



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนากระบวนการผลิตตัวดูดซับจำพวก “โมเลกุลาร์ซีฟ”  
จากถ้ำลอยของโรงไฟฟ้าเพื่อใช้ประโยชน์ในการดูดซับน้ำ  
ออกจากเอทานอลสำหรับกระบวนการผลิตแก๊สโซฮอล์

โดย รศ.ดร. ประเสริฐ ภาวสันต์ และคณะ

กรกฎาคม 2555

สัญญาเลขที่ IUG5280008

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนากระบวนการผลิตตัวดูดซับจำพวก “โมเลกุลาร์ซีฟ”  
จากถ่านลอยของโรงไฟฟ้าเพื่อใช้ประโยชน์ในการดูดซับน้ำ  
ออกจากเอทานอลสำหรับกระบวนการผลิตแก๊สโซฮอล์

- | คณะผู้วิจัย                    | สังกัด   |
|--------------------------------|--|
| 1. รศ.ดร.ประเสริฐ ภาสันต์      | ภาควิชาวิศวกรรมเคมี<br>คณะวิศวกรรมศาสตร์<br>จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย                    |
| 2. รศ.ดร. นวตล เหล่าศิริพจน์   | บัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม<br>มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี |
| 3. ดร. นาวัน วิริยะเอี่ยมพิกุล | ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ<br>สำนักงานวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ                |

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)  
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

สัญญาเลขที่ IUG5280008

โครงการ “การพัฒนากระบวนการผลิตตัวดูดซับจำพวก “โมเลกุลาร์ซีฟ” จากถ่านลอยของโรงไฟฟ้าเพื่อใช้ประโยชน์

## บทสรุปโครงการ (Executive Summary)

โครงการ การพัฒนากระบวนการผลิตตัวดูดซับจำพวก “โมเลกุลาร์ซีฟ” จากเถ้าลอยของโรงไฟฟ้าเพื่อใช้ประโยชน์ในการดูดซับน้ำออกจากเอทานอลสำหรับกระบวนการผลิตแก๊สโซฮอลล์ ได้รับการสนับสนุนจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยฝ่าย สัญญาเลขที่ IUG5280008 ระยะเวลา ดำเนินโครงการ 2 ปี (30 กันยายน 2552 ถึง 29 กันยายน 2554) โดยมีวัตถุประสงค์หลัก คือ การแปรสภาพเถ้าลอยที่เกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงแต่ละประเภทในอุตสาหกรรมผลิตกระดาษให้เป็นตัวดูดซับจำพวกโมเลกุลาร์ซีฟ และทำการทดสอบศักยภาพในการดูดซับน้ำออกจากเอทานอลเพื่อผลิตเอทานอลบริสุทธิ์ (99.8%โดยน้ำหนัก) และออกแบบระบบการผลิตในระดับอุตสาหกรรม รวมทั้งศึกษาความเป็นไปได้เชิงเศรษฐศาสตร์ในการลงทุนสร้างระบบการผลิตตัวดูดซับดังกล่าว เนื่องจากการหาทางเลือกสำหรับการใช้ประโยชน์จากเถ้าลอยโดยนำไปแปรสภาพเป็นตัวดูดซับจำพวกโมเลกุลาร์ซีฟ จะเป็นการเปลี่ยนสภาพของเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่า และหากสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานจริงในเชิงพาณิชย์ได้จะเป็นการลดค่าใช้จ่ายของประเทศไทยในการนำเข้าตัวดูดซับ รวมถึงเป็นการสนับสนุนกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงทดแทน (แก๊สโซฮอลล์) ของประเทศได้อย่างมีนัยสำคัญ

ภาพรวมของการทำการวิจัยของโครงการนี้สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ส่วนหลัก โดยส่วนแรกเป็นการศึกษาสภาวะการสังเคราะห์โมเลกุลาร์ซีฟจากเถ้าลอยที่เกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงแต่ละประเภทในอุตสาหกรรมผลิตกระดาษ ซึ่งองค์ประกอบของเถ้าลอยดังกล่าวส่วนใหญ่เป็นสารประกอบ  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  โดยจากการศึกษาพบว่า สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์โมเลกุลาร์ซีฟ ชนิดซีโอไลท์เอ คือ การใช้กรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 20% โดยน้ำหนัก เพื่อปรับปรุงคุณภาพเถ้าลอยก่อนการแปรสภาพ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ  $80^\circ\text{C}$  โดยสัดส่วนของน้ำกรดต่อเถ้าลอยคือ 5-25 มิลลิลิตรของน้ำกรดต่อ 1 กรัมของเถ้าลอย จากนั้นจึงนำเถ้าลอยดังกล่าวมาปรับสัดส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม (Si/Al) ให้มีค่าเท่ากับ 4/6 โดยโมล และจึงเริ่มกระบวนการพิวชันเพื่อแปรสภาพเป็นซีโอไลท์โมเลกุลาร์ซีฟโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) สัดส่วน 2.25 กรัมของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อ 1 กรัมของเถ้าลอย ที่อุณหภูมิ  $550^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และนำเถ้าลอยที่แปรสภาพแล้วนี้มาทำกระบวนการ Hydrothermal ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง และนำสารละลายดังกล่าวมาตกผลึกที่อุณหภูมิ  $80^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยซีโอไลท์ที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะดังกล่าวจะมีค่าผลได้ประมาณ 63-73%

ในส่วนที่ 2 เป็นการศึกษาต่อเนื่องจากงานในส่วนแรกคือ ทำการศึกษาคุณสมบัติและศักยภาพในการดูดซับของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผลิตได้ดังกล่าว พบว่าซีโอไลท์ที่มีการปรับปรุงสัดส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม (Si/Al) ให้มีค่าเท่ากับ 4/6 โดยโมล มีศักยภาพในการดูดซับน้ำออกจากเอทานอลได้ดีที่สุด โดยความเข้มข้นของเอทานอลหลังผ่านกระบวนการดูดซับแล้วมี

ความบริสุทธิ์สูงกว่า 99% โดยน้ำหนัก ซึ่งมีศักยภาพในการดูดซับน้ำมากกว่าซีโอไลท์ที่ใช้ในระดับอุตสาหกรรม และจากการศึกษาพบว่าซีโอไลท์ที่สังเคราะห์ได้ดังกล่าวสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ (Regenerate) ได้มากกว่า 10 ครั้ง โดยยังคงมีศักยภาพในการดูดซับที่มีประสิทธิภาพสูงดังเดิม

ส่วนสุดท้ายของงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาความเป็นไปได้และออกแบบระบบการผลิตในระดับใหญ่ขึ้น (Pilot Plant Scale) และศึกษาความเป็นไปได้เชิงเศรษฐศาสตร์ในการลงทุนสร้างระบบการผลิตตัวดูดซับจำพวกโมเลกุลาร์ซีฟดังกล่าว ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการออกแบบถึงปฏิกรณ์เพื่อจะแปรสภาพเถ้าลอยเริ่มต้นน้ำหนัก 2 กิโลกรัม โดยถึงปฏิกรณ์มีปริมาตร 100 ลิตร โดยซีโอไลท์ที่ผลิตได้จากระบบดังกล่าวจะมีค่าผลได้ 71-74% และเป็นซีโอไลท์โซเดียมอะลูมิเนียมซิลิเกตไฮเดรต เมื่อทดสอบศักยภาพในการดูดซับน้ำจากเอทานอล 95% โดยน้ำหนักของซีโอไลท์ที่สังเคราะห์จากระบบต้นแบบนี้พบว่าเอทานอลหลังผ่านกระบวนการดูดซับจะมีความบริสุทธิ์ประมาณ 99% โดยน้ำหนัก

งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นถึงศักยภาพในการแปรสภาพเถ้าลอยให้เป็นตัวดูดซับจำพวกโมเลกุลาร์ซีฟซึ่งมีศักยภาพในการดูดซับน้ำออกจากเอทานอลเพื่อผลิตเอทานอลบริสุทธิ์ และยังเป็นต้นแบบของการพัฒนาระบบการผลิตระดับใหญ่ขึ้น (Pilot Plant Scale) ซึ่งกำลังอยู่ในช่วงการศึกษาในปัจจุบัน โดยมีผลการดำเนินงานเป็นที่น่าพอใจ และได้ยื่นเพื่อขอจดสิทธิบัตรสิ่งประดิษฐ์นี้ไปแล้ว 2 รายการ คือ วันที่ 11 พฤศจิกายน 2553 หมายเลข 1001001732 และ วันที่ 25 มิถุนายน 2555 หมายเลข 1201003154

## บทคัดย่อ

ถ้ำลอยจากถ่านหินสามารถนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์ตัวดูดซับจำพวกโมเลกุลาร์ซีฟ เพื่อใช้ประโยชน์ในการดูดซับน้ำออกจากเอทานอลสำหรับกระบวนการผลิตเอทานอลบริสุทธิ์ โดยขั้นตอนการสังเคราะห์เริ่มจากการปรับปรุงคุณภาพของถ้ำลอย เพื่อลดสัดส่วนของสิ่งเจือปน เช่น  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $K_2O$  and  $SO_3$  ออก โดยการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 20% โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ  $80^\circ C$  หลังจากนั้นจึงทำการแปรสภาพถ้ำลอยด้วยกระบวนการฟิวชั่นที่อุณหภูมิ  $550^\circ C$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยสัดส่วนของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 2.25 กรัม ต่อ 1 กรัมของถ้ำลอย ซึ่งในขั้นตอนนี้ ควรต้องปรับสัดส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม (Si/Al) ของถ้ำลอยให้มีค่าเท่ากับ 4/6 (โดยโมล) หลังจากนั้น จึงนำถ้ำลอยที่แปรสภาพแล้วนี้มาผ่านกระบวนการ Hydrothermal ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วจึงนำสารละลายดังกล่าวมาตกผลึกที่อุณหภูมิ  $80^\circ C$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยซีโอไลท์ที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะดังกล่าวจะเป็นซีโอไลท์ประเภทเอ ซึ่งมีค่าผลได้ประมาณ 63-73% เมื่อนำซีโอไลท์ที่สังเคราะห์ได้ดังกล่าวมาทดสอบศักยภาพในการดูดซับน้ำออกจากเอทานอลที่อุณหภูมิ  $85^\circ C$  พบว่ามีศักยภาพในการดูดซับน้ำออกจากเอทานอลได้ดีเมื่อเทียบกับซีโอไลท์ที่ใช้ในระดับอุตสาหกรรม ซึ่งเอทานอลหลังผ่านกระบวนการดูดซับแล้วมีความบริสุทธิ์สูงมากกว่า 99% โดยน้ำหนัก และจากการศึกษาพบว่าซีโอไลท์ที่สังเคราะห์ได้ดังกล่าวสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้มากกว่า 10 ครั้ง โดยการไล่น้ำด้วยความร้อน ซึ่งซีโอไลท์นี้ยังคงมีศักยภาพในการดูดซับที่มีประสิทธิภาพสูงและใกล้เคียงกับซีโอไลท์ที่สังเคราะห์ขึ้นใหม่ ในส่วนสุดท้ายของงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาความเป็นไปได้และออกแบบระบบการผลิตในระดับทดลอง (Pilot Plant Scale) โดยตั้งปฏิกรณ์ระบบต้นแบบมีปริมาตร 100 ลิตร สามารถแปรสภาพถ้ำลอยเริ่มต้นน้ำหนัก 2 กิโลกรัม เป็นซีโอไลท์ประเภทโซเดียมอะลูมิเนียมซิลิเกตไฮเดรต โดยมีค่าผลได้ประมาณ 71-74% ซึ่งศักยภาพในการดูดซับน้ำของซีโอไลท์ที่สังเคราะห์จากระบบต้นแบบนี้จะน้อยกว่าศักยภาพในการดูดซับน้ำของซีโอไลท์ที่ใช้ในระดับอุตสาหกรรม เอทานอลหลังผ่านกระบวนการดูดซับโดยใช้ซีโอไลท์ที่สังเคราะห์จากระบบต้นแบบมีความบริสุทธิ์ประมาณ 99% โดยน้ำหนัก และเมื่อประเมินทางเศรษฐศาสตร์ พบว่าค่าใช้จ่ายในการผลิตซีโอไลท์ในระบบขนาดใหญ่มีค่าน้อยกว่าราคาของโมเลกุลาร์ซีฟที่ขายในปัจจุบัน

## Abstract

Coal fly ash can be used as a main raw material for the synthesis of zeolites like molecular sieve type which is widely employed in the ethanol purification unit. The synthesis begins with the pretreatment of the raw materials to remove some major impurities, e.g.,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_3$ . This is achieved through the use of 20% wt hydrochloric acid to wash the fly ash for 2 hours at  $80^\circ\text{C}$  (acid washing step). Then the pretreated fly ash enters the fusion reactor which converts fly ash to zeolite at the fusion temperature of  $550^\circ\text{C}$  with NaOH/CFA mass ratio of 2.25, Si/Al molar ratio of 4/6. The Si/Al ratio is adjusted by adding  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to the pretreated raw material. The fusion product is further crystallized at  $80^\circ\text{C}$  for 4 h where Zeolite type A is obtained with the yield in the range of 63-73%. This zeolite has a higher water adsorption capacity than that of the commercial grade molecular sieve. Under ten adsorption testing cycles at  $85^\circ\text{C}$ , high ethanol purity (99%) can still be achieved without the deactivation observed. For the pilot scale production, Zeolite in the phase of sodium aluminum silicate hydrate is synthesized in the reactor volume of 100L, each batch with 2 kg of CFA. This gives the yield in the range of 71-74%. Regarding the water adsorption performance, the synthesized zeolite by this pilot apparatus provides lower adsorption performance than the commercial grade molecular sieve. However, an economic analysis demonstrates that the total expense per batch of zeolite synthesized by pilot scale is relatively low when compared with commercial grade molecular sieve cost.

## สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ผลที่คาดหวังจากโครงการนี้	3
1.4 ผลที่คาดหวังในเชิงวิชาการ	3
1.5 ดัชนีชี้วัดความสำเร็จ	3
บทที่ 2 ที่มาและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.2 สถานภาพเทคโนโลยีดูดซับน้ำและความชื้น	10
2.3 คุณสมบัติของตัวดูดซับจำพวกซีโอไลต์	14
บทที่ 3 การทดลอง	16
3.1 วัสดุ	16
3.2 เครื่องมือวิเคราะห์	16
3.3 วิธีการดำเนินการ	17
บทที่ 4 ผลการทดลอง	24
4.1 วิเคราะห์องค์ประกอบของถ้ำลอย	24
4.2 การแปรสภาพถ้ำลอย	24
4.3 ทดสอบคุณสมบัติในการดูดซับน้ำของซีโอไลต์	33
4.4 ระบบต้นแบบ	36
4.5 ความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์	38
บทที่ 5 บทสรุป	42
5.1 โอกาสในการพัฒนาเชิงธุรกิจของการผลิตตัวดูดซับจำพวกโมเลกุลาร์ซีฟจากถ้ำลอย	42
5.2 แนวทางในการพัฒนาระบบ	42

เรื่อง	หน้า
เอกสารอ้างอิง	43
ภาคผนวก 1 บทความสำหรับการเผยแพร่	45
เอกสารแนบ 1	46
เอกสารแนบ 2	71
เอกสารแนบ 3	74
ภาคผนวก 2 ตารางเปรียบเทียบวัตถุประสงค์ กิจกรรมที่วางแผนไว้ และกิจกรรมที่ ดำเนินการมา และผลที่ได้รับตลอดโครงการ	77

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

แก๊ซโซฮอลล์เป็นเชื้อเพลิงทางเลือกที่สำคัญของประเทศไทยและถูกนำมาใช้ทดแทนน้ำมันแก๊ซโซลีนในภาคการขนส่ง โดยแก๊ซโซฮอลล์สามารถผลิตขึ้นมาได้จากการผสมเอทานอลบริสุทธิ์ (99.8%โดยน้ำหนัก) กับน้ำมันแก๊ซโซลีนในสัดส่วนที่คงที่ เช่น แก๊ซโซฮอลล์อี 10 คือการผสมเอทานอลบริสุทธิ์ 10% ในน้ำมันแก๊ซโซลีน เป็นต้น ทั้งนี้เอทานอลที่ใช้ในการผสมดังกล่าวสามารถผลิตได้จากกระบวนการย่อยและหมักสารตั้งต้นจำพวกแป้งและน้ำตาล เช่น แป้งมันสำปะหลัง และกากน้ำตาล โดยกระบวนการดังกล่าวจะสามารถผลิตเอทานอลที่ความเข้มข้นประมาณ 30%โดยปริมาตร จากนั้นจึงนำสารละลายเอทานอลดังกล่าวไปผ่านกระบวนการทำเอทานอลให้บริสุทธิ์ต่อไป

เทคโนโลยีที่ใช้ในการทำเอทานอลให้บริสุทธิ์ สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ขั้นตอนหลักคือ (1) ขั้นตอนการกลั่นเพื่อเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลเป็น 95.63%โดยน้ำหนัก (ทั้งนี้จะไม่สามารถเพิ่มความเข้มข้นให้สูงขึ้นอีกได้ด้วยการกลั่นปกติ) และ (2) ขั้นตอนการทำเอทานอลให้บริสุทธิ์ (99.8%โดยน้ำหนัก) ซึ่งขั้นตอนดังกล่าวมีเทคโนโลยีที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้หลายแบบ เช่น การกลั่นแบบอะซิโโทรอป การดูดซับน้ำโดยใช้สารดูดซับ หรือ การใช้เยื่อแผ่น เป็นต้น โดยวิธีการที่ถูกใช้อย่างแพร่หลายในปัจจุบันคือ วิธีการดูดซับ (Adsorption) หรือที่มักเรียกกันว่าวิธีการใช้สารกรองโมเลกุล (Molecular Sieving) ซึ่งการดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้ทั้งในสถานะก๊าซ หรือของเหลว โดยสารที่ถูกดูดซับ (Adsorbate) ถูกดูดติดกับผิว (Interface) ของสารดูดซับที่เป็นของแข็ง (Adsorbent) ด้วยแรง Van der Waal ซึ่งเป็นการดูดซับทางกายภาพ (Physisorption) ในบางกรณีถ้า Adsorbate และ Adsorbent ทำปฏิกิริยาเคมีกัน แรงยึดเหนี่ยวจะเป็นแบบ Chemical Bond การดูดซับในลักษณะนี้เรียกว่าการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) ทั้งนี้การดูดซับทางกายภาพและทางเคมีดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic) ทั้งนี้ในปัจจุบันมีการนำวัสดุหลากหลายชนิดมาประยุกต์ใช้เป็นสารดูดซับได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยตัวอย่างสารดูดซับที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม ได้แก่ Activated Carbon, Silica Gel, Activated Alumina (Alumina Oxide) และ Molecular Sieves ซึ่งสารดูดซับแต่ละชนิดจะมีคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่แตกต่างกัน เช่น ปริมาณพื้นที่ผิว, ลักษณะการกระจายของรูพรุน (Pore size) และขนาดของอนุภาคที่แตกต่างกัน เป็นต้น นอกจากนี้ควมมีขั้วของสารดูดซับแต่ละชนิดยังเป็นปัจจัยสำคัญที่กำหนดชนิดของสารที่ถูกดูดซับ (Adsorbate) ด้วย เช่น สารดูดซับที่มีขั้วมักนิยมนำมาใช้ดูดซับไอน้ำที่อยู่ในสถานะก๊าซ ได้แก่ โมเลกุลาร์ซีฟ หรือซีโอไลต์ เป็นต้น ทั้งนี้ลักษณะโครงสร้างของโมเลกุลาร์ซีฟจะประกอบด้วยโมเลกุลที่เชื่อมต่อกันเป็นโครงผลึกทรงตาข่ายสามมิติรูปทรงสี่หน้า (Tetrahedron) ของ  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  และ

$[AlO_4]^{5-}$  ที่มีการใช้ออกซิเจนร่วมกัน เมื่อทำการไล่น้ำในโมเลกุลของโมเลกุลาร์ซีฟออกโดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 350 ถึง 400°C หรือทำให้เป็นสุญญากาศเป็นเวลา 2-3 ชั่วโมง จะทำให้เกิดช่องว่างภายในโครงสร้างของโมเลกุลาร์ซีฟดังกล่าว โดยจะมีช่องเปิดที่เหมือนกันหลายด้าน ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของโมเลกุลาร์ซีฟ ซึ่งมีขนาด 2.3-10 $\text{\AA}$  ขึ้นอยู่กับชนิดของโมเลกุลที่เป็นไอออนบวก (Exchangeable cation) และโครงสร้างผลึก ทั้งนี้ช่องเปิดดังกล่าวจะทำหน้าที่กักกรองโมเลกุล โดยยอมให้โมเลกุลที่มีขนาดเล็กกว่าช่องเปิดผ่านไปได้เท่านั้น ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับสารดูดซับอื่นแล้วโมเลกุลาร์ซีฟจะมีคุณสมบัติเฉพาะดังกล่าว เพราะซีโอไลท์โมเลกุลาร์ซีฟมีการจัดเรียงโครงสร้างที่แน่นอน และทุก ๆ ช่องเปิดในโมเลกุลาร์ซีฟนั้นมีขนาดเดียวกันหมด ซึ่งคุณสมบัตินี้สามารถนำไปใช้ในการแยกสารบางอย่างออกจากกันได้โดยอาศัยความแตกต่างของขนาดและรูปร่างโมเลกุล

เทคโนโลยีการผลิตตัวดูดซับจำพวกโมเลกุลาร์ซีฟเป็นเทคโนโลยีที่มีการใช้งานกันอย่างแพร่หลายในต่างประเทศ แต่ในปัจจุบันประเทศไทยยังไม่มีองค์ความรู้ในการพัฒนาตัวดูดซับดังกล่าว ดังนั้นจึงต้องพึ่งพาการนำเข้าจากต่างประเทศเป็นหลัก เช่น จากประเทศจีน ซึ่งมีค่าใช้จ่ายในการขนส่งและเปลี่ยนถ่ายสูงมาก ดังนั้นการพัฒนาตัวดูดซับจำพวกโมเลกุลาร์ซีฟจากวัตถุดิบที่หาได้ในประเทศไทยจึงเป็นการลดค่าใช้จ่ายดังกล่าวได้ อีกทั้งยังเป็นการเพิ่มมูลค่าของวัตถุดิบในประเทศได้อีกทางหนึ่งด้วย ซึ่งจากการศึกษาในเบื้องต้นผู้วิจัยพบว่าถ้ำลอยที่เหลือทิ้งจากการผลิตไฟฟ้าของโรงงานอุตสาหกรรมผลิตกระดาษมีศักยภาพในการนำมาแปรสภาพเป็นตัวดูดซับจำพวกโมเลกุลาร์ซีฟเพื่อใช้ในการดูดซับน้ำในกระบวนการผลิตแก๊สโซฮอล์ได้ (ทั้งในแง่ขององค์ประกอบและปริมาณ) ทั้งนี้ในปัจจุบันรัฐบาลได้มีมาตรการผลักดันให้มีการใช้ประโยชน์จากของเสียที่เกิดขึ้นจากการดำเนินงานของโรงงานอุตสาหกรรมอย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น โดยของเสียหลักประเภทหนึ่งที่เกิดขึ้นจากการผลิตไฟฟ้าเพื่อใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมคือถ้ำลอย ซึ่งโรงงานจำเป็นต้องเสียค่าใช้จ่ายในการบำบัดของเสียประเภทนี้ในสัดส่วนที่สูง เช่น นำไปฝังกลบ ดังนั้นการหาทางเลือกสำหรับการใช้ประโยชน์จากถ้ำลอยดังกล่าวโดยนำไปแปรสภาพเป็นตัวดูดซับจำพวกโมเลกุลาร์ซีฟ จึงเป็นการเปลี่ยนสภาพของเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่า และหากสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานจริงในเชิงพาณิชย์ได้จะเป็นการลดค่าใช้จ่ายของประเทศไทยในการนำเข้าตัวดูดซับ รวมถึงเป็นการสนับสนุนกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงทดแทน (แก๊สโซฮอล์) ของประเทศไทยได้อย่างมีนัยสำคัญอีกด้วย

## 1.2 วัตถุประสงค์

โครงการนี้มีวัตถุประสงค์ในการแปรสภาพถ้ำลอยให้เป็นตัวดูดซับจำพวกโมเลกุลาร์ซีฟ และทำการทดสอบศักยภาพในการดูดซับน้ำออกจากเอทานอลเพื่อผลิตเอทานอลบริสุทธิ์ (99.8%โดยน้ำหนัก) โดยวัตถุประสงค์หลักของโครงการมีดังนี้

1. ศึกษาสภาวะการสังเคราะห์โมเลกุลาร์ซีฟจากถ้ำลอยที่เกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงแต่ละประเภทในอุตสาหกรรมผลิตกระดาษ
2. ศึกษาคุณสมบัติและศักยภาพในการดูดซับของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผลิตได้
3. ศึกษาความเป็นไปได้และออกแบบระบบการผลิตในระดับอุตสาหกรรม
4. ศึกษาความเป็นไปได้เชิงเศรษฐศาสตร์ในการลงทุนสร้างระบบการผลิตตัวดูดซับจำพวกโมเลกุลาร์ซีฟ

### 1.3 ผลที่คาดหวังจากโครงการนี้

1. การใช้ประโยชน์จากของเสียจำพวกถ้ำลอยที่เกิดจากโรงงานอุตสาหกรรม (ต้นแบบภาคสนามที่ใช้งานในสภาวะการทำงานจริง)
2. การเพิ่มรายได้ให้กับโรงงาน (ลดค่าใช้จ่ายในการบำบัดและเพิ่มรายได้จากผลิตภัณฑ์ที่ได้)
3. การลดมูลค่าการนำเข้าโมเลกุลาร์ซีฟของประเทศ
4. สนับสนุนอุตสาหกรรมการผลิตแก๊สโซฮอลล์ภายในประเทศ

### 1.4 ผลที่คาดหวังในเชิงวิชาการ

ปีที่ 1 ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ 1 ฉบับ

ปีที่ 2 ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ 1 ฉบับ

### 1.5 ดัชนีชี้วัดความสำเร็จ

1. ระบบต้นแบบของกระบวนการผลิตตัวดูดซับจำพวกโมเลกุลาร์ซีฟจากถ้ำลอย ที่สามารถผลิตตัวดูดซับที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีศักยภาพในการดูดซับน้ำออกจากเอทานอลได้ดี ซึ่งสามารถนำไปใช้ในเชิงพาณิชย์ได้ และมีราคาข้อมเยา
2. สิทธิบัตรกระบวนการปรับปรุงคุณสมบัติของถ้ำลอยก่อนทำการแปรสภาพ
3. สิทธิบัตรกระบวนการผลิตตัวดูดซับจำพวกโมเลกุลาร์ซีฟจากถ้ำลอย
4. ระบบการผลิตต้นแบบของกระบวนการผลิตตัวดูดซับจำพวกโมเลกุลาร์ซีฟจากถ้ำลอยที่สามารถนำไปใช้ในเชิงพาณิชย์ได้

## บทที่ 2 ที่มาและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ถ้ำลอยเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากกระบวนการเผาไหม้เพื่อผลิตพลังงานของเชื้อเพลิงของแข็ง เช่น ถ่านหิน และชีวมวล ซึ่งปริมาณของถ้ำลอยที่เกิดขึ้นในแต่ละปีนั้นมีอัตราที่สูงมาก โดยในประเทศไทยมีรายงานว่าปริมาณถ้ำลอยเกิดขึ้นจากกระบวนการเผาไหม้ถ่านหินถึง 5.1 ล้านตันต่อปี [1] ซึ่งการจัดการและใช้ประโยชน์จากถ้ำลอยดังกล่าวจะก่อให้เกิดประโยชน์ทั้งในแง่ของเศรษฐศาสตร์และสิ่งแวดล้อม โดยในปัจจุบันนั้นถ้ำลอยส่วนใหญ่ถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมผลิตคอนกรีต [2-4] นอกจากนี้ยังมีรายงานว่ามีการนำถ้ำลอยไปใช้เป็นตัวดูดซับสีและโลหะหนักในน้ำเสีย [5]

โดยทั่วไปแล้วองค์ประกอบของถ้ำลอยประกอบด้วยซิลิกาและอลูมินาเป็นหลัก ซึ่งสารทั้งสองชนิดนี้เป็นองค์ประกอบหลักของซีโอไลต์ ดังนั้นจึงมีงานวิจัยในอดีตที่พยายามเปลี่ยนถ้ำลอยไปเป็นซีโอไลต์ซึ่งเป็นสารที่มีราคาและสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในแง่ต่าง ๆ ได้อย่างกว้างขวาง [6-8] โดยมีรายงานว่ากระบวนการที่ใช้ในการแปรสภาพถ้ำลอยไปเป็นซีโอไลต์แบ่งออกเป็น 2 กระบวนการใหญ่ ๆ คือ กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) และกระบวนการฟิวชัน (Fusion) [9] โดยกระบวนการฟิวชันสามารถผลิตซีโอไลต์ได้เร็วและมีความบริสุทธิ์สูง [9] ส่วนกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลสามารถผลิตซีโอไลต์ที่มีองค์ประกอบที่สม่ำเสมอได้ ซึ่งกระบวนการฟิวชันเป็นกระบวนการที่เหมาะสมสำหรับสารตั้งต้นที่เป็นของแข็ง ในขณะที่กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลจะเหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในวัฏภาคของเหลว ดังนั้นกระบวนการฟิวชันจึงเป็นกระบวนการที่เหมาะสมในการแปรสภาพถ้ำลอยไปเป็นซีโอไลต์ โดยมีรายงานว่าอุณหภูมิที่เลือกใช้สำหรับกระบวนการฟิวชันเป็นปัจจัยสำคัญซึ่งส่งผลต่อปริมาณและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ [9-11] โดยช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการดังกล่าวคือ 500 ถึง 550°C [9-12] นอกจากนี้การเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) ในระหว่างกระบวนการก็สามารถเพิ่มศักยภาพในการผลิตซีโอไลต์รวมถึงเพิ่มพื้นที่ผิวของซีโอไลต์อันทำให้ความสามารถในดูดซับดีขึ้นได้ [9, 12-14]

ตารางที่ 2.1 แสดงผลของอัตราส่วนของสารกระตุ้นที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี (Activated reagent) ต่อถ้ำลอย ซึ่งจากตารางที่ 2.1 จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Activated reagent เช่น NaOH เป็นต้น จะทำให้เปอร์เซ็นต์ในการตกผลึกเป็นซีโอไลต์ และค่าการแลกเปลี่ยนประจุบวก (Cation Exchange Capacity, CEC) สูงขึ้นด้วย นอกจากนี้เมื่ออัตราส่วนของ Activated reagent ต่อถ้ำลอยเปลี่ยนแปลงไปจะทำให้สังเคราะห์ซีโอไลต์ได้ชนิดต่าง ๆ กันไป นอกจากอัตราส่วนของ Activated reagent ต่อถ้ำลอยแล้ว อุณหภูมิฟิวชันยังเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ โดยตารางที่ 2.2 แสดงถึงผลของอุณหภูมิฟิวชันที่

มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิผิวชั้นจะทำให้ค่า CEC และพื้นที่ผิวของซีโอไลต์มีค่าเพิ่มมากขึ้น แต่อุณหภูมิที่สูงเกินไปก็จะทำให้ค่า CEC และพื้นที่ผิวของซีโอไลต์มีค่าลดลง

อุณหภูมิในการตกผลึกของซีโอไลต์เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ โดยอุณหภูมิของการตกผลึกนี้ถูกรายงานว่ามีผลต่อขนาดอนุภาคของการเกิดซีโอไลต์ ซึ่งขนาดของอนุภาคของซีโอไลต์มีผลต่อค่า CEC และพื้นที่ผิวของซีโอไลต์ด้วย โดยเมื่ออุณหภูมิในการตกผลึกเพิ่มมากขึ้นจะทำให้ค่า CEC และพื้นที่ผิวของซีโอไลต์มีค่าเพิ่มมากขึ้นด้วย แต่อุณหภูมิตกผลึกที่สูงเกินไปจะทำให้ค่า CEC และพื้นที่ผิวของซีโอไลต์มีค่าลดลงเช่นกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.3 นอกจากนี้เวลาในการตกผลึกก็ยังเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ดังแสดงในตารางที่ 2.4 โดยจะเห็นได้ว่าเมื่อเวลาในการตกผลึกเพิ่มมากขึ้น จะทำให้ค่า CEC และพื้นที่ผิวของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ขึ้นมีค่าเพิ่มมากขึ้นด้วย ซึ่งเวลาของการตกผลึกที่เปลี่ยนแปลงไปนั้นก็จะทำให้สังเคราะห์ซีโอไลต์ได้ชนิดต่าง ๆ กันออกไป แต่เวลาในการตกผลึกที่นานเกินไปก็จะทำให้ค่า CEC และพื้นที่ผิวของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าลดลง

ตารางที่ 2.1 ผลของอัตราส่วนของสารกระตุ้นที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี (Activated reagent) ต่อถ้ำลอย

Activated reagent	อัตราส่วน Activated reagent	CEC (meq/100g)	เปอร์เซ็นต์การตกผลึก	ลักษณะผลึก	ประเภทซีโอไลท์	เอกสารอ้างอิง
NaOH	10	100			Zeolite X	Molina and Poole, (2004 )
	12	250			Zeolite X	
	14	230			Zeolite HS	
	16	200			Zeolite HS	
	20	100			Zeolite HS	
NaOH	11				No zeolite	Somerset et al, (2005)
	12				Zeolite A	
	15				Zeolite A	
NaOH	1		10		Na-X zeolite	Ojha et al., (2004)
	1.25		70		Na-X zeolite	
	1.3		80		Na-X zeolite	
	1.5		30		Na-X zeolite	

Activated reagent	อัตราส่วน Activated reagent	CEC (meq/100g)	เปอร์เซ็นต์การตกผลึก	ค่าผลได้ (เปอร์เซ็นต์)	ประเภทซีโอไลท์	เอกสารอ้างอิง
	0	13		30	Zeolite X	
	0.5	32		23	Zeolite X	
	1	64		21	Zeolite X	
	1.25	101		22	Zeolite X	
NaOH	1.5	112		33	Zeolite X	Duangkamol et al., (2006)
	1.75	129		61	Zeolite X	
	2	131		43	Zeolite X	
	2.25	153		43	Zeolite X	
	2.5	141		43	Zeolite X	
	3	75		38	Zeolite X	

**ตารางที่ 2.2** ผลของอุณหภูมิพิวชันที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลท์

อุณหภูมิพิวชัน (°C)	อัตราส่วน activated reagent	CEC (meq/100g)	พื้นที่ผิว (m <sup>2</sup> /g)	ลักษณะผลึก	ประเภทซีโอไลท์	เอกสารอ้างอิง
200				formation negligible	Zeolite Y	Ruyalu et al, (2000)
600				fully crystalline	Zeolite Y	
800				fully crystalline	Zeolite Y	
250	2.25	206	193		Zeolite X	Duangkamol et al., (2006)
350	2.25	224	210		Zeolite X	
450	2.25	241	250		Zeolite X	
550	2.25	240	236		Zeolite X	

**ตารางที่ 2.3** ผลของอุณหภูมิตกผลึกที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลท์

อุณหภูมิตกผลึก (°C)	อัตราส่วน activated reagent	CEC (meq/100g)	พื้นที่ผิว (m <sup>2</sup> /g)	ลักษณะผลึก	ประเภทซีโอไลท์	เอกสารอ้างอิง
40		170		no crystallinity	Zeolite X	Molina and Pool, (2004)
60		135		little crystallinity	Zeolite X	
90		250		maximum crystallinity	Zeolite X	
60	2.25	174	99		Zeolite X	Duangkamol et al., (2006)
90	2.25	241	289		Zeolite X	
120	2.25	203	215		Zeolite X	

ตารางที่ 2.4 ผลของเวลาตกผลึกที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลท์

เวลาตกผลึก	อัตราส่วน Activated reagent	CEC (meq/100g)	พื้นที่ผิว (m <sup>2</sup> /g)	ลักษณะผลึก	ประเภทซีโอไลท์	เอกสารอ้างอิง
3		300			Zeolite A	Ruyalu et al, (2001)
3.5		430			Zeolite A	
0.5				no crystallinity	No zeolite	
1				little crystallinity	Zeolite X	Molina and Pool, (2004)
2				maximum crystallinity	Zeolite X	
6				little crystallinity	Zeolite X, P	
2	2.25	241	275		Zeolite X	
4	2.25	305	230		Zeolite X	Duangkamol et al., (2006)
6	2.25	216	236		Zeolite X	

## 2.2 สถานภาพเทคโนโลยีการดูดซับน้ำและความชื้น

ในปัจจุบันกระบวนการกำจัดน้ำที่น่าสนใจแบ่งออกเป็น 2 วิธี คือ การใช้ของเหลวเป็นตัวดูดซับ และการใช้ของแข็งเป็นตัวดูดซับ (Absorption by liquid desiccants และ Adsorption by solid desiccants) สำหรับของเหลวที่ใช้ดูดซับไอน้ำ ได้แก่ Calcium chloride, Lithium chloride และ Glycols ส่วนตัวดูดซับที่เป็นของแข็งมีด้วยกันหลายชนิด เช่น Silica gel, Molecular sieve, Activated alumina และ Activated carbon เมื่อไม่นานมานี้มีการศึกษาเปรียบเทียบตัวดูดซับที่เป็นของแข็ง 3 ชนิด คือ Silica gel, Alumina และ Molecular sieve [19] โดยตัวดูดซับที่นำมาศึกษาแต่ละชนิดมีคุณสมบัติกายภาพดังนี้

ตารางที่ 2.5 การเปรียบเทียบคุณสมบัติกายภาพของตัวดูดซับน้ำ [19]

Property	Silica gel	Alumina	Molecular sieves (4Å to 5Å)
Surface area (m <sup>2</sup> /g)	750-830	210	650-800
Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	0.40-0.45	0.21	0.27
Pore diameter (Å)	21-23	26	Cavities 11.4Å in dia. With circular openings 4.2Å in dia.
Bulk density (kg/m <sup>3</sup> )	721	801-881	689-721
App. Specific gravity	1.2	1.6	1.1
Specific heat (kJ/kg °C)	0.92	0.2-4	0.2

คุณสมบัติเหล่านี้เป็นปัจจัยที่ทำให้ตัวดูดซับต่าง ๆ สามารถนำมาใช้ในการดูดซับไอน้ำ เมื่อเปรียบเทียบตัวดูดซับแต่ละชนิดพบว่า Alumina เป็นตัวดูดซับที่มีราคาถูกที่สุดแต่มีศักยภาพในการดูดซับต่ำทำให้ต้องสร้างหอดูดซับที่มีขนาดใหญ่ในการดูดซับไอน้ำซึ่งเป็นการเพิ่มต้นทุน สำหรับโมเลกุลาร์ซีฟ (Molecular sieve) เป็นตัวดูดซับที่มีความสามารถในการดูดซับไอน้ำได้มากแต่ก็มีราคาสูงมากเช่นกัน อีกทั้งยังต้องใช้อุณหภูมิที่สูงในการฟื้นฟูสภาพเพื่อนำโมเลกุลาร์ซีฟกลับมาใช้ใหม่ด้วย ในส่วนของตัวดูดซับเจลซิลิกา (Silica gel) นั้นมีประสิทธิภาพที่จะดูดซับไอน้ำสูงในระดับเดียวกับโมเลกุลาร์ซีฟ ทั้งยังใช้อุณหภูมิต่ำในการฟื้นฟูสภาพนำกลับมาใช้ใหม่จึงเป็นทางเลือกที่เหมาะสม

ในส่วนของการจดสิทธิบัตรเรื่องเทคโนโลยีการผลิตตัวดูดซับน้ำนั้น ในปี 1962 บริษัท Union Carbide ได้มีการจดสิทธิบัตร (US.3024867) เรื่อง Drying of natural gas by adsorption โดยมีการเปรียบเทียบตัวดูดซับหลายชนิดและพบว่าตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพสูงสุดในการดูดซับไอน้ำคือ Zeolite type 4A ส่วนในปี 2007 นั้นบริษัท Praxair Technology, Inc. ได้ทำการจดสิทธิบัตรในการผลิต Silicon dioxide และโมเลกุลาร์ซีฟ ซึ่งตัวดูดซับน้ำได้มี

การพัฒนาอย่างต่อเนื่องและในปัจจุบันได้มีบริษัทหลายบริษัทที่มีการผลิตและขายตัวดูดซับน้ำ ดังแสดงในตารางที่ 2.6 ด้านล่าง

**ตารางที่ 2.6** รายละเอียดของเทคโนโลยีตัวดูดซับน้ำเกรดการค้าในปัจจุบัน

ชนิด	ผู้จัดหา
Zeolites:Molecular sieve 3A Zeolites:Molecular sieve 4A Zeolites:Molecular sieve 5A Zeolites:Molecular sieve 13X	UOP:Changxing Molecular Sieves Group
Molecular sieve:ZEOCHEM® Z10-01 Silica gel 720	ZEOCHEM
Grades of AC:GL-80 Grades of AC:VP-50	CARBOCHEM CORP.
Grade 13X Molecular sieve	Sphinx Adsorbents, Inc.

บริษัท UOP เป็นผู้ผลิตโมเลกุลาร์ซีฟรายใหญ่ ผลิตโมเลกุลาร์ซีฟ ภายใต้ชื่อทางการค้าว่า MOLSIV™ Molecular Sieves ซึ่งมีความสามารถในการดูดซับสารที่มีขั้วต่างๆ ได้ เช่น น้ำ เมทานอล ไฮโดรเจนซัลไฟด์ คาร์บอนไดออกไซด์ สารประกอบเมอร์แคปแทน แอมโมเนีย อโลแมติก และปรอท โดย Molecular sieve type 4A ของบริษัทเป็นตัวดูดซับที่ใช้สำหรับการดูดซับไอน้ำจากสารไฮโดรคาร์บอน ตัวอย่างตัวดูดซับของบริษัท UOP ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 MOLSIV™ Molecular Sieves ของบริษัท UOP

นอกจากนั้นในปัจจุบันบริษัท Zeochem ได้ผลิตตัวดูดซับที่มีชื่อทางการค้าว่า ZEOCHEM<sup>®</sup> Z4-04 และ ZEOCHEM<sup>®</sup> Z10-01 เพื่อดูดซับไอน้ำจากก๊าซธรรมชาติ ส่วนบริษัท Changxing Molecular Sieves ของประเทศจีนได้ผลิต molecular sieve 4A ซึ่งสามารถใช้เป็นตัวดูดซับไอน้ำโดยมีคุณสมบัติดังแสดงในตารางที่ 2.7 และบริษัท QIYUAN MARK จากประเทศจีน มีผลิตภัณฑ์ molecular sieve 4A ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการดูดซับไอน้ำจากก๊าซธรรมชาติได้ โดยคุณสมบัติของตัวดูดซับที่บริษัทดังกล่าวมีดังแสดงในตารางที่ 2.8

ในปี 2002 NATCO GROUP ได้ตีพิมพ์บทความในวารสาร Solid adsorbent System เรื่อง Achieve Maximum Dehydration, Liquids Recovery or Sweetening โดยทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวดูดซับเจลซิลิกา แอ็กติเวทเต้ทอะลูมินา (Activated alumina) และโมเลกูลาร์ซีฟ ว่า เจลซิลิกามีประสิทธิภาพที่ดีกว่าแอ็กติเวทเต้ทอะลูมินา แต่ต่ำกว่าโมเลกูลาร์ซีฟ โดยมีจุดควบแน่นอยู่ที่  $-100^{\circ}\text{F}$  ส่วนโมเลกูลาร์ซีฟสามารถดูดซับไอน้ำ โดยให้ก๊าซที่มีปริมาณน้ำน้อยกว่า 1 ppm แต่ราคาจะแพงกว่าเจลซิลิกาและแอ็กติเวทเต้ทอะลูมินามาก อีกทั้งการฟื้นฟูสภาพโมเลกูลาร์ซีฟนั้นต้องใช้อุณหภูมิที่สูงกว่าด้วย สำหรับแอ็กติเวทเต้ทอะลูมินา แม้ว่าจะมีประสิทธิภาพต่ำ แต่สามารถใช้ดูดซับไอน้ำที่มีจุดควบแน่นที่  $-100^{\circ}\text{F}$  หรือต่ำกว่าได้ และเป็นตัวดูดซับที่ถูกลงกว่าตัวดูดซับอีก 2 ประเภทที่กล่าวถึงข้างต้น

ตารางที่ 2.7 คุณสมบัติ molecular sieve 4A ของบริษัท Changxing Molecular Sieves

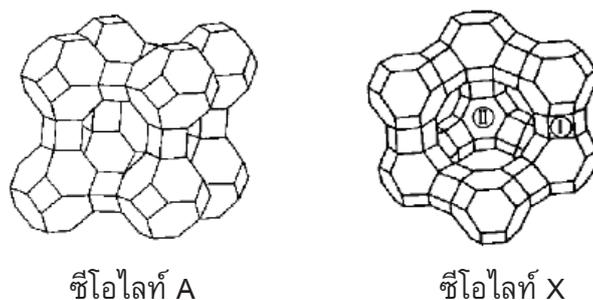
Item	unit	bead			pellet	
Diameter	mm	2.0-3.0	3.0-5.0	0.5-1.0	1.6	3.2
Water absorptivity	>mg/g	210	210	210	210	210
Methanol absorptivity	>%	16	16	16	16	16
Bulk density	>g/ml	0.69	0.69	0.70	0.66	0.66
Crushing strength	>n/p	30	80	8	30	45
Abrasion	<%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Package moisture	<%	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

ตารางที่ 2.8 คุณสมบัติของ Zeolite Molecular Sieve Powder 4A จากบริษัท QIYUAN MARK

Name Index Parameter	3A Molecular Sieve		4A Molecular Sieve		5A Molecular Sieve		13X Molecular Sieve	Test Methods
	3A	3A-2	4A	4A-2	5A	5A-2		
Chemical Formula	K <sub>4.8</sub> Na <sub>7.2</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> ]mH <sub>2</sub> O	K <sub>7.2</sub> Na <sub>4.8</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> ]mH <sub>2</sub> O	Na <sub>12</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> ]27H <sub>2</sub> O	Na <sub>12</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> ]27H <sub>2</sub> O	Ca <sub>4.5</sub> Na <sub>3</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> ]mH <sub>2</sub> O	Ca <sub>4.5</sub> Na <sub>3</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> ]mH <sub>2</sub> O	Na <sub>20</sub> Al <sub>20</sub> S <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	Chemical analyses
Color	Whiteness	Whiteness	Whiteness	Whiteness	Whiteness	Whiteness	Whiteness	Visual Observation
Shape	Powder	Powder	Powder	Powder	Powder	Powder	Powder	Visual observation
Particle size	D <sub>50</sub> ≥ 3.3μ	D <sub>50</sub> ≥ 3.3μ	D <sub>50</sub> ≥ 3.3μ	D <sub>50</sub> ≥ 3.3μ	D <sub>50</sub> ≥ 3.3μ	D <sub>50</sub> ≥ 3.3μ	D <sub>50</sub> ≥ 2μ	
Crystallinity	Approx 100%	Approx 100%	Approx 100%	Approx 100%	Approx 100%	Approx 100%	Approx 100%	X-Ray
Loss on ignition (800□, 1h)	≤ 22	≤ 22	≤ 22	≤ 22	≤ 22	≤ 22	≤ 23	QB/T1768-2003, gravimetry
Adsorbed water %	25±0.3	23.5±0.2	27±0.3	27±0.3	≥ 27	≥ 27	≥ 32	BET Method
Adsorbed water(700□30min)								
Adsorbed CO <sub>2</sub>							≥ 22.5	BET Method
pH Suspension 5%	≤ 11.2	≤ 11.2	≤ 11.5	≤ 11.5	≤ 10.5	≤ 10.5	≤ 11.5	QB/T1768-2003
Cl <sup>-</sup> %	≤ 0.2	≤ 0.2			≤ 0.2	≤ 0.2		Q/B2001-1
K <sub>2</sub> O%(dry)	≥ 13.2 or demand	21±0.5						Q/B2001-1
CaO%(dry)					≥ 14.5 or demand	17.7±0.5		Q/B2001-1
Tap density g/l	Approx 700	Approx 700	Approx 650	Approx 650	Approx 650	Approx 650	Approx 550	
Main use	3A is used for dehydration of cracked, gas, propylene, butadiene, and acetylene, and for methanol, and ethanol, drying. As a static desiccant, in manufacturing of insulated glass, refrigeration systems, and as scavenger in paint.		4A is used for saturated hydrocarbons stream and nature gas drying. As static desiccant in refrigeration, packaging of drugs, electronic components and perishable and chemicals, and as water scavenger in paint and plastic.		5A is used for N- and Iso-paraffin, for Hydrogen purification and hydrocarbon streams sweetening.		13X is used for air separation plant feed purification, liquid hydrocarbon and natural	

### 2.3 คุณสมบัติของตัวดูดซับจำพวกซีโอไลต์

ซีโอไลต์เป็นผลึกโครงข่ายของอลูมิโน-ซิลิเกตกับหน่วยเซลล์ของมวลสารสัมพันธ์ โดยทั่วไปมีสูตรคือ  $M_xm[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$  ซึ่ง  $m$  คือวาเลนซ์ของแคทไอออน ( $M$ ),  $w$  คือจำนวนโมเลกุลของน้ำในแต่ละหน่วยเซลล์ (ซีโอไลต์ A จะว่องไวต่อการคายซับเชิงความร้อน (Thermal desorption) ของโมเลกุลน้ำออกจากโครงข่ายของผลึกเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของซีโอไลต์สูงกว่า  $250^\circ C$ ) ในขณะที่  $x$  และ  $y$  คือ จำนวนเต็ม โดยสัดส่วน  $y/x$  มีค่า 1-5 โครงสร้างผลึกของซีโอไลต์จะมี Interconnecting channels โดยมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 2-3-10 Å โดย interconnecting channels จะดูดซับโมเลกุลที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางเล็ก ๆ โดยการจับและยึดเข้าไปในโครงข่ายผลึกดังแสดงในรูปที่ 2.2 ทั้งนี้ ซีโอไลต์ชนิด A และ X เป็นซีโอไลต์ที่มีการใช้ในเชิงพาณิชย์สำหรับการดูดซับและการแลกเปลี่ยนประจุโดยเฉพาะที่สำคัญในการแยกก๊าซและการทำให้ก๊าซบริสุทธิ์



รูปที่ 2. 2 โครงสร้างซีโอไลต์ A และ X

กระบวนการดูดซับที่ประยุกต์ใช้ในการศึกษาเป็นกระบวนการเชิงกายภาพ โครงสร้างของซีโอไลต์จะไม่เปลี่ยนแปลงตลอดกระบวนการ (รวมถึงการ Regeneration) การดูดซับบนซีโอไลต์เกิดขึ้นในช่องว่างภายในผลึกและช่องว่างระหว่างโมเลกุล โดยลักษณะของการดูดซับขึ้นกับขนาดคุณสมบัติทางกายภาพของโมเลกุล รูปร่าง และความมีขั้ว ตลอดจนขนาดของอนุภาคของแข็ง, ขนาดของช่อง, ความพรุน และระดับความชอบ (Affinity) ต่อก๊าซชนิดต่าง ๆ ตารางที่ 2.9 แสดงประเภทของซีโอไลต์ที่สำคัญต่อความแตกต่างในการดูดซับของโมเลกุลที่ต่างกัน (ตามขนาดของช่องว่างในผลึกระหว่างโมเลกุลของซีโอไลต์)

ความชอบในการดูดซับเรียงจากมากมาหาน้อยของซีโอไลต์ได้แก่ น้ำ เมอร์แคปตัน ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ อย่างไรก็ตามเมอร์แคปตันบางประเภทไม่สามารถถูกดูดซับได้ด้วยซีโอไลต์ 4A และ 5A เนื่องจากมีขนาดของช่องที่จำกัด ส่วนซีโอไลต์ 13X มักจะถูกใช้ในการกำจัดซัลเฟอร์ออกจากก๊าซธรรมชาติ เนื่องจากสิ่งปนเปื้อนต่าง ๆ จะเข้าไปแย่งจับที่ตำแหน่งเกิดการดูดซับเดียวกัน

ตารางที่ 2.9 ประเภทของโมเลกุลาร์ซีฟ (Molecular sieve) ที่มีการจำหน่ายในเชิงพาณิชย์

Basic type	Nominal pore diameter, Angstroms	Bulk density of pellets, lb/cu ft	Water capacity, (%/wt)	Molecules adsorbed (typical)	Molecules excluded	Typical applications
3A	3	47	20	H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub>	Ethane and larger	Dehydration of unsaturated hydrocarbons
4A	4	45	22	H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> , S O <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ,	Propane and larger	Static desiccant in refrigeration applications, drying saturated hydrocarbons
5A	5	43	21.5	nC <sub>6</sub> H <sub>9</sub> OH	Isocompounds, 4 carbon rings and larger	Separates n-paraffins from branched and cyclic hydrocarbons
13X	10	38	28.5	di-n-propyl amine	(C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> N and larger	Co-adsorption of water H <sub>2</sub> S and CO <sub>2</sub>
<p>1) Bulk density for pellets</p> <p>2) Lb of water/10 lb of activated adsorbent at 17.5 mm Hg partial pressure and 25 °C, adsorbents in pellet form</p> <p>3) Each type adsorbs listed compounds plus those of all preceding types data from UOP (1990)</p>						

### บทที่ 3 การทดลอง

#### 3.1 วัสดุ (Materials)

##### 3.1.1 วัสดุและสารเคมีต่าง ๆ (Chemicals and materials)

- ถ้ำลอยถ่านหิน (Coal fly ash)
- โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)
- ใยแก้ว (Glass wool)
- กรดไฮโดรคลอริก (HCl), กรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ ), กรดไนตริก ( $HNO_3$ )
- น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)

##### 3.1.2 อุปกรณ์ (Apparatus)

- เครื่องให้ความร้อน (Hot plate)
- เตาอบ (Oven)
- เตาเผา (Furnace)
- เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
- กระดาษกรอง (Filter paper)
- เครื่องกรองแบบสุญญากาศ (Vacuum filtration apparatus)

#### 3.2 เครื่องมือวิเคราะห์

##### 3.2.1 เครื่อง X-Ray Fluorescence (XRF, PW2400 PHILIPS Netherlands)

วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของถ้ำลอยและซีโอไลท์โมเลกุลาร์ซีฟท์ที่สังเคราะห์ได้ในสภาวะต่าง ๆ

##### 3.2.2 เครื่อง X-Ray Diffraction (XRD, X'Pert MPD PHILIPS Netherlands)

วิเคราะห์โครงสร้างของผลึก, ความบริสุทธิ์ และคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของซีโอไลท์โมเลกุลาร์ซีฟท์ที่สังเคราะห์ได้ในสภาวะต่าง ๆ ซึ่งในผลึกแต่ละชนิดจะมีขนาดของหน่วยเซลล์ไม่เท่ากัน และประกอบด้วยสารที่แตกต่างกันไป

### 3.2.3 เครื่อง BET Surface Analyzer (Quantachrome Instruments, model NOVA 2200e)

วิเคราะห์พื้นที่ผิว (Surface area) และขนาดของรูพรุน (Pore size) ของซีโอไลต์โมเลกุลาร์ซีฟที่สังเคราะห์ได้ในสภาวะต่าง ๆ

### 3.2.4 เครื่อง Karl Fischer (METTLER TOLEDO 870 KF Titrino plus)

วิเคราะห์ปริมาณน้ำ (Moisture content) ที่อยู่ในเอทานอล โดยการไตเตรตด้วยสารละลายไอโอดีนในเมทานอล ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (Sulfur Dioxide) และ ไพราดีน (Pyridine) โดยไอโอดีนจะทำปฏิกิริยากับน้ำ ดังปฏิกิริยาข้างล่างดังนี้



## 3.3 วิธีการดำเนินการ

### 3.3.1 วิเคราะห์องค์ประกอบแก้าลอย

เก็บตัวอย่างแก้าลอยจากโรงงานอุตสาหกรรม และทำการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของแก้าลอยดังกล่าวด้วยเครื่อง XRF

### 3.3.2 แปรสภาพแก้าลอย

ศึกษากระบวนการแปรสภาพแก้าลอยโดยใช้กระบวนการฟิวชั่น และกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่สภาวะการทำงานต่าง ๆ (อุณหภูมิ, ความดัน และชนิดของสารเติมแต่งที่ใช้) เพื่อเปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของแต่ละกระบวนการ โดยขั้นตอนการแปรสภาพแก้าลอยแสดงดังรูปที่ 3.1 และวิเคราะห์ความบริสุทธิ์และคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผลิตได้ด้วยเครื่อง XRD และ XRF เพื่อเปรียบเทียบกับโมเลกุลาร์ซีฟที่ใช้ในระดับอุตสาหกรรม โดยตารางที่ 3.1 แสดงผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD และ XRF ของโมเลกุลาร์ซีฟที่ใช้ในระดับอุตสาหกรรม

### 3.3.3 ทดสอบคุณสมบัติในการดูดซับน้ำของซีโอไลต์

ศึกษาศักยภาพในการดูดซับน้ำออกจากเอทานอลของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผลิตได้ที่สภาวะต่าง ๆ และเปรียบเทียบกับโมเลกุลาร์ซีฟที่ใช้ในระดับอุตสาหกรรม โดยทำการสร้างระบบทดสอบแบบเบดนิ่ง (Packed Bed) รวมถึงออกแบบระบบป้อนเอทานอลและระบบวิเคราะห์ปริมาณน้ำที่ออกจากเบด โดยวิเคราะห์ปริมาณน้ำที่อยู่ในเอทานอลที่ออกจากเบดด้วยเครื่อง Karl Fischer แสดงดังรูปที่ 3.2

### 3.3.3 ระบบต้นแบบ

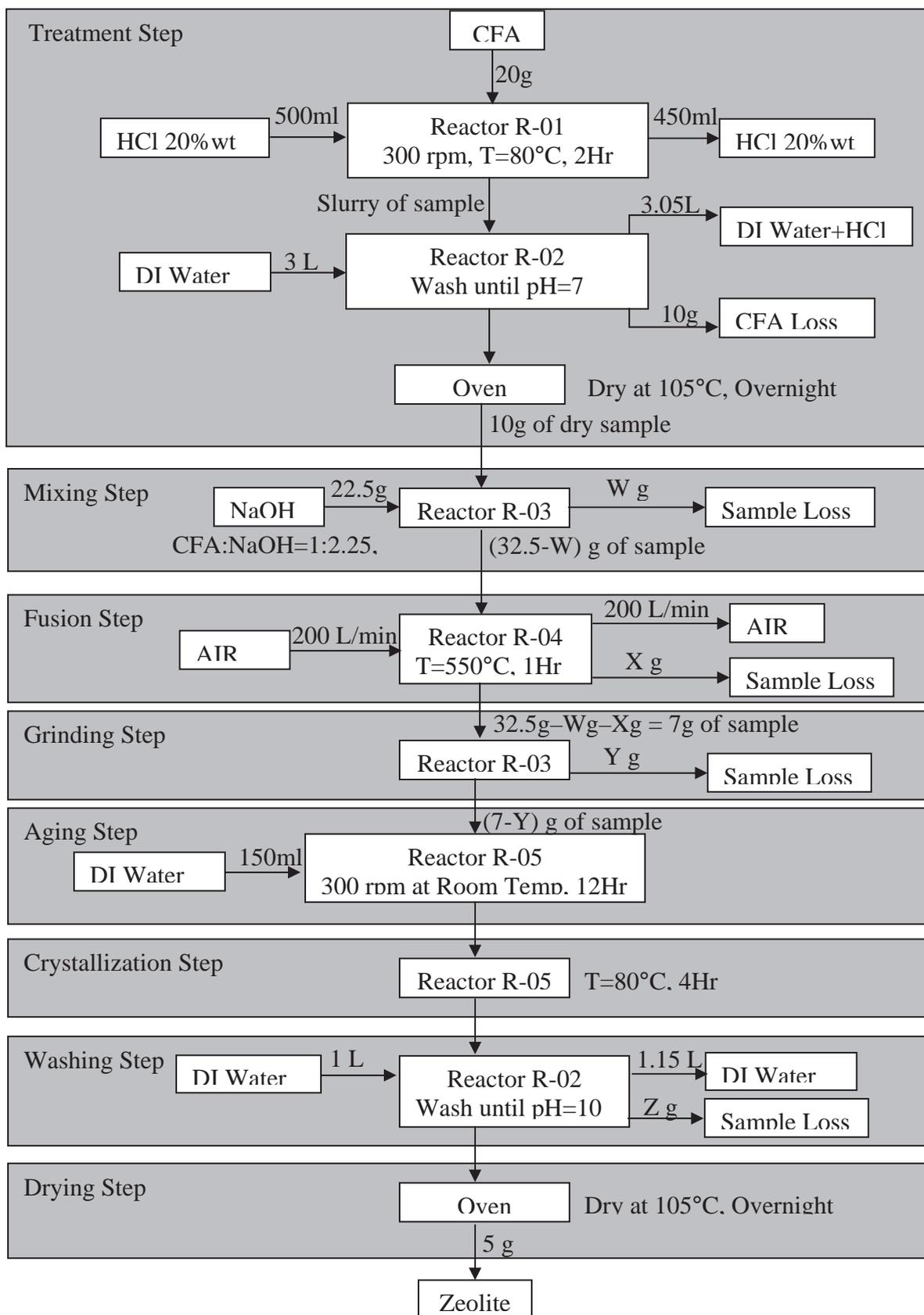
ทำการออกแบบและสร้างระบบผลิตตัวดูดซับจำพวกโมเลกุลาร์ซีฟจากแก้วลอยเพื่อใช้ประโยชน์ในระดับอุตสาหกรรม โดยระบบปรับปรุงคุณภาพแก้วลอยก่อนการแปรสภาพแสดงดังรูปที่ 3.3 และรูปที่ 3.4 และถึงปฏิกรณ์แปรสภาพแก้วลอยด้วยกระบวนการฟิวชั่นแสดงดังรูปที่ 3.5 จากนั้นจึงดำเนินการทดสอบผลิตโมเลกุลาร์ซีฟจากระบบต้นแบบดังกล่าว ซึ่งขั้นตอนการแปรสภาพแก้วลอยแสดงดังรูปที่ 3.1 โดยสภาวะต่าง ๆ ที่ใช้ในการแปรสภาพแก้วลอยด้วยระบบต้นแบบสรุปได้ดังตารางที่ 3.2 และศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผลิตได้ด้วยเครื่อง XRD และ XRF รวมทั้งศึกษาศักยภาพในการดูดซับน้ำออกจากเอทานอลด้วยเครื่อง Karl Fischer ดังแสดงดังรูปที่ 3.2

ตารางที่ 3.1 ผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD และ XRF ของโมเลกุลาร์ซีฟที่ใช้ในระดับอุตสาหกรรม

องค์ประกอบทางเคมี	โมเลกุลาร์ซีฟที่ใช้ในระดับอุตสาหกรรม (%โดยน้ำหนัก)
Na <sub>2</sub> O	7.77
SiO <sub>2</sub>	49.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.69
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.58
MgO	2.51
CaO	5.04
K <sub>2</sub> O	5.12
ชื่อทางเคมี	Sodium aluminum silicate hydrate
สูตรทางเคมี	Na <sub>96</sub> Al <sub>96</sub> Si <sub>96</sub> O <sub>384</sub> •216H <sub>2</sub> O

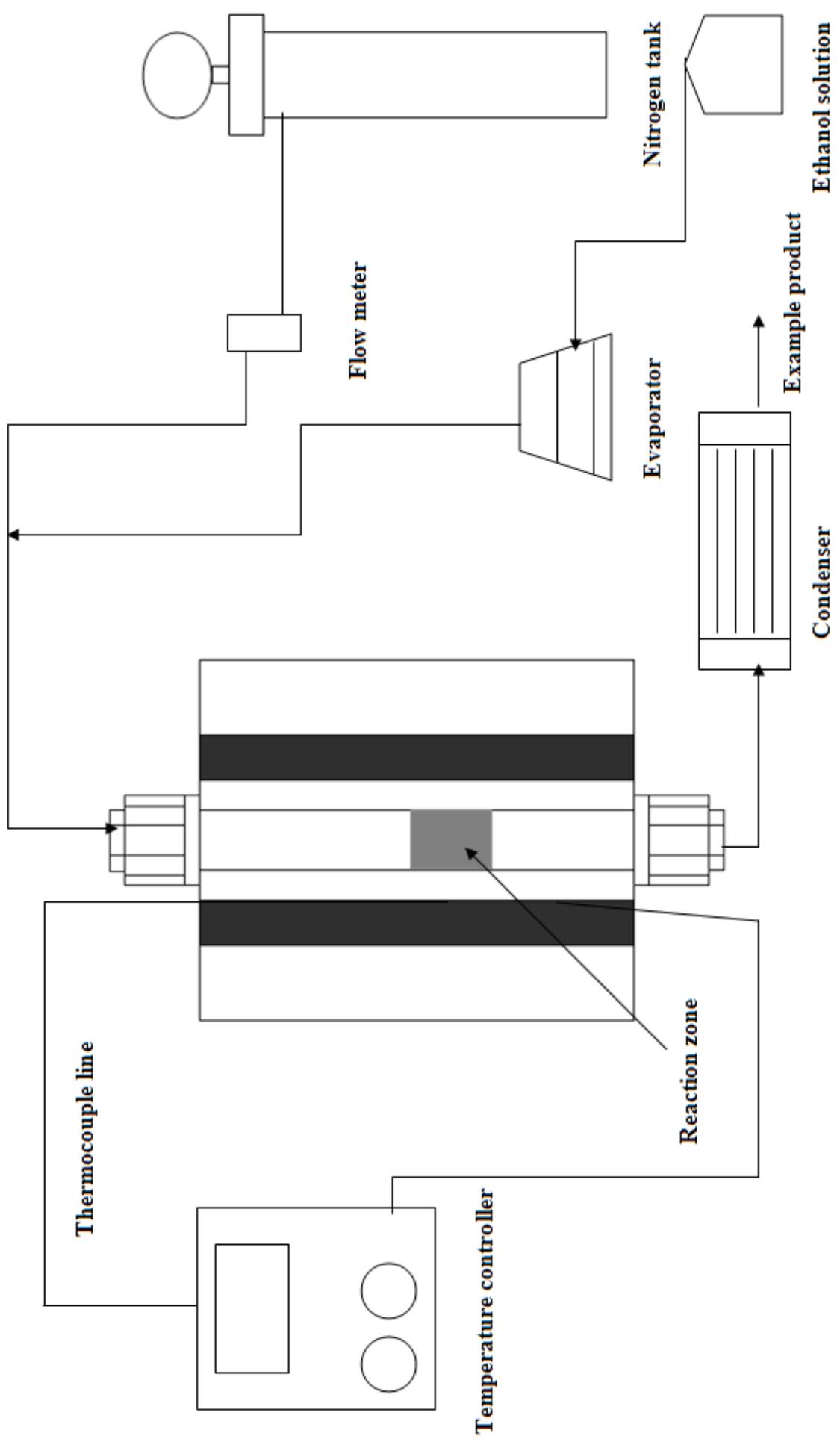
ตารางที่ 3.2 สภาวะต่าง ๆ ในการแปรสภาพเถ้าลอยด้วยระบบต้นแบบ (Pilot plant scale)

<b>Reactor</b>	High density polyethylene (HDPE) reactor ปริมาตร 100 ลิตร
<b>Materials</b>	เถ้าลอยเริ่มต้น 2 กิโลกรัม
<b>CFA Pre-treatment</b>	HCl 5-20% โดยน้ำหนัก, 80°C, 2 ชั่วโมง
<b>Parameters</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>กระบวนการฟิวชั่น : NaOH/CFA=2.25 โดยมวล, Si/Al = 4/6 โดยโมล, 550°C, 1 ชั่วโมง</li> <li>กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล : อุณหภูมิห้อง, 12 ชั่วโมง</li> <li>กระบวนการตกผลึก : 80°C, 4 ชั่วโมง</li> </ol>
<b>Filtration</b>	กรองแยกที่อุณหภูมิห้องโดยใช้กระดาษกรอง
<b>Washing</b>	ล้างด้วยน้ำจนกระทั่งมีค่าความเป็นกรดต่าง 10-11
<b>Waste water</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>น้ำกรดจากกระบวนการปรับปรุงคุณภาพเถ้าลอยสามารถนำกลับมาใช้</li> <li>น้ำเสียจากกระบวนการล้างเถ้าลอยในขั้นตอนสุดท้าย 12-15 ลิตร</li> </ol>

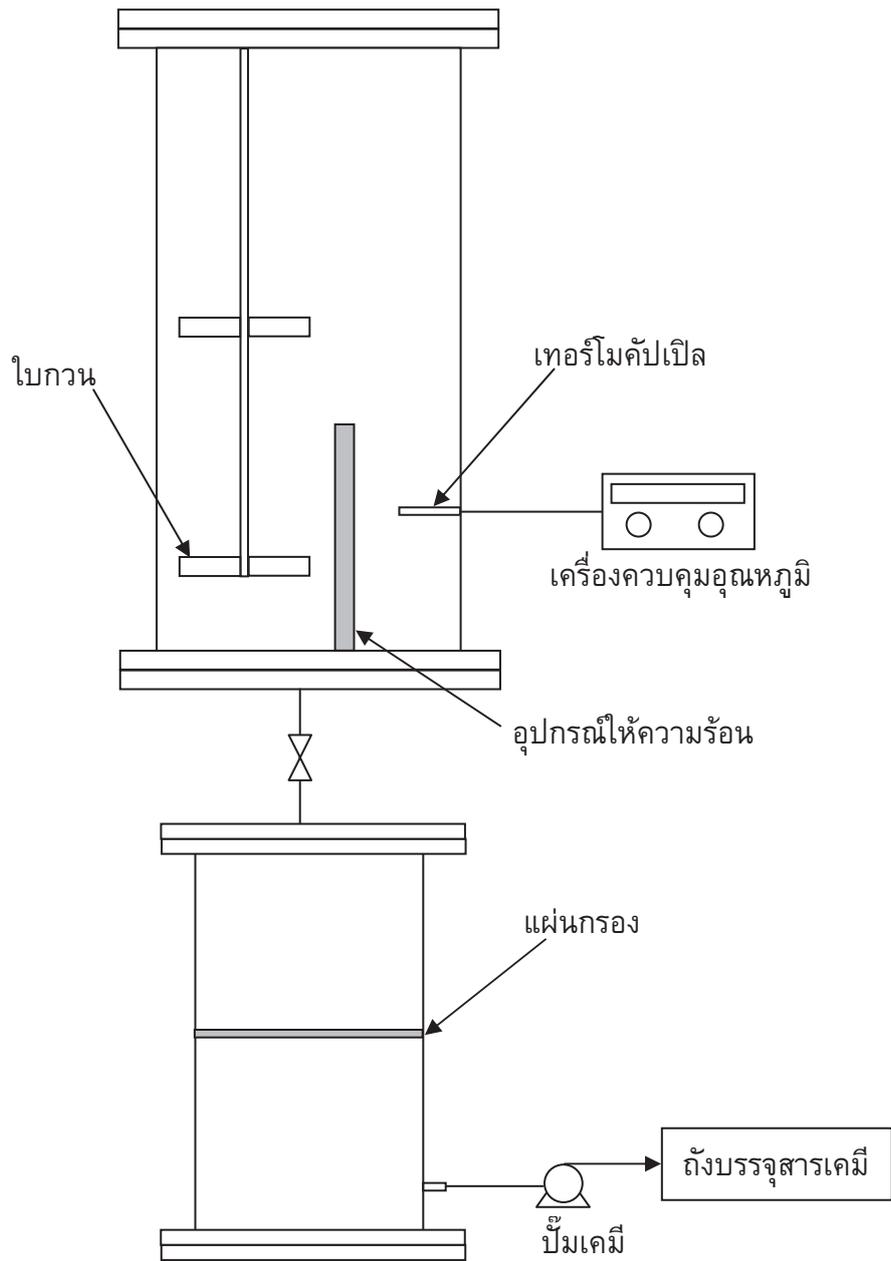


Note : W = Sample loss from mixing step (g)      X = Sample loss from fusion step (g)  
 Y = Sample loss from grinding step (g)      Z = Sample loss from washing step (g)

รูปที่ 3.1 กระบวนการแปรสภาพเต้าลอย



รูปที่ 3.2 ระบบในการทดสอบคุณสมบัติในการดูดซับน้ำของซีโอไลต์



รูปที่ 3.3 Schematic diagram ของระบบต้นแบบกระบวนการปรับปรุงคุณภาพถ้ำลอยด้วยกรด ก่อนการแปรสภาพ (Acid-washing pretreatment)



รูปที่ 3.4 ระบบต้นแบบกระบวนการปรับปรุงคุณภาพเถ้าลอยก่อนการแปรสภาพ (Acid-washing pretreatment)



รูปที่ 3.5 ระบบต้นแบบกระบวนการแปรสภาพเถ้าลอยด้วยกระบวนการฟิวชั่น

## บทที่ 4 ผลการทดลอง

### 4.1 วิเคราะห์องค์ประกอบของแก้วลอย

ทีมวิจัยได้รับอนุเคราะห์แก้วลอยจากบริษัท อินเทอร์เน็ตประเทศไทย จำกัด เป็นประจำทุกเดือน ตั้งแต่ เดือนธันวาคม ปี 2553 จนถึง เดือนธันวาคม ปี 2554 เพื่อศึกษาถึงผลของความแตกต่างของแก้วลอยต่อผลการดำเนินงาน โดยแก้วลอยก่อนทำการแปรสภาพแสดงดังรูปที่ 4.1 และผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแก้วลอยในแต่ละเดือนด้วยเครื่อง XRF แสดงดังตารางที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าองค์ประกอบของแก้วลอยส่วนใหญ่่นั้นเป็น  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  นอกจากนั้นยังมีองค์ประกอบอื่น ๆ อีกเพียงเล็กน้อย เช่น  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  และ  $\text{TiO}_2$  เป็นต้น เนื่องจากแก้วลอยมีองค์ประกอบหลักคือสารประกอบซิลิกาและอะลูมินา จึงสามารถใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ได้ แต่ควรต้องมีการกำจัดสารเจือปนออกไปก่อนเพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์ของสารประกอบซิลิกาและอะลูมินาในแก้วลอย จึงจะสามารถนำแก้วลอยที่มีความบริสุทธิ์นี้ไปเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีความบริสุทธิ์ที่สูงขึ้น

### 4.2 การแปรสภาพแก้วลอย

แก้วลอยที่ได้จากการเผาไหม้ถ่านหินนั้นมีส่วนประกอบของสิ่งเจือปนค่อนข้างมาก จึงควรทำการปรับปรุงคุณภาพแก้วลอยด้วยการล้างสิ่งเจือปนในแก้วลอยออกด้วยกรดก่อนทำการแปรสภาพแก้วลอย เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์โมเลกุลาร์ซีฟที่มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น เนื่องจากกรดสามารถทำปฏิกิริยากับโลหะบางชนิดที่เป็นองค์ประกอบเจือปนในแก้วลอย เช่น Fe, Mg, และ Ca เป็นต้น ทำให้ได้เกลือของโลหะที่สามารถละลายน้ำได้ ด้วยเหตุนี้การล้างแก้วลอยด้วยกรดจึงถูกรายงานว่าเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดสิ่งเจือปนออกจากแก้วลอย [20-21]

งานวิจัยนี้ได้นำแก้วลอยมาล้างด้วยกรดชนิดต่าง ๆ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , และ  $\text{HCl}$ ) ที่ความเข้มข้น 20% โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ  $80^\circ\text{C}$  โดยสัดส่วนของน้ำกรดต่อแก้วลอยคือ 5-25 มิลลิลิตรของน้ำกรดต่อ 1 กรัมของแก้วลอย เพื่อปรับปรุงคุณภาพของแก้วลอยให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้นก่อนที่จะทำการแปรสภาพแก้วลอยเป็นซีโอไลต์ โดยต้องปรับค่าความเป็นกรดต่างของแก้วลอยหลังจากล้างแก้วลอยด้วยกรดโดยใช้ น้ำ DI ล้างจนกระทั่งค่าความเป็นกรดต่างอยู่ในช่วงที่เป็นกลาง คือประมาณ 6-8 จากนั้นจึงนำแก้วลอยดังกล่าวไปอบแห้งที่อุณหภูมิ  $105^\circ\text{C}$  เป็นเวลาข้ามคืนหรือประมาณ 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นจึงนำแก้วลอยดังกล่าวมาแปรสภาพโดยนำแก้วลอยมาผสมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) ด้วยสัดส่วน 2.25 กรัมของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อ 1 กรัมของแก้วลอย แล้วนำมาเผาเพื่อแปรสภาพแก้วลอยด้วยกระบวนการฟิวชั่นที่อุณหภูมิ  $550^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำแก้วลอยที่แปรสภาพแล้วมาทำกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยการเติมน้ำ DI ลงไปปริมาตร 10 มิลลิลิตร และปั่นกวนด้วยความเร็ว 300 รอบต่อนาทีที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำสารละลายดังกล่าว

มาตกผลึกที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และนำสารละลายดังกล่าวมากรองและล้างด้วยน้ำ DI จนกระทั่งมีค่าความเป็นกรดต่างประมาณ 10-11 จากนั้นจึงนำตัวอย่างไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลาข้ามคืนหรือประมาณ 12 ชั่วโมง และนำผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผลิตได้ด้วยเครื่อง XRD และ XRF รวมทั้งศึกษาศักยภาพในการดูดซับน้ำออกจากเอทานอล

#### 4.2.1 ผลของการใช้กรดชนิดต่าง ๆ ในการล้างเถ้าลอยก่อนกระบวนการแปรสภาพ

ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเครื่อง XRD และ XRF แสดงดังในตารางที่ 4.2 จะเห็นได้ว่าองค์ประกอบเจือปนที่มีอยู่ในเถ้าลอยนั้นถูกล้างออกไปโดยกรด ซึ่งทำให้สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีความบริสุทธิ์สูงมากขึ้น โดยเถ้าลอยที่ล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกก่อนนั้น เมื่อแปรสภาพเป็นซีโอไลต์แล้วจะมีความบริสุทธิ์มากที่สุด ซึ่งมากกว่าเถ้าลอยที่ล้างด้วยกรดซัลฟิวริกและกรดไนตริก ตามลำดับ และจากผลจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD แสดงให้เห็นว่าสารตัวอย่างทั้งหมดนั้นเมื่อแปรสภาพแล้วจะได้เป็นซีโอไลต์ที่อยู่ในเฟสประเภท Sodium aluminum silicate hydrate ( $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) ทั้งหมด โดยค่าผลได้ (yield) ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์โดยไม่ได้ผ่านกระบวนการล้างด้วยกรดจะมีค่าสูงถึง 72% และซีโอไลต์ที่ผ่านกระบวนการล้างด้วยกรดนั้นจะมีค่าผลได้ 22-34% เนื่องจากสิ่งเจือปนที่มีอยู่ในเถ้าลอยนั้นถูกล้างออกไปก่อนทำการแปรสภาพเถ้าลอย ในขณะที่ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้โดยไม่ผ่านกระบวนการล้างด้วยกรดนั้นจะมีสิ่งเจือปนมากกว่า

#### 4.2.2 ผลของการนำน้ำกรดที่ใช้ล้างเถ้าลอยก่อนกระบวนการแปรสภาพกลับมาใช้ซ้ำ

ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเครื่อง XRD และ XRF แสดงดังในตารางที่ 4.3 จะเห็นได้ว่าน้ำกรดที่ใช้ในการล้างเถ้าลอยก่อนที่จะนำเถ้าลอยมาแปรสภาพด้วยกระบวนการพิวชันนั้นสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ในการทดสอบนี้ได้ทำการทดสอบการใช้ซ้ำจำนวน 4 ครั้ง โดยที่น้ำกรดยังคงมีศักยภาพในการล้างสิ่งเจือปนออกจากเถ้าลอยได้ดีดังเดิม และซีโอไลต์ที่ได้จากการแปรสภาพเถ้าลอยที่ผ่านการล้างด้วยกรดที่ใช้ซ้ำนี้จะอยู่ในเฟสของ Sodium aluminum silicate hydrate ( $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) ทั้งหมด โดยค่าผลได้ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จะมีค่า 18-31% แต่การนำกรดกลับมาใช้ใหม่นี้จะต้องมีการปรับให้ได้ปริมาณและความเข้มข้นในช่วงที่กำหนดไว้ เนื่องจากปริมาณของน้ำกรดจะหายไปประมาณ 10% ในขั้นตอนการกรองแยกเถ้าลอยออกจากน้ำกรดเพื่อที่จะนำเถ้าลอยที่กรองได้ไปทำการล้างเพื่อปรับสภาพความเป็นกรดต่างให้เป็นกลางต่อไป



รูปที่ 4.1 ถ้ำลอยก่อนทำการแปรสภาพที่ได้รับในแต่ละเดือน

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของแก้วลอย

องค์ประกอบทางเคมี	แก้วลอย 1 (%wt)	แก้วลอย 2 (%wt)	แก้วลอย 3 (%wt)	แก้วลอย 4 (%wt)	แก้วลอย 5 (%wt)	แก้วลอย 6 (%wt)	แก้วลอย 7 (%wt)	แก้วลอย 8 (%wt)	แก้วลอย 9 (%wt)
Na <sub>2</sub> O	-	3.63	3.91	4.71	3.82	-	3.32	3.17	2.62
SiO <sub>2</sub>	26.8	42.71	40.99	34.36	37.76	31.45	38.07	42.92	42.35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.77	19.98	18.89	16.03	17.58	14.88	18.69	20.85	20.80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.12	13.44	13	16.5	13.2	19.25	15.00	10.81	11.21
TiO <sub>2</sub>	2.22	3.46	3.05	3.04	2.83	2.03	2.56	2.30	2.30
MgO	1.51	2.39	2.73	2.66	3.11	3.43	2.14	2.03	1.98
CaO	18.12	10.79	12.45	17.01	15.24	22.43	13.19	11.40	11.89
K <sub>2</sub> O	3.16	2.47	3.02	3.39	3.93	3	2.17	2.36	2.64
SO <sub>3</sub>	7.3	-	-	-	2.06	3.18	2.81	2.64	2.61
NiO	0.25	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb <sub>2</sub> O	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-
SrO	0.18	-	-	-	0.47	0.36	1.12	0.93	0.08
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.21	-	-	-	-	-	-	-	-
ZrO <sub>2</sub>	0.33	0.03	-	-	-	-	-	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0.7	1.5	1.76	-	-	0.85	0.52	0.59

ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบทางเคมีและค่าผลได้ของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผลิตได้

องค์ประกอบทางเคมี	แก้ว ลอย (%wt)	ตัวอย่างที่ 1 (%wt)	ตัวอย่างที่ 2 (%wt)	ตัวอย่างที่ 3 (%wt)	ตัวอย่างที่ 4 (%wt)
Na <sub>2</sub> O	3.82	11.62	12.46	14.19	21.913
SiO <sub>2</sub>	37.76	31.48	27.04	20.02	41.372
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.58	16.26	15	15.12	23.853
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.2	17.56	37.24	39.09	4.849
TiO <sub>2</sub>	2.83	1.85	4.18	6.47	4.694
MgO	3.11	2.69	-	-	-
CaO	15.24	18.23	2.81	1.86	1.472
K <sub>2</sub> O	3.93	3.93	0.33	0.71	0.242
SO <sub>3</sub>	2.06	2.06	-	-	-
NiO	-	0.3	0.67	0.7	0.169
SrO	0.47	0.02	-	-	-
ZrO <sub>2</sub>	3.82	11.62	0.26	0.46	0.252
กรดที่ใช้ในการล้างแก้ว ลอย	-	-	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl
ค่าผลได้ (%)	-	72.05	32.997	34.363	22.755
พื้นที่ผิว (m <sup>2</sup> /g)		58.3	226.11	139	261.44
ชื่อทางเคมี		SAS.	SAS.	SAS.	SAS.

ตารางที่ 4.3 องค์ประกอบทางเคมีและค่าผลได้ของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผลิตได้

องค์ประกอบทางเคมี	ตัวอย่างที่ 5	ตัวอย่างที่ 6	ตัวอย่างที่ 7	ตัวอย่างที่ 8
	(%wt)	(%wt)	(%wt)	(%wt)
Na <sub>2</sub> O	19.93	18.84	17.55	18.75
SiO <sub>2</sub>	39.17	38.06	37.94	39.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.92	23.69	21.92	22.45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.29	7.87	9.45	8.34
TiO <sub>2</sub>	5.69	4.43	6.78	6.04
CaO	4.67	4.38	5.6	4.87
K <sub>2</sub> O	-	0.39	0.46	-
SrO	0.15	0.14	0.2	-
ZrO <sub>2</sub>	0.19	0.14	0.32	0.23
กรดที่นำกลับมาใช้ซ้ำ (ครั้ง)	1	2	3	4
ค่าผลได้ (%)	31.605	32.9	18.42	31.215
ชื่อทางเคมี	SAS.	SAS.	SAS.	SAS.

#### 4.2.3 ผลของปริมาณน้ำกรดที่ใช้ในการล้างเถ้าลอยก่อนการแปรสภาพ

ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเครื่อง XRD และ XRF แสดงดังในตารางที่ 4.4 จะเห็นได้ว่า องค์ประกอบเจือปนที่มีอยู่ในเถ้าลอยนั้นจะถูกล้างออกไปโดยการใช้กรดที่สัดส่วนต่าง ๆ (5-25 มิลลิลิตรของน้ำกรดต่อ 1 กรัมของเถ้าลอย) ซึ่งทำให้สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีความบริสุทธิ์มากขึ้นด้วย ทั้งนี้จากผลวิเคราะห์ที่ได้จากเครื่อง XRF จะเห็นได้ว่าถึงแม้จะเพิ่มปริมาณน้ำกรดที่ใช้ล้างเถ้าลอยจาก 5 มิลลิลิตร ไปจนถึง 25 มิลลิลิตร ต่อการล้างเถ้าลอยปริมาณ 1 กรัม ก็ตาม ปริมาณน้ำกรดที่เพิ่มมากขึ้นนั้น ไม่ได้ทำให้องค์ประกอบเจือปนที่มีในเถ้าลอยถูกล้างออกไปเพิ่มมากขึ้น โดยค่าผลได้ของการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเถ้าลอยที่ผ่านกระบวนการล้างด้วยกรดในสัดส่วนต่าง ๆ นี้มีค่า 18-31% ผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จะเป็นซีโอไลต์ที่อยู่ในเฟสของ Sodium aluminum silicate hydrate ทั้งหมด แต่จะมีสูตรเคมีต่างกันคือ ผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยที่ล้างด้วยกรดในสัดส่วน 5-20 มิลลิลิตร ต่อปริมาณเถ้าลอย 1 กรัม คือ Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>2.5</sub>•6.2H<sub>2</sub>O ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยที่ล้างด้วยกรดในสัดส่วน 25 มิลลิลิตร ต่อปริมาณเถ้าลอย 1 กรัม คือ Na<sub>6</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>•4H<sub>2</sub>O

ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบทางเคมีและค่าผลได้ของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผลิตได้

องค์ประกอบทางเคมี	ตัวอย่างที่ 9 (%wt)	ตัวอย่างที่ 10 (%wt)	ตัวอย่างที่ 11 (%wt)	ตัวอย่างที่ 12 (%wt)	ตัวอย่างที่ 13 (%wt)
Na <sub>2</sub> O	21.26	24.5	22.1	22.57	18.99
SiO <sub>2</sub>	41.32	40.85	41.94	40.29	38.41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.01	21.1	20.53	21.96	23.95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.33	5.78	6.48	6.43	7.94
TiO <sub>2</sub>	6.08	4.3	2.82	4.64	5.8
CaO	3.24	2.73	2.69	3	3.9
K <sub>2</sub> O	0.53	0.5	0.91	0.85	0.43
SrO	-	-	-	-	0.25
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	-	0.34
ปริมาณน้ำกรด (ml) ต่อแก้วลอย 1 กรัม	5	10	15	20	25
ค่าผลได้ (%)	31.605	32.9	18.42	31.215	29.45
ชื่อทางเคมี	SAS.	SAS.	SAS.	SAS.	SAS.

#### 4.2.4 ผลของการแปรสภาพแก้วลอยที่ได้ในแต่ละเดือน

องค์ประกอบทางเคมีของแก้วลอยในแต่ละเดือนนั้นจะแตกต่างกันไปดังแสดงในตารางที่ 4.1 เมื่อนำแก้วลอยที่ได้ในแต่ละเดือนมาทำการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกและแปรสภาพตามกระบวนการดังแสดงในรูปที่ 3.1 ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น และนำซีโอไลท์ที่สังเคราะห์ได้จากแก้วลอยในแต่ละเดือนไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD และ XRF ผลวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 4.5 ซึ่งจะเห็นได้ว่าถึงแม้แก้วลอยจะมีองค์ประกอบทางเคมีที่ต่างกัน หรือมีองค์ประกอบเชิงป็นที่แตกต่างกัน แต่เมื่อนำแก้วลอยมาล้างด้วยกรดและผ่านกระบวนการแปรสภาพตามขั้นตอนดังรูปที่ 3.1 แล้วนั้นจะสามารถแปรสภาพแก้วลอยให้เป็นซีโอไลท์ที่อยู่ในเฟส Sodium aluminum silicate hydrate (Na<sub>6</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>•4H<sub>2</sub>O) ได้ทั้งหมด โดยซีโอไลท์ที่สังเคราะห์ได้จะมีสิ่งเจือปนที่น้อยลงเมื่อเทียบกับสิ่งเจือปนที่มีในแก้วลอยเริ่มต้น โดยค่าผลได้ของซีโอไลท์ที่สังเคราะห์ได้จะมีค่า 20-31%

#### 4.2.5 ผลของสัดส่วนของซิลิกอนและอะลูมิเนียมในแก้วลอย

เนื่องด้วยแก้วลอยที่นำมาแปรสภาพเป็นซีโอไลท์นั้น มีองค์ประกอบทางเคมีที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 4.1 จึงทำให้สัดส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมินามีความแตกต่างกันไป ทั้งนี้ซี

โอไลท์ที่สังเคราะห์ได้จากถ้ำลอยที่มีสัดส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมินาต่าง ๆ กันนี้จะมีคุณสมบัติแตกต่างกันออกไปด้วย โดยซีโอไลท์ที่มีสัดส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมินาต่ำ (Si/Al 1-3 โดยโมล) จะมีประจุลบในโครงสร้างสูง (high negative framework charge) และมี exchangeable cation สูงเช่นเดียวกัน ทำให้รูปทรงมี electrostatic field สูง จึงทำให้มีศักยภาพดูดซับน้ำได้ดี โดยซีโอไลท์ที่มีสัดส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมินาเท่ากับ 1 จะมีศักยภาพในการดูดซับน้ำได้ดีที่สุด และซีโอไลท์ที่มีสัดส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมินาสูงขึ้นไปจะมีศักยภาพในการดูดซับน้ำลดลง ในส่วนนี้จึงเป็นการศึกษาผลของสัดส่วนซิลิกอนและอะลูมินา (Si/Al ratio) ในถ้ำลอย โดยจะทำการปรับสัดส่วนของซิลิกอนและอะลูมินาโดยการเติมอะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ลงไปในถ้ำลอยเพื่อปรับให้ได้สัดส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมินาตามต้องการ (Si/Al คือ 3.5/6.5 โดยโมล, 4/6 โดยโมล, 4.5/3.5 โดยโมล และ 5/5 โดยโมล) จากนั้นจึงนำถ้ำลอยที่ปรับปรุงสัดส่วนของซิลิกอนและอะลูมินาแล้วนี้ไปแปรสภาพด้วยกระบวนการดังรูปที่ 3.1 และ ตารางที่ 4.6 แสดงผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเครื่อง XRD และ XRF ซึ่งจะเห็นได้ว่าเฟสของซีโอไลท์ที่สังเคราะห์ได้จะเป็นซีโอไลท์ประเภทเอ ( $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) ทั้งหมด นั้นหมายความว่า การเพิ่มปริมาณอะลูมินาในวัตถุดิบไม่ได้ช่วยเพิ่มศักยภาพในการสังเคราะห์ซีโอไลท์ประเภทเอ เนื่องจากโครงสร้างของซีโอไลท์เอเป็นโครงสร้างที่โมเลกุลของ  $[\text{AlO}_4]^-$  เชื่อมต่อกับ  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  ในสัดส่วน 1:1 อะลูมินาส่วนเกินจึงไม่ได้มีส่วนเกี่ยวข้องในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ซีโอไลท์เอ โดยซีโอไลท์ที่สังเคราะห์ได้ มีค่าผลได้ 20-31%



ตารางที่ 4.6 องค์ประกอบทางเคมีและค่าผลได้ของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผลิตได้

องค์ประกอบทางเคมี	ตัวอย่างที่ 23	ตัวอย่างที่ 24	ตัวอย่างที่ 25	ตัวอย่างที่ 26
Na <sub>2</sub> O	21.1	22.24	23.76	25.61
SiO <sub>2</sub>	32.97	33.85	37.12	36.90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.97	40.05	35.17	35.08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.06	1.21	1.25	0.74
TiO <sub>2</sub>	0.74	0.81	0.94	0.66
CaO	0.89	0.88	0.93	0.69
K <sub>2</sub> O	0.24	0.29	0.26	0.25
SrO	0.03	0.03	0.04	0.33
ZrO <sub>2</sub>	0.02	0.02	0.03	0.33
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-
Si/Al	3.5/6.5=0.54	4/6=0.67	4.5/5.5=0.8 2	5/5=1
ค่าผลได้	73.09	67.48	65.14	63.29
ชื่อทางเคมี	Zeolite A	Zeolite A	Zeolite A	Zeolite A

### 4.3 ทดสอบคุณสมบัติในการดูดซับน้ำของซีโอไลท์

#### 4.3.1 ทดสอบศักยภาพในการดูดซับน้ำของซีโอไลท์ที่สังเคราะห์ได้

ในส่วนนี้เป็นผลการศึกษาศักยภาพในการดูดซับน้ำออกจากเอทานอล 95% ของตัวดูดซับซีโอไลท์โมเลกุลาร์ซีฟที่ผลิตได้ที่สภาวะต่าง ๆ โดยทำการสร้างระบบทดสอบแบบเบดนิ่ง (Packed Bed) รวมถึงออกแบบระบบป้อนเอทานอลดังแสดงในรูปที่ 3.2 โดยเอทานอล 95% ที่ผ่านระบบทดสอบการดูดซับน้ำด้วยซีโอไลท์ที่ผลิตได้แล้วนั้นจะถูกนำมาวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณน้ำที่ยังคงอยู่ในเอทานอลดังกล่าวด้วยเครื่อง Karl Fischer โดยในการทดลองนี้ได้เลือกซีโอไลท์ที่สังเคราะห์ได้ คือ

ซีโอไลท์ 1 (ผลิตจากแก้วลอย 2 โดยไม่ได้ผ่านกระบวนการล้างด้วยกรด),

ซีโอไลท์ 2 (ผลิตจากแก้วลอย 2 โดยผ่านกระบวนการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริก),

ซีโอไลท์ 3 (ผลิตจากแก้วลอย 2 โดยผ่านกระบวนการล้างด้วยกรดไนตริก)

ซีโอไลท์ 4 (ผลิตจากแก้วลอย 2 โดยผ่านกระบวนการล้างด้วยกรดซัลฟิวริก)

ซีโอไลท์ 5 (ผลิตจากแก้วลอย 2 โดยผ่านกระบวนการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกในสัดส่วน 5 มิลลิลิตรของกรด ต่อ 1 กรัมของแก้วลอย)

ซีโอไลท์ 6 (ผลิตจากแก้วลอย 2 โดยผ่านกระบวนการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกในสัดส่วน 10 มิลลิลิตรของกรด ต่อ 1 กรัมของแก้วลอย)

ซีโอไลท์ 7 (ผลิตจากเถ้าลอย 2 โดยผ่านกระบวนการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกในสัดส่วน 15 มิลลิลิตรของกรด ต่อ 1 กรัมของเถ้าลอย)

ซีโอไลท์ 8 (ผลิตจากเถ้าลอย 2 โดยผ่านกระบวนการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกในสัดส่วน 20 มิลลิลิตรของกรด ต่อ 1 กรัมของเถ้าลอย)

ซีโอไลท์ 9 (ซีโอไลท์ที่ผลิตจากเถ้าลอย 7 โดยผ่านกระบวนการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริก)

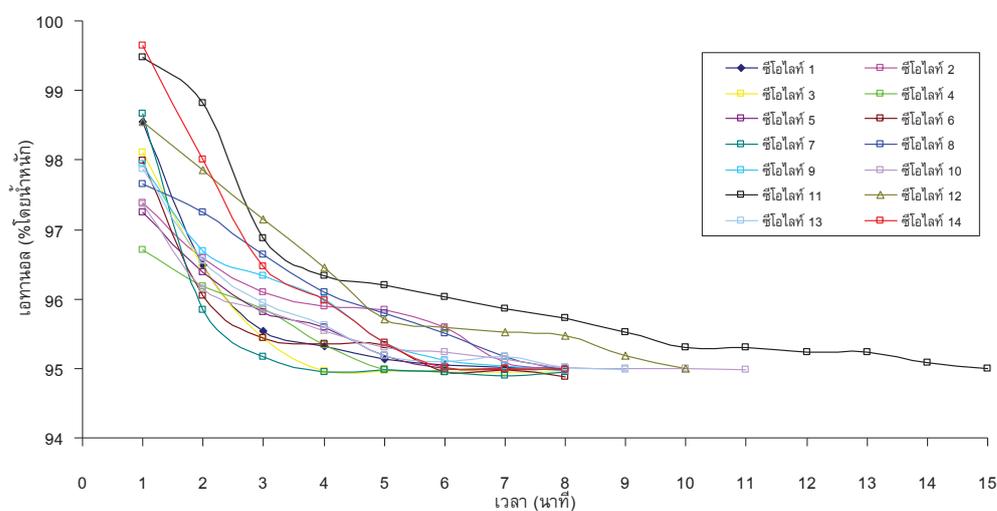
ซีโอไลท์ 10 (ซีโอไลท์ที่ผลิตจากเถ้าลอย 2 มีสัดส่วนซิลิกาต่ออะลูมินา  $3.5/6.5=0.54$ )

ซีโอไลท์ 11 (ซีโอไลท์ที่ผลิตจากเถ้าลอย 2 มีสัดส่วนซิลิกาต่ออะลูมินา  $4/6=0.67$ )

ซีโอไลท์ 12 (ซีโอไลท์ที่ผลิตจากเถ้าลอย 2 มีสัดส่วนซิลิกาต่ออะลูมินา  $4.5/5.5=0.82$ )

ซีโอไลท์ 13 (ซีโอไลท์ที่ผลิตจากเถ้าลอย 2 มีสัดส่วนซิลิกาต่ออะลูมินา  $5/5=1$ )

ซีโอไลท์ 14 (ซีโอไลท์ที่ใช้ในระดับอุตสาหกรรม, Molecular sieve 3A)



รูปที่ 4.2 ผลทดสอบคุณสมบัติในการดูดซับน้ำของซีโอไลท์

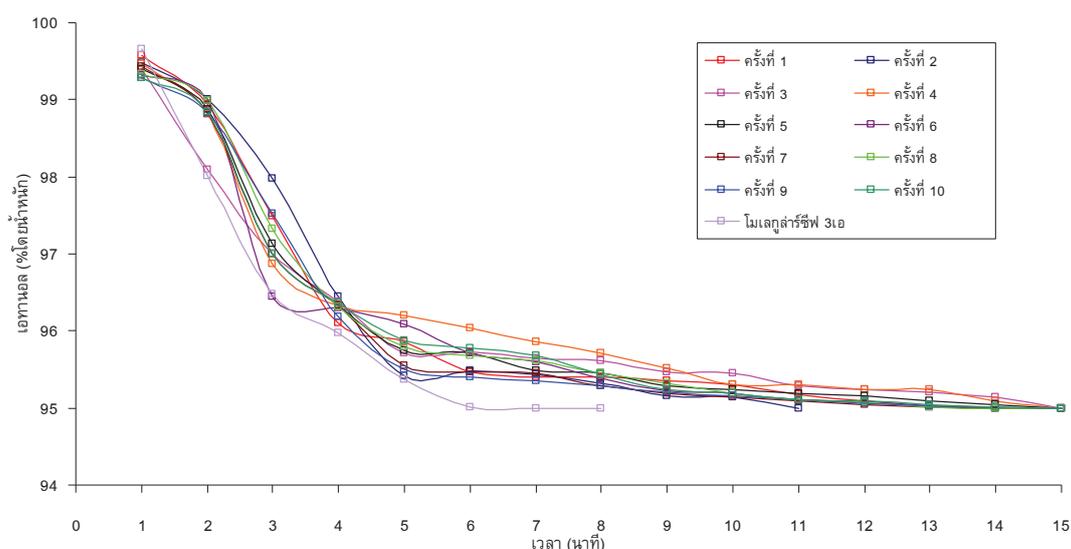
ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าซีโอไลท์ที่ผ่านกระบวนการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกก่อนกระบวนการแปรสภาพนั้นมีคุณสมบัติในการดูดซับน้ำออกจากเอทานอลได้มากกว่าซีโอไลท์ที่ผ่านกระบวนการล้างด้วยกรดในตริกและซัลฟิวริกตามลำดับ โดยความเข้มข้นของเอทานอลหลังผ่านกระบวนการดูดซับด้วยซีโอไลท์โมเลกุลาร์ซีฟที่สังเคราะห์ได้จากเถ้าลอยที่ล้างด้วยน้ำกรดประเภทต่าง ๆ นี้มีค่า 96.2-98.1% โดยน้ำหนัก นอกจากนี้

ซีโอไลท์ที่ผ่านกระบวนการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกในสัดส่วน 20 มิลลิลิตรของกรด ต่อ 1 กรัมของเถ้าลอย มีศักยภาพในการดูดซับน้ำออกจากเอทานอลได้ดีที่สุดเมื่อเทียบกับซีโอไลท์ที่ผ่านกระบวนการล้างด้วยน้ำกรดในสัดส่วนที่น้อยกว่า 20 มิลลิลิตรของกรดต่อ 1 กรัมของเถ้าลอย และซีโอไลท์ที่ผ่านกระบวนการล้างด้วยน้ำกรดในสัดส่วนที่มากกว่า 20 มิลลิลิตรของกรดต่อ 1 กรัมของเถ้าลอย โดยความเข้มข้นของเอทานอลหลังผ่านกระบวนการดูดซับแล้วมีค่า 98.7% โดยน้ำหนัก และหากเราปรับปรุงคุณภาพเถ้าลอยด้วยการปรับสัดส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมที่มีอยู่ในเถ้าลอยให้ได้สัดส่วนตามต้องการก่อนที่จะนำไปแปรสภาพเป็นซีโอไลท์

ตามกระบวนการดังรูปที่ 3.1 แล้วนั้น จะทำให้ซีโอไลท์ที่สังเคราะห์ขึ้นได้มีศักยภาพในการดูดซับน้ำมากยิ่งขึ้น โดยจากการศึกษาพบว่าซีโอไลท์ที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยที่มีการปรับสัดส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 4/6 โดยโมล มีศักยภาพในการดูดซับน้ำมากที่สุด (>99.8%) และมีศักยภาพในการดูดซับน้ำมากกว่าซีโอไลท์ที่ใช้ในระดับอุตสาหกรรม (99%) อย่างไรก็ตาม การดูดซับน้ำของซีโอไลท์ที่ได้นี้เข้าสู่สมดุลช้ากว่าซีโอไลท์ที่ใช้ในระดับอุตสาหกรรมเล็กน้อย

#### 4.3.2 ทดสอบศักยภาพในการนำตัวดูดซับกลับมาใช้ใหม่

ศึกษาศักยภาพในการดูดซับน้ำออกจากเอทานอล 95% ของตัวดูดซับซีโอไลท์โมเลกุลาร์ซีฟที่นำกลับมาใช้ใหม่ (Regenerate) ซึ่งกระบวนการในการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวดูดซับนั้นทำโดยการนำซีโอไลท์ที่ผ่านการใช้ในกระบวนการดูดซับน้ำออกจากเอทานอลแล้วนั้นมาอบแห้งที่อุณหภูมิ 300°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อกำจัดน้ำที่ถูกซีโอไลท์โมเลกุลาร์ซีฟดูดซับไว้หมดไปจากโครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลท์ก่อนที่จะนำซีโอไลท์ดังกล่าวกลับไปใช้ในกระบวนการดูดซับน้ำเอทานอลใหม่อีกครั้ง โดยการทดลองในส่วนนี้จะทำการศึกษาศักยภาพในการดูดซับน้ำออกจากเอทานอล 95% ของตัวดูดซับซีโอไลท์โมเลกุลาร์ซีฟที่นำกลับมาใช้ใหม่เป็นจำนวน 10 ครั้ง ซึ่งผลวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.3 จะเห็นได้ว่าตัวดูดซับซีโอไลท์ที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยของโรงไฟฟ้านั้น สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้มากกว่า 10 ครั้ง โดยยังคงมีศักยภาพในการดูดซับน้ำที่มีประสิทธิภาพสูงและมีประสิทธิภาพที่ดีดั้งเดิม คือสามารถดูดซับน้ำออกจากเอทานอล 95% ให้มีความบริสุทธิ์สูงมากกว่า 99.8% ซึ่งทำซีโอไลท์ที่สังเคราะห์ได้นี้สามารถดูดซับน้ำได้ในปริมาณมากกว่าซีโอไลท์ที่ใช้ในระดับอุตสาหกรรม นั่นหมายความว่า ซีโอไลท์ที่ใช้ในระดับอุตสาหกรรมต้องทำการฟื้นฟูสภาพเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ (Regenerate) บ่อยครั้งกว่า ซึ่งต้องสิ้นเปลืองพลังงานอย่างมากเพราะต้องใช้ความร้อนสูงในการฟื้นฟูสภาพ เช่น การฟื้นฟูสภาพ ซีโอไลท์ประเภทเอ ต้องใช้ความร้อนสูงประมาณ 124-318°C

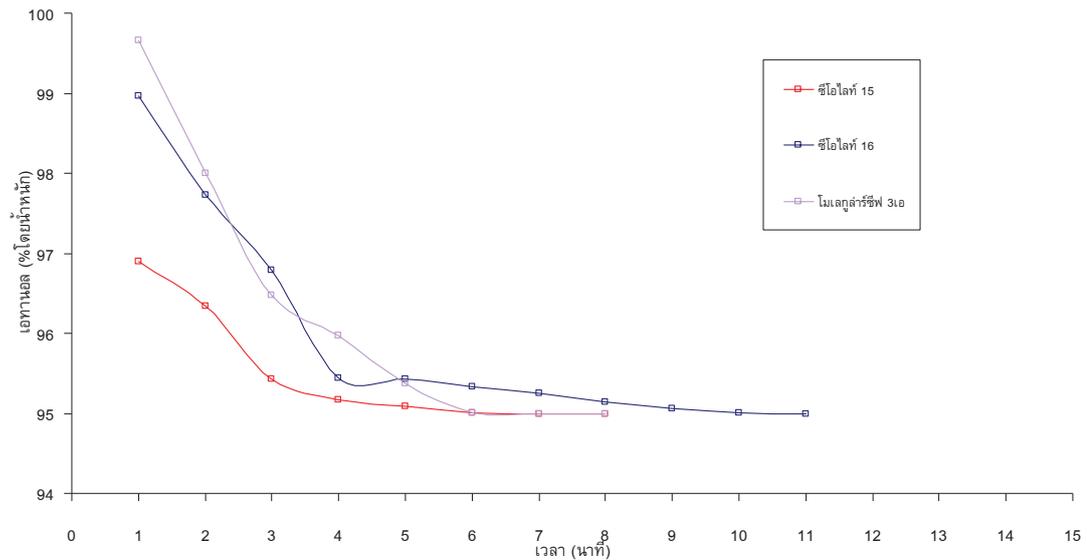


รูปที่ 4.3 ผลทดสอบคุณสมบัติในการดูดซับน้ำของซีโอไลท์ที่นำกลับมาใช้ใหม่

#### 4.4 ระบบต้นแบบ

ในส่วนนี้ได้ทำการออกแบบและทดสอบผลิตโมเลกุลาร์ซีฟจากระบบต้นแบบขนาดประลอง (Pilot scale) ที่สภาวะต่าง ๆ ดังกล่าวไว้แล้วในตารางที่ 3.2 ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเครื่อง XRD และ XRF แสดงดังตารางที่ 4.7 จะเห็นได้ว่าองค์ประกอบเจือปนที่มีอยู่ในถ้ำลอยนั้นถูกล้างออกไปโดยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ทั้งนี้ถ้ำลอยที่ล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 20% โดยน้ำหนัก จะสามารถล้างสิ่งเจือปนที่มีอยู่ในถ้ำลอยได้มากกว่าการล้างถ้ำลอยด้วยกรดที่มีความเข้มข้นน้อยกว่า 20% โดยน้ำหนัก ซึ่งถ้ำลอยที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วนี้สามารถนำมาสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีความบริสุทธิ์มากขึ้น โดยซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากระบบต้นแบบดังกล่าวเมื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD จะเห็นว่าซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากถ้ำลอยที่ล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 5% โดยน้ำหนัก จะอยู่ในเฟสของ Sodium aluminum silicate hydrate ( $\text{Na}_{96}\text{Al}_9\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 216\text{H}_2\text{O}$ ) ซึ่งเป็นเฟสเดียวกับโมเลกุลาร์ซีฟที่ใช้ในอุตสาหกรรม และ Quartz ( $\text{SiO}_2$ ) ในขณะที่ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากถ้ำลอยที่ล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 20% โดยน้ำหนัก จะอยู่ในเฟสของ Sodium aluminum silicate hydrate ( $\text{Na}_{96}\text{Al}_9\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 216\text{H}_2\text{O}$ ) ทั้งหมด โดยค่าผลได้ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้โดยระบบต้นแบบจะมีค่า 71.51% และ 74.36% ตามลำดับ

เมื่อศึกษาศักยภาพในการดูดซับน้ำออกจากเอทานอล 95% ของซีโอไลต์โมเลกุลาร์ซีฟที่ผลิตได้จากระบบต้นแบบปรากฏว่าซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากถ้ำลอยที่ล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 20% โดยน้ำหนัก จะมีศักยภาพในการดูดซับน้ำสูงกว่าซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากถ้ำลอยที่ล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 5% โดยน้ำหนัก ซึ่งมีค่าความเข้มข้นของเอทานอลหลังผ่านกระบวนการดูดซับคือ 98.97% โดยน้ำหนัก และ 96.89% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ทั้งนี้ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากระบบต้นแบบมีศักยภาพในการดูดซับน้ำที่น้อยกว่าซีโอไลต์ที่ใช้ในระดับอุตสาหกรรมและการดูดซับยังเข้าสู่สมดุลเร็วกว่าซีโอไลต์ที่ใช้ในระดับอุตสาหกรรมด้วยดังแสดงในรูปที่ 4.4 ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากระบบต้นแบบมีเฟสของ Quartz ( $\text{SiO}_2$ ) เกิดขึ้นมา จึงทำให้ศักยภาพในการดูดซับน้ำลดลง และทำให้ต้องมีการฟื้นฟูสภาพเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่บ่อย



รูปที่ 4.4 ผลทดสอบคุณสมบัติในการดูดซับน้ำของซีโอไลต์ที่ผลิตจากระบบต้นแบบ

ตารางที่ 4.7 องค์ประกอบทางเคมีและค่าผลได้ของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผลิตได้จากระบบต้นแบบ

องค์ประกอบทางเคมี	ตัวอย่างที่ 27	ตัวอย่างที่ 28
Na <sub>2</sub> O	20.29	19.77
SiO <sub>2</sub>	38.08	42.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.00	30.18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.90	3.21
TiO <sub>2</sub>	1.49	2.20
CaO	1.66	1.80
K <sub>2</sub> O	0.34	0.51
SrO	0.15	0.12
ZrO <sub>2</sub>	0.11	0.16
กรดไฮโดรคลอริก	5%	20%
ค่าผลได้	71.51	74.36
ชื่อทางเคมี	Zeolite A	Zeolite A



รูปที่ 4.5 ผลิตภัณฑ์ซีโอไลท์ที่สังเคราะห์ได้จากระบบต้นแบบ

#### 4.5 ความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์

เพื่อแสดงให้เห็นถึงศักยภาพในการลงทุนสร้างระบบการผลิตตัวดูดซับจำพวกโมเลกุลาร์ซีฟ จึงได้จัดทำข้อมูลการวิเคราะห์ค่าความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์เบื้องต้นในการผลิตตัวดูดซับจำพวกโมเลกุลาร์ซีฟจากเถ้าลอยขึ้น โดยจะทำการเปรียบเทียบในส่วนของการผลิตซีโอไลท์จากเถ้าลอยในระดับห้องปฏิบัติการและในระดับทดลอง ซึ่งจะพิจารณาตั้งแต่กระบวนการล้างเถ้าลอยด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 20% โดยน้ำหนัก ที่สัดส่วน 20 มิลลิลิตรของน้ำกรดต่อ 1 กรัมของเถ้าลอย และการปรับปรุงคุณภาพเถ้าลอยโดยการปรับสัดส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม ( $Si/Al=4/6$ ) ด้วยการเติมอะลูมินาลงไป ไปจนถึงกระบวนการแปรสภาพเถ้าลอยซึ่งแสดงดังรูปที่ 3.1

ตารางที่ 4.8 และ 4.9 แสดงผลการวิเคราะห์ค่าความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์เบื้องต้น จะเห็นได้ว่าการผลิตซีโอไลท์จากเถ้าลอยในระดับห้องปฏิบัติการโดยใช้เถ้าลอยเริ่มต้น 20 กรัม จะสามารถสังเคราะห์ซีโอไลท์ได้ 19 กรัม และมีค่าใช้จ่ายในการสังเคราะห์ 223.74 บาท โดยเป็นค่าไฟฟ้า 166.61 บาท และเป็นค่าสารเคมี 57.13 บาท โดยหากต้องการผลิตซีโอไลท์ปริมาณ 1 กิโลกรัม จะต้องมียาใช้จ่ายในการผลิตมากถึง 11,760.85 บาท ซึ่งหากเปรียบเทียบกับราคาของโมเลกุลาร์ซีฟที่ขายในปัจจุบัน (2,600 บาทต่อกิโลกรัม) จะเห็นได้ว่าค่าใช้จ่ายในการสังเคราะห์ซีโอไลท์มีค่าสูงกว่าราคาของโมเลกุลาร์ซีฟที่ขายในปัจจุบันอย่างมาก ทั้งนี้เนื่องจากการสังเคราะห์ซีโอไลท์ในระดับห้องปฏิบัติการนั้นสามารถผลิตซีโอไลท์ได้ครั้งละปริมาณน้อย ๆ รวมถึงสารเคมีที่ใช้ในระดับห้องปฏิบัติการที่เป็นแบบ AR grade ซึ่งมีราคาสูง ในขณะที่การสังเคราะห์ซีโอไลท์จากเถ้าลอยในระดับทดลองจะสามารถสังเคราะห์ซีโอไลท์ได้ครั้งละ 1.954 กิโลกรัม จากเถ้าลอยเริ่มต้น 2 กิโลกรัม โดยมีค่าใช้จ่าย 1,195.68 บาทต่อครั้ง (ค่าไฟฟ้า 235.52 บาท และค่าสารเคมี 960.16 บาท) หรือจะมีค่าใช้จ่าย 611.91 บาทต่อผลิตซี

โอไมท์ 1 กิโลกรัม ซึ่งหากเปรียบเทียบกับราคาของโมเลกุลาร์ซีฟที่ขายในปัจจุบัน (2600 บาท ต่อ กิโลกรัม) จะเห็นได้ว่ามีราคาต่ำกว่ามาก เนื่องจากการสังเคราะห์ซีโอไลท์จากเถ้าลอยในระดับประลองสามารถผลิตซีโอไลท์ได้ครั้งละปริมาณมากและสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์เป็นแบบ commercial grade ซึ่งมีราคาไม่สูงเมื่อเทียบกับสารเคมีที่ใช้ในระดับห้องปฏิบัติการ ดังนั้น การผลิตซีโอไลท์เพื่อเป็นตัวดูดซับจำพวกโมเลกุลาร์ซีฟจากเถ้าลอยจึงถือได้ว่ามีความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ดังที่ได้กล่าวมา

**ตารางที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์การใช้ไฟฟ้าในการผลิตซีโอไลท์จากถ้ำลอย**

อุปกรณ์	ระดับห้องปฏิบัติการ (CFA = 20g, zeolite = 19g)				ระดับทดลอง (CFA = 2kg, zeolite = 1.9kg)			
	กำลังไฟ (กิโลวัตต์)	เวลา (ชั่วโมง)	พลังงานไฟฟ้า (หน่วย)	ค่าไฟ (บาท)	กำลังไฟ (กิโลวัตต์)	เวลา (ชั่วโมง)	พลังงานไฟฟ้า (หน่วย)	ค่าไฟ (บาท)
<b>ขั้นตอนการปรับปรุงคุณภาพถ้ำลอย</b>								
อุปกรณ์ให้ความร้อน								
มอเตอร์	0.45	2.5	1.04	3.11	1.0	2.5	2.5	0.75
พัดลมระบายอากาศ	-	-	-	-	0.44	2.5	1.1	3.3
<b>ขั้นตอนการกรองและการปรับสภาพกรดต่าง</b>								
มอเตอร์ปั๊ม	-	-	-	-	0.37	2.5	0.93	2.78
<b>ขั้นตอนการอบแห้ง</b>								
เตาอบ	0.12	3.0	0.36	1.08	0.44	24	10.6	31.7
<b>ขั้นตอนกระบวนการฟิวชั่น</b>								
เตาเผา	1.6	12	19.2	57.6	0.03	24	0.72	2.16
<b>ขั้นตอนกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล</b>								
มอเตอร์	2.0	2.0	4.00	12.0	1.6	12	19.2	57.6
<b>ขั้นตอนกระบวนการตกผลึก</b>								
เตาอบ	0.415	12	4.98	14.9	3.1	2.0	6.20	18.6
<b>ขั้นตอนการกรองและการปรับสภาพกรดต่าง</b>								
มอเตอร์ปั๊ม	1.6	4.0	6.40	19.2	0.44	12	5.28	15.8
<b>ขั้นตอนการอบแห้ง</b>								
เตาอบ	-	-	-	-	4.0	2.5	10.0	30.0
	0.12	3.0	0.36	1.08	0.44	6.0	2.64	7.92
	1.6	12	19.2	57.6	0.03	6.0	0.18	0.54
<b>ค่าไฟฟ้า (Baht/Batch)</b>				166.61				235.52
<b>ค่าไฟฟ้า (บาท/กิโลกรัมของซีโอไลท์)</b>				8758.02				120.53

ตารางที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์ค่าใช้จ่ายของสารเคมีในการผลิตซีโอไลต์จากถ้ำลอย

วัสดุและสารเคมี	ระดับห้องปฏิบัติการ (CFA = 20g, zeolite = 19g) ปริมาณที่ใช้      ราคาต่อหน่วย      ค่าใช้จ่าย (บาท)	ระดับทดลอง (CFA = 2kg, zeolite = 1.9kg) ปริมาณที่ใช้      ราคาต่อหน่วย      ค่าใช้จ่าย (บาท)
ขั้นตอนการปรับปรุงคุณภาพถ้ำลอย		
กรดไฮโดรคลอริก (HCl 37%)	0.27 L      152 Baht/L      41.08	27.0 L      32.5 Baht/L      878.38
น้ำ	0.23 L      0.01 Baht/L      0.0022	23.0 L      0.01 Baht/L      0.23
ขั้นตอนการกรองและการปรับสภาพกรดต่าง		
น้ำ	3.00 L      0.01 Baht/L      0.03	50.0 L      0.01 Baht/L      0.50
ขั้นตอนการบวมการฟิวชั่น		
โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)	22.5 g      320 Baht/kg      7.20	2.25 kg      30.0 Baht/kg      67.5
อะลูมินา (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	6.77 g      1300 Baht/kg      8.80	0.34 kg      39.0 Baht/kg      13.2
ขั้นตอนการบวมการไฮโดรเทอร์มอลและ		
กระบวนการตกผลึก	0.15 L      0.01 Baht/L      0.0015	15.0 L      0.01 Baht/L      0.15
น้ำ		
ขั้นตอนการกรองและการปรับสภาพกรดต่าง		
น้ำ	1.00L      0.01 Baht/L      0.01	20.0 L      0.01 Baht/L      0.20
ค่าไฟฟ้า (Baht/Batch)		57.13      960.16
ค่าใช้จ่าย (บาท)ต่อโลกริมของซีโอไลต์	3002.83	491.38

## บทที่ 5

### บทสรุป

#### 5.1 โอกาสในการพัฒนาเชิงธุรกิจของการผลิตตัวดูดซับจำพวกโมเลกุลาร์ซีฟจากถ้ำลอย

งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าการผลิตตัวดูดซับจำพวกโมเลกุลาร์ซีฟจากถ้ำลอยในระบบขนาดใหญ่หรือในระดับอุตสาหกรรมเพื่อใช้ประโยชน์ในการดูดซับน้ำออกจากเอทานอลสำหรับกระบวนการผลิตแก๊สโซฮอล์มีความเป็นไปได้ค่อนข้างสูง โดยงานวิจัยนี้ได้แสดงให้เห็นถึงศักยภาพในการดูดซับน้ำออกจากเอทานอลด้วยซีโอไลท์ที่ผลิตได้ในระดับห้องปฏิบัติการ ซึ่งมีศักยภาพที่สูงกว่าโมเลกุลาร์ซีฟที่ขายในปัจจุบัน อีกทั้งยังสามารถขยายขนาดกำลังการผลิตจากระบบขนาดห้องปฏิบัติการซึ่งใช้ถ้ำลอยเริ่มต้น 20 กรัม เป็นระบบขนาดใหญ่ขึ้นซึ่งใช้ถ้ำลอยเริ่มต้นถึง 2 กิโลกรัม และเมื่อประเมินทางเศรษฐศาสตร์ยังพบว่าค่าใช้จ่ายในการผลิตซีโอไลท์ในระบบขนาดใหญ่นั้นมีค่าน้อยกว่าราคาของโมเลกุลาร์ซีฟที่ขายในปัจจุบันอีกด้วย

อย่างไรก็ตาม ซีโอไลท์ที่ผลิตได้จากระบบขนาดประลองนี้ยังคงมีศักยภาพในการดูดซับน้ำออกจากเอทานอลที่ต่ำกว่าซีโอไลท์ที่ผลิตได้ในระบบขนาดห้องปฏิบัติการและโมเลกุลาร์ซีฟที่มีขายในปัจจุบัน ทั้งนี้ทีมงานวิจัยยังคงดำเนินการเพื่อพัฒนาระบบและสภาวะในการผลิตซีโอไลท์โมเลกุลาร์ซีฟจากถ้ำลอยในระบบขนาดใหญ่ดังกล่าวเพื่อให้สามารถปรับใช้ได้ในระดับอุตสาหกรรมต่อไป

#### 5.2 แนวทางในการพัฒนาระบบ

การดำเนินงานในส่วนต่อไปของทีมงานวิจัยคือ การพัฒนาความรู้ในส่วนของการพัฒนาระบบและสภาวะในการผลิตซีโอไลท์จากถ้ำลอยในระบบขนาดใหญ่ โดยมีเป้าหมายในการเพิ่มศักยภาพในการดูดซับน้ำออกจากเอทานอลของซีโอไลท์ที่ผลิตได้จากระบบขนาดใหญ่ดังกล่าว ซึ่งจะควบคู่ไปกับการติดตั้งระบบการผลิตซีโอไลท์นี้ในระดับอุตสาหกรรมต่อไป

## เอกสารอ้างอิง

1. Energy Policy and Planning of Thailand. *Annual Report 2006*. Ministry of Energy. Thailand. **2006**.
2. Wu, Z., Naik, R.T. Properties of Concrete Produced from Multicomponent Blended Cements. *Cem. Concr. Res.* **2002**, 32, 1937–1942.
3. Kula, L., Olgun, A., Sevinc, V., Erdogan, Y. An Investigation on the Use of Tincal Ore Waste, Fly Ash, and Coal Bottom Ash as Portland Cement Replacement Materials. *Cem. Concr. Res.* **2002**, 32, 227-232.
4. Dizge, N., Aydiner, C., Demirbas, E., Kobya, M., Kara, S. Adsorption of Reactive Dyes from Aqueous Solutions by Fly Ash: Kinetic and Equilibrium Studies. *J. Hazard. Mater.* **2008**, 150, 737-746.
5. Srivastava, C.V., Mall, D.I., Mishra, M.I. Equilibrium of Single and Binary Adsorption of Cadmium and Nikle onto Bagasse Fly Ash. *Chem. Eng. J.* **2006**, 117, 79-91.
6. Hollman, G.G., Steenbruggen, G., Janssen-Jurkovicova, M.A. Two-Step Process for the Synthesis of Zeolites from Coal Fly Ash. *Fuel.* **1999**, 78, 1225-1230.
7. Singh, D.N., Kolay, P.K. Simulation of Ash-Water Interaction and Its Influence on Ash Characteristics. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2002**, 28, 267-299.
8. Rayalu, S.J., Udhoji, N.K., Munshi Z.M., Hasan, J. Highly Crystalline Zeolite- a from Fly Ash of Bituminous and Lignite Coal Combustion. *Hazard. Mater.* **2001**, 88, 107-121.
9. Querol, X., Moreno, N., Umana, J.C., Alastuey, A., Hernandez, E., Lopez-Soler, A., Plana, F. Synthesis of Zeolite from Coal Fly Ash: an Overview. *Int. J. Coal Geol.* **2002**, 50, 412-423.
10. Molina, A., Poole, C. A Comparative Study using Two Methods to Produce Zeolites from Fly Ash. *Miner. Eng.* **2004**, 17, 167-173.
11. Murayama, N., Yamamoto, H., Shibata, J. Mechanism of Zeolite Synthesis from Coal fly Ash by Alkali Hydrothermal Reaction. *Int. J. Miner. Process.* **2002**, 64, 1–17.
12. Shigemoto, N., Hayashi, H. Selective Formation of Na-X Zeolite from Coal Fly Ash by Fusion with Sodium Hydroxide Prior to Hydrothermal Reaction. *J. Mater. Sci.* **1993**, 28, 4781-4786.

13. Deckkowski, A., Franus, W., Beran, E., Czimerova, A. Properties and Potential Applications of Zeolitic Materials Produced from Fly Ash using Simple Method of Synthesis. *Powder Technol.* **2006**, 166, 47-54.
14. Amrhein, C., Haghnia, G. Kim-Soon, T., Mosher, A.P., Gagajena, R.C., Amanios, T., De La Torre, L. Synthesis and Properties of Zeolite from Coal Fly Ash. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 735-742.
15. Rayalu, S., Meshram, S.U., Hasan, M.Z., Highly crystalline faujasitic from fly ash. *Journal of Hazardous Material.* **2000**, 77, 123-131.
16. Somerset, V.S., Petric, L.F., White, R.A., Kling, M.J., Key, D., Iwuoha, E.I. Alkaline hydrothermal zeolites synthesized from high SiO<sub>2</sub> and AlO<sub>3</sub> co-disposal fly ash filtrates. *Fuel.* **2005**, 84, 2324-2329.
17. Ojha, K., Pradhan, N.C., Samanta, A.N. Zeolite from ash:synthesis and characterization. Indian. Academy of Sciences. Thesis. **2004**, 555-564
18. Ruen-ngam, D., Rungsuk, D., Apiratikul, R., Pavasant, P. Zeolite Formation from Coal Fly Ash and its Adsorption. Potential. Chemical Engineering of Chulalongkorn University of Thailand. **2006**.
19. Gandhidasan, P., Abdulghani, A., Al-Farayedhi, A., Al-Mubarak, A. Dehydration of natural gas using solid desiccants. *Energy.* **2001**, 26, 855-868.
20. Meryem, S., Mehtap, P., Ake, S., Agah, K., Selami, T., Jan, P. Acid leaching of coal and coal-ashes. *Fuel.* **2003**, 82, 1721-1734.
21. Katsuura, H., Inoue, T., Hiraoka, M., Sakai, S. Full scale plant study on fly ash treatment by the acid extraction process. *Waste Management.* **1997**, 16, 491-499.

**ภาคผนวก 1**  
**บทความสำหรับเผยแพร่**

**1. ผลงานสำหรับเผยแพร่**

ดำเนินการส่งผลงานเพื่อเผยแพร่ในวารสารวิชาการนานาชาติชื่อ Chinese Journal of Chemical Engineering ในหัวข้อเรื่อง Synthesis and testing of zeolite from industrial-waste coal fly ash as sorbent for water adsorption from ethanol solution. ดังเอกสารแนบที่ 1

**2. สิทธิบัตรสิ่งประดิษฐ์**

ดำเนินการยื่นเพื่อขอจดสิทธิบัตรสิ่งประดิษฐ์นี้แล้ว 2 รายการ คือ

1. ชื่อสิ่งประดิษฐ์ เทคนิคการชะล้างสิ่งเจือปนด้วยกรดสำหรับการปรับปรุงคุณภาพแก๊สออกจากถ่านหิน เมื่อวันที่ 11 พฤศจิกายน 2553 หมายเลข 1001001732 ดังเอกสารแนบที่ 2
2. ชื่อสิ่งประดิษฐ์ กระบวนการผลิตตัวดูดซับจำพวก “โมเลกุลาร์ซีฟ” จากแก๊สออกโรงงานไฟฟ้าถ่านหิน เมื่อวันที่ 25 มิถุนายน 2555 หมายเลข 1201003154 ดังเอกสารแนบที่ 3

## เอกสารแนบที่ 1

**Submitted to Chinese Journal of Chemical Engineering**

**Type of Contribution: Research Paper**

**Synthesis and testing of zeolite from industrial-waste coal fly ash as sorbent  
for water adsorption from ethanol solution**

Panu Panitchakarn<sup>a</sup>, Thepparat Klamrassamee<sup>b</sup>, Navadol Laosiripojana<sup>b</sup>, Nawin Viriya-empikul<sup>c</sup>, Prasert Pavasant<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Thailand

<sup>b</sup> The Joint Graduate School of Energy and Environment, CHE Center for Energy Technology and Environment, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Thailand

<sup>c</sup> National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency, Thailand

\* To whom the correspondence should be addressed.

E. mail: presert.p@chula.ac.th

**Abstract**

In the present work, zeolite was prepared from industrial-waste coal fired ash (CFA) by fusion technique with and without acid-washing pretreatment under various conditions. The synthesized materials were then tested for water adsorption from bioethanol solution with an aim to produce high purity ethanol (>99.5%) for later utilization in gasohol production manufacturing. From our studies, it was found that the impurities (i.e.,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_3$ ) in CFA could be efficiently removed by acid-washing pretreatment. Among three different acids studied (i.e.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ , and  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  $\text{HCl}$  exhibited the highest pretreatment performance, while the most suitable pretreatment conditions to enhance high purity raw material (upto 85% purity) were by using 20%  $\text{HCl}$  with the acid to CFA ratio of 25  $\text{ml}_{\text{HCl}}/\text{g}_{\text{CFA}}$  at  $80^\circ\text{C}$  for 1 h. After fusion at  $550^\circ\text{C}$  with  $\text{NaOH}/\text{CFA}$  ratio of 2.25 and further crystallization at  $90^\circ\text{C}$  for 4 h, the pretreated CFA was converted to zeolite; from which the main phases were sodium aluminum silicate hydrate ( $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) and faujasite- $\text{Na}$  ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2.4}\text{O}_{8.8} \cdot 6.7\text{H}_2\text{O}$ ). Regarding water adsorption testing, the synthesized zeolite provided comparable adsorption performance with the commercial grade molecular sieve. Under three adsorption cycles testing at  $85^\circ\text{C}$ , high ethanol purity (99.8%) could be achieved without deactivation observed.

**Keywords:** Waste utilization; Fusion; Water adsorption; Bioethanol

## 1. Introduction

To date, energy crisis due to the shortage and price rising of gasoline in transportation section is one of the world most concerns. Bioethanol is known as a promising alternative fuel that can partially replace gasoline as called gasohol. Generally, ethanol can be efficiently produced from the digestion and/or fermentation of starch and sugar. These processes typically produce ethanol with approximately 30% concentration (by volume). Importantly, this ethanol solution must be concentrated by distillation and dehydration to high purity ethanol (99.5%) prior to mixing with gasoline. The current commercial technology to purify ethanol consists of two main processes; the first process is by passing ethanol solution through the distillation system to increase the concentration of ethanol to 95%; then the second process is to dehydrate the remaining water in ethanol solution by adsorption to enhance the ethanol concentration to 99.5%. Regarding the adsorption process, molecular sieve zeolite is practically applied economically [1].

Coal fly ash (CFA) is an important by-product from combustion of coal in the power generation; it was reported that Thailand regularly generates more than 5.1 million tons per year of CFA with a tendency to increase every year [2]. The management of CFA therefore becomes both economic and environmental issues. In the present work, we aimed to use industrial-waste CFA as raw material to zeolite synthesis since the typical components of CFA are amorphous aluminosilicate glasses, which is the main raw material for zeolite manufacturing [3]. Theoretically, zeolites are crystalline aluminum–silicates, with group I or II elements as counterions. Their structure is made up of a framework of  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  and  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  tetrahedra linked to each other at the corners by sharing their oxygens. The tetrahedra make up a three-dimensional network with lots of voids and open spaces; these voids result in several special properties of zeolites i.e., high thermal stability, ion exchange capability, liquid and gas adsorption capability and selective catalytic behavior. Zeolite can be classified

into two groups i.e., natural and synthesized zeolites. Usually, synthesized zeolite are preferable than the natural zeolite due to the flexibility of pore size adjustment through different synthesizing techniques. It has been reported that about 24 types of zeolite can be synthesized; among them, zeolite A and faujasite are known as the most valuable forms. Particularly, faujasite-type zeolite is widely applied in several petrochemical industries since the dealuminated form of faujasite enables catalytic activities for various reactions due to their high acid properties, while the cationic form of faujasite can be efficiently applied for gas recuperation and/or separation owing to their selective adsorption properties. Importantly, it is known that cationic form of zeolite presents a strong water adsorption capacity when exchanging with some cations (i.e.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  or  $\text{Ca}^{2+}$ ) [4, 5, 6]; nevertheless, the report relevant to water adsorption properties of faujasite remains limited.

According to the zeolite synthesis process, there are currently two potential methods including hydrothermal and fusion methods [5, 7]. The fusion method gains advantages in terms of the short time requirement [5] and the achievement of high purity product [8, 9], whereas the hydrothermal method enhances benefits in terms of the consistent pattern of zeolite product. Generally, it is known that the fusion method is preferable for the solid-phase reaction, while the hydrothermal method is more appropriate for the reaction in liquid phase. Hence, the fusion method is considered as the appropriate technique for solid CFA conversion. Molina and Poole [10] compared the fusion and hydrothermal methods for producing zeolites from UK fly ash; they indicated that relatively higher zeolite X is synthesized from the fusion method; furthermore, the use of hydrothermal method results in the presences of crystalline phases (i.e., quartz and mullite) in the product. Importantly, for the fusion method, several researchers [8, 10, 11-13] have agreed that the preparing conditions i.e. NaOH/fly ash ratio, reaction time and temperature showed significant impact on the type and the degree of zeolitization achieved; hence, they must be carefully controlled.

In the present work, zeolite was synthesized from CFA by fusion method using NaOH as the activation reagent. Various preparing conditions, i.e. NaOH/CFA ratio and reaction temperature, were carried out in order to determine the suitable fusion conditions. Importantly, due to the presence of high impurities in raw CFA, the acid-washing pretreatment was also performed prior to the fusion process since it has been reported that this pretreatment method could efficiently remove several mineral compounds from CFA [14]. It is noted that the acid-washing pretreatment was carried out under various acid types (i.e., HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and HNO<sub>3</sub>), acid concentrations, acid/CFA ratios, pretreatment temperatures and times with an aim to optimize the suitable pretreatment conditions for removing impurities from CFA. After preparation, the synthesized zeolites were then tested as sorbent for water adsorption from ethanol solution. Its adsorption capacity was also compared to the commercial grade molecular sieve.

## **2. Experimental**

### ***2.1 Raw material***

CFA was obtained from coal fired thermal power system of local pulp manufacturing in Thailand. It consists of 26.8% SiO<sub>2</sub>, 14.77% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 25.12% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.16% K<sub>2</sub>O, 2.22% TiO<sub>2</sub>, 2.05% CaO, 1.51% MgO, 7.3% SO<sub>3</sub>, 0.25% NiO, 0.05% Rb<sub>2</sub>O, 0.18% SrO, 0.21% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0.33% ZrO<sub>2</sub> (by weight), according to the analysis by X-ray fluorescence (XRF) (Philips, model PW2400 the Netherlands).

### ***2.2 Acid-washing pretreatment procedure***

The acid-washing pretreatment of CFA was carried out under various pretreatment conditions (i.e. different acid type, acid concentration, acid/CFA ratio, pretreatment

temperature and time). In detail, 10 g of CFA was initially added to HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HNO<sub>3</sub> solutions (with 10, 20 and 30% acid concentrations) under the acid/CFA ratios of 25, 30 and 40 ml<sub>HCl</sub> g<sub>CFA</sub><sup>-1</sup>. The mixture was stirred constantly with the rate of 300 rpm on hot plate under three different temperatures (70, 80 and 90°C) for 1, 2, and 3 h. After that, the solid sample was filtered off from the solution and washed repeatedly with distilled water until the solution reached pH 7 before dried overnight at 105°C in the oven.

### ***2.3 Zeolite synthesis by fusion method***

In the present work, zeolite was prepared by the fusion method following the procedures reported by Molina and Poole [10]. Firstly, 2 g of CFA (both pretreated and non-pretreated samples) was mixed with NaOH to obtain the NaOH/CFA ratios of 1.2 and 2.25. The mixture was then fused under air flow (100 ml min<sup>-1</sup>) at three different temperatures (450, 550 and 600°C) for 1 h in the tubular furnace. After cooling down, the product was crushed, dissolved with 20 or 40 ml of distilled water, and mixed in the shaker at room temperature for 12 h. Crystallization was then sequentially performed under static condition of 90°C for 4 h where the crystal was collected through the filtration. The crystal was washed several times with distilled water (until the pH of the solution reached 7.0) and dried overnight at 105°C.

Several physical characterizations (i.e., XRD and BET) were performed over solid products from the above preparation in order to determine the phase formation, degree of crystalline, the material specific surface area and the pore size distribution. In detail, the X-ray diffraction (XRD) patterns of powder were performed by X-ray diffractometer, while measurements of BET surface area, cumulative pore volume and average pore diameter were performed by N<sub>2</sub> physisorption technique using Micromeritics ASAP 2020 surface area and porosity analyzer.

## ***2.4 Water adsorption testing***

To undergo the water adsorption testing, an experimental reactor system was constructed. Ethanol solution (92-95% concentration) in vapor phase was fed through the system with the rate of  $36 \text{ ml h}^{-1}$  by a syringe pump passing through an evaporator, while the carrier gas (nitrogen) was controlled and introduced to the system by the mass flow controller. These inlet gaseous mixtures were introduced to the adsorption section, in which 10-mm diameter stainless steel reactor was mounted vertically inside tubular furnace. The solid sample (1 g) was loaded in the stainless steel reactor, which was packed with quartz wool to prevent the sample moving from the adsorption zone. In the system, a Type-K thermocouple was placed into the annular space between the reactor and furnace. This thermocouple was mounted in close contact with the sample bed to minimize the temperature difference. It is noted that the adsorption temperatures studied in this work were varied from 85-100°C.

After the adsorption, the exit gas mixture was transferred to the cooling bath system (controlling the temperature at 10°C) for condensing ethanol solution in the product line. The liquid product was collected from the cooling bath every 3 min and was analyzed by Karl Fischer in order to measure the water concentration. It is noted that the reusability of solid sample was also tested by treating the spent sample under nitrogen flow at 280°C for 3 h before re-packing in the reactor for a repeating water adsorption test.

## **3. Results and discussion**

### ***3.1 Pretreatment of CFA by acid-washing***

Table 1 presents the composition of CFA after acid-washing treatment with HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and HNO<sub>3</sub> (at the acid concentrations of 10, 20 and 30%). It can be seen that the treatment with these acids enables the removal of important impurities content (i.e., Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, CaO, K<sub>2</sub>O and SO<sub>3</sub>) in CFA resulting in the presence of higher SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> percentages in the product. Among these three acids, the treatment with HCl provides the highest purity raw material (78-85% of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depending on the acid concentration), whereas the treatment with HNO<sub>3</sub> achieves the lowest purity (60-70%). It can also be noticed that the treatments with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HNO<sub>3</sub> greatly remove CaO from CFA but are ineffective for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> removal. On the other hand, the treatment with HCl efficiently removes both CaO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from CFA. According to the effect of acid concentration, it can be seen from Table 1 that the product purity strongly increases with increasing acid concentration from 10% to 20%; nevertheless, this positive effect becomes less pronounced when the acid concentration increases to 30%. Hence, it is revealed from this study that HCl with 20% concentration is the most suitable for CFA pretreatment.

As the next step, the effects of acid/CFA ratio, treatment temperature, and treatment time on the product purity from the acid-washing pretreatment with HCl are further examined. The acid/CFA ratio shows insignificant impact on the product purity, whereas the increasing treatment temperature from 60 to 70 and 80°C shows slight positive effect on the product purity but this positive impact oppositely turns to the inhibitory impact at 90°C (Fig. 1). From the XRF analysis, the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in CFA reduces from 17.3% to 16.4% and 13.2% when the treatment temperature increases from 60°C to 70°C and 80°C, which could be due to the increase of reaction rate between HCl and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with increasing temperature; nevertheless, at 90°C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content oppositely increases to 19.1% indicating the lower of reaction rate between both compounds at this high temperature. This result is in good agreement with the finding of Wang et al. [14] who also reported the optimum temperature

for acid-washing pretreatment of fly ash at 80°C. Lastly, the effect of pretreatment time on the product purity was carried out by varying the pretreatment time from 1 to 2 and 3 h. As also shown in Fig. 1, the product purity apparently increases with increasing pretreatment time from 1 to 2 h and continues to increase slightly at 3 h. According to the XRF analysis, the changing in product purity with pretreatment time mainly relates to the presence of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  at different pretreatment times (the content of this impurity compound decreases from 17.6 to 13.8 and 12.8% at the pretreatment time of 1, 2 and 3 h, respectively). Based on all results, the optimum conditions for acid-washing pretreatment are to use 20% HCl with HCl/CFA ratio of 25 at 80°C for 3 h.

### ***3.2 Zeolite synthesis from treated and untreated CFA***

The fusion method was carried out on pretreated and non-pretreated CFA samples using the fusion temperature of 450°C with NaOH/CFA ratio of 2.25 for 12 h following with crystallization at 90°C for 4 h. XRD results suggest that the main phase formation of non-pretreated CFA is sodium aluminum silicate hydrate ( $1.08\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1.68\text{SiO}_2\cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$ ), whereas the phase formation of pretreated CFA contains both sodium aluminum silicate hydrate and Na-Faujasite ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2.4}\text{O}_{8.8}\cdot 6.7\text{H}_2\text{O}$ ) as shown in Fig. 2. Furthermore, BET results as demonstrated in Table 2 shows that the pretreated sample has higher specific surface area and total pore volume with smaller pore size diameter.

To investigate the effect of fusion temperature, experiments with various NaOH/CFA ratios (from 2.25 to 1.2) and crystallization condition (with 20 and 40 ml of adding water prior to crystallization) were carried out at various fusion temperatures from 450 to 550 and 600°C. Previously, several researchers have reported different suitable fusion temperature, i.e. Rayalu et al. [9] and Sommerset et al. [15] suggested the optimum fusion temperature of 600°C, whereas Molina and Poole [10], Ojha et al. [16] and Shigemoto et al. [17] reported the

optimum fusion temperature of 550°C. In the present work, it was observed that the fusion temperature provides insignificant impact on the material phase formation (Fig. 3 (a)-(b)) but strongly affects the material specific surface area and pore diameter, particularly for the pretreated samples. As also presented in Table 2, the specific surface area of pretreated CFA increases from 151.7 to 227 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> as the fusion temperature increases from 450 to 550°C; nevertheless, at the fusion temperature of 600°C, the specific surface area remains constant (or slightly decreases) at 223 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

Up to the present time, there have been only a few studies related to the effect of NaOH/CFA ratio during the fusion process on the product formation. For instance, Rayalu et al. [9], Carlos et al. [18] and Molina and Poole [10] reported that the use of NaOH/CFA ratio of 1.2 (under the fusion temperature of 600°C, and crystallization temperature of 105°C for 24 h) provided almost 100% purity faujasite product; whereas Molina and Poole [10] suggested the suitable NaOH/CFA ratio of 2.25. In this work, we found insignificant effect of NaOH/CFA ratio on the phase formation and specific surface area of material (the specific surface area changes from 227 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> at NaOH/CFA ratio of 2.25 to 232 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> at NaOH/CFA ratio of 1.2. Lastly, for the effect of crystallization condition, it was observed that the amount of water used during the crystallization period strongly affects the phase formation of the product. By increasing the amount of water from 20 to 40 ml, the phase of product turns to be only sodium aluminum silicate hydrate, as shown in Fig. 4. This could be due to the fact that water is one major component in zeolite structure having the empirical formula of  $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot wH_2O$ ; hence, the use of different water amounts during the crystallization period lead to the change in zeolite structure. By using 40 ml of water, the concentration of reactive species in the liquid phase is diluted, resulting in a decrease of the crystal growth rate, according to the relation:  $Kg \propto f(C)$ ; where Kg is the crystal growth and C is the

concentration of sodium hydroxide. Under this crystallization condition, it forms mainly sodium aluminum silicate hydrate.

### ***3.3 Performance of synthesized zeolite as water sorbent***

The water adsorption performance of synthesized zeolites was investigated. To simplify further reading, the samples prepared with acid washing pretreatment and fusion under different fusion temperatures are denoted as Z-HCl-F450, Z-HCl-F550, and Z-HCl-F600 (which means zeolite prepared by HCl pretreatment and fusion at 450, 550 and 600°C respectively). Furthermore, the samples prepared with different NaOH/CFA and different amounts of water during the crystallization are denoted as Z-HCl-F550-Na1.2-C20 and Z-HCl-F550-Na2.25-C20, which means zeolite prepared by fusion at 550°C with NaOH/CFA ratio of 1.2 and 2.25, respectively, prior to the crystallization with 20 ml of water).

Fig. 5 shows the breakthrough curve for water adsorption from ethanol solution at 90°C of all samples and also compares with the commercial grade molecular-sieve (ZEOCHEM Z3-03 supplied from ZEOCHEM). It can be seen that the acid-washing pretreatment and fusion conditions (i.e. fusion temperature, NaOH/CFA ratio and the amount of water used during crystallization) strongly affect the water adsorption capacity of material. The samples with acid-washing pretreatment prior the fusion process demonstrate a greater adsorption capacity than the samples without acid-washing pretreatment. Among all synthesized samples, Z-HCl-F550-Na2.25-C20 shows the highest water adsorption capacity; its adsorption performance is comparable to the commercial grade molecular-sieve, from which more than 99% ethanol concentration can be achieved from the adsorption process. This result clearly indicates the importance of material purity, phase formation and specific surface area on the water adsorption performance, in which the material with high purity, with the presence of Na-faujasite phase and with high specific surface area can gain high

water adsorption performance. Currently, only a few studies have reported the water adsorption capability of Na-faujasite. Generally, faujasite is known as cationic zeolite, which also presents a strong adsorption affinity for water. There is a good agreement that, for most zeolites with strong adsorption affinity of water, the adsorption is the result of specific interactions between water molecules and exchangeable cations, which are the hydrophilic sites. Moise et al. [4] explained that the water adsorption on faujasite occurred in three main steps, from which the first step corresponded to the adsorption on the hydrophilic sites with high absolute values of adsorption heats ( $\approx 80 \text{ kJ mol}^{-1}$  for NaX for sample) and the adsorption decreased sharply with an increase in water in the pore. The second step was attributed to the formation of monolayer on the walls of the supercages by hydrogen bonds between water molecule and oxygen atoms of zeolitic framework. For the third step, the saturation of cavities was reached and the adsorption heat decreased down to the vaporization heat of water. Hence, the water adsorption properties were strongly dependent on the nature and the density of exchangeable cations.

In addition to the phase formation, this study also indicated the strong effect of material specific surface area, pore volume and pore size on the water adsorption performance. The samples (with acid-washing pretreatment) having high specific surface area and pore volume can gain significantly better adsorption capacity than the samples without acid-washing pretreatment. Furthermore, the strong relation between the average pore diameter of material and the adsorption performance was also observed. The pretreated samples contain considerably lower average pore diameter compared to the untreated samples and present greater adsorption capacity; this could be due to the good compatibility between the pretreated material pore size and the diameter of water molecule ( $2.8 \text{ \AA}$ ). These benefits on the phase formation, material specific surface area, the pore volume and the pore size clearly reveal the importance of pretreatment process on the sorbent synthesis. Lastly, it was

observed that NaOH/CFA ratio also affects the water adsorption performance. Z-HCl-F550-Na2.25-C20 contains higher amount of Na<sub>2</sub>O than Z-HCl-F550-Na1.2-C20 (21.1% compared to 18.8%, according to the XRF analysis) and enhances greater adsorption performance.

It should be noted that the effects of adsorption temperature and adsorption cycle on the water adsorption capacity were also investigated in the present work, from which Z-HCl-F550-Na2.25-C20 was chosen for these studies. The effect of adsorption temperature was performed by varying the adsorption temperature from 85 to 90 and 100°C. It was found that the adsorption at 85°C enhances the highest water adsorption capability, from which the effluent ethanol concentration can increase to 99.8% compared 99% and 98.5% observed at 90°C and 100°C, respectively, as shown in Fig. 6. Due to the exothermic characteristic of adsorption reaction, it prefers the low operation temperature; nevertheless, the operating temperature cannot be lower than 85°C since the vapor phase of ethanol solution could possibly be condensed. Regarding the effect of adsorption cycle, the sample was regenerated after the first cycle test (for 20 min) by purging hot nitrogen through the bed which rose the temperature to 280°C in order to remove all adsorbed water from the sample. Then, the system was cooled down to the adsorption temperature (90°C) and the adsorption test was repeated for the second and third times without removing the sample from the bed. Fig. 7 demonstrates that no deactivation occurs from the second and third cycle tests. In fact, the adsorption capacities of the second and third cycles seem to be slightly higher than that of the first cycle. This could be due to the regeneration under nitrogen flow at 280°C prior to the second and third time tests, from which all water in the material pore are efficiently removed (compared to the fresh sample with only drying treatment prior to the testing was performed).

#### 4. Conclusions

The acid-washing pretreatment with 20% HCl using HCl/CFA ratio of 25.0 ml<sub>HCl</sub>/g<sub>CFA</sub> at 80°C for 3 h can efficiently remove the impurities (i.e. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO and MgO) from CFA and up to 85% purity of the product (SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) can be achieved. By further fusion at 550°C with NaOH/CFA ratio of 2.25 for 12 h following with crystallization at 90°C for 4 h, zeolite with the main phases of sodium aluminum silicate hydrate and faujasite-Na can be achieved. It was found that this synthesized material enhances good water adsorption performance comparable to commercial grade molecular sieve used to remove water from ethanol solution. At the adsorption temperature of 85°C, 99.8% ethanol purity can be achieved from the adsorption using this synthesized zeolite; furthermore, no significant deactivation was observed within 3 adsorption cycles.

#### Acknowledgements

The financial support from The Thailand Research Fund (TRF) and Inter Pacific Paper Co. Ltd (Thailand) throughout this project is gratefully acknowledged.

#### References

- [1] H.J. Huang, S. Ramaswamy, U.W. Tschirner, B.V. Ramarao, A review of separation technologies in current and future biorefineries, *Separation and Purification Technology* 62 (2008) 1–21.
- [2] Energy Policy and Planning of Thailand, Annual Report 2006, Ministry of Energy, Thailand, 2006.
- [3] R. Kikuchi, *Resources, Conservation and Recycling* 27 (1999) 333–346.
- [4] J.C. Moise, J.P. Bellat, A. Methivier, Adsorption of water vapor on X and Y zeolites exchangeable with barium, *Microporous and Mesoporous Mat.* 43 (2001) 91-101.

- [5] X. Querol, N. Moreno, J.C. Umana, A. Alastuey, E. Hernandez, A. Lopez-Soler, F. Plana, Synthesis of Zeolite from Coal Fly Ash: an Overview, *Int. J. Coal Geol.* 50 (2002) 412-423.
- [6] L. Li, J. Dong, T.M. Nenoff, Transport of water and alkali metal ions through MFI zeolite membranes during reverse osmosis, *Separation and Purification Technology* 53 (2007) 42–48.
- [7] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1974.
- [8] V.K. Jha, M. Nagae, M. Matsuda, M. Miyake, Zeolite formation from coal fly ash and heavy metal ion removal characteristics of thus-obtained Zeolite X in multi-metal systems, *Environmental Management* 90 (2009) 2507-2514.
- [9] S.J. Rayalu, N.K. Udhoji, Z.M. Munshi J. Hasan, Highly Crystalline Zeolite-a from Fly Ash of Bituminous and Lignite Coal Combustion, *Hazard. Mat.* 88 (2001) 107-121.
- [10] A. Molina, C.A. Poole, Comparative Study using Two Methods to Produce Zeolites from Fly Ash, *Miner. Eng.* 17 (2004) 167-173.
- [11] R. Apiratikul, P. Pavasant, Sorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Pb}^{2+}$  using modified zeolite from coal fly ash, *Chemical Engineering Journal* 144 (2008) 245-258.
- [12] R. Apiratikul, P. Pavasant, Sorption isotherm model for binary component sorption of copper, cadmium, and lead ions using dried green macroalga, *Caulerpa lentillifera*, *Chemical Engineering Journal* (2006) 135-145.
- [13] T. Mishra, S.K. Tiwari, Studies on sorption properties of zeolite derived from Indian fly ash, *J. Hazardous Materials B*137 (2006) 299–303.
- [14] C.F. Wang, J.S. Li, L.J. Wang, X.Y. Sun, Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method, *J. Hazardous Materials*1 55 (2008) 58–64.

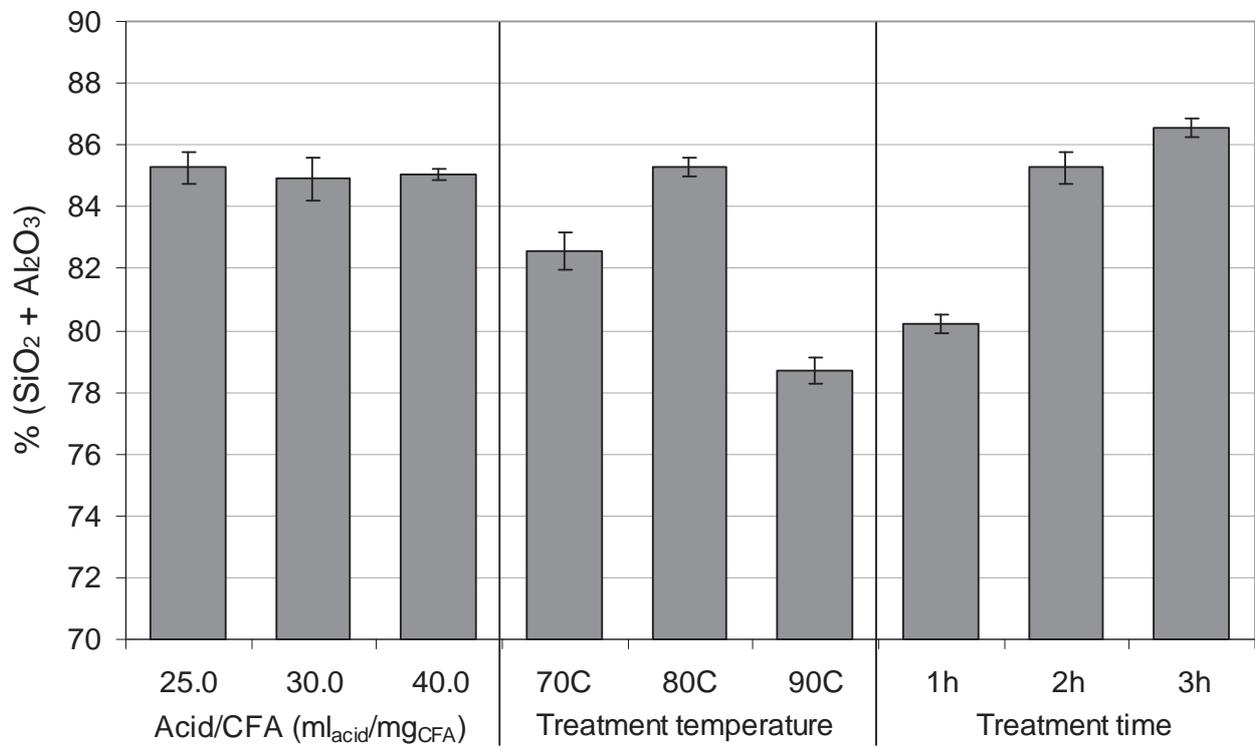
- [15] V.S. Somerset, L.F. Petric, R.A. White, M.J. Kling, D. Key, E.I. Iwuoha, Alkaline hydrothermal zeolites synthesized from high SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-disposal fly ash filtrates, *Fuel* 84 (2005) 2324-2329.
- [16] K. Ojha, N.C. Pradhan, A.N. Samanta, Kinetics of batch alkylation of phenol with tert-butyl alcohol over a catalyst synthesized from coal fly ash, *Chemical Engineering Journal*, 112 ( 2005) 109-115.
- [17] N. Shigemoto, H. Hayashi, Selective Formation of Na-X Zeolite from Coal Fly Ash by Fusion with Sodium Hydroxide Prior to Hydrothermal Reaction, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 4781-4786.
- [18] C.A. Rios, C.D. Williams., C.L. Roberts, A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites, *Fuel* 88 (2009) 1403-1416.

**Table 1** XRF analysis of CFA after acid-washing treatment with various acid types and acid concentrations

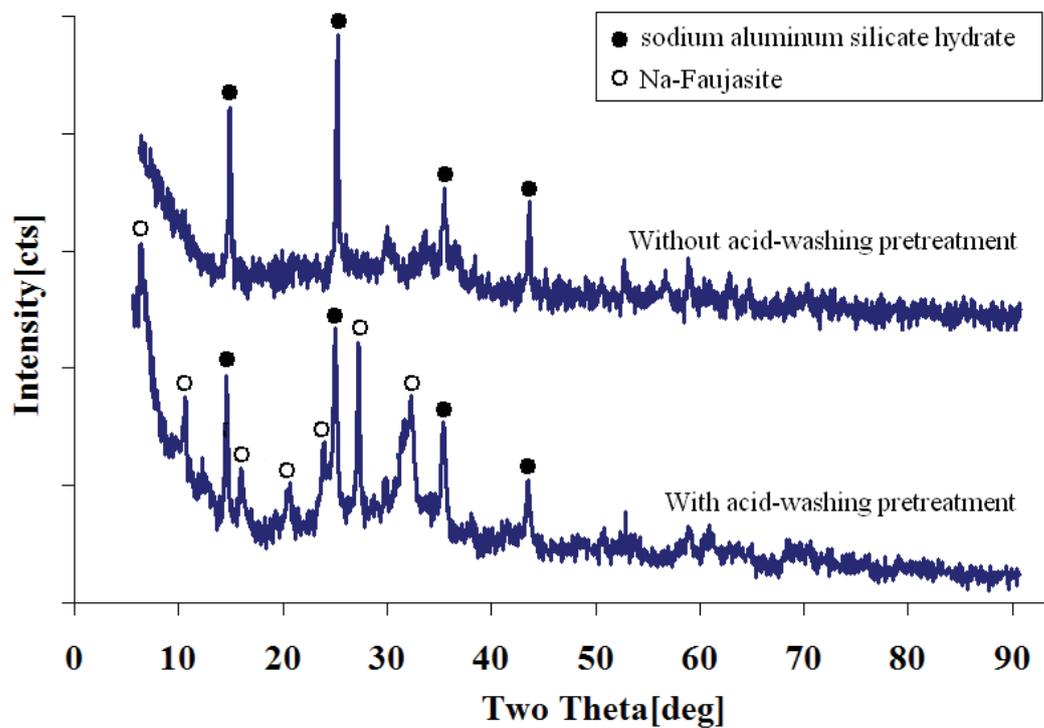
Composition	% compound content after acid-washing treatment with										
	Raw CFA	10%HCl	20%HCl	30%HCl	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10% HNO <sub>3</sub>	20% HNO <sub>3</sub>	30% HNO <sub>3</sub>	30% HNO <sub>3</sub>
SiO <sub>2</sub>	26.8	62.76	70.52	69.79	56.59	57.01	64.82	44.9	52.25	54.08	54.08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.77	14.76	14.74	13.38	14.64	12.73	12.42	14.66	15.38	14.65	14.65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.12	13.82	6.18	7.34	18.77	18.25	14.42	30.5	23.69	22.24	22.24
TiO <sub>2</sub>	2.22	4.02	4.21	4.92	3.62	4.48	3.33	3.38	3.87	3.78	3.78
MgO	1.51	trace	trace	trace	trace	trace	trace	1.06	trace	trace	trace
CaO	18.12	1.45	1.65	1.47	1.58	1.54	1.66	2.36	1.9	1.43	1.43
K <sub>2</sub> O	3.16	2.32	2.53	2.88	3.87	4.45	2.4	2.67	2.4	2.87	2.87
SO <sub>3</sub>	7.3	trace	trace	trace	0.43	trace	trace	trace	trace	trace	trace
NiO	0.25	0.31	trace	trace	0.39	0.46	0.46	0.38	0.41	0.38	0.38
Rb <sub>2</sub> O	0.05	0.05	trace	trace	trace	0.41	trace	trace	trace	0.06	0.06
SrO	0.18	0.06	trace	trace	trace	0.1	trace	trace	trace	0.08	0.08
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.21	0.26	trace	trace	trace	0.38	trace	trace	trace	0.28	0.28
ZrO <sub>2</sub>	0.33	0.17	0.16	0.22	0.1	0.2	0.18	0.11	0.1	0.17	0.17

**Table 2** BET measurement of product after fusion at various temperatures

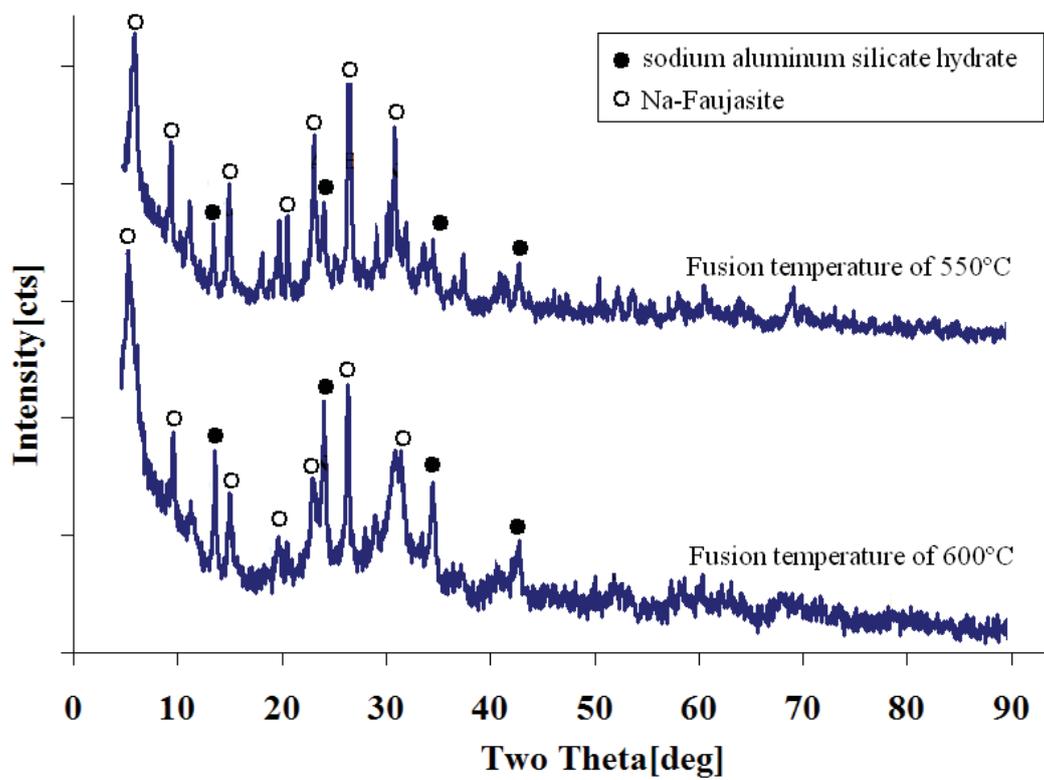
Acid-washing pretreatment	Fusion temperature (°C)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore diameter (nm)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
without	450	58.3	19.5	0.28
with	450	151.7	13.7	0.52
with	550	227.0	9.94	0.56
with	650	223.1	11.6	0.54



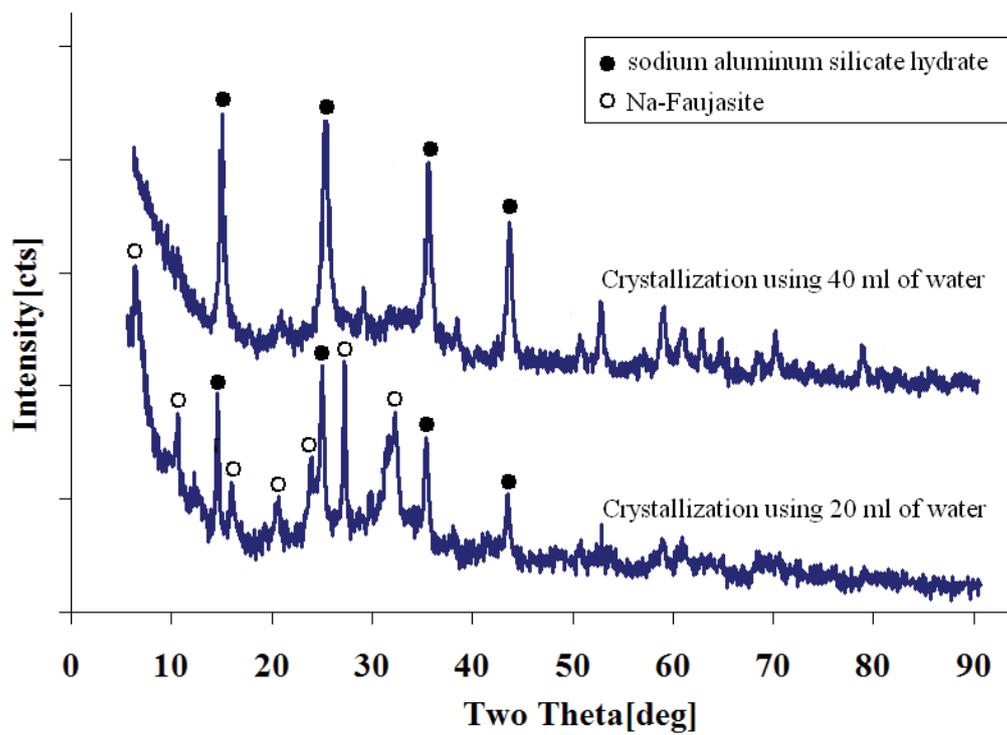
**Fig. 1** Effects of acid/CFA ratio, treatment temperature, and treatment time on product purity from the acid-washing pretreatment with HCl (20% concentration)



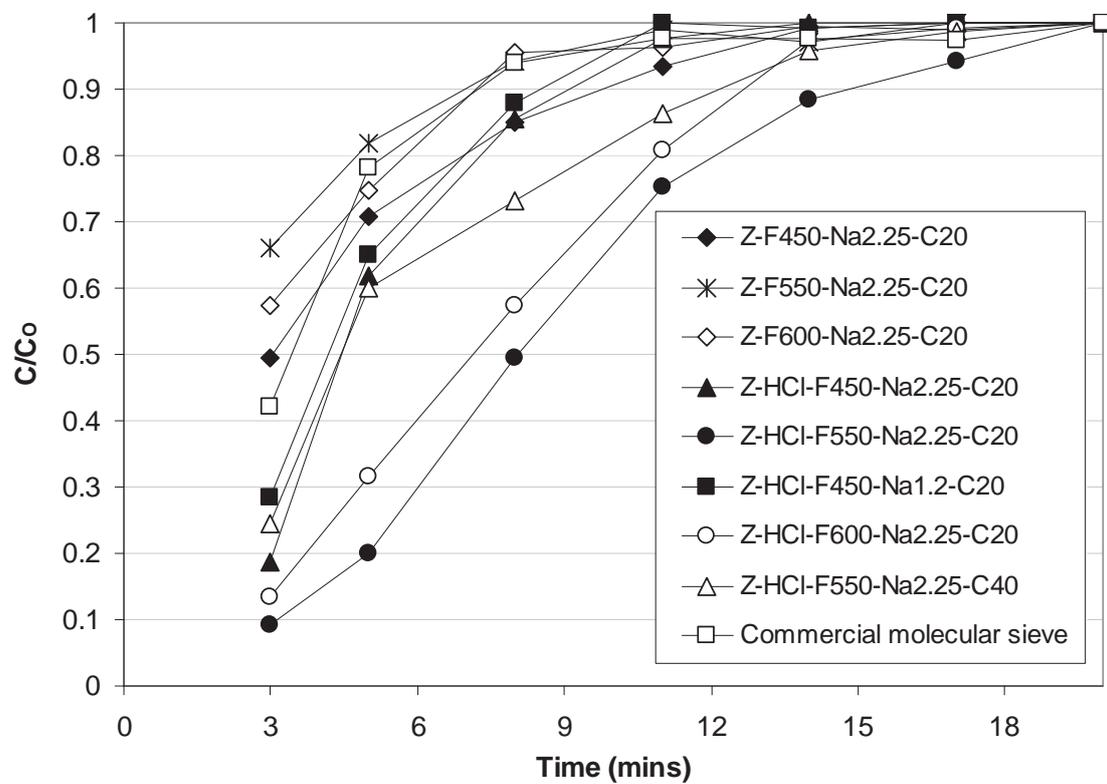
**Fig. 2** Phase formations of pretreated and non-pretreated CFA samples after fusion process (fusion temperature of 450°C with NaOH/CFA ratio of 2.25 for 12 h following with crystallization at 90°C for 4 h)



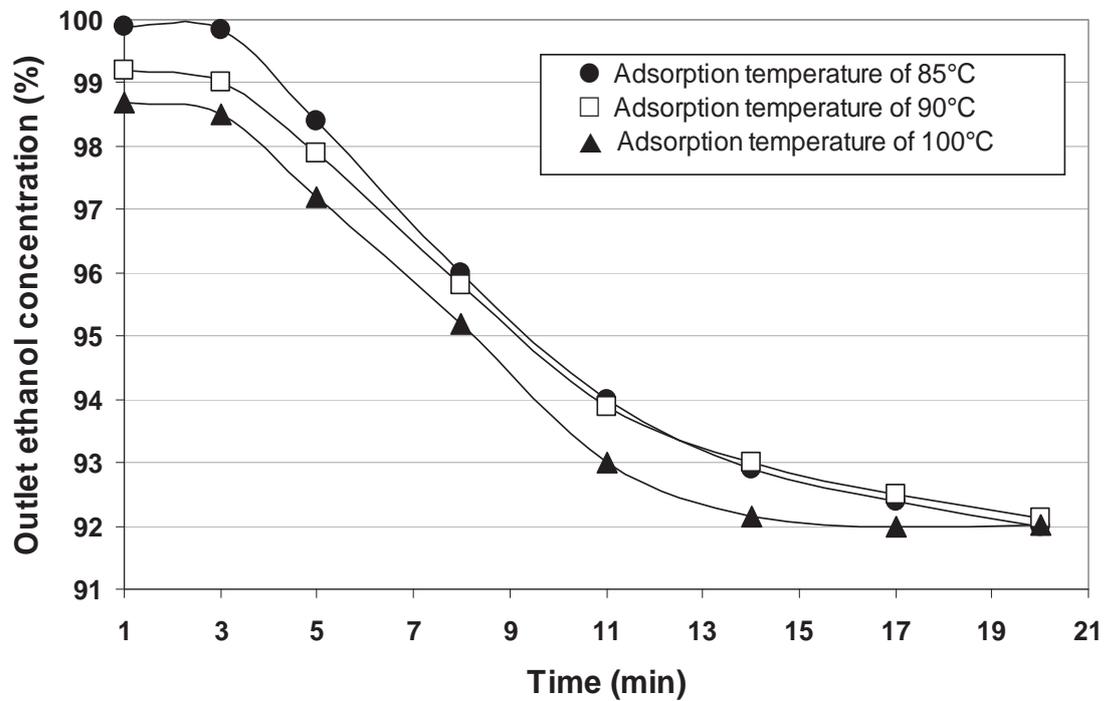
**Fig. 3** Phase formations of samples after fusion at different temperatures (using NaOH/CFA ratio of 2.25 for 12 h following with crystallization at 90°C for 4 h)



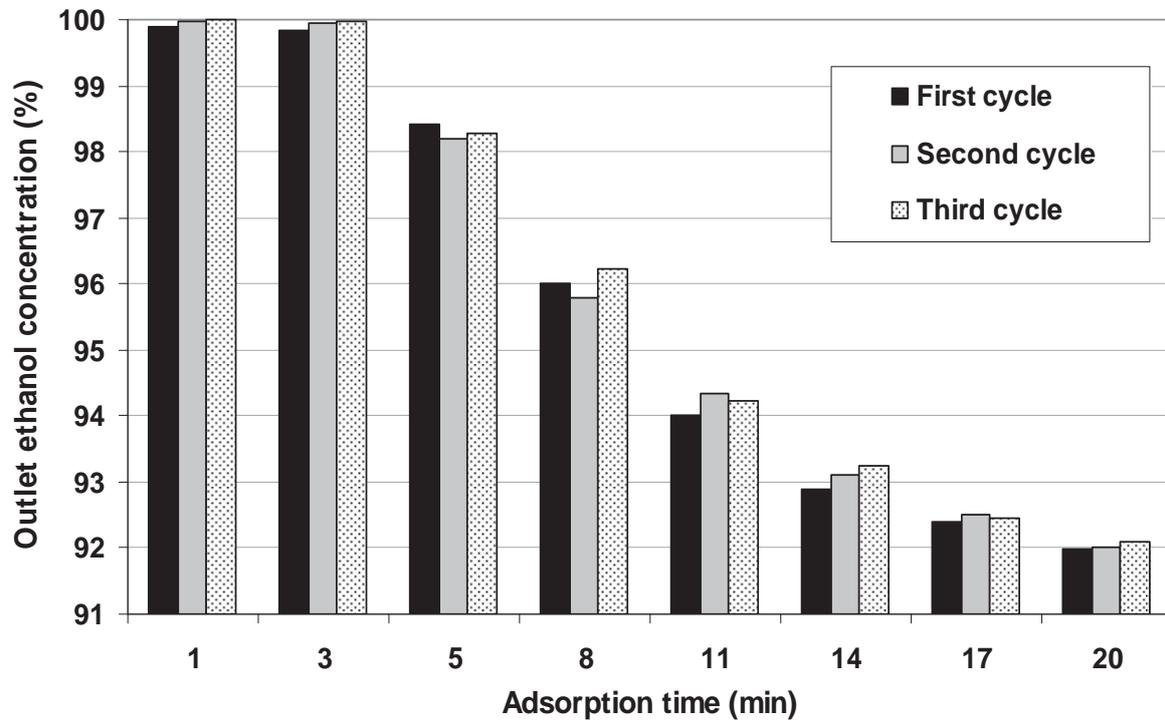
**Fig. 4** Effect of water adding during crystallization on the phase formation of sample after fusion process (fusion temperature of 450°C with NaOH/CFA ratio of 2.25 for 12 h following with crystallization at 90°C for 4 h)



**Fig. 5** Breakthrough curves of water adsorption using various sorbents (at adsorption temperature of 90°C)



**Fig. 6** Effect of adsorption temperature on the adsorption performance of Z-HCl-F550-Na<sub>2.25</sub>-C<sub>20</sub>



**Fig. 7** Effect of adsorption cycle on the adsorption performance of Z-HCl-F550-Na<sub>2</sub>.25-C<sub>20</sub> at 85°C

เอกสารแนบที่ 2

แบบ สปสทพอสป.๐๐๖-๑  
หน้า 1 ของจำนวน 3 หน้า

 ราชอาณาจักรไทย กระทรวงศึกษาธิการ	<b>สำหรับเข้าห้</b>	
	วันรับค่าของ <b>11 พ.ย. 2553</b>	เลขที่ค่าของ <b>1001001732</b>
	วันรับค่าของ	
	บัญชีกรมบัญชีกลาง ประจำปีงบประมาณ 2553	
<input checked="" type="checkbox"/> การประจักษ์ <input type="checkbox"/> การออกแบบผลิตภัณฑ์ <input type="checkbox"/> อนุมัติจัดซื้อ	ใช้กับระบบผลิตภัณฑ์	
	ประเภทผลิตภัณฑ์	
	วันประกาศใช้ฉบับ	เลขที่ประกาศใช้ฉบับ
	วันออกพิธีรับมอบอนุมัติจัดซื้อ	เลขที่พิธีรับมอบ อนุมัติจัดซื้อ
รายละเอียดการจัดทำ		
ข้าพเจ้าผู้ลงนามขอรับซื้อในคำขอรับซื้ออนุมัติจัดซื้อ ของรับซื้ออนุมัติจัดซื้อ คณะกรรมการอนุมัติจัดซื้อ พ.ศ. 2552 (แก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติพิธีรับซื้อ (ฉบับที่ 2) พ.ศ. 2555 และ พระราชบัญญัติพิธีรับซื้อ (ฉบับที่ 3) พ.ศ. 2542)		
1. ชื่อพื้นที่โครงการ ประจักษ์/การออกแบบผลิตภัณฑ์ เขตการศึกษาจะอ้างชื่อจัดเป็นกิจกรรมสำหรับโครงการปรับปรุงคุณภาพดีของจากท่านพื้น		
2. ค่าขอรับซื้อจัดซื้อการออกแบบผลิตภัณฑ์ที่เป็นคำขอสำหรับระบบผลิตภัณฑ์อย่างเดียวกันและอยู่ในคำขอ/ฉบับที่ ในจำนวน ค่าขอ ที่ยื่นในคราวเดียวกัน		
3. ผู้ขอรับซื้อจัดซื้ออนุมัติจัดซื้อ และที่อยู่ (ถนน ประเทศ) ชุดที่หน้า 1		
4. วิธีการในการขอรับซื้อจัดซื้ออนุมัติจัดซื้อ <input type="checkbox"/> ผู้ประจักษ์/ผู้ขอแบบ <input checked="" type="checkbox"/> ผู้ยื่นโอน <input type="checkbox"/> ผู้ขอรับซื้อจัดซื้อ		
5. ส่วนแยก (มี) ที่อยู่ (ถนน จังหวัด รหัสไปรษณีย์) นายสมชาย ใจดี สถาบันวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีสารสนเทศ มหาวิทยาลัย อากาศอำนวย ตำบลสุวิชัย ตำบล 12 หมู่ 13 ถนนพหลโยธิน แขวงปทุมวัน เขตปทุมวัน กรุงเทพมหานคร 10330		
6. ผู้ประจักษ์/ผู้ขอแบบผลิตภัณฑ์ และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ) ชุดที่หน้า 3		
7. คำขอรับซื้อจัดซื้ออนุมัติจัดซื้อ มีเอกสารแนบที่ขอรับซื้อค่าของคือ ผู้ขอรับซื้อจัดซื้ออนุมัติจัดซื้อ ขอให้มีชื่อ 14 เป็นคำขอรับซื้อจัดซื้ออนุมัติจัดซื้อ ในวันเดียวกับคำขอรับซื้อจัดซื้อ เลขที่ วันขึ้น เพราะคำขอรับซื้อจัดซื้ออนุมัติจัดซื้อแนบเอกสารแนบที่ขอรับซื้อกับคำขอเดิมเพราะ <input type="checkbox"/> คำขอเดิมมีการประจักษ์หลายอย่าง <input type="checkbox"/> ถูกตัดค่านับเนื่องจากผู้ขอไม่มีสิทธิ <input type="checkbox"/> ขอเปลี่ยนแปลงประเภทของสิทธิ หมายเหตุ ใบอนุมัติที่ไม่ได้เพราะขาดเอกสารหลักฐาน หรือ ใบอนุมัติที่ขอรับการอนุมัติไม่ได้รับอนุมัติเพราะขาดเอกสารหลักฐานที่ขอรับการอนุมัติ เพื่อแจ้งต่อท่านด้วย		



## 3. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร และที่อยู่ที่อยู่ที่ (เลขที่ ยานะ ประเทศ)

อุตสาหกรรมยานยนต์

อยู่ที่ เลขที่ 254 ถนนพญาไท แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพมหานคร 10330

3.1 สีสุชาติ ไทย 3.2 โทรศัพท์ 0-2160-5340-2 3.3 โทรสาร 0-2160-5345

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

อยู่ที่ 126 ถนนประชาธิปไตย แขวงบางมด เขตทุ่งครุ กรุงเทพมหานคร 10140

3.1 สีสุชาติ ไทย 3.2 โทรศัพท์ 0-2427-0039

## 6. ผู้ประพันธ์ผู้ถือกรรมสิทธิ์ลิขสิทธิ์ และที่อยู่ที่ (เลขที่ ยานะ ประเทศ)

นายประเสริฐ ภาณุพันธ์

อยู่ที่ ๓ ถนนวิภาวดีรังสิต แขวงวิภาวดีรังสิต เขตจตุจักร กรุงเทพมหานคร 10530

นายสมชาย ภาณุพันธ์

อยู่ที่ ๓๓๓ ถนนวิภาวดีรังสิต แขวงวิภาวดีรังสิต เขตจตุจักร กรุงเทพมหานคร 10530

นายสุวิทย์ ภาณุพันธ์

อยู่ที่ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี แขวงบางมด เขตทุ่งครุ กรุงเทพมหานคร 10140

นายสมชาย ภาณุพันธ์

อยู่ที่ ๓ ถนนวิภาวดีรังสิต แขวงวิภาวดีรังสิต เขตจตุจักร กรุงเทพมหานคร 10530

เอกสารแนบที่ 3

แบบ สปส.พช.สป.001-ก

หน้า 1 ของจำนวน 3 หน้า

 สำหรับยื่นสิทธิบัตรอนุญาต <input checked="" type="checkbox"/> การประมง <input type="checkbox"/> การออกใบประมง <input type="checkbox"/> อื่นๆ	<b>สำหรับเจ้าหน้าที่</b>	
	วันรับทำขอ	25 ส.ค. 2555
	วันยื่นทำขอ	1201003154
	ตั้งถิ่นฐานในเขตการประมงระหว่างประเทศ	
	ใช้ใบกรมประมง ประเภทประมง	
ใบประกาศโฆษณา	เลขที่ประกาศโฆษณา	
ใบออกสิทธิบัตรอนุญาต	เลขที่สิทธิบัตรอนุญาต	
ตามนี้จึงยื่นเจ้าหน้าที่		
1. ชื่อที่แสดงถึงการประมง/การออกใบประมง กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ พวค. - ใบอนุญาตประมง - จากบ้านเลขที่ 123 หมู่บ้าน		
2. สำหรับยื่นสิทธิบัตรการออกใบประมงที่มีใบเป็นสี พวค. สำหรับประมงพาณิชย์อย่างใดอย่างหนึ่ง เป็นสี พวค. สำหรับ ใบจำนวน 1 ใบ พวค. ที่ยื่นใบตราวนคือ พวค.		
3. ผู้ขอรับสิทธิบัตรอนุญาต และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ) หมู่บ้าน 3		
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">                     ยกเว้นค่าธรรมเนียม                 </div>		
4. เพื่อยื่นการขอรับสิทธิบัตรอนุญาต <input type="checkbox"/> ผู้ประมงผู้ถือกรรมสิทธิ์ <input checked="" type="checkbox"/> ผู้รับโอน <input type="checkbox"/> ผู้ขอรับสิทธิโดยเหตุอื่น		
5. บ้านเลขที่ (ถ้ามี) ที่อยู่ ถนน จังหวัด รหัสไปรษณีย์ นายสมชาย นามนาม สบ. บ้านเลขที่ 123 หมู่บ้าน 3 ตำบลท่าเรือ อำเภอเมือง จังหวัด อ.ท่าเรือ จ.สมุทรสาคร 10330		5.1 ส่วนเลขที่ 1453 5.2 โทรศัพท์ 0-2160-5340-2 5.3 โทรสาร 0-2160-5343 5.4 โทรสาร
6. ผู้ประมงผู้ถือกรรมสิทธิ์ และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ) หมู่บ้าน 3		
7. สำหรับยื่นสิทธิบัตรอนุญาต มีเอกสารที่เกี่ยวข้องกับสำเนา ผู้ขอรับสิทธิบัตรอนุญาต ขอให้มี 1) ใบยื่นสำหรับยื่นสิทธิบัตรอนุญาต ในใบยื่นสำหรับยื่นสิทธิบัตร เลขที่ 123 หมู่บ้าน 3 ตำบลท่าเรือ อำเภอเมือง จังหวัดสมุทรสาคร และ 2) สำเนาใบตราวน <input type="checkbox"/> สำเนาใบตราวนประมง <input type="checkbox"/> ถูกคัดค้านเมื่อตรวจดูใบประมง <input type="checkbox"/> ขาดใบตราวนประมงของเจ้าหน้าที่		

หมายเหตุ ใบกรณีนี้ใช้สำหรับยื่นขอรับใบประมง ใบประมงฉบับนี้ใช้สำหรับยื่นขอรับใบประมงฉบับนี้  
 เป็นต้น เพราะสำหรับยื่นสิทธิบัตรอนุญาตมีเอกสารที่เกี่ยวข้องกับสำเนาใบตราวน



3. ผู้ให้บริการโทรศัพท์มือถือ และที่อยู (สถานที่ ถนน ประเทศ)

ผู้ให้บริการโทรศัพท์มือถือ

อยู่ที่ เลขที่ 254 ถนนพญาไท แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330

3.1 สัญชาติ ไทย 3.2 โทรศัพท์ 0-2160-5340-2 3.3 โทรสาร 0-2160-5343

สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

อยู่ที่ ชั้น 14 อาคาร เอส เอ็ม ทาวเวอร์ เลขที่ 979/17-21 ถนนพหลโยธิน แขวงสามเสนใน เขตพญาไท กรุงเทพฯ 10400

3.1 สัญชาติ ไทย 3.2 โทรศัพท์ 0-2278-8200 3.3 โทรสาร 0-2298-0476

4. ผู้ประเมินผู้ให้บริการขนส่งสินค้า และที่อยู (สถานที่ ถนน ประเทศ)

ธนาคารพาณิชย์ สาขา ประเวศวัง อธิบดี

อยู่ที่ อาคารวิสาขารามคดี ศาลาว่าการศาลเจ้าคุณเทพารักษ์ ถนนพญาไท แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330

ธนาคารพาณิชย์ สาขา นานา สตรี ซิตี้

อยู่ที่ บิโกลีตัส เซ็นเตอร์ เซ็นทรัลพลาซ่า นานา สตรี ซิตี้ ถนนวิภาวดีรังสิต แขวงบางเขน เขตจตุจักร กรุงเทพฯ 10140

ดร. นวีน วิริยะกุล

อยู่ที่ ศูนย์นิเวศน์เทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ 111 อุทยานวิทยาศาสตร์ประเทศไทย

ถนนพหลโยธิน ตำบลคลองเตย อำเภอคลองเตย จังหวัดปทุมธานี 12120

น.ส.กาญจนา พิลาการ

อยู่ที่ อาคารวิสาขารามคดี ศาลาว่าการศาลเจ้าคุณเทพารักษ์ ถนนพญาไท แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330

## ภาคผนวก 2

ตารางเปรียบเทียบวัตถุประสงค์ กิจกรรมที่วางแผนไว้ และกิจกรรมที่ดำเนินการมา และผลที่ได้รับตลอดโครงการ

กิจกรรม	ระยะเวลา (เดือน)			
	1-6	7-12	13-18	19-24
เก็บตัวอย่างแร่ลอกจากโรงงานอุตสาหกรรม และทำการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของแร่ลอดดังกล่าว	■			
ศึกษากระบวนการแปรสภาพแร่ลอดโดยใช้กระบวนการ Fusion และกระบวนการ Hydrothermal ที่สภาวะการทำงานต่างๆ (อุณหภูมิ ความดัน และชนิดของสารเติมแต่งที่ใช่) เพื่อเปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของแต่ละกระบวนการ	■	■		
วิเคราะห์ความบริสุทธิ์และคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผลิตได้	■	■		
นำโมเลกุลาร์ซีฟที่ได้ไปทำการทดสอบคุณสมบัติในการดูดซับน้ำออกจากเอทานอล 95% เพื่อหาสภาวะที่ดีที่สุดสำหรับการดูดซับ		■	■	
วิเคราะห์ศักยภาพในการนำตัวดูดซับกลับมาใช้ใหม่		■	■	
ทำการออกแบบระบบผลิตโมเลกุลาร์ซีฟจากแร่ลอดเพื่อใช้ประโยชน์ในระดับอุตสาหกรรม			■	■
ทำการสร้างระบบต้นแบบในการผลิตโมเลกุลาร์ซีฟจากแร่ลอด			■	■
ทดสอบผลิตโมเลกุลาร์ซีฟที่ผลิตได้จากระบบต้นแบบดังกล่าวและทำการเปรียบเทียบผลกับการผลิตโมเลกุลาร์ซีฟในระดับห้องปฏิบัติการ			■	■
คำนวณราคาผลิตโมเลกุลาร์ซีฟที่สามารถผลิตได้จากแร่ลอดและทำการเปรียบเทียบกับราคาผลิตโมเลกุลาร์ซีฟเกรดการค้าในปัจจุบัน				■
สรุปความคุ้มค่าในการผลิตโมเลกุลาร์ซีฟจากแร่ลอด				■
สรุปผลการทดลองและตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการนานาชาติ			■	■
จัดทำรายงานฉบับสมบูรณ์				■



แผนการดำเนินงาน



ผลการดำเนินงานที่ทำไปแล้ว



ผลการดำเนินงานที่กำลังดำเนิน

## Output

Output		ในกรณีล่าช้า (ผลสำเร็จไม่ถึง 100%) ให้ทำระบบสาเหตุและการแก้ไขที่ท่าน ดำเนินการ
กิจกรรมในข้อเสนอโครงการ / หรือจาก การปรับแผน	ผลสำเร็จ จ	
เก็บตัวอย่างเถ้าลอยจากโรงงานอุตสาหกรรม และทำการวิเคราะห์ หองค์ประกอบของเถ้าลอยดังกล่าว	100%	-
ศึกษากระบวนการแปรสภาพเถ้าลอยโดยใช้กระบวนการ Fusion และกระบวนการ Hydrothermal ที่สภาวะการทำงานต่างๆ (อุณหภูมิ ความดัน และชนิดของสารเติมแต่งที่ใช้) เพื่อเปรียบเทียบ ข้อดีและข้อเสียของแต่ละกระบวนการ	100%	-
วิเคราะห์ความบริสุทธิ์และคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของโมเลกุลาร์ซีฟที่ผลิตได้	100%	-
นำโมเลกุลาร์ซีฟที่ได้ไปทำการทดสอบคุณสมบัติในการดูดซับน้ำ ออกจากเอทานอล 95% เพื่อหาสภาวะที่ดีที่สุดสำหรับการดูดซับ	100%	-
วิเคราะห์ศักยภาพในการนำตัวดูดซับกลับมาใช้ใหม่	100%	-
ทำการออกแบบระบบผลิตโมเลกุลาร์ซีฟจากเถ้าลอยเพื่อใช้ ประโยชน์ในระดับอุตสาหกรรม	100%	-
ทำการสร้างระบบต้นแบบในการผลิตโมเลกุลาร์ซีฟจากเถ้าลอย	100%	-
ทดสอบผลิตโมเลกุลาร์ซีฟที่ผลิตได้จากระบบต้นแบบดังกล่าวและ ทำการเปรียบเทียบผลกับการผลิตโมเลกุลาร์ซีฟในระดับ ห้องปฏิบัติการ	100%	-
คำนวณราคาผลิตโมเลกุลาร์ซีฟที่สามารถผลิตได้จากเถ้าลอยและทำ การเปรียบเทียบกับราคาผลิตโมเลกุลาร์ซีฟเกรดการค้าในปัจจุบัน	100%	-
สรุปความคุ้มค่าในการผลิตโมเลกุลาร์ซีฟจากเถ้าลอย	100%	-
สรุปผลการทดลองและตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการ นานาชาติ	50%	ได้ส่งเอกสารเพื่อตีพิมพ์ในวารสาร Chinese Journal of Chemical Engineering ซึ่งอยู่ ระหว่างดำเนินการ
จัดทำรายงานฉบับสมบูรณ์	100%	-

ลงนาม.....

(หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน)

วันที่.....