่อยเติมเถ้าแกลบ 3 กรัมลงไปผสม รอให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน หลังจากนั้นค่อย ๆ เติมสารกำหนดโครงสร้าง 5.175 กรัม ลงไปผสมโดยกวนสารละลายต่อเนื่องเป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมง



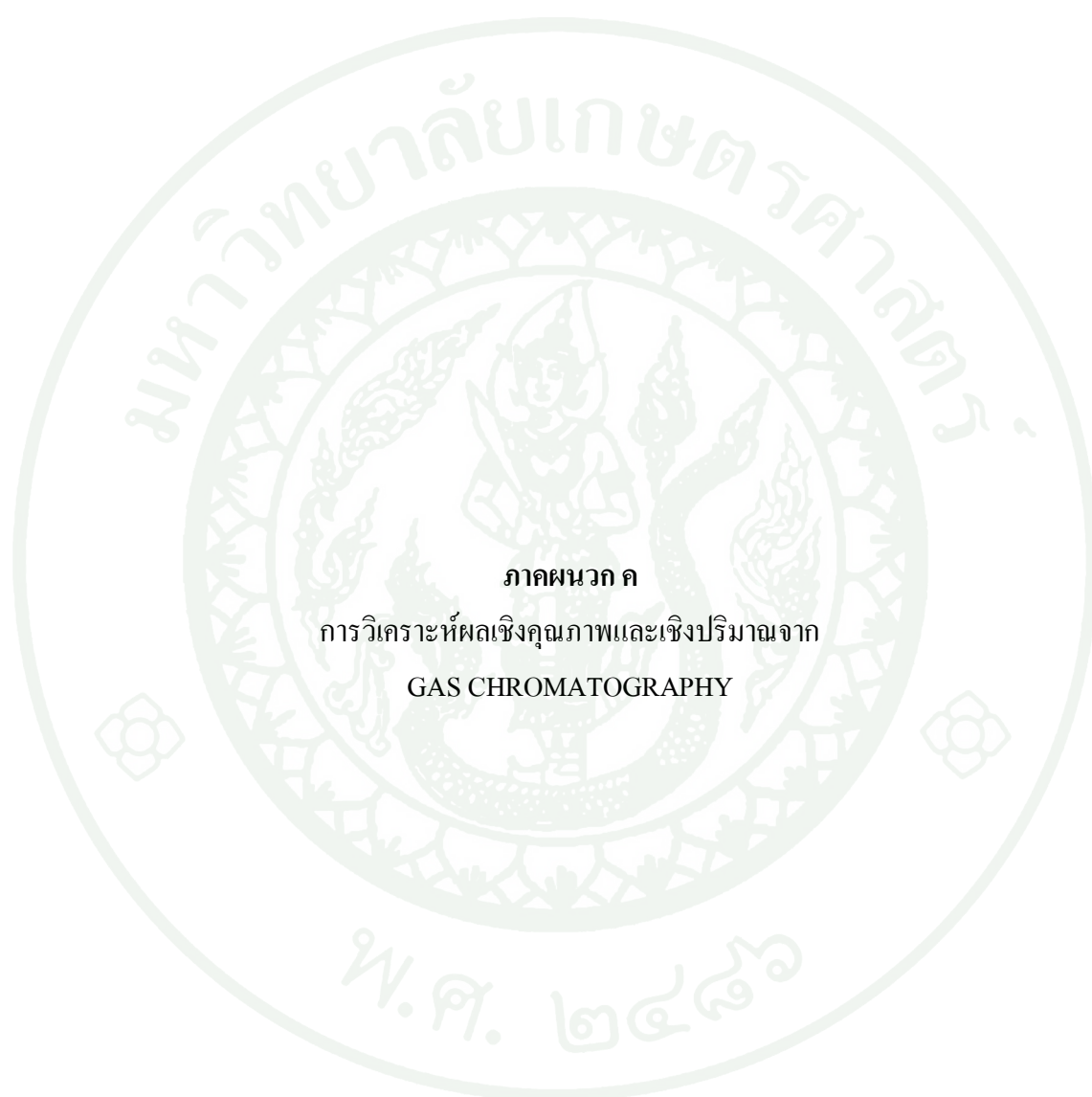
ภาคผนวก ข

XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4



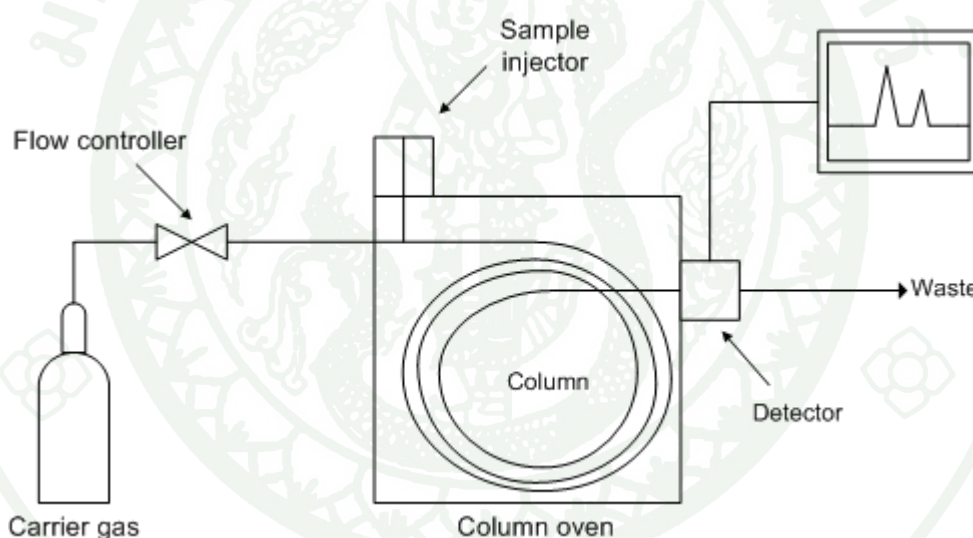
ภาพผนวกที่ ข1 XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

ที่มา: Price *et al.* (2001)



การวิเคราะห์ผลด้วยเครื่อง GC (Gas Chromatograph)

ก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography, GC) เป็นเครื่องมือสำหรับแยกและวิเคราะห์หาปริมาณสารในสถานะก๊าซ โดยมีส่วนประกอบ คือ อินเจกเตอร์ (injector), คอลัมน์ (column) และดีเทกเตอร์ (detector) ดังภาพผนวกที่ ๑1 และมีหลักการทำงาน คือเมื่อฉีดสารตัวอย่างผ่านเข้าอินเจกเตอร์ สารตัวอย่างจะถูกทำให้ระเหยกลายเป็นไอ หลังจากนั้น จะถูกพาไปด้วยก๊าซเฉื่อย (ในงานวิจัยนี้ใช้ก๊าซฮีเลียม) ผ่านคอลัมน์ที่ผ่านการให้ความร้อนแล้ว เมื่อก๊าซตัวอย่างเดินทางผ่านคอลัมน์สารจะเคลื่อนที่ด้วยอัตราที่ต่างกัน ด้วยเหตุนี้จึงสามารถแยกสารให้ออกมาเป็นสารบริสุทธิ์ก่อนที่สารแต่ละชนิดจะออกจากอุปกรณ์ผ่านส่วนที่เรียกว่าดีเทกเตอร์ซึ่งจะทำการส่งสัญญาณไฟฟ้าไปยังตัวเก็บข้อมูลและแสดงผลออกเป็นกราฟ เรียกว่า โครมาโตแกรม (Chromatogram)



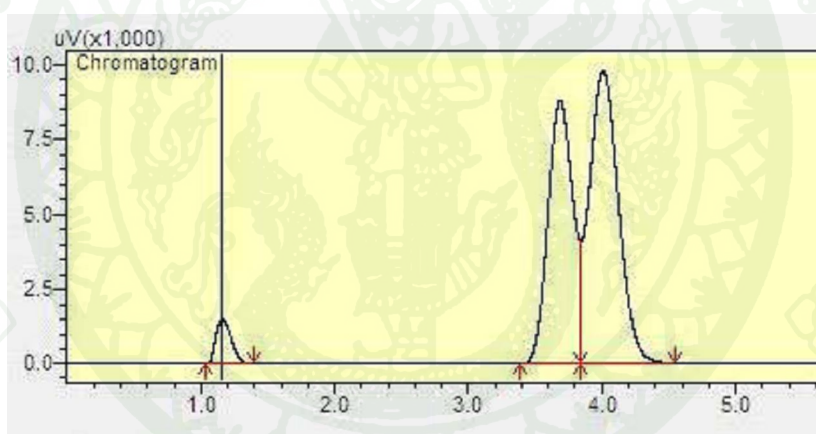
ภาพผนวกที่ ๑1 โครงสร้างของเครื่อง Gas chromatograph

การใช้ก๊าซโครมาโตกราฟีวิเคราะห์เชิงคุณภาพและเชิงปริมาณของก๊าซตัวอย่างนั้นก่อนที่จะทำการวิเคราะห์ก๊าซตัวอย่างจะต้องวิเคราะห์ก๊าซมาตรฐานเพื่อใช้ในการเปรียบเทียบ สำหรับงานนี้สามารถวิเคราะห์ก๊าซมาตรฐานคือ ก๊าซไนตริกออกไซด์ โดยวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟีที่มีดีเทกเตอร์ชนิด TCD และคอลัมน์ชนิดยูนิบีดซี (Unibead C)

สภาวะที่ทำการตรวจวิเคราะห์ก๊าซดังกล่าว คือ

- อุณหภูมิฉีดก๊าซ	140	องศาเซลเซียส
- อัตราการไหลของก๊าซฮีเลียม-1	20	มิลลิลิตรต่อนาที
- อัตราการไหลของก๊าซฮีเลียม-2	20	มิลลิลิตรต่อนาที
- อุณหภูมิคอลัมน์	40	องศาเซลเซียส
- อุณหภูมิดีเทคเตอร์	140	องศาเซลเซียส
- กระแสไฟ	140	มิลลิแอมแปร์

การวิเคราะห์เชิงคุณภาพของก๊าซสามารถวิเคราะห์ได้จากการเปรียบเทียบช่วงเวลาที่ก๊าซอยู่ในเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟระหว่างก๊าซตัวอย่างกับก๊าซมาตรฐาน



ภาพผนวกที่ ค2 ลักษณะของโครมาโตแกรมที่ได้จากเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟซึ่งประกอบไปด้วย ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ และก๊าซไนโตรเจน

การวิเคราะห์เชิงปริมาณของก๊าซสามารถวิเคราะห์ได้จากความสัมพันธ์ของปริมาณก๊าซที่ถูกฉีดเข้าเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟกับพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากโครมาโตแกรมดังภาพผนวกที่ ค2

การคำนวณปริมาณสารแต่ละชนิดคำนวณได้ดังนี้

1. การคำนวณหาปริมาณสาร (โมล) ของก๊าซไนตริกออกไซด์

เนื่องจากก๊าซไนตริกออกไซด์ที่ใช้ในการทดลองเป็นก๊าซที่เจือจางด้วยก๊าซฮีเลียมที่มีความเข้มข้น 250 ppm ดังนั้น จะทำการคำนวณหาปริมาณสารได้ดังนี้

$Y_{NO} = 250 \text{ ppm}$ แสดงว่ามีปริมาณก๊าซไนตริกออกไซด์ = 0.00025 โมล NO/โมลรวมของก๊าซ

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$PV = nRT$$

n = จำนวนโมลของสาร

P = ความดันบรรยากาศ = $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$

V = ปริมาตรของก๊าซที่ใช้ฉีดเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟในแต่ละครั้ง

$R = 8.314 \text{ Pa.m}^3/\text{mol.K}$

T = อุณหภูมิ = 298 K

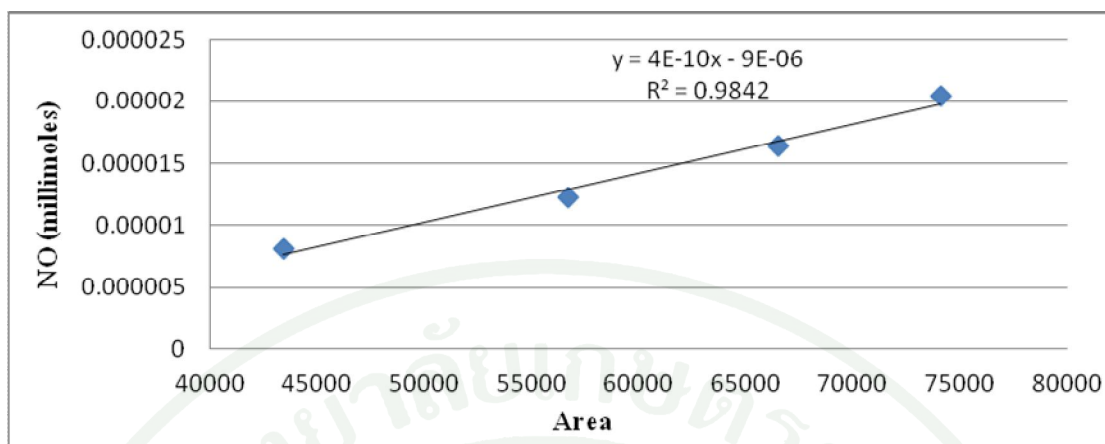
ให้ปริมาตรของก๊าซในการฉีดเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟเท่ากับ $0.1 \text{ ml} = 10^{-7} \text{ m}^3$

ดังนั้น ปริมาณก๊าซทั้งหมดเท่ากับ

$$\begin{aligned} n &= \frac{1.01325 \times 10^5 \times 10^{-7}}{(8.314 \times 298)} \\ &= 4.087 \times 10^{-6} \text{ โมล} \end{aligned}$$

ปริมาณก๊าซไนตริกออกไซด์เท่ากับ

$$\begin{aligned} n_{NO} &= 0.00025 \times 4.087 \times 10^{-6} \\ &= 1.022 \times 10^{-9} \text{ โมล} \\ &= 1.022 \times 10^{-6} \text{ มิลลิโมล} \end{aligned}$$



ภาพผนวกที่ ค3 Calibration Curve สำหรับก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์



ภาคผนวก ง
การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ของก๊าซไนตริกออกไซด์

การคำนวณร้อยละการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์

ปริมาณร้อยละการแปลงผันก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO conversion)

$$\text{NO Conversion} = \frac{([\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}})}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (\text{สมการภาคผนวกที่ 1})$$

สมการของ Calibration Curve สำหรับก๊าซไนตริกออกไซด์ คือ

$$y = (4 \times 10^{-10})x - (9 \times 10^{-6}) \quad (\text{สมการภาคผนวกที่ 2})$$

- ก๊าซไนตริกออกไซด์ขาเข้า มีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 91353.1 แทนค่าลงในสมการจะได้จำนวนโมลของก๊าซไนตริกออกไซด์ขาเข้าเท่ากับ 2.7541×10^{-5} มิลลิโมล

- ก๊าซไนตริกออกไซด์ขาออก มีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 34745.5 แทนค่าลงในสมการจะได้จำนวนโมลของก๊าซไนตริกออกไซด์ขาออกเท่ากับ 4.8982×10^{-6} มิลลิโมล

$$\begin{aligned} \text{NO Conversion} &= \frac{(2.7541 \times 10^{-5}) - (4.8982 \times 10^{-6})}{(2.7541 \times 10^{-5})} \times 100\% \\ &= 82.22 \% \end{aligned}$$

ประวัติการศึกษาและการทำงาน

ชื่อ-นามสกุล	นายสุทธิพงษ์ เลิศอุไรวงศ์
เลขประจำตัวนิสิต	5214500327
วัน เดือน ปีเกิด	27 เมษายน 2530
สถานที่เกิด	อำเภอเมือง จังหวัดอุดรธานี
ประวัติการศึกษา	ปริญญาตรี คณะวิศวกรรมศาสตร์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
ที่อยู่ปัจจุบัน	บ้านเลขที่ 91/1508 ซอยรามอินทรา 44 ถนนรามอินทรา กม 7 แขวงคลองกุ่ม เขตบึงกุ่ม กทม. 10230
เบอร์มือถือ	081-347-9104
E-mail	bird_henry14@hotmail.com