



## ซีโอไลต์และเทคโนโลยีซีโอไลต์ Zeolite and Zeolite Technology

ศิรินุช ลอยหา<sup>1</sup>

### บทคัดย่อ

ซีโอไลต์เป็นโครงสร้างผลึกที่เกิดจากการเชื่อมต่อกันของหน่วยทรงสี่หน้าของซิลิเกตและอะลูมิเนต จากการก่อตัวที่เป็นระเบียบดังกล่าวทำให้ภายในโครงสร้างของซีโอไลต์เกิดมีรูพรุนและโพรงที่มีขนาดใหญ่เพียงพอกับการแลกเปลี่ยนไอออนบวกได้ นอกจากนี้ยังสามารถเกิดกระบวนการดูดซับและคายซับโมเลกุลสารอินทรีย์จากขนาดเล็กจนถึงขนาด 1 นาโนเมตร โครงสร้างผลึกมีผลโดยตรงต่อการควบคุมสมบัติของซีโอไลต์ เช่น ความเป็นกรด ความจำเพาะต่อรูปร่าง และเสถียรภาพ เหล่านี้จะส่งผลต่อประสิทธิภาพของซีโอไลต์โดยตรง เมื่อนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น การแลกเปลี่ยนไอออน การแยก และการเร่งปฏิกิริยา ปัจจุบันได้มีการนำเอาซีโอไลต์มาประยุกต์ใช้กับอุตสาหกรรมอย่างหลากหลาย เพื่อประโยชน์ในเรื่องของต้นทุนการผลิตและสิ่งแวดล้อม เนื่องจากคุณสมบัติที่เพิ่มความจำเพาะต่อการเร่งปฏิกิริยา โดยลดการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม และมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง พบว่ามากกว่าร้อยละ 90 จะเป็นการประยุกต์ใช้กับอุตสาหกรรมปิโตรเคมีและอุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมัน และเนื่องจากปัจจุบัน ความต้องการในการใช้พลังงานและการบริโภคของมนุษย์สูงขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเทียบกับทศวรรษที่ผ่านมา ทำให้เกิดแรงผลักดันที่จะต้องมีการลดปล่อยมลพิษที่จะส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมของโรงงานอุตสาหกรรม เช่น ควบคุมปริมาณการปลดปล่อยของเสีย หรือแก๊สเสีย เช่น  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$  และ  $\text{NO}_x$  ในบทความนี้จะเน้นให้เห็นถึงเทคโนโลยีนวัตกรรมของซีโอไลต์ในอุตสาหกรรม โดยเฉพาะการเป็นวัสดุสะอาดและแหล่งเชื้อเพลิงพลังงานทดแทน

<sup>1</sup>ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จ.ขอนแก่น 40002

## ABSTRACT

Zeolites are tetrahedrally connected framework solid based on silica and alumina. The structure possesses channels and cages which are large enough to contain extra-framework cations and to permit the adsorption and desorption of organic molecules varying size up to 1 nm. Their crystalline structure directly controls their properties such as acidity, selectivity, and stability and consequently their performance in applications such as ion exchange, separation, and catalysis. Zeolite catalysts have been brought to in industrial processes for economical and environmental benefits due to their properties such desired product selectivity and high thermal stability. More than 90 % of the industrial zeolites are applied in petrochemistry and refining industries. Due to the global energy and goods consumption has increased much more rapidly than in the previous decades, a strongly pressure for reducing the environmental impact has adopted more severe regulations for the production of waste and gas emission such as CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub>. In this article, the potential of zeolites in supporting the technology innovation especially in the environmental cleaner and renewable fuels is the most interesting.

**คำสำคัญ:** ซีโอไลต์ เทคโนโลยีสะอาด ตัวเร่งปฏิกิริยา

**Keywords:** Zeolite, Cleaner technology, Catalysis

### บทนำ

เมื่อ 250 ปีที่ผ่านมา ได้มีการค้นพบ ซีโอไลต์ (zeolite) ในรูปแร่ธรรมชาติ โดยผู้เชี่ยวชาญด้านแร่ชาวสวีเดน ซีโอไลต์เป็นกลุ่มของแร่ที่เรียกว่า ไฮเดรตอะลูมิโนซิลิเกต (hydrated aluminosilicates) คำว่า ซีโอไลต์ มาจากภาษากรีก “ซีโอ (zeo)” แปลว่า “เดือด” และ “ลิธอส (lithos)” แปลว่า “หิน” เนื่องจากเมื่อให้ความร้อนซีโอไลต์จะปลดปล่อยน้ำออกมา และซีโอไลต์สามารถดูดซับน้ำกลับคืนได้ง่าย กล่าวคือ เป็นกระบวนการผันกลับได้ ซีโอไลต์พบได้ทั้งในธรรมชาติและจากการสังเคราะห์ ซึ่งซีโอไลต์ที่ได้จากสังเคราะห์จะสามารถควบคุมขนาดและโครงสร้างที่ต้องการได้ โดยอาศัยการควบคุมกระบวนการสังเคราะห์ นอกจากนี้จะพบซีโอไลต์ในรูปของโครง

ผลึกอะลูมิโนซิลิเกตแล้ว ยังพบได้ในรูปอื่นๆ เช่น โครงสร้างอะลูมิโนฟอสเฟต (aluminophosphates) หรือ เมทัลโลซิลิเกต (metallo-silicates) เป็นต้น ซึ่งซีโอไลต์แต่ละชนิดจะมีสมบัติที่แตกต่างกันตามลักษณะทางโครงสร้าง ส่งผลให้ซีโอไลต์ได้รับความสนใจและนำมาใช้ประโยชน์อย่างหลากหลายในปัจจุบัน

ความเป็นมาที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ได้เริ่มจากการสังเคราะห์ซีโอไลต์เอ (A) เอกซ์ (X) และวาย (Y) และนำไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการที่สำคัญสำหรับอุตสาหกรรม ได้แก่

*การดูดซับ (adsorption)* โดยเริ่มจากการใช้ซีโอไลต์ A เป็นตัวดูดความชื้นในแก๊สทำความเย็น หรือ แก๊สธรรมชาติ (ปี 1955) ต่อมาใช้ในกระบวนการแยกสารประกอบ *n*-butane และ *iso*-butane (ปี 1959)

*การเร่งปฏิกิริยา (catalysis)* การใช้ซีโอไลต์ X และ Y ในการเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (isomerization) และปฏิกิริยาการแตกตัว (cracking) ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (ปี 1962)

*การแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange)* ใช้ในสารซักล้าง โดยการเติมซีโอไลต์ A ลงไปในสารซักล้างแทนสารโพลีฟอสเฟต (polyphosphate) ซึ่งเป็นสารเคมีที่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม (ปี 1974)

อย่างไรก็ตาม การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ในรูปแบบต่าง ๆ ดังที่กล่าวมาข้างต้น จำเป็นจะต้องพิจารณาขนาดผลึกของ ซีโอไลต์ให้เหมาะสมกับกระบวนการนั้น ๆ เช่น ซีโอไลต์ที่มีขนาดผลึกประมาณ 1 ไมโครเมตร จะเหมาะสมในกระบวนการ ดูดซับและการเร่งปฏิกิริยา ขนาด 3-4 ไมโครเมตร เหมาะสมกับกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนและเป็นสารซักล้าง นอกจากนี้ขนาดผลึกที่เหมาะสมแล้ว องค์ประกอบทางเคมี และความเป็นขั้วของซีโอไลต์ ยังเป็นอีกปัจจัยที่ส่งผลต่อความเหมาะสมในการนำซีโอไลต์มาประยุกต์ในกระบวนการต่าง ๆ ดังนั้น ซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ จึงมีความสำคัญต่อการนำมาประยุกต์ได้หลากหลายกว่าซีโอไลต์จากธรรมชาติ เนื่องจากเราสามารถควบคุมคุณสมบัติที่จำเป็นของซีโอไลต์ดังกล่าวได้ จากการควบคุมกระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ซึ่งได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน หรืออัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมของประกอบ เป็นต้น สำหรับความเป็นมาของการสังเคราะห์ซีโอไลต์และการประยุกต์อื่น ๆ ในช่วง ค.ศ. 1930-2005 แสดงดังตารางที่ 1

ปัจจัยหลักที่ทำให้ซีโอไลต์มีความสำคัญต่อการประยุกต์ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี คือการเป็นวัสดุที่มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง กระบวนการปิโตรเคมีประเภทแรกที่ประยุกต์ใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ กระบวนการแตกตัว (cracking process) ซึ่งเป็น

ปฏิกิริยาการแตกของพันธะในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ให้เป็นโมเลกุลเล็ก นอกจากนี้ตัวอย่างการประยุกต์ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมอื่น ๆ ได้แก่ การกลั่นน้ำมัน (oil refining) ปิโตรเคมี (petrochemistry) การผลิตสารเคมีพิเศษ (fine chemicals) ระบบควบคุมไอเสีย (emission control) สารตัวเติมในสารซักล้าง (detergent builder) และกระบวนการดูดซับและการแยก (adsorption and separation processes) เป็นต้น

## 1. องค์ประกอบ โครงสร้างรูพรุน และตำแหน่งกัมมันต์ของซีโอไลต์

### 1.1 องค์ประกอบของซีโอไลต์ (zeolite compositions)

สูตรทั่วไปของโครงสร้างซีโอไลต์ คือ  $M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y$

เมื่อ n คือประจุของไอออนบวก M

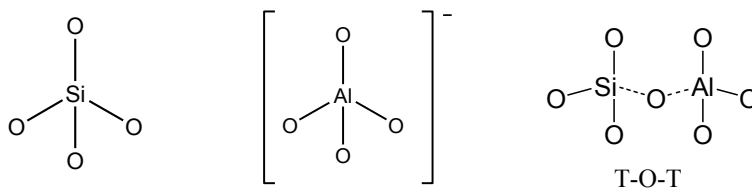
x+y คือจำนวนหน่วยเทตระฮีดรอลต่อหน่วยเซลล์

y/x คืออัตราส่วน Si/Al แปลผันได้จาก 1 ถึง  $\infty$

ประกอบด้วยโครงสร้างหน่วยปฐมภูมิเทตระฮีดรอล (tetrahedral structure) ของ  $TO_4$  เมื่อ  $TO_4$  แทน  $SiO_4$  และ/หรือ  $AlO_4^-$  เชื่อมกันด้วยอะตอมออกซิเจนเขียนแทนด้วย T-O-T เมื่อหน่วย  $TO_4$  หลายหน่วยจัดเรียงตัวกันซ้ำๆ จะก่อตัวเป็น *ผลึกพอลิเมอร์* (polymeric crystalline) ดังแสดงในรูปที่ 1 กระบวนการก่อตัวของโครงสร้างจะเริ่มจาก  $TO_4$  ก่อตัวเป็น *หน่วยย่อย* (subunit) และขยายโครงสร้างใหญ่ขึ้นเป็น *แลตทิซ* (lattice) ที่เป็นหน่วยซ้ำของหน่วยที่เล็กที่สุด หรือเรียกว่า *หน่วยเซลล์* (unit cell) ได้เป็นผลึกที่สมบูรณ์ ที่มีโครงสร้างเป็นสองมิติหรือสามมิติ

ตารางที่ 1 ความเป็นมาของการสังเคราะห์ซีโอไลต์และการประยุกต์ (Guisnet and Gilson, 2002)

ปี ค.ศ.	การสังเคราะห์ซีโอไลต์และการประยุกต์ในช่วง ค.ศ. 1930-2005
1930-1940	เริ่มประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ในการดูดซับและกระบวนการสังเคราะห์ (Barrer)
1949-1954	ค้นคว้าและสังเคราะห์ ซีโอไลต์ A X และ Y (Milton-Breck)
1954	มีการผลิตซีโอไลต์ A X และ Y ใช้ในเชิงพาณิชย์ (Union Carbide) และการประยุกต์ในกระบวนการต่างๆ ได้แก่ <ul style="list-style-type: none"> <li>• เป็นสารดูดความชื้น หรือใช้สำหรับกระบวนการแยก <i>n</i>-butane กับ <i>iso</i>-butane (Union Carbide ปี 1959)</li> <li>• เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ซีโอไลต์ Y สำหรับปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (Union Carbide, 1959) หรือซีโอไลต์ X และ Y สำหรับปฏิกิริยาการแตกตัว (Mobil ปี 1962)</li> <li>• แลกเปลี่ยนไอออน เช่น ผสมซีโอไลต์ A ในสารซักล้าง แทนสารฟอสเฟต (Henkel ปี 1974)</li> </ul>
1967-1969	สังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดที่มีอัตราส่วนซิลิกาสูง (high silica zeolite) เช่นซีโอไลต์ MFI และ BEA (Mobil) และการประยุกต์ MFI ในกระบวนการคัดเลือกขนาด (shape selective processes) เช่นกระบวนการ Dewaxing (ปี 1981) หรือในกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของไซลีน (xylene isomerization) และกระบวนการผลิตไซลีน (xylene production) (ปี 1974)
1980	การสังเคราะห์ทุติยภูมิของซีโอไลต์ (secondary synthesis) ได้แก่ กระบวนการกำจัดอะลูมิเนียมจากโครงสร้างซีโอไลต์ หรือ dealumination และกระบวนการแทนที่ด้วยไอออนอื่นที่ขนาดเล็กกว่า หรือ isomorphous substitution
1982-1986	สังเคราะห์ aluminophosphates เช่น SAPO MeAPO เป็นต้น (Union Carbide)
1983	สังเคราะห์ titanium silicate TS1 (Enichem) และประยุกต์กับปฏิกิริยา phenol hydroxylation (ปี 1986)
1992	สังเคราะห์ molecular sieve ประเภทวัสดุรูพรุนมีโซ (meso-porous materials) ของ MCM-41 (Mobil)
1994-1998	สังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีผลึกขนาดนาโน และ ผ่านกระบวนการกำจัดอะลูมิเนียม (Corma)
2003-2005	สังเคราะห์ซีโอไลต์ NaPl และประยุกต์ใช้สำหรับการกำจัดไอออนของโลหะหนัก ได้แก่ Co(III), Ni(II), Zn(II), Cu(II) และ Cd(II) จากน้ำเสีย โดยกลุ่มวิจัยของ Alvarez-Ayuson และ N. Savage (M.M. Rahman et al., 2012)



รูปที่ 1 แสดงโครงสร้างปฐมภูมิ  $TO_4$  ( $SiO_4$  และ  $AlO_4^-$ ) และ T-O-T (จตุพร และนุรักษ์, 2547)

## 1.2 โครงสร้างรูพรุนของซีโอไลต์ (pore structure)

การประยุกต์ซีโอไลต์กับกระบวนการดูดซับหรือการเร่งปฏิกิริยา ต้องอาศัยหลักการแพร่ของโมเลกุลสารผ่านรูพรุนซีโอไลต์ ซึ่งขนาดรูพรุนของซีโอไลต์จะหาได้จากการพิจารณา *โพรงเปิด* (aperture) ที่เกิดจากการเชื่อมต่อของโครงสร้างเทระอีตรอล  $TO_4$  โดยขนาดโพรงเปิดที่เล็กที่สุดที่สารสามารถแพร่ผ่านได้ ต้องประกอบด้วย T 8 หน่วย (8T) หรือเรียกว่า 8-membered ring (8MR) โดยโครงสร้างซีโอไลต์สามารถจำแนกตามขนาดรูพรุน ได้เป็น 3 ชนิด ดังแสดงในตารางที่ 2

นอกจากนี้ ยังพบซีโอไลต์บางชนิดที่มีรูพรุนขนาดใหญ่พิเศษ (ultralarge pore zeolites) ตัวอย่างเช่น Cloverite (20MR) ขนาดโพรงเปิด  $0.60 \times 1.32$  นาโนเมตร VPI-5 (18MR) ขนาดโพรงเปิด

1.27 นาโนเมตร  $AlPO_4-8$  (14MR) ขนาดโพรงเปิด  $0.79 \times 0.87$  นาโนเมตร นอกจากความสามารถในการแพร่ของโมเลกุลผ่านรูพรุนของซีโอไลต์จะขึ้นกับขนาดของรูพรุนแล้วยังขึ้นกับอุณหภูมิด้วย โดยอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจะช่วยเพิ่มความยืดหยุ่นของโมเลกุลที่แพร่ผ่านและเปิดปากโพรงของซีโอไลต์ให้ง่ายต่อการแพร่

การระบุโครงสร้างของซีโอไลต์ ซึ่งกำหนดโดย Commission of the International Zeolite Association (IZA) (<http://www.iza-online.org>) โครงสร้างซีโอไลต์ ให้เขียนแทนด้วยตัวอักษรภาษาอังกฤษ 3 ตัว เช่น โครงสร้าง Faujasite เขียนแทนด้วย FAU ได้แก่ ซีโอไลต์ X และ Y โครงสร้าง Beta เขียนแทนด้วย BEA โครงสร้าง Mordenite เขียนแทนด้วย MOR เป็นต้น โครงข่ายรูพรุนของซีโอไลต์ FAU BEA และ MOR แสดงดังรูปที่ 2

**ตารางที่ 2** การจำแนกชนิดของซีโอไลต์ตามขนาดรูพรุน (Guisnet and Gilson, 2002)

Small pore zeolites	Middle pore zeolites	Large pore zeolites
8-membered ring	10-membered ring	12-membered ring
3.0-4.5 Å	4.5-6.0 Å	6.0-8.0 Å
Zeolite A	Zeolite ZSM-5	Zeolite L
Erionite	ZSM-11	Faujasite (X, Y)
Chabazite	Ferriete	Mordenite
Gismonite	Stibite	ZSM-12
Phillipsite	ZSM-23	Zeolite Beta

## 1.3 ตำแหน่งกัมมันต์ของซีโอไลต์ (active site)

องค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์สามารถเปลี่ยนแปลงได้ขึ้นอยู่กับขั้นตอนการสังเคราะห์และการผ่านกรรมวิธีบำบัด (treatment) หลังการสังเคราะห์ รวมถึงการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบภายในรูพรุนของ

ซีโอไลต์ก็สามารถทำได้ ซึ่งเหล่านี้ ทำให้ซีโอไลต์มีตำแหน่งกัมมันต์ที่แสดงสมบัติเป็นได้ทั้ง กรด เบส กรด-เบส รีดอกซ์ หรือไบฟังก์ชัน (bifunction) ซึ่งส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในรูพรุนกรด หรือไบฟังก์ชัน

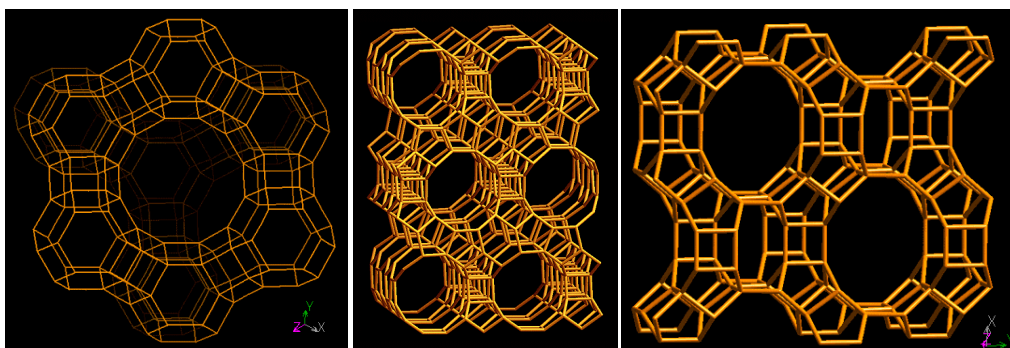
**ตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์กรด (catalyst of acidic zeolite)**

ตัวอย่างการประยุกต์ซีโอไลต์กรดในการเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญ เช่นปฏิกิริยา fluid catalytic cracking (FCC) โดยใช้ ซีโอไลต์ FAU เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาเคมีหรือการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน จะเกิดที่ตำแหน่งโปรตอน (protonic site) บนซีโอไลต์เท่านั้น

ตำแหน่งกรดบนซีโอไลต์ คือ ตำแหน่งของหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl, -OH) หรือเรียกว่าตำแหน่งกรดบรอนสเตด (Brønsted acid site) ซึ่งเป็นตำแหน่งเดียวกับอะตอมออกซิเจนที่เชื่อมต่อกับหน่วยเตตระอีตรอลปฐมภูมิในโครงสร้างซีโอไลต์ เขียนแทนด้วย Al(OH)Si ในทางทฤษฎี “จำนวนตำแหน่งกรดโปรตอน ที่มากที่สุด จะเท่ากับจำนวนหน่วย TO<sub>4</sub> ของอะลูมิเนียม” แต่ในความเป็นจริง จำนวนตำแหน่งกรดบนซีโอไลต์จะมีน้อยกว่า เป็นผลมาจากการเกิดการแลกเปลี่ยนไอออน และการหายไปของอะตอม

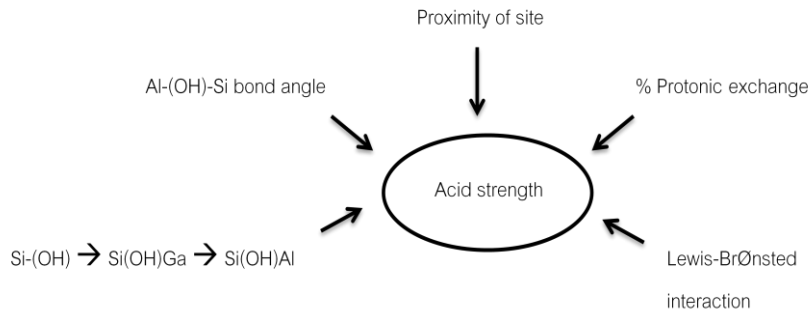
อะลูมิเนียม (dealumination) ภายในโครงสร้างซีโอไลต์ในระหว่างการสังเคราะห์ นอกจากนี้ผลของการกระตุ้นซีโอไลต์ที่อุณหภูมิสูง จะทำให้เกิดปฏิกิริยากำจัดหมู่ไฮดรอกซิล (dehydroxylation) บนโครงสร้างได้ ทำให้ปริมาณตำแหน่งกรดมีน้อยกว่าทางทฤษฎีด้วย

ดังนั้น จำนวนหรือความหนาแน่นของตำแหน่งโปรตอน จะขึ้นกับขั้นตอนของการสังเคราะห์หรือการบำบัดหลังการสังเคราะห์เป็นหลัก จากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าจำนวนตำแหน่งกรดที่มากที่สุด สำหรับซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 1 มีค่าประมาณ 8.3 mmol H<sup>+</sup> ต่อ 1 กรัมซีโอไลต์ และสำหรับซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วน Si/Al ต่ำ ๆ จะไม่เสถียร เมื่ออยู่ในรูปโปรตอนบริสุทธิ์ และจำนวนตำแหน่งกรดแสดงถึงความแรงของความเป็นกรดบนซีโอไลต์ด้วย ปัจจัยอื่น ๆ ที่ส่งผลต่อความแรงของกรดโปรตอนบนซีโอไลต์ แสดงดังแผนภาพ ในรูปที่ 3



FAU (Faujasite (X,Y)): <111>      BEA (Beta): <100>      MOR (Mordenite): <001>

รูปที่ 2 โครงข่ายรูพรุน (porous network) ของซีโอไลต์ FAU BEA และ MOR (<http://www.iza-online.org/>)



รูปที่ 3 ปัจจัยที่ส่งผลต่อความแรงของกรดโปรตอนบนซีโอไลต์ (Guisnet and Gilson, 2002)

## 2. คุณสมบัติของซีโอไลต์

- มีโครงสร้างผลึกและสามารถกำหนดขนาดผลึกได้
- สามารถกำหนดขนาดของรูพรุนและรูปร่างทางเรขาคณิตได้
- มีสมบัติจำเพาะต่อรูปร่างโมเลกุล (shape selectivity)
- มีสมบัติความเป็นกรดที่แรงและสามารถปรับค่าความแรงของกรดได้
- มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง
- โครงสร้างของซีโอไลต์สามารถปรับปรุงได้หลังจากการสังเคราะห์

## 3. ซีโอไลต์กับปฏิกิริยาในอุตสาหกรรม

การประยุกต์ซีโอไลต์ในอุตสาหกรรม พบมากกับการเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการกลั่นน้ำมันและกระบวนการปิโตรเคมี โดยการนำซีโอไลต์มาใช้แทนตัวเร่งปฏิกิริยาโครงสร้างอัญฐาน สมบัติของซีโอไลต์ที่ส่งผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทางปิโตรเคมี ได้แก่

- การมีตำแหน่งกัมมันต์สูง ซึ่งจำนวนและความแรงของตำแหน่งกัมมันต์ สามารถปรับเปลี่ยนได้หลายช่วงขึ้นกับการใช้ประโยชน์

- การมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง ซึ่งจำเป็นสำหรับกระบวนการซึ่งปฏิกิริยาเคมีเกิดที่อุณหภูมิสูงและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ที่อุณหภูมิสูงด้วย

- มีความจำเพาะต่อขนาดโมเลกุลของสารเคมี นั่นคือในกระบวนการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความจำเพาะสูง (high selectivity) ต่อโครงสร้างผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เป็นการลดขั้นตอนในการคัดแยกผลิตภัณฑ์อีกครั้งหนึ่ง

### 3.1 กระบวนการดูดซับ (adsorption process)

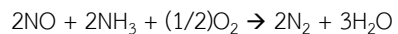
ซีโอไลต์สามารถประยุกต์ในกระบวนการดูดซับโมเลกุลสารเคมีที่เป็นมลพิษได้ ทั้งในสถานะก๊าซและของเหลว ซึ่งเป็นผลมาจากสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติความชอบน้ำ (hydrophilic property) ของซีโอไลต์ ตัวอย่างเช่น Wakita et al. (2001) ได้ประยุกต์ซีโอไลต์ Na-Y Na-X Ca-X H-β และ H-ZSM-5 เป็นตัวดูดซับเพื่อกำจัด dimethylsulfide (DMS) และ t-butylmercaptan (TBM) โดยศึกษาสมบัติทางโครงสร้างที่แตกต่างกันของซีโอไลต์ต่อประสิทธิภาพการดูดซับ ผู้วิจัยเสนอว่า ค่าความสามารถในการดูดซับ DMS ของซีโอไลต์เหล่านี้มีค่าต่ำมาก ซึ่งยังไม่เหมาะกับการนำไปประยุกต์กับระบบกรองอากาศในห้องสะอาด (clean room) Satokawa et al. (2005) ทดสอบการ

ใช้ตัวดูดซับที่มีโลหะ Ag บนตัวรองรับซีโอไลต์ Y เขียนแทนด้วย Ag/NaY เพื่อดูดซับ DMS เช่นกัน พบว่า ค่าความสามารถของการดูดซับเพิ่มขึ้นมากกว่าการใช้ซีโอไลต์ Y บริสุทธิ์ นอกจากนี้ยังพบว่า ในสภาวะของการดูดซับ ที่มีน้ำปนอยู่ประมาณ 1000 ppm (ปริมาณน้อยกว่าที่ควรจะพบในห้องสะอาด) จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับด้วย ดังนั้น ปริมาณความชื้นในอากาศจึงเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ DMS ด้วย ซึ่งการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยอื่น ๆ (Kondru et al., 2009) ซึ่งกล่าวว่า ประสิทธิภาพการดูดซับจะเพิ่มขึ้นได้ เมื่อมีการแลกเปลี่ยนโลหะทรานซิชันในโครงสร้างซีโอไลต์ ตัวอย่างเช่น โลหะ Fe Cu Mn หรือโลหะอื่น ๆ เช่น Ca Ba เป็นต้น เนื่องจากโลหะจะเข้าไปดูลประจุลบในโครงสร้างซีโอไลต์ ทำให้โครงสร้างมีความเสถียรขึ้น Hwang et al. (2010) ได้ศึกษาประสิทธิภาพตัวดูดซับที่มีโลหะร่วมบนตัวรองรับซีโอไลต์ต่อการดูดซับ DMS โดยเปรียบเทียบ Ag-Mn/NaY กับ Ag-Mn/ZSM-5 พบว่า Ag-Mn/Na-Y จะดูดซับ DMS สูงในสภาวะที่ไม่มี ความชื้น แต่จะมีประสิทธิภาพลดลงเมื่อปริมาณความชื้นสูงขึ้น ในขณะที่ประสิทธิภาพการดูดซับ DMS ของ Ag-Mn/ZSM-5 กลับมีประสิทธิภาพสูงในสภาวะที่มีความชื้นสูง ดังนั้น จากผลงานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้น สามารถสรุปปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ ประกอบด้วย ชนิดของไอออนที่แลกเปลี่ยนในโครงสร้างซีโอไลต์ (ion-exchanged zeolite) โครงสร้างของซีโอไลต์ และความชื้นในอากาศ

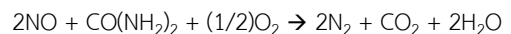
### 3.2 กระบวนการ Selective Catalytic Reduction (SCR)

กระบวนการ SCR เป็นกระบวนการลดมลพิษที่เกิดขึ้นจากกระบวนการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ดีเซล และเบนซิน หรือในโรงงานอุตสาหกรรม ตัวอย่างเช่น

กระบวนการ SCR ของ ไนโตรเจนออกไซด์ (nitrogen oxide, NO<sub>x</sub> เมื่อ x เท่ากับ 1 และ 2) หรือ ซัลเฟอร์ออกไซด์ (sulfur oxide, SO<sub>x</sub>) โดยก๊าซทั้งสองชนิดเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตและเป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งกฎหมายจะมีการกำหนดปริมาณการปล่อยก๊าซพิษเหล่านี้สู่บรรยากาศของเครื่องยนต์หรือโรงงานอุตสาหกรรม ตัวอย่างเช่น ในกรุงปักกิ่ง ประเทศจีน กำหนดในโรงงานอุตสาหกรรมปล่อย NO<sub>x</sub> ได้ไม่เกิน 100 mg/m<sup>3</sup> และเครื่องยนต์เบนซิน ดีเซล และอุตสาหกรรมถ่านหิน สามารถปล่อย NO<sub>x</sub> ได้ไม่เกิน 150 mg/m<sup>3</sup> กระบวนการโดยทั่วไปที่ใช้ลดปริมาณ NO<sub>x</sub> ได้แก่ การทำปฏิกิริยากับก๊าซแอมโมเนีย (NH<sub>3</sub>) เรียกว่า NH<sub>3</sub>-SCR หรือทำปฏิกิริยากับ ยูเรีย (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) เพื่อเปลี่ยน NO<sub>x</sub> ให้อยู่ในรูปก๊าซไนโตรเจนภายใต้บรรยากาศออกซิเจน ดังสมการปฏิกิริยากับแอมโมเนีย:



ปฏิกิริยากับยูเรีย:



แต่เนื่องจากปฏิกิริยาเหล่านี้ เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงประมาณ 350-400 °C เช่นเดียวกับ SCR ของ SO<sub>x</sub> ที่ต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง 550 °C เพื่อออกซิไดซ์ SO<sub>2</sub> ซึ่งเป็นก๊าซพิษ เป็น SO<sub>3</sub> ก่อนปล่อยสู่บรรยากาศ

จากผลงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าสารประกอบแมงกานีสออกไซด์ (manganese oxide, MnO) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวที่สุด ต่อการเร่งปฏิกิริยา NH<sub>3</sub>-SCR ของ NO ที่อุณหภูมิต่ำ (Li et al., 2011) ดังแสดงในตัวอย่างร้อยละการเปลี่ยน (percent conversion) ของ NO<sub>x</sub> ในปฏิกิริยา NH<sub>3</sub>-SCR ของ MnO เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น (รูปที่ 4) โดยพบว่า MnO สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีแม้ที่อุณหภูมิต่ำ เป็นผลมาจากโครงสร้างที่มีความเป็นผลึกสูง มีพื้นที่

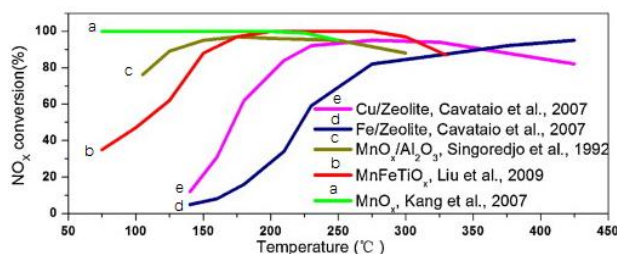


ผิวสูง และมีเลเซอร์ออกซิเดชันที่สัมพันธ์กับการเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา ความเป็นผลึกของ MnO จะขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียมและอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาในอากาศเพื่อให้ได้สารประกอบออกไซด์ หรือเรียกว่าการแคลซิเนชัน (calcination) อย่างไรก็ตาม การเร่งปฏิกิริยานอกจากต้องการเพิ่มร้อยละเปลี่ยน NO<sub>x</sub> เป็นผลิตภัณฑ์ได้มากที่สุดแล้ว ยังจำเป็นต้องมีการพัฒนาประสิทธิภาพการคัดเลือกผลิตภัณฑ์ (selectivity) ของก๊าซไนโตรเจนซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์สะอาด ให้ได้มากที่สุดด้วย ดังนั้นการค้นคว้าวิจัยเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น จึงยังมีความสำคัญสำหรับปฏิกิริยา SCR

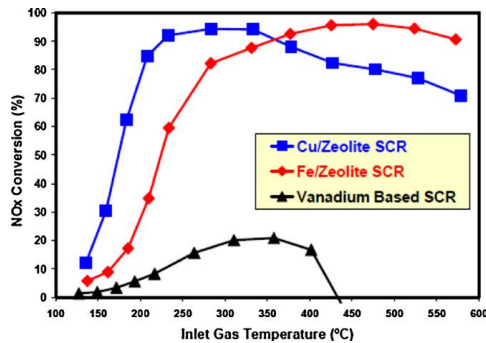
ซีโอไลต์ได้ถูกนำมาใช้เป็นวัสดุทางเลือกสำหรับกระบวนการ SCR เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง โดยนำซีโอไลต์มาใช้เป็นตัวรองรับโลหะ เช่น เหล็ก (Ma and Grünert, 1999) ทองแดง (Centi et al., 1993 and Baik et al., 2004) แมงกานีส (Richter et al., 2002) และซีเซียม (Carja et al., 2007) สำหรับเร่งปฏิกิริยา NH<sub>3</sub>-SCR ผลการทดสอบพบว่า ไอออนของโลหะที่ให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูง ได้แก่ เหล็ก และทองแดง Tolonen et al. (2005) เปรียบเทียบผลการเร่งปฏิกิริยา NH<sub>3</sub>-SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับซีโอไลต์ Fe/Beta กับ ตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียม (vanedia) โดยแปรค่าช่วงอุณหภูมิจากต่ำไปสูง พบว่า Fe/Beta มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างกว่า และหลังเกิดปฏิกิริยาจะเหลือ

ปริมาณ NH<sub>3</sub> น้อยที่สุด (Liu et al., 2007) จากงานวิจัยของ Choi et al. (1996) พบว่า Cu/MOR มีความสามารถในการดูดซับแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) และแก๊สแอมโมเนีย (NH<sub>3</sub>) สูง ซึ่งจะเหมาะสำหรับการเร่งปฏิกิริยาการลดแก๊สพิษ นอกจากนี้ผู้วิจัยพบว่าเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีจำนวนโปรตอนและปริมาณทองแดงเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ความแรงของกรดบรอนสเตด (Brønsted acid strength) สูงขึ้นด้วย

บริษัท Ford Company (Li et al., 2011) ได้ศึกษาเปรียบเทียบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนซีโอไลต์กับวาเนเดียมบนไทเทเนีย (titania) สำหรับปฏิกิริยา SCR ของ NO<sub>x</sub> โดยการทำให้ปฏิกิริยาเป็นเวลานานเพื่อศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) ที่มีการควบคุมปริมาณ NO<sub>x</sub> ที่เข้าทำปฏิกิริยาให้เป็นไปตามข้อกำหนดปริมาณ NO<sub>x</sub> ที่สามารถปลดปล่อยได้ของสหภาพยุโรป ซึ่งผลการทดลองแสดงในรูปที่ 5 พบว่า Fe/ซีโอไลต์ และ Cu/ซีโอไลต์ มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง แต่ Fe/ซีโอไลต์ จะมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาต่ำกว่าในช่วงอุณหภูมิต่ำ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมจะมีประสิทธิภาพต่ำทั้งในช่วงอุณหภูมิต่ำและสูง และยังพบว่า วาเนเดียมมีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำที่สุดด้วย นอกจากนี้ชนิดของโลหะบนซีโอไลต์แล้ว ปริมาณโลหะและวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ยังเป็นอีกปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4 ร้อยละการเปลี่ยนของ NO<sub>x</sub> ในปฏิกิริยา NH<sub>3</sub>-SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน (Li et al., 2011)



รูปที่ 5 ร้อยละการเปลี่ยนของ NO<sub>x</sub> ในปฏิกิริยา NH<sub>3</sub>-SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/zeolite Fe/zeolite และวานาเดียม (Li et al., 2011)

4. บทสรุป

ซีโอไลต์ มีโครงสร้างเป็นผลึกไฮเดรตอะลูมิโนซิลิเกตที่มีรูพรุนแบบไมโคร และมีสมบัติของความเป็นขั้วลบอันเนื่องมาจากการไม่ดุลของประจุ Al<sup>3+</sup> และ Si<sup>4+</sup> ในโครงสร้าง ความเป็นขั้วลบในโครงสร้างซีโอไลต์ จะถูกดูลดด้วยการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะอัลคาไล และ/หรือไอออนอัลคาไลน์เอิร์ธ จึงทำให้ซีโอไลต์มีความเป็นกลางในธรรมชาติ มีเสถียรภาพทางความร้อนและความดันสูงอันเนื่องจากโครงสร้างที่เป็นผลึก ไม่เป็นมลพิษกับสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้นักวิจัยยังสามารถปรับปรุงสมบัติของซีโอไลต์ได้ เช่น ความเป็นผลึก ขนาดผลึก ขนาดรูพรุน รวมถึงการแลกเปลี่ยนชนิดไอออนบวกที่ตุลในโพรงของซีโอไลต์จากการปรับเงื่อนไขการสังเคราะห์ ปัจจุบันยังมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการปรับปรุงสมบัติซีโอไลต์และการพัฒนาซีโอไลต์ในอุตสาหกรรมอย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะอย่างยิ่งงานวิจัยเกี่ยวกับการประยุกต์ใช้กับอุตสาหกรรมเพื่อลดการใช้พลังงานและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เช่น การดูดซับสารพิษ การแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะหนัก การเร่งปฏิกิริยา และการลดการปล่อยมลพิษจากอุตสาหกรรม เช่น แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ แก๊สซัลเฟอร์ออกไซด์ หรือแก๊สคาร์บอนออกไซด์ เป็นต้น เนื่องจากซีโอไลต์ทนต่อกระบวนการในอุตสาหกรรมที่มีเงื่อนไข

รุนแรง และไม่ปลดปล่อยมลพิษหลังการเข้าทำปฏิกิริยา ดังนั้น ซีโอไลต์ จึงเป็นวัสดุทางเลือกอีกอย่างหนึ่งสำหรับเทคโนโลยีในอุตสาหกรรมปัจจุบันที่ต้องการลดการใช้พลังงานและมลพิษที่จะปลดปล่อยต่อสิ่งแวดล้อม

5. เอกสารอ้างอิง

จตุพร วิทยาคูณ และ นุรักษ์ กฤษฎานุรักษ์. (2547) การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์ (พิมพ์ครั้งที่ 1). กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์. 146-149.

Baik, J.H., Yim, S.D., Nam, I.S., Mok, Y.S., Lee, J.H., Cho, B.K. and Oh, S.H. (2004). Control of NOx emissions from diesel engine by selective catalytic reduction (SCR) with urea. Top. Catal. 30/31: 37-41.

Carja, G., Kameshima, Y., Okada, K. and Madhusoodana, C.D. (2007). Mn-Ce/ZSM5 as a new superior catalyst for NO reduction with NH<sub>3</sub>. Appl. Catal. B: Environ. 73: 60-64.

Centi, G., Nigro, C., Perathoner, S. and Stella, G. (1993). Role of the support and of adsorbed species on the behavior of Cu-based catalysts for NO conversion. Catal. Today. 17: 159-166.

Choi, E.Y., Nam, I.S. and Kim, Y. G. (1996). TPD Study of Mordenite-Type Zeolites for Selective

- Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub>. *J. Catal.* 161: 597-604.
- Guisnet, M and Gilson, J. P. (2002). Zeolites for cleaner Technology. (Catalytic Science Series-Vol. 3). Denver MA USA: Copyright Cleanance Center, Inc. 2.
- Hwang, C.L. and Tai, N.H. (2010). Removal of dimethylsulfide by adsorption on ion-exchanged zeolites, *Appl. Catal. B: Environ.* 93: 363-367.
- Kondru, A.K, Kumar, P. and Chand, S. (2009). Catalytic wet peroxide oxidation of azo dye (Congo red) using modified Y zeolite as catalyst. *J. Hazard. Mater.* 166: 342-347.
- Li, J., Changa, H., Ma, L., Hao, J. and Yang, R.T. (2011). Low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over metal oxide and zeolite catalysts—A review. *Catal. Today.* 175: 147-156.
- Liu, Z.M. and Woo, S.I. (2006). Recent Advances in Catalytic DeNO<sub>x</sub> Science and Technology. *Catal. Rev.* 48: 43-89.
- Liu, Z., Millington, P.J., Bailie, J.E., Rajaram R.R. and Anderson J.A. (2007). A comparative study of the role of the support on the behavior of iron based ammonia SCR catalysts. *Micropor. Mesopor. Mater.* 104: 159-170.
- Long, R.Q. and Yang, R.T. (1999). Superior Fe-ZSM-5 Catalyst for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia. *J. Am. Chem. Soc.* 121: 5595-5596.
- Ma, A. Z. and Grünert, W. (1999). Selective catalytic reduction of NO by ammonia over Fe-ZSM-5 catalysts. *Chem. Commun.* 71-72.
- Rahman, M.M., Awang, M.B. and Yusof, A.M. (2012). Preparation, Characterization and Application of Zeolite-Y (Na-Y) for Water Filtration. *Aust. J. Basic Appl. Sci.*, 6: 50-54.
- Richter, M., Trunschke, A., Bentrup, U., Brzezinka, K.W., Schreier, E., Schneider, M., Pohl, M.M. and Fricke, R. (2002) Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over Egg-Shell MnO<sub>x</sub>/NaY Composite Catalysts. *J. Catal.* 206: 98-113.
- Satokawa, S., Kobayashi, Y. and Fujiki, H. (2005). Adsorptive removal of dimethylsulfide and t-butylmercaptan from pipeline natural gas fuel on Ag zeolites under ambient conditions. *Appl. Catal. B: Environ.* 56: 51-56.
- Tolonen, K. R., Maunula, T., Lomma, M., Huuhtanen, M. and Keiski, R.L. (2005). The effect of NO<sub>2</sub> on the activity of fresh and aged zeolite catalysts in the NH<sub>3</sub>-SCR reaction. *Catal. Today.* 100: 217-222.
- Wakita, H., Tachibana, Y. and Hosaka, M. (2001). Removal of dimethyl sulfide and t-butylmercaptan from city gas by adsorption on zeolites. *Micropor. Mesopor. Mat.* 46: 237-247.

