



# วิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ

**SYNTHESIS OF SUZ-4 ZEOLITE FROM RICE HUSK ASH**

นายจิระวัฒน์ พันธนิത്യ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

พ.ศ. 2550





## ใบรับรองวิทยานิพนธ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี

วิศวกรรมเคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ

Synthesis of SUZ-4 Zeolite from Rice Husk Ash

นามผู้วิจัย นายจิระวัฒน์ พันชนิตย์

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

( รองศาสตราจารย์ไพศาล คงกาญจนาย, Ph.D. )

หัวหน้าภาควิชา

( รองศาสตราจารย์ไพศาล คงกาญจนาย, Ph.D. )

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

( รองศาสตราจารย์วินัย อาจคงหาญ, M.A. )

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ ..... เดือน ..... พ.ศ. ....

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ

Synthesis of SUZ-4 Zeolite from Rice Husk Ash

โดย

นายจิระวัฒน์ พันชนิตย์

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เพื่อขอความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2550

จิระวัฒน์ พันชนิตย์ 2550: การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ ปรินญา  
วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี  
ประธานกรรมการที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์ไพศาล คงกาญจนาย, Ph.D. 86 หน้า

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยใช้เถ้าแกลบเป็นวัตถุดิบ ด้วย  
กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ใช้เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) เป็นสาร  
กำหนดโครงสร้าง สังเคราะห์ที่อัตราส่วนของซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซล (RHA:Silica sol)  
เท่ากับ 0:100, 50:50, 70:30, 90:10 และ 100:0 อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาในช่วง  
16.21 - 33.28 อัตราส่วนโดยโมลของสารกำหนดโครงสร้างต่ออะลูมินาเท่ากับ 2.6 อัตราส่วน  
โดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาในช่วง 6.47 - 8.6 อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล  
ในช่วง 145 - 165 องศาเซลเซียส ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ ความเร็วในการกวนในช่วง 250 -  
550 รอบต่อนาที และระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลในช่วง 0 - 4 วัน จากการทดลองพบว่า สามารถ  
สังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้ในช่วงอัตราส่วนของซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ  
0:100, 50:50, 70:30 และ 90:10 อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 16.21, 21.20 และ  
26.21 อัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาเท่ากับ 7.35 และ 7.90  
ตามลำดับ สำหรับสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ คือ  
อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 150 องศาเซลเซียส ความเร็วในการกวนเท่ากับ 250 รอบต่อนาที  
และระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 4 วัน ที่อัตราส่วนของซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซล  
เท่ากับ 50:50 อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 21.20 อัตราส่วนโดยโมลของ  
โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาเท่ากับ 7.90 อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 150 องศา  
เซลเซียส ความเร็วในการกวนเท่ากับ 250 รอบต่อนาที และระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 4 วัน  
สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้สูงสุด ปริมาณ 100 เปอร์เซ็นต์ ผลึกที่ได้มีรูปร่างคล้าย  
เข็ม มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 0.13 ไมโครเมตร มีพื้นที่ผิวจำเพาะเฉลี่ยเท่ากับ 545 ตาราง  
เมตรต่อกรัม และมีขนาดรัศมีรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 5.3 Å

Jirawat Panthanit 2007: Synthesis of SUZ-4 Zeolite from Rice Husk Ash. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Associate Professor Paisan Kongkachuichay, Ph.D. 86 pages.

This research aimed to synthesize SUZ-4 zeolite using rice husk ash (RHA) as a raw material via a hydrothermal process. The structure directing agent used was tetraethyl ammonium hydroxide (TEAOH). The molar ratios of silica from RHA:Silica sol were varied as following: 0:100, 50:50, 70:30, 90:10 and 100:0 while the other conditions were controlled as following:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 16.21 - 33.28$ ,  $\text{TEAOH}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6$ ,  $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6.47 - 8.60$ , hydrothermal temperature at 145 - 165 °C, starting pressure 1 atm, rotation speed at 250 - 550 rpm, and time hydrothermal at 0 - 4 days. The results show that zeolite SUZ-4 could be synthesized at the RHA: Silica sol of 0:100, 50:50, 70:30 and 90:10,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 16.21, 21.20$  and 26.21,  $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.35$  and 7.9, The optimum condition for synthesis of SUZ-4 zeolite from Rice Husk Ash (RHA) was found at following condition: hydrothermal temperature at 150 °C, rotation speed at 250 rpm and hydrothermal time 4 days with the molar ratios of silica from RHA:Silica sol at 50:50,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 21.20$ ,  $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.90$ . The maximum yield of 100 % zeolite SUZ-4 was achieved. In addition, the obtained SUZ-4 crystal has a needle-like structure having average diameter of 0.13  $\mu\text{m}$ , average specific surface area of 545  $\text{m}^2/\text{g}$ , and average pore size of 5.3 Å

---

Student's signature

---

Thesis Advisor's signature

\_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถสำเร็จได้ ด้วยความช่วยเหลือและความกรุณาจากบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ศิริกัลยา สุวจิตานนท์ ประธานการสอบ รองศาสตราจารย์ ไพศาล คงกาญจนาย ประธานที่ปรึกษาและกรรมการ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ เหมือนเดือน พิศาลพงศ์ กรรมการร่วม ที่กรุณาสละเวลาให้คำปรึกษา และตรวจแก้ไขในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

งานวิจัยในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้รับเงินสนับสนุนจากหน่วยงาน โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านวิศวกรรมเคมี (ADB)

ในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ ซึ่งประกอบด้วยเครื่อง X-ray Diffraction, Scanning Electron Microscope และ Autosorb-1 ได้รับความอนุเคราะห์จากหลายหน่วยงาน ซึ่งข้าพเจ้าขอขอบพระคุณคุณพญูร เสนทองแก้ว จากภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ คุณละเอียด เฟ็ง โสภา จากภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

จิระวัฒน์ พันธนิษฐ์

มีนาคม 2550

## สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	3
ขอบเขตการวิจัย	3
การตรวจเอกสาร	4
แกลบและเถ้าแกลบ	4
ซีโอไลต์	6
งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวิทยานิพนธ์	18
อุปกรณ์และวิธีการ	25
อุปกรณ์	25
วิธีการ	27
ผลและวิจารณ์	33
สรุปและข้อเสนอแนะ	48
สรุป	48
ข้อเสนอแนะ	49
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	50
ภาคผนวก	54
ภาคผนวก ก	55
ภาคผนวก ข	58
ภาคผนวก ค	64
ภาคผนวก ง	67
ภาคผนวก จ	82
ประวัติการศึกษาและการทำงาน	86

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	องค์ประกอบทางเคมีของเก้าอี้เหล็ก	5
2	ประวัติของการศึกษาเกี่ยวกับซีโอไลต์	9
3	ขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ	10
4	ขนาดวิกฤตของโมเลกุลต่าง ๆ	11
5	การจำแนกกลุ่มของซีโอไลต์ตาม Secondary Building Units	12
6	สถานะที่ใช้ในการทดลองสำหรับสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4	29
7	พื้นที่ผิวจำเพาะและรัศมีรูพรุนของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ในสถานะต่างๆ	37
8	สถานะและผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ ที่อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินา และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินา ที่สถานะต่างๆ	39
9	พื้นที่ผิวจำเพาะและรัศมีรูพรุนของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ ที่อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินา ในสถานะต่างๆ	42
ตารางผนวกที่		
ก1	สถานะที่ใช้ในการทดลองสำหรับสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเก้าอี้เหล็ก	56
ข1	สูตรโมเลกุล ความบริสุทธิ์ และน้ำหนักโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4	59
จ1	ประเมินราคาวัตถุดิบเบื้องต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเก้าอี้เหล็ก	83

## สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	โครงสร้างทรงสี่หน้าของ (a) $[\text{SiO}_4]^{4-}$ และ (b) $[\text{AlO}_4]^{5-}$ และ (c) การจัดเรียงตัวในผลึกของซีโอไลต์	8
2	ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดวิกฤตของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอน กับขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ชนิดต่างๆ	11
3	โครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์ (Secondary Building Units ,SBUs)	12
4	ขั้นตอนการละลายของแก้วและการเกิดซีโอไลต์แสดงในรูปความเข้มข้นของซิลิกา(โมลต่อลิตร) กับระยะเวลา (ชั่วโมง)	14
5	โครงสร้างย่อยของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 (a) และโครงสร้างย่อยของซีโอไลต์ชนิด FER (b)	17
6	โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ระนาบ [001]	17
7	ช่องว่างของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4	18
8	ชุดเครื่องปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล พร้อมเครื่องควบคุมอุณหภูมิ และความเร็วรอบ	25
9	เครื่อง X-Ray Diffraction (XRD)	26
10	เครื่อง Scanning Electron Microscopy(SEM)	26
11	เครื่อง Autosorb-1	27
12	แก้วแกลบเผาที่ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	28
13	XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ ที่อัตราส่วนของซิลิกาจากแก้วแกลบต่อซิลิกาโซลต่างๆ; $\Delta$ = SUZ-4 , $\diamond$ = KFI (ZK-5) และ $\square$ = MER	34
14	XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4	34
15	ปริมาณซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้แก้วแกลบ (RHA) ปริมาณต่างๆ	35
16	ภาพถ่าย SEM ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้ จากการใช้แก้วแกลบปริมาณต่างๆ (a) แก้วแกลบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 100:0 (b) แก้วแกลบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 50:50 (c) แก้วแกลบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 70:30 และ (d) แก้วแกลบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 90:10	36

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
17	ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินากับปริมาณการเกิดซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่อัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาเท่ากับ 7.35 และ 7.90	39
18	ภาพถ่าย SEM ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาและอัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินา (a) 16.21, 7.35 (b) 26.21, 7.35 (c) 33.28, 7.35 และ (d) 16.21, 7.90	41
19	ปริมาณของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลในการสังเคราะห์ต่างๆ	43
20	ปริมาณของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล ในการสังเคราะห์ต่างๆ	45
21	ปริมาณของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ความเร็วในการกวน ในการสังเคราะห์ต่างๆ	46
<b>ภาพผนวกที่</b>		
ค1	XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4	65
ค2	XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด KFI (ZK-5)	65
ค3	XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด MER	66
ง1	XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 1.1	68
ง2	XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 1.2	68
ง3	XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 1.3	69
ง4	XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 1.4	69
ง5	XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 1.5	70
ง6	XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 2.1	70
ง7	XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 2.2	71
ง8	XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 2.3	71



## การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ

### Synthesis of SUZ-4 Zeolite from Rice Husk Ash

#### คำนำ

ปัจจุบันมีการใช้เครื่องยนต์หลายประเภท ซึ่งเครื่องยนต์แต่ละประเภทมีการใช้น้ำมันหรือก๊าซเป็นตัวขับเคลื่อน เมื่อเครื่องยนต์เกิดการสันดาปจะปล่อยก๊าซเสียออกมาส่วนหนึ่ง คือ กลุ่มก๊าซที่เรียกว่าน็อกซ์ ( $\text{NO}_x$ ) ซึ่งประกอบด้วย  $\text{NO}$  และ  $\text{NO}_2$  ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง  $\text{N}_2$  และ  $\text{O}_2$  ที่อุณหภูมิสูง จัดเป็นก๊าซพิษที่มีข้อบังคับทางสิ่งแวดล้อมในเรื่องปริมาณที่ยอมให้ปล่อยออกสู่บรรยากาศ ถึงแม้ว่าในรถยนต์นั้นจะติดตั้ง Catalytic Converter ซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Three-Way Catalyst (TWC) ช่วยในการกำจัดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนส่วนที่เหลือ  $\text{CO}$  และ  $\text{NO}_x$  ได้มากกว่า 99% แต่ก็มีข้อจำกัดตรงที่ TWC ไม่เหมาะกับเครื่องยนต์ยุคใหม่ที่พัฒนาให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น ไม่สามารถกำจัด  $\text{NO}_x$  ภายใต้อากาศที่มี  $\text{O}_2$  จึงมีความพยายามที่จะพัฒนาสารตัวเร่งปฏิกิริยาตัวใหม่ที่สามารถกำจัด  $\text{NO}_x$  ได้ดีภายใต้สภาวะที่มี  $\text{O}_2$  ตัวเร่งที่ต้องการต้องมีความว่องไวสูงมาก เพราะมีเวลาในการทำปฏิกิริยา สั้นมาก และในบางสภาวะต้องทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิก่อนข้างต่ำ จนถึงปัจจุบันยังไม่สามารถพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตอบสนองความต้องการดังกล่าวได้ครบทุกด้าน แต่ก็มีมีความพยายามที่จะสังเคราะห์และทดลองใช้ตัวเร่งชนิดต่างๆ ซึ่งตัวเร่งที่ได้รับความสนใจมากที่สุดกลุ่มหนึ่ง คือ ซีโอไลต์ชนิด MFI (ZSM-5), MOR, FAU, FER และ IM5 (Gujar and Price, 2002) ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของ Cu, Pt, Ag, Fe, Co, Ce, Rh, Pd, Ni, Mn และ Ga โดยใช้ไฮโดรคาร์บอนที่เหลือจากการเผาไหม้เป็นตัวรีดิวซ์ อย่างไรก็ตามยังมีปัญหาที่มีผลกระทบต่อความสามารถในการทำงานของซีโอไลต์เหล่านี้เป็นอย่างมากโดยเฉพาะกับ Cu-ZSM-5 เป็นตัวเร่งที่ได้รับความสนใจมากที่สุด คือ การเสื่อมสภาพอย่างถาวร (Permanent Deactivation) ภายใต้อากาศที่มีไอน้ำ ทำให้เกิดการสูญเสียอะตอมของอะลูมิเนียมจากโครงสร้าง (Hydrothermal De-alumination)

ซีโอไลต์ SUZ-4 เป็นซีโอไลต์สังเคราะห์ที่จดสิทธิบัตรโดย British Petroleum Company ในปี 1992 มีโครงสร้างใกล้เคียงกับ Ferrierite (FER) ภายในโครงสร้างมีโพรงต่อเนื่อง 2 ขนาด คือ 4.6 และ 5.2 Å เส้นผ่านศูนย์กลาง (Lawton et al., 1993) ผลึกมีโครงสร้างแบบ Orthorhombic เมื่อ

ผลึกโตจะลักษณะรูปร่างคล้ายรูปเข็ม (Gujar and Price, 2002) ในขั้นตอนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ส่วนใหญ่ใช้สารกำหนดโครงสร้าง (Structure Directing Agent, SDA) เป็น Tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) (Asensi et al., 1999 and Price, 2001) และ  $N',N',N',N',N',N'$ -hexaethylpentanediammonium bromide (Paik et al., 2000, 2001) โดย Subbiah et al. (2003) ได้ทดสอบความเสถียรของ Cu/SUZ-4 และ K/SUZ-4 เปรียบเทียบกับ Na/ZSM-5 ที่ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้การป้อนออกซิเจน 5 เปอร์เซ็นต์ และไอน้ำ 2.5 เปอร์เซ็นต์ ในกระแสของไนโตรเจนเป็นเวลา 4 ชั่วโมง และไม่พบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและการสูญเสีย Al ในโครงสร้างของ SUZ-4 ขณะที่ Na/ZSM-5 สูญเสีย Al ไปประมาณ 65 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งแสดงถึงความเหมาะสมของ SUZ-4 ในการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดิวซ์ Lean-NO<sub>x</sub> ซึ่งต้องการตัวเร่งที่มีความเสถียรสูง

งานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลโดยใช้แกลบเป็นสารตั้งต้นทดแทนการใช้สารเคมี เพื่อการลดต้นทุนการผลิตและเพิ่มมูลค่าของแกลบ

### วัตถุประสงค์

1. หาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล
2. ศึกษาคุณสมบัติของซีโอไลต์ที่เตรียมได้

### ขอบเขตการวิจัย

1. ใช้เถ้าแกลบเป็นวัตถุดิบ
2. ใช้เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) เป็นสารกำหนดโครงสร้าง
3. ช่วงการศึกษาในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้แก่
  - 3.1 อัตราส่วนเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซล (RHA:Silica sol) ในช่วง 0:100, 50:50, 70:30, 90:10 และ 100:0 ตามลำดับ
  - 3.2 อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาในช่วง 16.21 - 33.28
  - 3.3 อัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาในช่วง 6.47 - 8.60
  - 3.4 ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลในการสังเคราะห์ในช่วง 0 - 4 วัน
  - 3.5 อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลในช่วง 145 - 165 องศาเซลเซียส
  - 3.6 ความเร็วในการกวนสารประกอบเจลในช่วง 200 - 600 รอบต่อนาที
4. คุณสมบัติของซีโอไลต์ที่วิเคราะห์ได้แก่
  - 4.1 ชนิดของซีโอไลต์ที่ได้ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD)
  - 4.2 ลักษณะรูปร่างผลึกด้วยเครื่อง Electron Scanning Microscope (SEM)
  - 4.3 พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนด้วยเครื่อง Autosorb-1

## การตรวจเอกสาร

### แกลบและเถ้าแกลบ

สำหรับประเทศไทยนั้น ข้าวเป็นพืชเศรษฐกิจที่มีการปลูกและส่งออกมากที่สุด ดังนั้น แกลบซึ่งเป็นกากของเสียที่เกิดจากการสีข้าว จึงถูกผลิตออกมาในแต่ละปีเป็นจำนวนมาก แต่เดิมนั้น มีโรงสีข้าวที่มีขนาดใหญ่จำนวนมากไม่น้อยใช้แกลบในการขับเคลื่อนเครื่องสีข้าว ผลิตไฟฟ้า หรือไอน้ำเพื่อใช้ในการอบข้าว หรือนึ่งข้าว บางแหล่งใช้แกลบเพื่อเป็นอาหารสัตว์ แต่ถึงอย่างไรก็ตาม ก็ยังไม่สามารถจัดการกับปัญหาที่เกิดจากการที่ปริมาณของแกลบที่มีมากเกินไปจะกำจัดได้

#### 1. สมบัติพื้นฐานของแกลบและเถ้าแกลบ

จากการสำรวจข้าวจากแหล่งต่างๆ ทั่วโลก เพื่อหาค่าเฉลี่ยขององค์ประกอบต่างๆ ในแกลบ พบว่าแกลบประกอบด้วยสารอินทรีย์ประมาณ 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่วนที่เหลือเป็นสารอนินทรีย์ประเภทซิลิกา โดยความแตกต่างขององค์ประกอบต่างๆ ของแกลบขึ้นอยู่กับการเพาะปลูก ปัจจัยทางภูมิศาสตร์ ปีที่เพาะปลูก การเตรียมตัวอย่าง และวิธีวิเคราะห์ความชื้น สำหรับประเทศไทย ซึ่งเป็นประเทศที่มีข้าวเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญ จึงมีการผลิตข้าวในปริมาณสูงถึงประมาณ 17 ล้านตันต่อปี ทำให้เกิดแกลบขึ้นในปริมาณมาก จึงมีการวิจัยเพื่อนำแกลบไปใช้ประโยชน์ ซึ่งที่ผ่านมา มักนำแกลบมาใช้ประโยชน์โดยตรงเช่น

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

เมื่อนำแกลบมาเผาจะได้เถ้าแกลบ ซึ่งมีประมาณ 16.4 - 18.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยองค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบแสดงไว้ในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบ

สารประกอบ	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
SiO <sub>2</sub>	86.9 - 97.3
K <sub>2</sub> O	0.58 - 2.50
Na <sub>2</sub> O	0.00 - 1.75
CaO	0.20 - 1.50
MgO	0.12 - 0.96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00 - 0.54
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.20 - 2.85
SO <sub>3</sub>	0.10 - 1.13
Cl <sub>2</sub> O	0.00 - 0.42

ที่มา : สุภาพ และ สุพจน์ (2538)

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบที่ผ่านมา พบว่าเถ้าแกลบมีซิลิกา (SiO<sub>2</sub>) เป็นองค์ประกอบหลัก โดยที่คุณสมบัติของเถ้าแกลบและปริมาณซิลิกาในองค์ประกอบขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและระยะเวลาในการเผา เถ้าแกลบที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิต่ำมักมีสารอินทรีย์ที่ยังเผาไม่หมดเหลืออยู่มาก ส่วนการเผาเถ้าแกลบที่อุณหภูมิสูงเป็นเวลานานเพียงพอสามารถทำให้เกิดซิลิกาในรูปผลึก (Crystal) ซึ่งบดละเอียดยากและเนื่องต่อการทำปฏิกิริยา ปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของเถ้าแกลบ นอกจากสภาพที่เหมาะสมในการเผาเถ้าแกลบเพื่อให้ได้ปริมาณ ซิลิกาอสัณฐาน (Amorphous) ซึ่งมีความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาแล้ว นอกจากนี้ยังพบว่าความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาของเถ้าแกลบยังขึ้นอยู่กับขนาดของเถ้าแกลบอีกด้วย โดยเถ้าแกลบที่ถูกบดละเอียดจะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูง เนื่องจากพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่า ยังมีแกลบปริมาณมากที่ยังไม่ได้นำไปใช้ให้เกิดประโยชน์ ทำให้สิ้นเปลืองพื้นที่ในการเก็บ และถ้าเผาทิ้งก็จะทำให้เกิดมลภาวะในดิน ดังนั้น ปัจจุบันจึงมีงานวิจัยเพื่อหาแนวทางในการนำแกลบมาใช้ให้เกิดประโยชน์ เช่น การนำแกลบมาใช้แทนซีเมนต์ ซึ่งได้มีการออกแบบโรงงานผลิตซีเมนต์จากแกลบ โดยการใช้พลังงานความร้อนที่ได้จากการเผาแกลบมาใช้สำหรับหม้อต้มไอน้ำเป็นต้น

## 2. แกลบที่ได้จากการเผา

โดยทั่วไปแล้วแกลบที่ได้จากการเผา แบ่งเป็น 2 ชนิด คือ

1. แกลบดำ เกิดจากการเผาที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้คาร์บอนเหลืออยู่มาก (5-30 เปอร์เซ็นต์) แกลบลักษณะนี้มักนำไปทำสารดูดสี คาร์บอนกัมมันต์ (Activated carbon)
2. แกลบขาว เกิดจากการเผาแกลบในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 600-800 องศาเซลเซียส และมีอากาศเพียงพอ แกลบชนิดนี้ใช้ประโยชน์ในการทำวัสดุทนไฟ ซึ่งทนได้ถึง 1400 องศาเซลเซียส ใช้หลอมทำแก้วแทนทรายขาว หรือใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารประกอบซิลิกาอื่นๆ

เนื่องจากองค์ประกอบส่วนใหญ่ของแกลบ ประกอบด้วยของแข็งออสัญฐานของซิลิกาและอะลูมินา จึงมีความเป็นไปได้ในการนำแกลบมาใช้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ซึ่งเป็นสารที่มีมูลค่าสูงและมีประโยชน์ในการใช้งานหลากหลายเช่น ใช้ประโยชน์ในการแลกเปลี่ยนไอออน เพื่อกำจัดโลหะหนักและสารพิษในน้ำเสีย และยังใช้เป็นสารดูดซับ (Sorption agents) เพื่อดูดซับก๊าซที่เป็นพิษ นอกจากนี้แล้วประโยชน์ที่สำคัญอีกอย่างหนึ่ง คือ ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เป็นต้น (จรัส, 2540) จากผลงานวิจัยของหลายๆ ประเทศที่ผ่านมาพบว่าสามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดต่างๆจากแกลบได้

### ซีโอไลต์

การค้นพบซีโอไลต์ครั้งแรกเกิดขึ้นในช่วงกลางศตวรรษที่ 18 ซีโอไลต์ที่พบตามธรรมชาติมีอย่างน้อย 40 ชนิด พบได้ตามทะเลสาบที่มีความเป็นด่างและความเค็ม พื้นผิวดินที่แห้งและมีค่าพีเอชสูง การสะสมในสัตว์น้ำ และบริเวณที่มีน้ำเค็มและค่าพีเอชสูง นอกจากนี้พบว่าซีโอไลต์จาก

การสังเคราะห์มีมากกว่า 150 ชนิด (Dyer, 1992) ตัวอย่างซีโอไลต์และประวัติของการศึกษาเกี่ยวกับซีโอไลต์ แสดงดังตารางที่ 2 ต่อมาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ได้จากปฏิกิริยาทางเคมีของซิลิกา อะลูมินา โซเดียมออกไซด์ และโพแทสเซียมออกไซด์ โดยสังเคราะห์ด้วยกระบวนการปรับปรุงคุณภาพด้วยความร้อนภายใต้ความดันไอน้ำอิ่มตัว (Hydrothermal treatment) และสภาวะที่เป็นด่างสูง ซึ่งซีโอไลต์สังเคราะห์จะมีองค์ประกอบที่สม่ำเสมอ มีโครงสร้างที่แน่นอน มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง มีประโยชน์ในด้านอุตสาหกรรมต่างๆ และมีมูลค่าสูงในเชิงพาณิชย์

## 1. นิยามของซีโอไลต์

ซีโอไลต์จัดเป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต หรือสารอะลูมิโนฟอสเฟตมีสูตร โครงสร้างทางเคมี คือ  $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] wH_2O$

เมื่อ M คือ ไอออนบวกที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ x

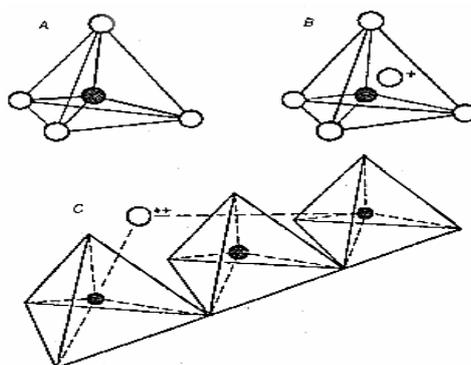
w คือ จำนวนโมเลกุลของน้ำ

y/x คือ อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมินัม (Si/Al) จะมีค่าอยู่ในช่วง 1 - 5 (Breck, 1974)

เนื่องจากโครงสร้างของซีโอไลต์มีขนาดของช่องว่างหรือโพรงที่สม่ำเสมอ โดยทั่วไปมีค่าประมาณ 3 - 10 อังสตรอม ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับหน่วยของโครงสร้างของผลึก จากการที่ซีโอไลต์มีขนาดของโพรงที่สม่ำเสมอ จึงทำให้มีสมบัติของตะแกรงร่อนโมเลกุล ซึ่งซีโอไลต์ยอมให้โมเลกุลที่มีขนาดเล็กกว่าโพรงเข้าไปในโครงสร้าง ในขณะที่โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่กว่าโพรงไม่สามารถผ่านเข้าได้ นอกจากซีโอไลต์จะมีสมบัติของตะแกรงร่อนโมเลกุลแล้ว ถ่านหิน แก้วที่มีรูพรุน (Porous glass) ถ่านคาร์บอน (Active carbons) ก็มีสมบัตินี้เช่นกัน (Breck, 1974) อย่างไรก็ตามสมบัติของซีโอไลต์ขึ้นกับลักษณะโครงสร้าง ขนาด รูปร่าง และช่องว่างภายในผลึก รวมไปถึงตำแหน่งของประจุและขนาดของไอออนบวกที่อยู่ในโครงสร้าง (Bhatia, 1990)

โครงสร้าง 3 มิติของซีโอไลต์เกิดจากการเชื่อมต่อกันของหน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ (Primary building units) ซึ่งมีลักษณะเป็นรูปทรงสี่หน้า (Tetrahedral) ของซิลิเกต (Silicates,  $[SiO_4]^{4-}$ ) รูปทรงสี่หน้าของอะลูมินเนต (Aluminate,  $[AlO_4]^{5-}$ ) หรือรูปทรงสี่หน้าของฟอสเฟต (Phosphate,  $[PO_4]^{3-}$ ) เกิดเป็นหน่วยย่อย (Sub-units) ซึ่งเรียกว่าหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary building units, Sbus) หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิมิรูปร่างหลายแบบแตกต่างกันซึ่งมุมของรูปหลาย

เหลี่ยมแต่ละรูปจะแทนด้วยรูปทรงสี่หน้าจำนวน 1 หน่วย หน่วยโครงสร้างทุกยูนิตอาจมีโครงสร้างเป็นวงเดี่ยว ดังแสดงในภาพที่ 1



ภาพที่ 1 โครงสร้างทรงสี่หน้าของ (a)  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  และ (b)  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  และ (c) การจัดเรียงตัวในผลึกของซีโอไลต์

ที่มา : นุรุต (2546)

นอกจากนี้ชนิดของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จะขึ้นอยู่กับปัจจัยที่ใช้ในการสังเคราะห์เช่น ความเข้มข้นของไอออนบวกของโลหะ อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินา พีเอช ระยะเวลา อุณหภูมิ ความดัน และชนิดและความเข้มข้นของสารที่ช่วยในการเกิดซีโอไลต์ (Bhatia, 1990 and Yang, 1997)

สมบัติของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเนื่องจาก โครงสร้าง (Breck, 1974)

1. สามารถเก็บน้ำไว้ในโครงสร้างได้สูง มีพฤติกรรมของ Zeolite material
2. มีความหนาแน่นต่ำและมีปริมาตรช่องว่างมากเมื่อถูกดึงน้ำออกจากโครงสร้าง
3. มีความเสถียรเมื่อน้ำถูกดึงออกจากโครงสร้าง
4. สามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวกได้
5. มีขนาดช่องว่างที่เท่ากันสม่ำเสมอเมื่อผลึกถูกดึงน้ำออกจากโครงสร้าง
6. สามารถดูดซับก๊าซและไอได้
7. มีสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 2 ประวัติของการศึกษาเกี่ยวกับซีโอไลต์

ค.ศ.	เหตุการณ์
1756	การค้นพบซีโอไลต์ธรรมชาติเป็นครั้งแรก โดยให้ชื่อว่า Stibite
1825	การค้นพบซีโอไลต์ธรรมชาติชนิด Levynite
1842	การค้นพบซีโอไลต์ธรรมชาติชนิด Faujasite
1862	การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด Levynite เป็นครั้งแรก
1862	การค้นพบซีโอไลต์ธรรมชาติชนิด Mordenite
1870-1888	การศึกษาคุณสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์เป็นครั้งแรก
1890	การค้นพบซีโอไลต์ธรรมชาติชนิด Erionite
1929	การอธิบายถึงความเป็นกรดในซีโอไลต์
1930-1934	การกำหนดโครงสร้างของซีโอไลต์เป็นครั้งแรก
1930	การอธิบายคุณสมบัติตะแกรงร่อนโมเลกุล (Molecular sieve) ของซีโอไลต์
1948	สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์บริสุทธิ์ได้เป็นครั้งแรก
1948	การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด Mordenite
1949	การเตรียมซีโอไลต์ในรูปกรด
1956-1964	การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด A, X และ Y โดยบริษัท Union carbide
1962	การนำซีโอไลต์ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัว โดยบริษัท Mobil Oil
1971-1972	การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 และ ZSM -8 โดยบริษัท Mobil Oil
1975	การนำซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตเอทิลเบนซีน
1978	การนำซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ไปใช้ในการกำจัดไขมัน
1978	การศึกษาโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 และ ZSM-11
1979	การวิเคราะห์ซีโอไลต์โดยใช้เครื่อง Electron Microscopy ที่มีความละเอียดสูงและเครื่อง NMR
1985	การเริ่มนำซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ไปใช้ในการผลิตก๊าซโซลีนจากเมทานอลในระดับอุตสาหกรรม
1986	การสังเคราะห์อะลูมิโนฟอสเฟส (Aluminophosphate) และซีโอไลต์ที่มีองค์ประกอบซิลิกาสูงชนิด NU-1 และ FU-1

ที่มา : Bhatia (1990)

### 1.1 ขนาดของช่องว่างภายในของซีโอไลต์ (Pore size)

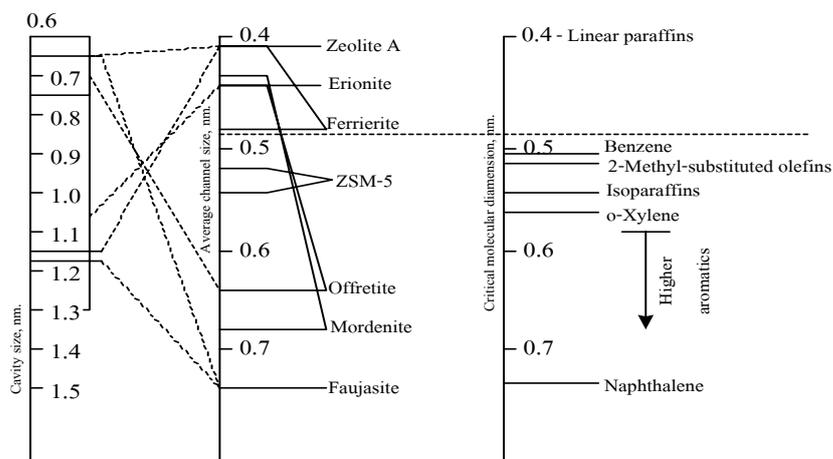
ซีโอไลต์ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีความพรุนพอสมควร เพื่อให้สารตั้งต้นสามารถแทรกซึม (Penetrate) เข้าไปถึงบริเวณที่สามารถกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาเคมีได้ (Active site) รวมทั้งผลิตภัณฑ์ก็ต้องมีความสะดวกที่จะหนี (Escape) ออกจากบริเวณกระตุ้นได้เช่นกัน โดยขนาดของช่องว่างภายในตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับจำนวนของออกซิเจนอะตอม การเชื่อมต่อของออกซิเจนอะตอม และชนิดของประจุบวก เป็นต้น โดยตารางที่ 3 แสดงขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ

นอกจากนี้ขนาดวิกฤตของโมเลกุล (Critical molecule) ของสารไฮโดรคาร์บอนก็มีความสัมพันธ์กับขนาดรูพรุนของซีโอไลต์เช่นกัน แสดงดังภาพที่ 2 และตารางที่ 4

#### ตารางที่ 3 ขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ

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

ที่มา : Gates (1992)



ภาพที่ 2 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดวิกฤตของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอน กับขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ

ที่มา : Gates (1992)

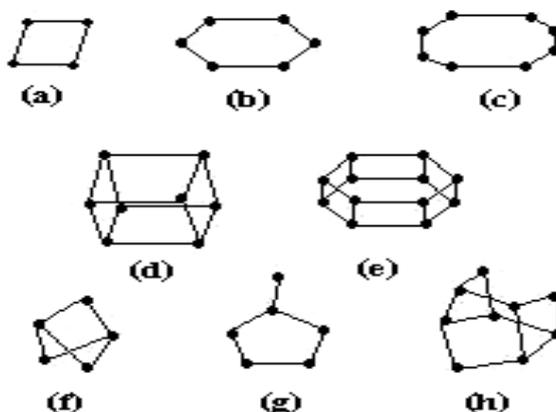
ตารางที่ 4 ขนาดวิกฤตของโมเลกุลต่าง ๆ

Molecule	Critical diameters (°A)	Molecule	Critical diameters (°A)
Hydrogen	2.4	Ethyl mercaptan	5.1
Oxygen	2.8	1-Butene	5.1
Nitrogen	3.0	trans-2-Butene	5.1
Water	3.2	1,3-Butadiene	5.2
Ammonia	3.6	Cyclohexane	6.1
Methane	4.0	Benzene	6.7
Ethylene	4.2	Toluene	6.7
Ethane	4.4	p-Xylene	6.7
Propane	4.9	m-Xylene	7.1
n- Butane	4.9	o-Xylene	7.4
Propylene	5.0	Triethylamine	8.4

ที่มา : [http:// www.sigma-aldrich.com/technical\\_bulletins/molecular\\_sieves.htm](http://www.sigma-aldrich.com/technical_bulletins/molecular_sieves.htm), March 30, 2003.

## 1.2 การจำแนกซีโอไลต์ตามลักษณะโครงสร้าง

ลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์เป็นการเชื่อมต่อกันของ  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  และ  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  จนเป็นโครงข่ายสามมิติ โดยใช้อะตอมของออกซิเจนที่มุมของทรงสี่หน้าเป็นจุดเชื่อมต่อ โครงสร้างของซีโอไลต์สามารถแบ่งเป็นหน่วยโครงสร้างย่อย ๆ (SBU-Units) ของทรงสี่หน้าของอะลูมิเนียมและซิลิกอน ที่จัดเรียงตัวซ้ำ ๆ กัน โดยเรียกหน่วยย่อยของโครงสร้างนี้ว่าเป็น Secondary Building Units (SBUs) ซึ่งแบ่งได้เป็น 8 SBUs แสดงดังภาพที่ 3 และตารางที่ 5



ภาพที่ 3 โครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์ Secondary Building Units (SBUs): (a) single four ring (S4R), (b) single six ring (S6R), (c) single eight ring (S8R), (d) double four ring (D4R), (e) double six ring (D6R), (f) complex 4-1, (g) complex 5-1 และ (h) complex 4-4-1

ที่มา : Dyer (1988)

ตารางที่ 5 การจำแนกกลุ่มของซีโอไลต์ตาม Secondary Building Units

Group	Secondary Building Units (SBUs)
1	Single 4-ring, S4R
2	Single 6-ring, S6R
3	Double 4-ring, D4R

## ตารางที่ 5 (ต่อ)

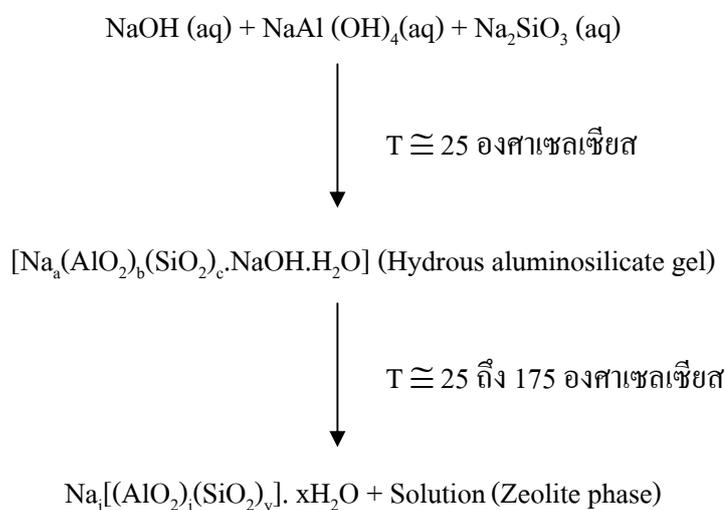
Group	Secondary Building Units (SBUs)
4	Double 6-ring, D6R
5	Complex 4-1, T5O10 unit
6	Complex 5-1, T8O16 unit
7	Complex 4-4-1, T10O20 unit

ที่มา : Breck (1974)

## 2. การสังเคราะห์ซีโอไลต์

การสังเคราะห์ซีโอไลต์สามารถทำได้โดยใช้กระบวนการปรับปรุงคุณภาพด้วยความร้อนที่ความดันไอน้ำอิ่มตัว (Hydrothermal) โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงถึง 200 องศาเซลเซียส และความดันสูง การทำปฏิกิริยานี้จะถูกทิ้งไว้ตามระยะเวลา ความดัน และอุณหภูมิที่กำหนด ภายใต้ปริมาณน้ำที่มีมากเกินไป อย่างไรก็ตามได้มีวิธีการใหม่ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่ใช้อุณหภูมิต่ำ ซึ่งซีโอไลต์สามารถเกิดขึ้นตั้งแต่อุณหภูมิต่ำจนถึงอุณหภูมิน้ำเดือด (Breck, 1974)

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



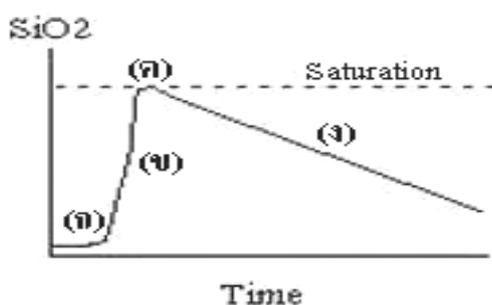
โดยที่ a, b และ c คือ จำนวนอะตอมของธาตุที่อยู่ในเฟสเจล

j และ y คือ จำนวนอะตอมของธาตุที่อยู่ในผลึกของซีโอไลต์

x คือ จำนวนโมลของน้ำที่อยู่ในผลึกของซีโอไลต์

ขั้นตอนการเกิดซีโอไลต์แบ่งออกได้เป็น 4 ขั้นตอน (Hawkin, 1981) ดังแสดงในภาพที่ 4 พบว่า ขั้นตอน (ก) เป็นช่วงการละลายของแก้วซึ่งเกิดขึ้นอย่างช้าๆ ขั้นตอน (ข) เป็นขั้นตอนที่แก้วละลายอยู่ในรูปซิลิกาผสมกันในสารละลายซึ่งเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อการละลายเกิดขึ้นจนสารละลายอิ่มตัวด้วยซิลิกาจะเริ่มเกิดผลึกซีโอไลต์ในขั้นตอน (ค) ส่วนในขั้นตอน (ง) ซิลิกาในสารละลายถูกใช้ในการเกิดซีโอไลต์ซึ่งในขณะนั้นก็มีการเกิดการละลายของแก้วเกิดขึ้นด้วยแต่มีในปริมาณที่น้อยกว่า

อย่างไรก็ตามผลึกของซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ไม่ได้อยู่ในเฟสที่สมดุล (Equilibrium phase) แต่เป็นผลึกที่อยู่ในเฟสกึ่งเสถียร (Metastable phase) ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงชนิดของเฟสเมื่อระยะเวลาหรืออุณหภูมิที่สังเคราะห์เปลี่ยนไป โดยการเปลี่ยนเฟสของซีโอไลต์จะเปลี่ยนไปยังเฟสที่มีความเสถียรมากกว่า (Breck, 1974) นอกจากนี้ชนิดของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จะขึ้นอยู่กับปัจจัยที่ใช้ในการสังเคราะห์เช่น ความเข้มข้นของไอออนบวกของโลหะ อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา pH ระยะเวลา อุณหภูมิ ความดัน และชนิดและความเข้มข้นของสารที่ช่วยในการเกิดซีโอไลต์ (Bhatia, 1990 and Yang, 1997)



ภาพที่ 4 ขั้นตอนการละลายของแก้วและการเกิดซีโอไลต์แสดงในรูปความเข้มข้นของซิลิกา (โมลต่อลิตร) กับระยะเวลา (ชั่วโมง)

ที่มา : Hawkins (1981)

### 3. องค์ประกอบหลักในการสังเคราะห์ซีโอไลต์

3.1 แหล่งของอะลูมิเนียมที่ใช้ในการการสังเคราะห์ซีโอไลต์ในการทดลอง โดยทั่วไปจะใช้ Metal aluminates เป็นสารตั้งต้น เช่น โซเดียมอะลูมิเนต หรือบางครั้งอาจใช้  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$  อะลูมิเนียมอัลคอกไซด์ เกิดอะลูมิเนียม หรือแหล่งแร่อะลูมิเนียมตามธรรมชาติ

3.2 แหล่งของซิลิกอนโดยทั่วไปจะใช้สารละลายของซิลิกา เช่น Sodium met silicate pent hydrate ซิลิกาโซล เช่น ซิลิกา 30 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก ในบางครั้งอาจใช้ซิลิกาจากซิลิกาเจล แก้วทราย แร่ ควอร์ตซ์ เป็นต้น

3.3 แหล่งของไอออนบวก ได้แก่ ไอออนบวกของโลหะหมู่ I และ หมู่ II ที่มีอยู่ในรูปของไฮดรอกไซด์ นอกจากนี้สามารถได้จากสารประกอบออกไซด์ และเกลือของโลหะหมู่ I และ II ได้

3.4 สารเคมีอื่น ๆ เช่นสารประกอบอินทรีย์ (Organic compounds) ที่แตกตัวให้ไอออนบวก ซึ่งเรียกว่าสารกำหนดโครงสร้าง (Template) โดยใส่ลงไปในเจลเพื่อช่วยในการตกผลึกของซีโอไลต์ เช่น เตตระเอทิลแอมโมเนียม เตตระโพรพิลแอมโมเนียม เป็นต้น

### 4. ประโยชน์ของซีโอไลต์

ซีโอไลต์มีประโยชน์ในอุตสาหกรรมมากมาย โดยได้ถูกนำไปใช้งานในด้านของการแลกเปลี่ยนไอออนและด้านของสารดูดซับ เช่น การนำไปเป็นส่วนผสมของผงซักฟอกเพื่อลดความกระด้างของน้ำ การนำไปบำบัดน้ำเสียโดยการแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะหนักหรือแอมโมเนียมที่มีอยู่ในน้ำ การดูดซับก๊าซที่ไม่ต้องการในกระบวนการผลิต เป็นต้น และนอกจากนี้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซีโอไลต์ยังมีประโยชน์ในด้านการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย (Dyer, 1988) ดังนี้

ประโยชน์ของซีโอไลต์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Dyer, 1988 and Bhatia, 1990)

4.1 การแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking) ซึ่งใช้ในการแตกพันธะของโมเลกุลของน้ำมันดิบที่มีสายโซ่ของไฮโดรคาร์บอนที่ยาวให้แตกตัวเป็นไฮโดรคาร์บอนที่เบากว่า ( $\text{C}_1 - \text{C}_6$ ) และสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้

4.2 การแตกตัวด้วยไฮโดรเจน (Hydro cracking) เป็นการเปลี่ยนไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ให้เป็นโมเลกุลเล็ก โดยการแตกพันธะคาร์บอน-คาร์บอนโดยใช้ไฮโดรเจนช่วย

4.3 รีฟอร์มมิง (Reforming) ทำการเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนประเภทอะลิฟาติกให้เป็นอะโรแมติก

4.4 การเปลี่ยนไอโซเมอร์ของ  $C_5$  และ  $C_6$  ( $C_5/C_6$  Isomerization) เป็นการเปลี่ยนเฮกเซนและเพนเทนที่มีค่าออกเทนต่ำให้เป็นไอโซเพนเทนและไดเมทิลบิวเทนซึ่งมีค่าออกเทนที่สูงกว่า

4.5 การกำจัดไขในน้ำมัน (Dewaxing)

4.6 การเติมหมู่อัลคิลในเบนซีน (Benzene alkylation) เช่น การผลิตเอทิลเบนซีนจากเอทิลีนและเบนซีน หรือการผลิตคิวมินจากเบนซีนและโพรพิลีน เป็นต้น

4.7 การเปลี่ยนไอโซเมอร์ของไซลีน (Xylene isomerization) เป็นการเปลี่ยนไอโซเมอร์ของ *o*-ไซลีน ให้เป็น *p*-ไซลีน ซึ่งใช้เป็น Precursor ในการเตรียมกรด Terephthalic เพื่อผลิตโพลีเอสเตอร์ (Polyester)

4.8 ใช้เป็นสารดูดซับ (Sorption agent) การใช้ซีโอไลต์เป็นตัวดูดซับนั้น ใช้ทั้งในกระบวนการทำให้แห้ง (Dehydration) การทำให้บริสุทธิ์ (Purification) และ การแยกสาร (Separation)

4.9 ใช้เป็นสารลดความกระด้างของน้ำ (Water softener) ซีโอไลต์ใช้เป็นตัวลดความกระด้างของน้ำได้

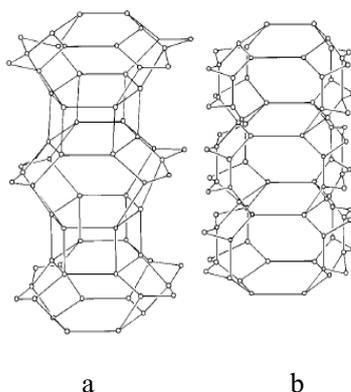
4.10 ใช้เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-exchange resin) เนื่องจากประจุบวกของโลหะที่เกาะกับซีโอไลต์นั้นเกาะอยู่อย่างหลวมๆ มันจึงพร้อมที่จะแลกเปลี่ยนกับโลหะอื่นเมื่ออยู่ในสารละลายได้ ด้วยหลักการนี้จึงสามารถประยุกต์ใช้กับการลดความกระด้างของน้ำ โดยโลหะอัลคาไล เช่น โซเดียม หรือ โพแทสเซียม ที่เกาะกับซีโอไลต์ จะแลกเปลี่ยนประจุกับแคลเซียมและแมกนีเซียม ซึ่งเป็นประจุของโลหะในน้ำที่เป็นตัวการทำให้น้ำกระด้าง และมีการนำซีโอไลต์มาใช้ลดความกระด้างของน้ำแทนฟอสเฟตในผงซักฟอก เนื่องจากฟอสเฟตนั้นถือว่าเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

## 5. ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

ซีโอไลต์ SUZ-4 เป็นซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างใกล้เคียงกับ Ferrierite (FER) มีโครงสร้างแบบทรงสี่หน้า (Orthorhombic) ภายในโครงสร้างมีโพรงต่อเนื่อง 2 ขนาด คือ 4.6 และ 5.2 Å (เส้นผ่านศูนย์กลาง) (Lawton et al., 1993) ซึ่งประกอบไปด้วยวงแหวน 5, 6, 8 และ 10 เหลี่ยม (five-, six-, eight-, and ten-membered rings) ตามลำดับ ประกอบด้วยหน่วยของโครงสร้างย่อย (Building unit) ดังภาพที่ 5(a) โดยหน่วยของโครงสร้างย่อย จะต่อกันตรงบริเวณขอบต่อเรียงกันเป็นสายโซ่

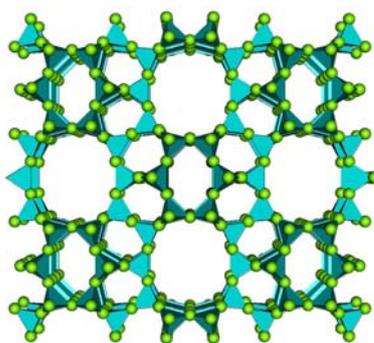
ซึ่งมีลักษณะใกล้เคียงกับซีโอไลต์ชนิด FER ดังภาพที่ 5(b) ซึ่งสายโซ่เหล่านี้ได้เชื่อมโยงต่อกันเป็นแผ่น และมีการเชื่อมโยงจากแผ่นไปเป็น โครงสร้างสามมิติ ดังภาพที่ 6

โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ประกอบไปด้วยช่องว่างสองช่องเชื่อมต่อกัน ช่องว่างแรกจะเป็นลักษณะของ ผลึกของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีลักษณะผลึกเป็น Orthorhombic ซึ่งวางตัวอยู่ในทิศ [001] ดังภาพที่ 7



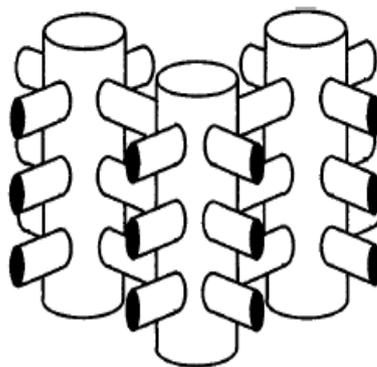
ภาพที่ 5 โครงสร้างย่อยของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 (a) และ โครงสร้างย่อยของซีโอไลต์ชนิด FER (b)

ที่มา : Hosun และคณะ (2001)



ภาพที่ 6 โครงสร้างสามมิติของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ระนาบ [001]

ที่มา : Lukyanov และคณะ (1998)



ภาพที่ 7 ช่องว่างของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

ที่มา : Luykanov และคณะ (1998)

### งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวิทยานิพนธ์

มณี และ ไพศาล (2545) ศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จากแกลบโดยแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกเป็นการเตรียมซิลิกาจากแกลบด้วย 3 วิธี คือ การเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจน การเผาด้วยเตาฟลูอิดไคเบด และการสกัดด้วยสารละลายต่าง พบว่าจะได้ซิลิกาอสังฐานบริสุทธิ์ถึง 99.9 % พื้นที่ผิวจำเพาะ 314.9970 ตารางเมตรต่อกรัม ซิลิกาอสังฐานบริสุทธิ์ 99.8 % พื้นที่ผิวจำเพาะ 330.7460 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ส่วนการเตรียมซิลิกาด้วยการสกัดจากสารละลายต่าง ได้ซิลิกาอสังฐานบริสุทธิ์ 96.6 % และมีพื้นที่ผิวจำเพาะ 403.9088 ตารางเมตรต่อกรัม ในส่วนที่สองเป็นการสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยทำการปรับสภาวะดังนี้ อัตราส่วน  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  25-1000, อัตราส่วน  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  0.1-1.0, อัตราส่วน  $\text{TPA}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$  0-4, อุณหภูมิ 160-240 องศาเซลเซียส ความดันสมบูรณ์ เริ่มต้น 1-5 บรรยากาศ ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาตั้งแต่ 3-6 ชั่วโมง พบว่าสภาวะที่เหมาะสม คือ  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ ,  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.3$ ,  $\text{TPA}^+/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5$ , อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ความดันสมบูรณ์เริ่มต้น 3 บรรยากาศ ระยะเวลาตกผลึก 2 ชั่วโมง

สุวิชา (2546) ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการผลิตผลิตภัณฑ์อะโรแมติกส์จากก๊าซโพรเพนโดยใช้ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่เตรียมจากแกลบ เพอร์ไลต์ และดินขาว ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยสามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ได้ความบริสุทธิ์ 70, 70

และ 100 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ตามลำดับ เมื่อนำไปทดสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาโดยแปรค่าอุณหภูมิ 400-600 องศาเซลเซียส และความเร็วเชิงสเปซ 770-3,100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชั่วโมง เปรียบเทียบกับซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 บริสุทธิ์ 100 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ที่สังเคราะห์จากสารเคมีบริสุทธิ์พบว่า สำหรับทุก ๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้น ได้แก่ มีเทน ( $C_1$ ) อีเทน ( $C_2$ ) และอีเทน ( $C_{2=}$ ) โดยมีบิวเทน ( $C_4$ ) บิวทีน ( $C_{4=}$ ) เพนเทน ( $C_5$ ) และเบนซีน โทลูอีน ไซลีน (BTX) เป็นผลิตภัณฑ์รอง การเพิ่มความเร็วเชิงสเปซทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของโพรเพนลดลง ตรงข้ามกับการเพิ่มอุณหภูมิที่ทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของโพรเพนเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ในการเร่งปฏิกิริยาพบว่า ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากดินขาว (บริสุทธิ์ 100 เปอร์เซ็นต์) ให้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของ BTX สูงสุด คือ 25 ซึ่งสูงกว่าซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 บริสุทธิ์ 100 เปอร์เซ็นต์ ที่สังเคราะห์จากสารเคมี (18 เปอร์เซ็นต์) แต่ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากแคลสและเพอร์ไลต์กลับให้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของ BTX ต่ำกว่าการใช้ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จากสารเคมี (ที่ความบริสุทธิ์ 70 เปอร์เซ็นต์) และระดับการปนเปื้อนของเหล็กออกไซด์ในเพอร์ไลต์และดินขาวไม่มีผลต่อปฏิกิริยาการเกิด BTX

Asensi et al., (1999) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชัน ของ n-บิวทีน เทียบกับซีโอไลต์ชนิด FER จากการทดลองได้ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ขึ้นมาโดยได้ใช้ โซเดียมอะลูมิเนต (56%  $Al_2O_3$ , 37%  $Na_2O$  และ 7%  $H_2O$ ) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) สารโครงสร้าง (TEAOH) และ ซิลิกาโซล ( $SiO_2$ , Ludox AS-40, Dupont) เป็นวัตถุดิบ ทำการผสมสารและกวนอย่างต่อเนื่องจนเกิดเป็นสารประกอบเจล หลังจากนั้นนำสารประกอบเจลมาทำการสังเคราะห์ในเครื่องปฏิกรณ์ (Teflon-lined) ความจุ 60 ลูกบาศก์เซนติเมตร อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส โดยใช้ความเร็วรอบต่ำ 60 และ 250 รอบต่อนาที พบว่าเกิดซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่อัตราส่วนโดยโมล  $21.2SiO_2:Al_2O_3:7.9KOH:2.6TEAOH:498.6H_2O$  ซึ่งเกิดซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สภาวะเช่นเดียวกันของ Lawton และคณะ (1993) หลังจากนั้นทิ้งผลึกให้เย็นแล้วกรองผลึกหลังจากนั้นล้างผลึกด้วยน้ำให้มีค่า pH < 9 แล้วนำผลึกที่ได้ไปอบแห้งที่ อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส นำผลึกที่อบแห้งไปเผาที่อุณหภูมิ 540 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และจากการทำปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชันพบว่าซีโอไลต์ชนิด H-SUZ-4 เกิดไอโซบิวทีน สูงกว่าซีโอไลต์ชนิด H-FER และมีอัตราการเสื่อมสภาพที่ช้ากว่าจึงเหมาะที่นำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานี้ได้

Choo et al., (2001) ศึกษาและเปรียบเทียบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาเคมีและการหมุนสะท้อนไปมาของอนุภาค (Electron spin resonance, ESR) ของซีโอไลต์ที่ใช้ในกระบวนการไดเมอร์ไลเซชัน ของเอททิลีนโดยเปรียบเทียบระหว่างการใช้ซีโอไลต์ชนิด Clinoptilolite, Mordenite, Ferrierite และ SUZ-4 ซึ่งใช้โลหะ Pd ในการแลกเปลี่ยนไอออน จากการทดลองพบว่าโลหะไอออนบนซีโอไลต์ PdH-Clinoptilolite, PdH-Mordenite, PdH-Ferrierite และ PdH-SUZ-4 ในระบบมีช่องว่างของรูพรุนแตกต่างกัน ทำให้มีผลต่อการดูดซับและทำปฏิกิริยาของโลหะไอออน Pd (I) ด้วยจากการตรวจสอบพบว่าโลหะไอออน Pd (I) มีความเหมาะสมต่อความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ จากการวิเคราะห์ผลด้วย ESR ซึ่งพบว่าความร้อนและไฮโดรเจนทำให้โลหะไอออน Pd(II) บนซีโอไลต์ชนิด Clinoptilolite, Mordenite, Ferrierite และ SUZ-4 ทำให้เกิดปฏิกิริยาไดเมอร์ไลเซชันช้าลง เมื่อเปรียบเทียบกับโลหะไอออน Pd(I) ซึ่งค่า ESR ที่ได้ค่อนข้างแตกต่างกันมาก การทำปฏิกิริยาซึ่งกันและกันของโลหะไอออน Pd(I) กับขนาดอนุภาคของซีโอไลต์ที่ใช้ในการดูดซับซึ่งพบว่าไอออนที่อยู่บนซีโอไลต์ชนิด PdH- Mordenite และ PdH-Ferrierite มีแนวโน้มเหมือนกันคือไม่มีความแตกต่างซึ่งกันและกัน ทั้งนี้แสดงว่ามีโลหะไอออน Pd(I) อยู่ในโครงสร้างโมเลกุลที่ช่องว่างหลักๆ คือ 12 และ 10 เหลี่ยมตามลำดับ อย่างไรก็ตามซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่แลกเปลี่ยนไอออนแล้ว นำมาทำปฏิกิริยาไดเมอร์ไลเซชันเห็นผลได้ชัดเจนกว่าซีโอไลต์ชนิดอื่นๆที่กล่าวมา ซึ่งการดูดซับเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 298 องศาเซลวิน ทำให้โลหะไอออน Pd(II) ลดรูปลงเป็น Pd(I) ทั้งนี้ไอออนทั้งสองทำให้ขนาดรูปร่างของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เปลี่ยนแปลงและมีความแตกต่างซึ่งกันและกัน คือ ความแตกต่างของโลหะไอออนบนซีโอไลต์ แต่ยังคงพบว่าคุณสมบัติความเข้มแสงสูงๆ (Intensity) มีผลต่อกระบวนการดูดซับ ทั้งนี้จากการวิเคราะห์ยังพบอีกว่า ESR และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา แสดงให้เห็นว่าโลหะไอออนของ Pd(I) มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาไดเมอร์ไลเซชันสำหรับเอททิลีนได้ เฉพาะซีโอไลต์บางชนิดเท่านั้น ซึ่งความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับพื้นที่ที่ได้รับโลหะไอออน Pd(I) และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาต้องพึงพากลไกอื่นๆ เนื่องจากโลหะไอออน Pd(I) อาจเกิดการรีดิวซ์ขึ้นในการทำปฏิกิริยา ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้อาจมีสารอื่นเกิดขึ้นนอกจากเอททิลีน เช่นมีเอททิลีนและเบนซีนผสมกันอยู่ในปริมาณที่แตกต่างกัน ซึ่งจากการวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมียืนยันได้ว่ามีเบนซีนอยู่ในสารผลิตภัณฑ์จริง ทั้งนี้แสดงว่าโลหะไอออน PdH บนซีโอไลต์ชนิด Clinoptilolite และ ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เมื่อให้ความร้อนในการทำปฏิกิริยาจนอุณหภูมิสมควร ทำให้การกระจายความร้อนได้ทั่วถึง การทำปฏิกิริยาไดเมอร์ไลเซชันจึงดีกว่าโลหะไอออนบนซีโอไลต์ชนิด Mordenite และ ซีโอไลต์ชนิด Ferrierite.

Gujar et al., (2004) ศึกษาการตรวจสอบซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยวิธีรามาน ซึ่งในการทดลองได้ใช้ เติตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ สลับกับ เฮกซะเอทิลเพนเทนไดแอมโมเนียมไฮโปรมายล์ ซึ่งเป็นสารกำหนดโครงสร้าง ซิลิกาโซล โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ อะลูมิเนียมไนเตรต โดยมีขั้นตอนการทดลองหลักๆ ดังนี้ 1) การเตรียมสารประกอบเจล 2) นำเจลที่ได้ไปสังเคราะห์โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ในการทดลองใช้เครื่องปฏิกรณ์ สเตนลิก ความจุ 600 มิลลิลิตร ภายใต้อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ โดยปรับความเร็วรอบเป็น 100 รอบต่อนาที ใช้เวลาสังเคราะห์ 4 วัน หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไป อบแห้งที่ 120 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่าเกิดผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่อัตราส่วนโดยโมลของสารประกอบเจลคือ  $7.35\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:33.3\text{SiO}_2:3.10(\text{TEA})_2\text{O}:681\text{H}_2\text{O}$  เเผาผลิตภัณฑ์ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งผลิตภัณฑ์มีรูพรุน  $4.6 \times 5.2 \text{ \AA}$  ผลิตภัณฑ์มีลักษณะรูปร่างคล้ายเข็ม มีความยาว 5-10 ไมโครเมตร และจากการทดลองพบว่า ไฮโดรเจนไอออนของ SUZ-4 ที่ความถี่สูงๆ 5000 ต่อเซนติเมตร ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอิเล็กทรอนิกส์ของไอออนไฮโดรด์ได้

Gujar and Price (2002) การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ในระบบโพแทสเซียมไอออนต่อเติระเอทิลแอมโมเนียมไอออน ในการทดลองได้ใช้ เติตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) ซิลิกาโซล ( $\text{SiO}_2$ ) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ผงอะลูมิเนียม (Al) ตามลำดับ โดยมีขั้นตอนการทดลองหลักๆ 2 ขั้นตอน 1) การเตรียมสารประกอบเจล 2) นำเจลที่ได้ไปสังเคราะห์โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ในการทดลองใช้เครื่องปฏิกรณ์ สเตนลิก ความจุ 170 มิลลิลิตร ภายใต้อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ โดยปรับความเร็วรอบเป็น 20 รอบต่อนาที ใช้เวลาสังเคราะห์ในช่วง 0 ถึง 6 วัน หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไป อบแห้ง ที่ 120 องศาเซลเซียส และเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่าอัตราส่วน  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ต่ำกว่า 20 ใช้อัตราส่วน  $\text{TEA}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  ต่ำกว่า 1.2 เกิดซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ผลิตภัณฑ์มีรูพรุน  $4.6 \times 5.2 \text{ \AA}$  ผลิตภัณฑ์มีลักษณะคล้ายเข็ม มีความยาว 1-2 ไมโครเมตร ปริมาณผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วหลังจาก 1 วัน ถึง 3 วัน ประมาณ 88 เปอร์เซ็นต์

Jiang et al., (2004) การเลือกซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาขจัดน้ำสำหรับการเปลี่ยนแปลงเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ จากการทดลองได้ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ตามรายงานการวิจัยในปี 1992 โดยใช้ อะลูมิเนียม ฟอสเฟต (0.4 กรัม Alfa Aesar) สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 3.29 กรัม และน้ำ 50.63 กรัม) สารโครงสร้าง (TEAOH 7.93 กรัม) ซิลิกาโซล 18.23 กรัม ของ ลูค็อก-เอเอท-40 (Aldrich,  $\text{SiO}_2$  40wt%)

ผสมกันโดยกวนอย่างต่อเนื่องที่ความเร็ว 500 รอบต่อนาที ที่ อุณหภูมิ 60-80 องศาเซลเซียส พบว่า เกิดเป็นสารประกอบเจล โดยมีอัตราส่วน  $16.21\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:7.92\text{K}_2\text{O}:1.83\text{TEAOH}:506.39\text{H}_2\text{O}$  หลังจากนั้นนำสารประกอบเจลที่ได้ไปสังเคราะห์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ (Teflon autoclave) ความจุ 100 มิลลิลิตร โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 165 องศาเซลเซียส เวลา 2 วัน ภายใต้อุณหภูมิรอบ 500 รอบต่อนาที หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ล้างด้วยน้ำ แล้ว อบแห้งที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และทำการเผาผลึกที่ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่า H-SUZ-4 มีคุณสมบัติใช้เป็นตัวเร่งในกระบวนการขจัดน้ำของเมทานอลได้ดีเนื่องจากมีเสถียรภาพสูง สามารถใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาค้ำสำหรับขจัดน้ำของแอลกอฮอล์ได้ดี

Lukyanov et al., (1999) ศึกษาคุณสมบัติความเป็นกรดและความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบน โครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยได้สังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากสารเคมี ซึ่งเตรียมได้จาก โปแทสเซียมไอโครอกไซด์ โซเดียมอะลูมิเนต และน้ำกลั่นผสมกันโดยกวนสาร อย่างต่อเนื่อง หลังจากนั้นนำสารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) ผสมกับสารละลายซิลิกาโซล โดย กวนสาร 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปเติมลงในสารละลายที่เตรียมก่อนหน้านี้โดยกวนสารต่อเนื่อง จนได้สารที่มีลักษณะเป็นเจล แล้วนำไปสังเคราะห์ภายใต้ไฮโดรเทอร์มัลที่ 180 องศาเซลเซียส 96 ชั่วโมง หลังจากนั้นล้างสารและกรองสาร นำสารที่ได้ไปอบที่ 120 องศาเซลเซียส แล้ว เผาสารที่ 550 องศาเซลเซียส 12 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่าอัตราส่วนสารประกอบทางเคมีเป็นดังนี้ คือ  $\text{K}_4.6\text{Na}_0.4\text{Al}_5.0\text{Si}_{31.0}\text{O}_72$  (Si:Al = 6.2) เป็นอัตราส่วนที่เกิดซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ซึ่งหลังจากเผา แล้วเผาแล้วพบว่ามีลักษณะคล้ายกับซีโอไลต์ชนิด Ferrierite อัตราส่วนสารประกอบทางเคมีคือ  $\text{K}_4.3\text{Na}_0.6\text{Al}_4.9\text{Si}_{31.1}\text{O}_72$  (Si:Al = 6.3) หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปแลกเปลี่ยนไอออน โดยใช้ แอมโมเนียมไนเตรด ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ให้ความร้อน 60 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง แล้วล้างผลึก ออก หลังจากแลกเปลี่ยนไอออนแล้วพบว่ามี SUZ-4 เหลือ 77% และมี Ferrierite เหลือ 99% ซึ่งอยู่ ในรูป H,K-SUZ-4 หลังจากนั้นนำไปทดสอบความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการวิเคราะห์ลักษณะ รูปร่างผลึกของซีโอไลต์ด้วย SEM พบว่าซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีรูปร่างคล้ายเข็ม โดยมีความยาว เฉลี่ย 0.1 -1.5 ไมโครเมตร ส่วนซีโอไลต์ชนิด Ferrierite มีรูปร่างคล้ายเม็ดยาว มีความยาวเฉลี่ย 0.1 - 1 ไมโครเมตร และจากการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา n-hexane ของซีโอไลต์ 2 ชนิด พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของ n-hexane เพิ่มขึ้นอัตราการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วย ทั้งนี้ เนื่องจากการทำปฏิกิริยาแบบการตัดโซ่โมเลกุลให้เล็กลง (Cracking) เพื่อให้ได้ ไฮโดรเจน และ  $\text{C}_1\text{-C}_4$  เป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งจากการเปรียบเทียบความแตกต่างของซีโอไลต์ทั้งสองชนิดต่อการทำปฏิกิริยา

พบว่ามีความแตกต่างกันอย่างมาก และหลังจากการทำปฏิกิริยา n-hexane พบว่าซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีอัตราการเสื่อมสภาพหลังการทำปฏิกิริยาช้ากว่าซีโอไลต์ชนิด Ferrierite

Rawtani et al., (1989) สังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 โดยใช้ซิลิกาจากเถ้าแกลบ ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 125 องศาเซลเซียส ถึง 200 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 6 ชั่วโมง ถึง 120 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยโมลของ  $(\text{TPA})_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  เป็น 3.75 ถึง 18.53 (เตตระโพรพิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นสารกำหนดโครงสร้าง) อัตราส่วนของ  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  เป็น 3.25 ถึง 15.15 และอัตราส่วนของ  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  เป็น 1,081 ถึง 2,786

Subbiah et al., (2003) ศึกษาความสม่ำเสมอของอนุภาคนาไฮโดรเทอร์มัลในการเร่งปฏิกิริยารีดักชัน  $\text{NO}_x$  สำหรับการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการรีดิวซ์  $\text{NO}_x$  ซึ่งได้สังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของไนโตรเจนออกไซด์ ( $\text{NO}_x$ ) ที่อัตราส่วนโดยมวล  $41.62\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:8.55\text{KOH}:8.82\text{TEAOH}:257.77\text{H}_2\text{O}$  และใช้โลหะในการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ก๊าซเข้า  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NO}$  และ  $\text{O}_2$  จากการทดลองพบว่าซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีสารประกอบไฮดรอกไซด์ของโลหะอยู่ เช่น  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  และ/หรือ  $\text{Cs}^+$  ดังนั้นสารประกอบไฮดรอกไซด์ของโลหะไอออน จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนบางส่วน ทั้งนี้อย่างน้อยที่สุดต้องมี 1 ไอออน ของ  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  หรือ  $\text{Co}^{2+}$  จากผลการทดลองในการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 แสดงให้เห็นว่าซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีความว่องไวและเสถียรภายใต้อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลสูงๆ ได้ และก๊าซที่ปล่อยออกมาหลังทำปฏิกิริยารีดักชันมีการเผาไหม้สมบูรณ์ก๊าซจึงไม่เป็นมลพิษทางสิ่งแวดล้อม

Zholobenko et al., (1998) ศึกษาลักษณะเฉพาะ Acid sites ของซีโอไลต์ชนิด Ferrierite และ SUZ-4 โดยจากการทดลองได้อธิบายวิธีทดสอบ Acid sites โดยใช้ FTIR เพื่อดูการเชื่อมโยงโครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลต์ทั้งสองชนิด ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า กลุ่มไฮดรอกไซด์ที่ได้รับ ความยาวคลื่นจะนำไปวิเคราะห์ถึงโครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลต์ และทำให้ทราบส่วนประกอบของสารที่อยู่ภายในโครงสร้างได้ด้วย ซึ่งซีโอไลต์ชนิด Ferrierite มีการเชื่อมโยงของไฮดรอกไซด์ได้เล็กน้อย ส่วนในโครงสร้างโมเลกุล 10,8 และ 6 เหลี่ยมมีลักษณะการเชื่อมโยงคล้ายกันเมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้กับผลจากการใช้เทคนิคการคำนวณทางคอมพิวเตอร์ ซึ่งจากผลการทดลองยังพบว่า โครงสร้างของ Al ในซีโอไลต์ชนิด Ferrierite ที่มีโครงสร้าง 8 และ 6 เหลี่ยมมีการยึดออกหรือขยายออกเป็นพิเศษทำให้เกิดการตัดโซ่โมเลกุลให้เล็กลง และยังพบว่าความเข้มข้นของ

กลุ่มไฮดรอกไซด์ในโครงสร้าง 8 เหลี่ยมมีความเข้มข้นมาก ทั้งนี้จากการทดสอบ IR ความถี่ของไฮดรอกไซด์มีค่า 3601 ต่อเซ็นติเมตร และที่ความถี่ต่างๆสังเกตเห็นได้ไม่ชัด เพราะวากลุ่มของไฮดรอกไซด์ที่อยู่ในช่องว่างเกิดการยึดออกที่เวลาเดียวกันกับทางเข้าของไฮดรอกซิลที่จำกัดไว้ในโครงสร้าง 8 เหลี่ยม และพบว่าที่โครงสร้าง 6 เหลี่ยมการเชื่อมโยงของกลุ่มไฮดรอกไซด์มีความถี่ 3565 ต่อเซ็นติเมตร ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้รูปร่างที่ได้ไม่สมบูรณ์ ส่วนซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โครงสร้างไม่เปลี่ยนแปลงหลังจากการทดสอบด้วยความยาวคลื่น และเมื่อแลกเปลี่ยนไอออนซีโอไลต์จะอยู่ในรูปของ H-D ทำให้ความยาวคลื่นเข้าไปได้ง่ายขึ้น ซึ่งจากการทดสอบ IR พบว่ามีค่าดังนี้ 3560 , 3592 และ 3610 ต่อเซ็นติเมตร ทั้งนี้มีลักษณะเช่นเดียวกับโครงสร้าง 6 , 8 และ 10 เหลี่ยมของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ส่วนค่า Intensity ของซีโอไลต์ชนิด Ferrierite พบว่ามีค่าต่ำมากๆ ทั้งนี้แสดงว่าอาจมีโพแทสเซียมไอออนเหลืออยู่หรือถูกขังไว้ในช่องว่างเล็กๆของโครงสร้าง หรืออาจอยู่ในโครงสร้าง 6 เหลี่ยมจึงทำให้ค่า Intensity ของซีโอไลต์ชนิด Ferrierite ต่ำกว่าซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

## อุปกรณ์และวิธีการ

### อุปกรณ์

1. เครื่องตะแกรงร่อน (Sieve Analysis)
2. ตู้อบ (Hot air oven) รุ่น Model DK.42
3. เครื่องบด (LABO-Mill) รุ่น UT-21 ผลิตโดยบริษัท UAMATO-NITTO
3. เครื่องให้ความร้อนและกวนแบบแท่งแม่เหล็ก (Heater and stirrer)
4. เครื่องชั่งละเอียดถึงทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น AT 400 ผลิตโดยบริษัท METTLER TOLEDO
5. เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง (pH meter) ผลิตโดยบริษัท METTLER TOLEDO SEVEN EASY
6. เครื่องเตาเผา 1200 °C รุ่น 2416 EUROTHERM ผลิตโดยบริษัท VECSTAR
7. โถดูดความชื้น (Desicator)
8. ชุดเครื่องปฏิบัติการไฮโดรเทอร์มัล พร้อมเครื่องควบคุมอุณหภูมิ และความเร็วรอบ รุ่น 4561 M ผลิตโดยบริษัท PARR (ภาพที่ 8)



ภาพที่ 8 ชุดเครื่องปฏิบัติการไฮโดรเทอร์มัล พร้อมเครื่องควบคุมอุณหภูมิ และความเร็วรอบ

### เครื่องมือวิเคราะห์

1. เครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) ยี่ห้อ Phillips รุ่น PW 1830/40 (ภาพที่ 9)
2. เครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM) ยี่ห้อ Jeol รุ่น JSM-5600 LV (ภาพที่ 10)
3. เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว ยี่ห้อ Quantachrome Instruments รุ่น Autosorb<sup>®</sup> -1-C (ภาพที่ 11)



ภาพที่ 9 เครื่อง X-Ray Diffraction (XRD)



ภาพที่ 10 เครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM)



ภาพที่ 11 เครื่อง Autosorb-1

### วัตถุดิบและสารเคมี

1. แกลบ จากโรงสีข้าวย่านรามอินทรา กรุงเทพฯ ฯ
2. ซิลิกาไซด 40 % wt. ( $\text{SiO}_2$ ) ยี่ห้อ Ludox AS-40 จากบริษัท Dupont
3. ฟองอะลูมิเนียม 99.7 % wt. (Al) จากบริษัท HiMidia Laboratories
4. เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 35 % wt. (TEAOH) จากบริษัท Sigma-Aldrich.
5. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 85 % wt. (KOH) จากบริษัท Carlo Erba Reagenti.
6. กรดไฮโดรคลอริก 37 % wt. (HCl) จากบริษัท J.T. Baker

### วิธีการ

#### 1. การเตรียมถ้ำแกลบ

จากการเตรียมซิลิกาจากถ้ำแกลบของมณีและไพศาล (2545) มีวิธีการดังนี้

- 1.1 นำแกลบไปล้างเพื่อกำจัดเศษกรวด หิน ดินทราย แล้วอบให้แห้ง

1.2 ชั่งน้ำหนักแกลบที่ได้จากข้อ 1 น้ำหนัก 100 กรัม ต้มกับกรดไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 1 ลิตร เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

1.3 นำแกลบที่ได้จากข้อ 2 ไปล้างน้ำจนหมดความเป็นกรด แล้วนำไปอบให้แห้ง

1.4 นำแกลบที่ได้จากข้อ 3 มาทำการเผาไหม้ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 12) โดยมีการเติมก๊าซออกซิเจนเพื่อช่วยในการเผาไหม้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

1.5 นำเถ้าแกลบที่ผ่านการลดและคัดขนาดอนุภาคด้วยเครื่องบดย่อยขนาด และเครื่องตะแกรงร่อนขนาด 200 Mesh เก็บใน โถดูดความชื้น เพื่อรอการนำไปใช้งาน



ภาพที่ 12 เถ้าแกลบเผาที่ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

## 2. การศึกษาตัวแปรที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ มีตัวแปรและปัจจัยหลายอย่างที่เกี่ยวเนื่อง ได้แก่ อัตราส่วนของซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซล อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินา อัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินา อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลระยะเวลาในช่วงไฮโดรเทอร์มัล และความเร็วในการกวนสารประกอบเจล โดยสามารถเลือกจากสถานะที่เหมาะสมที่สุดจากการทดลองที่ 1 ถึง 7 ตามลำดับ โดยควบคุม อัตราส่วนโดยโมลของสารกำหนดโครงสร้างต่ออะลูมินา (TEAOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) เท่ากับ 2.6 และ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่ออะลูมินาเท่ากับ 498.6 และความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เพื่อให้เข้าใจสถานะที่ใช้ทดลองได้ง่ายขึ้น จึงสรุปสถานะที่ใช้ในการทดลองทั้งหมดดังแสดงในตารางที่ 6

ตารางที่ 6 สภาวะที่ใช้ในการทดลองสำหรับสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

การทดลอง ที่	อุณหภูมิ (องศา เซลเซียส)	ระยะเวลา (วัน)	ความเร็ว (รอบต่อ นาที)	RHA:Silica sol	Si <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	150	4	250	0:100	21.2	7.9
	150	4	250	50:50	21.2	7.9
	150	4	250	70:30	21.2	7.9
	150	4	250	90:10	21.2	7.9
	150	4	250	100:0	21.2	7.9
2	150	4	250	A	16.21	7.35
	150	4	250	A	19.14	6.47
	150	4	250	A	19.14	8.23
	150	4	250	A	21.20	7.90
	150	4	250	A	26.21	7.35
	150	4	250	A	26.21	8.60
	150	4	250	A	33.28	6.47
	150	4	250	A	33.28	8.23
3	150	4	250	A	B	F
	150	4	250	A	C	F
	150	4	250	A	D	F
	150	4	250	A	E	F
4	150	4	250	A	B	G
	150	4	250	A	C	G
	150	4	250	A	D	G
	150	4	250	A	E	G
5	150	0	250	A	H	I
	150	1	250	A	H	I
	150	2	250	A	H	I
	150	3	250	A	H	I

ตารางที่ 6 (ต่อ)

การทดลอง ที่	อุณหภูมิ (องศา เซลเซียส)	ระยะเวลา (วัน)	ความเร็ว (รอบต่อ นาที)	RHA:Silica sol	Si <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	150	4	250	A	H	I
6	145	J	250	A	H	I
	150	J	250	A	H	I
	155	J	250	A	H	I
	160	J	250	A	H	I
	165	J	250	A	H	I
7	K	J	250	A	H	I
	K	J	350	A	H	I
	K	J	450	A	H	I
	K	J	550	A	H	I

หมายเหตุ

A แทนอัตราส่วนของซิลิกาจากถ้ำแก่บต่อซิลิกาโซลที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากการทดลองที่ 1

B, C, D และ E แทนอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากการทดลองที่ 2

F และ G แทนอัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากการทดลองที่ 2

H แทนอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากการทดลองที่ 3 และ 4

I แทนอัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากการทดลองที่ 3 และ 4

J แทนระยะเวลาอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากการทดลองที่ 5

K แทนอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากการทดลองที่ 6

### 3. การเตรียมซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยใช้ซิลิกาจากถ้ำเกลบผสมซิลิกาโซล

3.1 เตรียมสารละลายโพแทสเซียมอะลูมินา โดยนำโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มาละลายในน้ำกลั่น แล้วค่อยๆ เติมผงอะลูมินัมลงไป กวนสารต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 20 ถึง 25 ชั่วโมง

3.2 เตรียมซิลิกาที่อัตราส่วนโดยโมลของถ้ำเกลบ (RHA) ต่อซิลิกาโซล เตรียมจากการทดลองที่ 1 และอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาเตรียมจากการทดลองที่ 2

3.3 นำสารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) น้ำกลั่น และ ซิลิกาจากข้อ (3.2) ผสมกันโดยกวนสารต่อเนื่องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายเติมลงในสารละลายโพแทสเซียมอะลูมินาจากข้อ (3.1) อย่างช้าๆ โดยกวนสารละลายต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง ได้สารประกอบเจลแล้วนำมาปรับพีเอชให้อยู่ในช่วง 13 – 14 ด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

3.4 เทสารประกอบเจลที่ได้อัดลงในถ้วยเทฟลอน แล้วนำเข้าเครื่องปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล ให้ความร้อนด้วยอัตรา 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิ ความเร็วในการกวน ระยะเวลา อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล และ ความดัน ดังการทดลองที่ 1 ถึง 4 ตามลำดับ

3.5 นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มากรอง และล้างด้วยน้ำกลั่นจน  $\text{pH} \approx 9$  แล้วนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำตัวอย่างไปคลี่ไซน์เพื่อกำจัด TEAOH ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

### 4. การวิเคราะห์คุณสมบัติของซีโอไลต์ที่ได้

ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ถูกนำไปวิเคราะห์ชนิดผลึกด้วยเครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) ใช้รังสี  $\text{Cu-K}\alpha_1$  ( $\lambda = 1.54050 \text{ \AA}$ ) เตินครื่องด้วยกระแสและความต่างศักย์ที่ 30 ไมโครแอมแปร์ และ 40 กิโลโวลต์ และดูลักษณะรูปร่างผลึกด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM)

ตลอดจนหาพื้นที่ผิวจำเพาะและรัศมีรูพรุนด้วยเทคนิคการดูดซับไนโตรเจนด้วยเครื่อง Autosorb<sup>®</sup> - 1-C (Quantachrome)

#### 5. สถานที่ทำการทดลอง

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

#### 6. ระยะเวลาในการทำการทดลอง

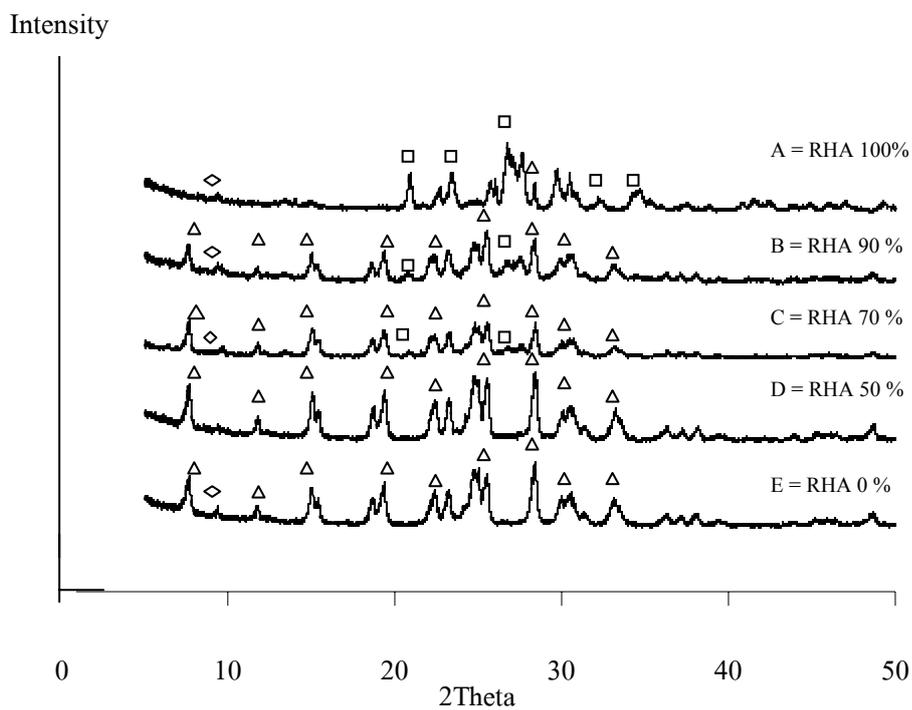
การทดลองเริ่มตั้งแต่วันที่เดือนเมษายน พ.ศ. 2549 สิ้นสุดเมื่อเดือนมกราคม พ.ศ. 2550

## ผลและวิจารณ์

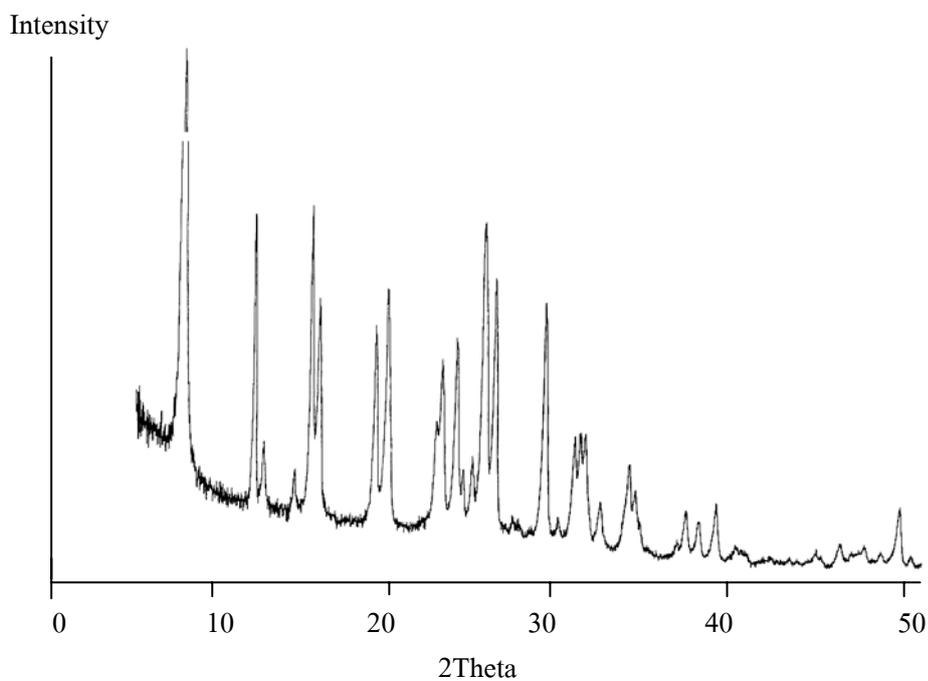
### 1. ผลของอัตราส่วนซิลิกาจาก RHA:Silica Sol ต่อการเกิดซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของอัตราส่วนของซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยต้องการศึกษาว่าจะสามารถใช้เถ้าแกลบทดแทนการใช้ซิลิกาโซลได้มากน้อยเท่าไร ในการทดลองได้ควบคุมอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 21.2 อัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาเท่ากับ 7.9 อัตราส่วนโดยโมลของสารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) ต่ออะลูมินาเท่ากับ 2.6 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่ออะลูมินาเท่ากับ 498.6 อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 150 องศาเซลเซียส ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ ความเร็วในการกวนสาร 250 รอบต่อนาที และระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 4 วันโดยใช้เถ้าแกลบผสมกับซิลิกาโซลด้วยสัดส่วน 0:100, 50:50, 70:30, 90:10 และ 100:0 ตามลำดับ จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์สมบัติและลักษณะเฉพาะทางด้วยเครื่อง XRD, SEM และ Autosorb (BET surface area and Pore size) ผลที่ได้เป็นดังนี้

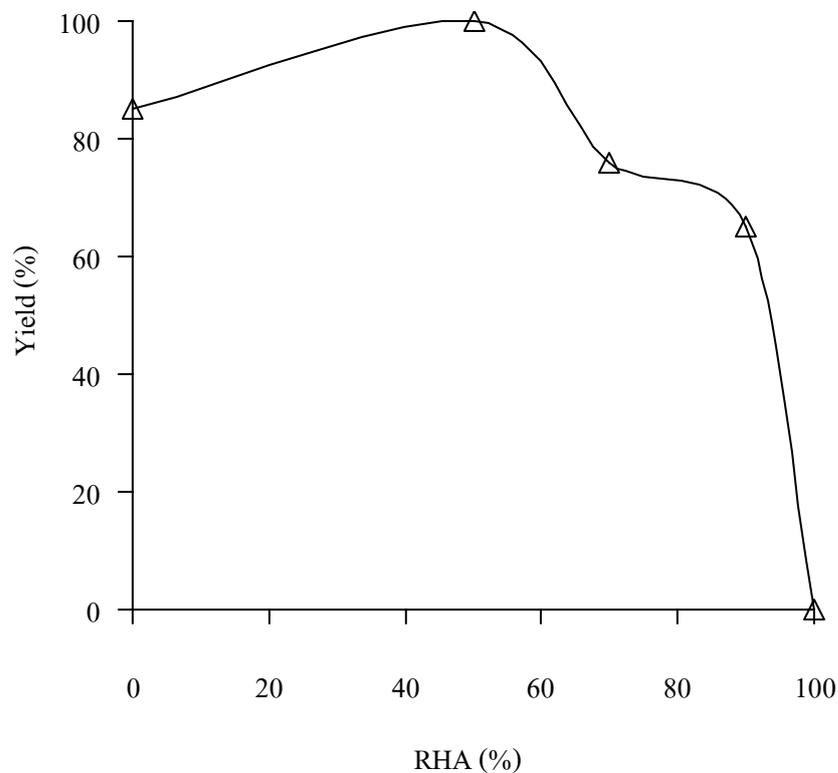
จากการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง XRD ได้ pattern ดังแสดงในภาพที่ 13 จาก pattern ที่ได้นำไปเปรียบเทียบกับ pattern ของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มาตรฐาน ดังแสดงในภาพที่ 14 (XRD pattern มาตรฐาน แสดงในภาพผนวก ก) พบว่า การสังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนของซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลที่ 0:100, 50:50, 70:30 และ 90:10 เกิดซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ตามลำดับ อัตราส่วนซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 50:50 เกิดซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 บริสุทธิ์ อัตราส่วนของซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 0:100, 70:30 และ 90:10 เกิดซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เป็นองค์ประกอบหลัก โดยมีซีโอไลต์ชนิด KFI ( $K_{22}[Al_{22}Si_{74}O_{192}]wH_2O$ ) และ MER ( $K_{11}Al_{11}Si_{21}O_{64} \cdot 20H_2O$ ) ผสมอยู่เล็กน้อย ส่วนตัวอย่างที่ใช้เถ้าแกลบทั้งหมดไม่เกิดซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 แต่เกิดซีโอไลต์ชนิด Merlinoite (MER) ร่วมกับ KFI



ภาพที่ 13 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ ที่อัตราส่วนของเถ้าเคลบต่อซิลิกาโซลที่สถานะต่างๆ  $\Delta$  = SUZ-4,  $\diamond$  = KFI (ZK-5) และ  $\square$  = MER



ภาพที่ 14 XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

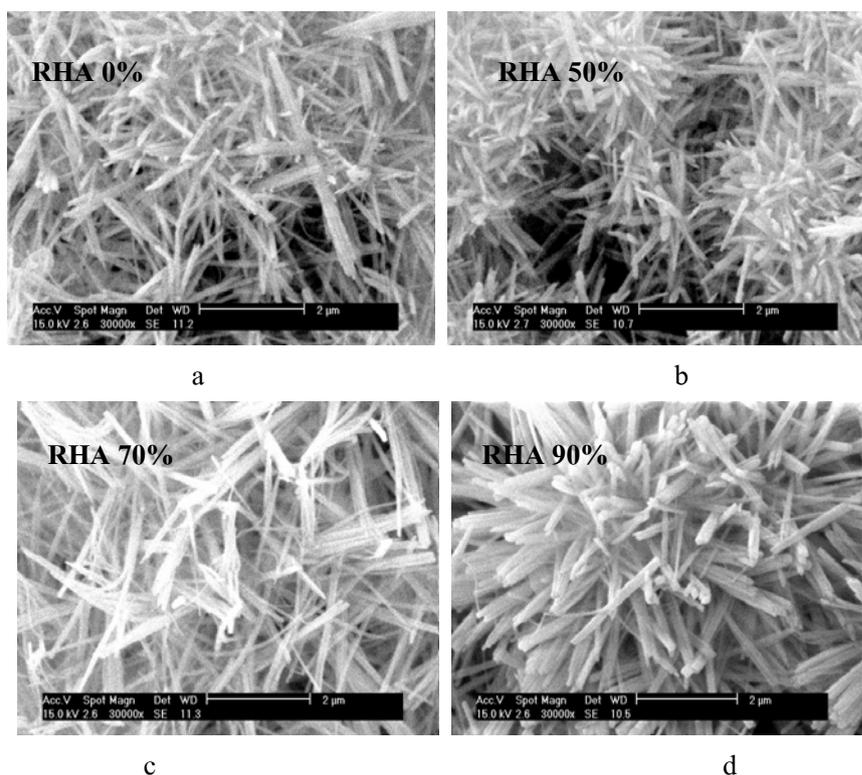


ภาพที่ 15 ปริมาณซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้เถ้าแกลบ (RHA) ปริมาณต่างๆ

เมื่อวิเคราะห์หาผลได้ (yield) ของการเกิดผลึก SUZ-4 โดยการหาความสูงเฉลี่ยของพีกหลักที่ตำแหน่ง  $2\theta = 7.7, 15.1, 19.3, 24.8, 25.5$  และ  $28.4$  ระหว่าง pattern ของตัวอย่างกับ pattern มาตรฐาน ทั้งนี้กำหนดให้อัตราส่วนของซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 50:50 เป็น pattern มาตรฐาน เนื่องจากพีกที่เกิด SUZ-4 ทุกตำแหน่งตรงกับ XRD pattern มาตรฐานของ Price (2001) ซึ่งผลที่ได้แสดงในภาพที่ 15 จะเห็นว่า ที่อัตราส่วนของซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 50:50 สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้ 100 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งสูงกว่าการใช้ซิลิกาโซลอย่างเดียว (yield = 85%) เมื่อเพิ่มปริมาณเถ้าแกลบเกิน 50% พบว่าปริมาณซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีแนวโน้มลดลง โดยเกิดซีโอไลต์ชนิด MER และ KFI เพิ่มมากขึ้น ตามปริมาณเถ้าแกลบที่เพิ่มขึ้น เพราะ MER และ KFI เป็นซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วน Si/Al ในโครงสร้างต่ำกว่า SUZ-4 มาก (SUZ-4 = 6.2, KFI = 3.4 และ MER = 1.9) ขณะที่เถ้าแกลบซึ่งเป็นของแข็งต้องใช้เวลาในการละลายให้กลายเป็นสารละลายก่อนเกิดปฏิกิริยา ต่างจากซิลิกาโซลที่เป็นสารละลายตั้งต้น ดังนั้นในกรณีที่ใช้เถ้าแกลบในปริมาณมากจะเกิด  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  ได้ช้าจึงเอื้อในการเกิด MER และ KFI มากกว่า SUZ-4

ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากเถ้าแกลบซึ่งอยู่ในรูปของแข็ง มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่าซิลิกาโซลซึ่งอยู่ในรูปคอลลอยด์ อีกทั้งปฏิกิริยาการเกิดซีโอไลต์เป็นปฏิกิริยาแบบแข่งขัน คือมีการเกิดซีโอไลต์หลายชนิดพร้อมกันจากสารตั้งต้นชนิดเดียวกัน จะเกิดซีโอไลต์ชนิดใดมากหรือน้อย ขึ้นอยู่กับสภาวะนั้นว่าเอื้อในการเกิดซีโอไลต์ชนิดใดมากกว่ากัน ซึ่งจากรายงานของ Gujar et al. (2004) ระบุว่าซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เป็นซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ยาก มีช่วงการเกิดที่แคบและอ่อนไหวต่อตัวแปรต่าง ๆ ค่อนข้างมาก

จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง SEM แสดงดังภาพที่ 16 พบว่าผลึกมีลักษณะรูปร่างคล้ายเข็ม ภาพที่ 16(a) และ 16(b) ผลึกมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 0.13 ไมโครเมตร และภาพที่ 16(c) และ 16(d) ผลึกมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.18 และ 0.25 ไมโครเมตร ตามลำดับ โดยผลึกมีขนาดโตขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 16 ภาพถ่าย SEM ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้ จากการใช้เถ้าแกลบปริมาณต่างๆ (a) เถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 100:0 (b) เถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 50:50 (c) เถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 70:30 และ (d) เถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 90:10

เมื่อนำไปวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ย ด้วยเทคนิคการดูดซับไนโตรเจนแบบ Multipoint BET ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 7 จะเห็นว่าพื้นที่ผิวจำเพาะแปรตามผลได้ (% yield) ของการเกิด SUZ-4 ยกเว้น 2 ตัวอย่างแรกที่มีความบริสุทธิ์ใกล้เคียงกัน ส่วนตัวอย่างสุดท้ายเป็น MER มีพื้นที่ผิวดำที่สุด คือ 26 ตารางเมตรต่อกรัม ส่วนขนาดรูพรุนเฉลี่ยไม่แตกต่างกัน คือมีค่าประมาณ 5.2 Å (คำนวณโดยใช้วิธีของ BJH method Adsorption Pore Diameter)

ตารางที่ 7 พื้นที่ผิวจำเพาะและรูพรุนของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ในสภาวะต่างๆ

RHA:Silica Sol	Yield (% of SUZ-4)	BET surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore size (Å)
0:100	85	558	5.3
50:50	100	545	5.3
70:30	76	389	5.1
90:10	65	384	5.3
100:0	0	26	5.1

เนื่องจากอัตราส่วนซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 50:50 สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้บริสุทธิ์ 100 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นจึงเลือกใช้อัตราส่วนซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซล นี้สำหรับศึกษาผลของตัวแปรอื่นๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ต่อไป

## **2. ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ต่อการเกิดซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 50:50**

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินา ที่มีผลต่อการเกิดผลึกซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยควบคุมอัตราส่วนโดยโมลของสารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) ต่ออะลูมินาเท่ากับ 2.6 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่ออะลูมินาเท่ากับ 498.6 อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 150 องศาเซลเซียส ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ ความเร็วในการกวนสารประกอบเจด 250 รอบต่อนาที และระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 4 วัน โดยแปรค่าอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาในช่วง 16.21- 33.28 และอัตราส่วนโดย

โมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาในช่วง 6.47 - 8.60 ตามลำดับ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD, SEM และ Autosorb แสดงได้ดังต่อไปนี้

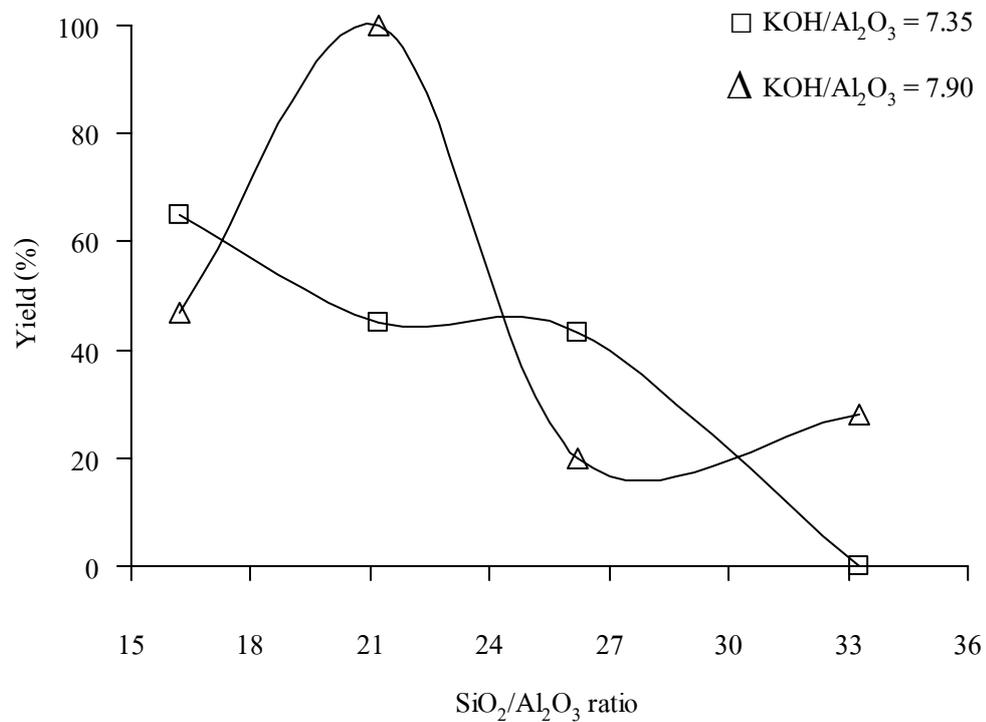
จากการวิเคราะห์อิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่เข้าแกมบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 50:50 ดังแสดงไว้ในตารางที่ 8 พบว่า สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้ที่อัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  เท่ากับ 16.21, 21.20 และ 26.21 โดยใช้  $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$  เท่ากับ 7.35 และ 7.90 ตามลำดับ (XRD pattern ของ  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ในช่วง 16.21 - 33.28 และ  $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ในช่วง 6.47 - 8.60 แสดงในภาพผนวก ง2 และ ง6 - ง12) ส่วนอัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$  อื่นๆ ไม่สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้เป็นองค์ประกอบหลัก แต่กลับได้ซีโอไลต์ชนิด MER และ Amorphous ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณซิลิกาต่ออะลูมินาที่มากเกินไปไม่เอื้อต่อการการเกิด SUZ-4 และปฏิกิริยาการเกิดซีโอไลต์มีหลายปฏิกิริยาเกิดแข่งขันกัน ซึ่งซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จะเป็นเฟสที่เสถียร ณ สถานะนั้นๆ โดยพบว่าซีโอไลต์ที่มีความเสถียรมาก คือ MER (Asensi et al., 1999)

ตารางที่ 8 สถานะและผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ ที่อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินา และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินา ในสถานะต่างๆ

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Product (Zeolite type)	Yield (% of SUZ-4)
16.21	7.35	SUZ-4, KFI	65
19.14	6.47	MER, SUZ-4	3
19.14	8.23	MER, SUZ-4	3
21.20	7.90	SUZ-4	100
26.21	7.35	SUZ-4, MER	43
26.21	8.60	MER, SUZ-4	4
33.28	6.47	MER, SUZ-4	6
33.28	8.23	Amorphous	0

หรืออาจเนื่องมาจากการเปลี่ยนปริมาณ KOH ซึ่งมีผลต่อการละลายซิลิกาและอะลูมินาจากแก้วแกมบและการเกิด  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  และ  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  ก่อนที่จะเปลี่ยนเป็นซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ดังนั้นจะเห็น

ว่าเฉพาะบางสถานะเท่านั้นที่เอื้อต่อการเกิด SUZ-4 ขณะที่บางสถานะเอื้อต่อการเกิดซีโอไลต์ชนิด KFI และ MER ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น



ภาพที่ 17 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินากับปริมาณการเกิดซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่อัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาเท่ากับ 7.35 และ 7.90

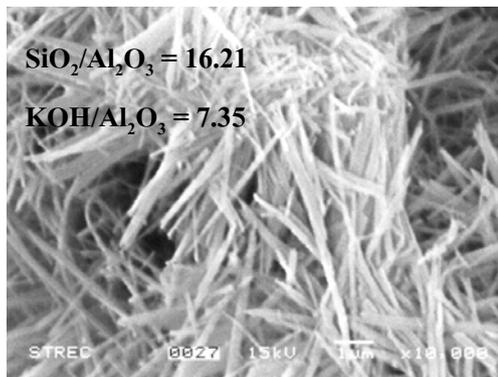
เมื่อนำอัตราส่วนโดยโมลของสารประกอบเจลที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 (ข้อมูลจากตารางที่ 8) มาทำการทดลองใหม่โดยควบคุมอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาไว้ที่ 16.21, 21.20, 26.21 และ 33.28 โดยแปรค่าอัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินา ที่ 7.35 และ 7.90 ซึ่งเป็นสถานะที่สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้ ดังแสดงในภาพที่ 17 (XRD pattern ของ SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในช่วง 16.21- 33.28 และ KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เท่ากับ 7.35 และ 7.90 แสดงในภาพผนวก ง2 และ ง13 - ง17) เมื่อพิจารณาที่อัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาเท่ากับ 7.35 พบว่า ปริมาณการเกิดผลึกซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีแนวโน้มลดลง เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาเพิ่มขึ้น โดยซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เกิดขึ้นเป็นองค์ประกอบหลัก และมีซีโอไลต์ชนิดอื่นเกิดขึ้นด้วยในบางสถานะใน

ปริมาณน้อย คือ FKI และ MER ที่อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 16.21 พบว่าปริมาณการเกิดผลึกซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มากที่สุด ประมาณ 65 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาเป็น 21.20 - 33.28 กลับทำให้ปริมาณการเกิดผลึกซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีแนวโน้มลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากค่าความเป็นด่างที่ต่ำเกินไป ( $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.35$ ) และปฏิกิริยาการเกิดซีโอไลต์แต่ละชนิด มีหลายปฏิกิริยาเกิดแข่งขันควบคู่กัน รวมถึงสถานะในการสังเคราะห์ซีโอไลต์อื่นๆ ด้วยซึ่งอาจเป็นสาเหตุทำให้ซิลิกาและอะลูมินาจากเถ้าแกลบที่ใช้เป็นสารตั้งต้นละลายได้ไม่ดี ซึ่งไม่เหมาะสมกับปริมาณซิลิกาต่ออะลูมินาที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้การเกิดผลึกซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ลดลง

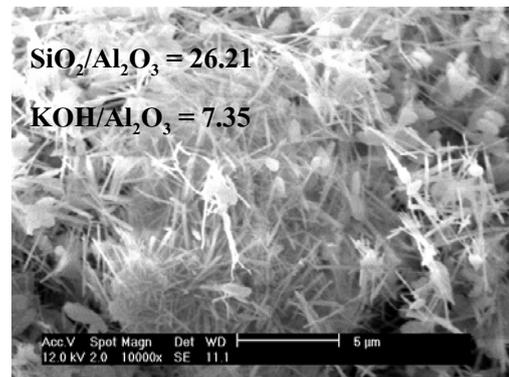
เมื่อพิจารณาที่อัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาเท่ากับ 7.90 พบว่า ปริมาณซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้ มีแนวโน้มลดลง เมื่อปริมาณซิลิกาต่ออะลูมินาเพิ่มขึ้น อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 16.21 และ 21.20 ปริมาณการเกิดผลึกซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เพิ่มขึ้นจาก 47 เป็น 100 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเปรียบเทียบอัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาเท่ากับ 7.35 และ 7.90 ที่อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 21.20 พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาเท่ากับ 7.90 ให้ผลที่ดีกว่าคือ เกิดซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ปริมาณสูงสุด ( $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.35$  เกิด SUZ-4 บริสุทธิ์ 45 เปอร์เซ็นต์ และ  $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.90$  เกิด SUZ-4 บริสุทธิ์ 100 เปอร์เซ็นต์) แสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาและอัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินา มีผลต่อการละลายซิลิกาและอะลูมินา ทั้งนี้เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาเป็น 26.21 และ 33.28 กลับทำให้ปริมาณการเกิดผลึกซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ลดลงอย่างรวดเร็ว ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 21.2$  เกิด SUZ-4 ปริมาณ 100 เปอร์เซ็นต์  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 26.21$  เกิด SUZ-4 ปริมาณ 20 เปอร์เซ็นต์ และ  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 33.28$  เกิด SUZ-4 ปริมาณ 28 เปอร์เซ็นต์) อาจเนื่องมาจากปริมาณซิลิกาและอะลูมินาจากเถ้าแกลบที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ละลายได้ไม่ดี และซีโอไลต์ซึ่งเป็นเฟสกึ่งเสถียร เปลี่ยนไปยังเฟสที่มีความเสถียรมากกว่า ซึ่งเฟสของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จะเป็นเฟสที่เสถียร ณ สถานะนั้นๆ ดังรายละเอียดที่กล่าวมาแล้วข้างต้นนี้

จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของซีโอไลต์ SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง SEM (ภาพที่ 18) พบว่าผลึกมีลักษณะรูปร่างคล้ายเข็ม ภาพที่ 18(a) และ 18 (b) ผลึกมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยใกล้เคียงกัน ประมาณ 0.21 และ 0.27 ไมโครเมตร ภาพที่ 18(c) ผลึกมีขนาดเส้นผ่าน

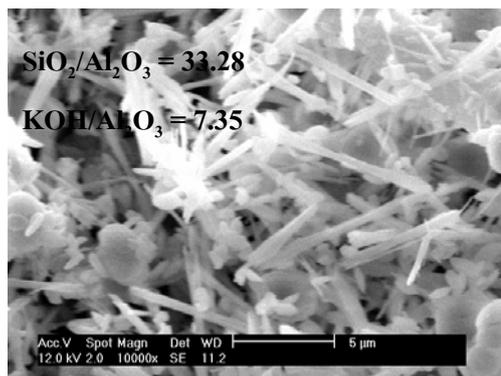
ศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 1.10 ไมโครเมตร ตามลำดับ ผลึกมีขนาดโตขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกาต่ออะลูมินาเพิ่มขึ้น ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 16.21-33.28$  ที่  $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.35$ ) ส่วนภาพที่ 18(d) ผลึกมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 0.18 ไมโครเมตร ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 16.21$  ที่  $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.90$ )



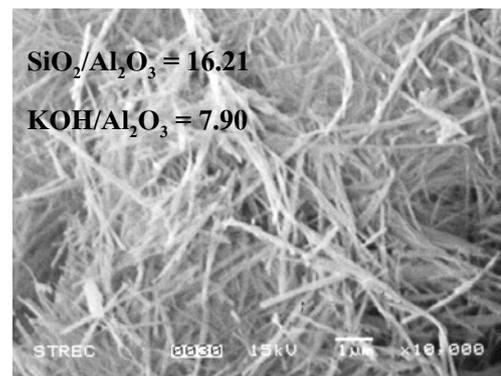
(a)



(b)



(c)



(d)

ภาพที่ 18 ภาพถ่าย SEM ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาและอัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินา (a) 16.21, 7.35 (b) 26.21, 7.35 (c) 33.28, 7.35 และ (d) 16.21, 7.90

เมื่อนำไปวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรัศมีรูพรุนเฉลี่ย ด้วยเทคนิคการดูดซับไนโตรเจนแบบ Multipoint BET ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 9 จะเห็นว่าพื้นที่ผิวจำเพาะแปรตามผลได้ (% yield) ของการเกิด SUZ-4 ยกเว้นตัวอย่างสุดท้ายค่าความเป็นต่างมากและผลึกมีขนาดเล็ก ( $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.90$ ) ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้น เฉลี่ยประมาณ 265 ตารางเมตรต่อกรัม และรัศมีรูพรุนมีค่าเฉลี่ยประมาณ 5.25 Å (คำนวณโดยใช้วิธีของ BJH method Adsorption Pore Diameter)

**ตารางที่ 9** พื้นที่ผิวจำเพาะและรัศมีรูพรุนของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ที่อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาและอัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาในสภาวะต่างๆ

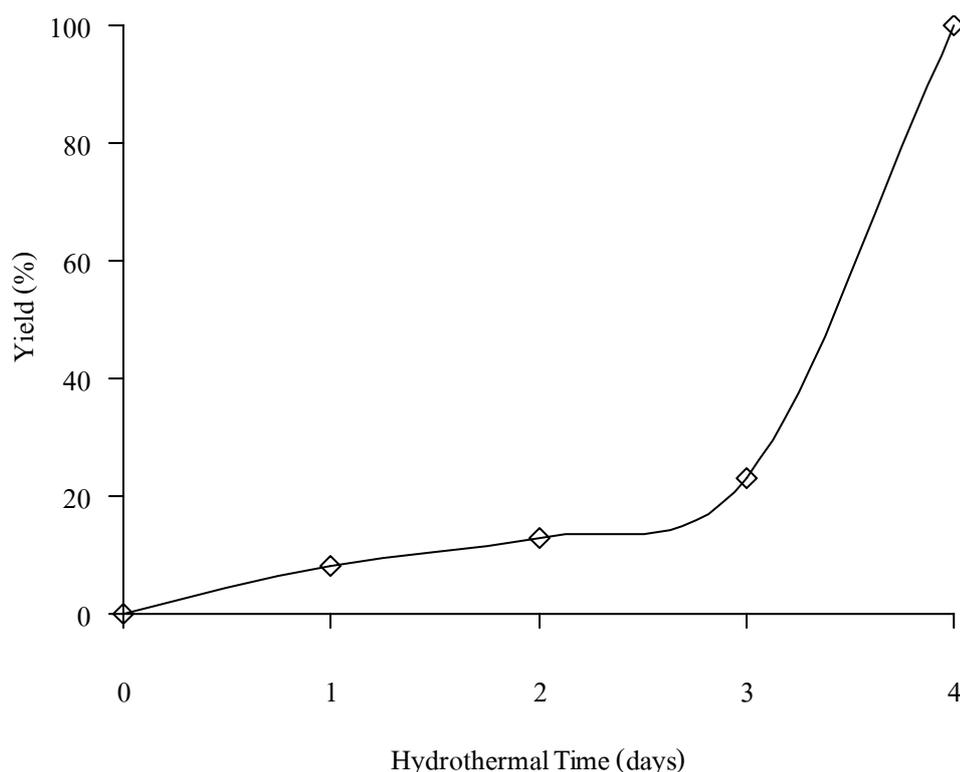
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yield (% of SUZ-4)	BET surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore size (Å)
16.21	7.35	65	226	5.3
21.20	7.35	45	130	5.3
26.31	7.35	43	119	5.2
16.21	7.90	47	265	5.2

จากผลการทดลอง แสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 21.20 และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาเท่ากับ 7.90 สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้สูงสุด 100 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากสามารถละลายซิลิกาที่อยู่ในสารตั้งต้นได้ดี ส่งผลให้เปอร์เซ็นต์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มากขึ้น จะเห็นได้ว่าอิทธิพลระหว่างอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินากับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินา มีผลต่อปริมาณการเกิดผลึกของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้ ดังนั้นจึงเลือกใช้อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินา นี้ สำหรับศึกษาผลของตัวแปรอื่นๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ต่อไป

### **3. ผลของระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลต่อการเกิดซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ซิลิกาจากแก้วเคลือบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 50:50**

ในการศึกษาผลของระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยควบคุมตัวแปรที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลของสารประกอบเจลเท่ากับ 21.2SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:7.9:KOH:2.6TEAOH:498.6H<sub>2</sub>O อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 150 องศาเซลเซียส ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ และความเร็วในการกวนสารประกอบเจล 250 รอบต่อนาที โดยแปรค่าระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลในช่วง 0 - 4 วัน แล้วนำผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มาทำการวิเคราะห์ชนิดของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่อง XRD (แสดงดังภาพผนวกที่ ง2 และ ง18 - ง21) เมื่อนำผลจาก XRD pattern ในภาพผนวกที่ ง2 และ ง18 - ง21 มาพล็อตกราฟแสดงปริมาณการเกิดผลึกซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 กับระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล ดังแสดงในภาพที่ 19 จะเห็นว่า ที่ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 0 วัน ไม่สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้ ทั้งนี้เนื่องจากเนื่องมาจากระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล

สั้นเกินไป ทำให้ซิลิกาและอะลูมินาที่อยู่ในแก้วเคลือบไม่สามารถถูกละลายออกมาได้เพียงพอที่จะเป็นสารตั้งต้นในการเกิดผลึกซีโอไลต์ ประกอบกับระยะเวลาที่สั้น ทำให้มีความเป็นไปได้ยากสำหรับการเกิดผลึกของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เนื่องจากอัตราการเกิดผลึกซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีค่าต่ำ (Gujar et al., 2004)



ภาพที่ 19 ปริมาณของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลในการสังเคราะห์ต่างๆ

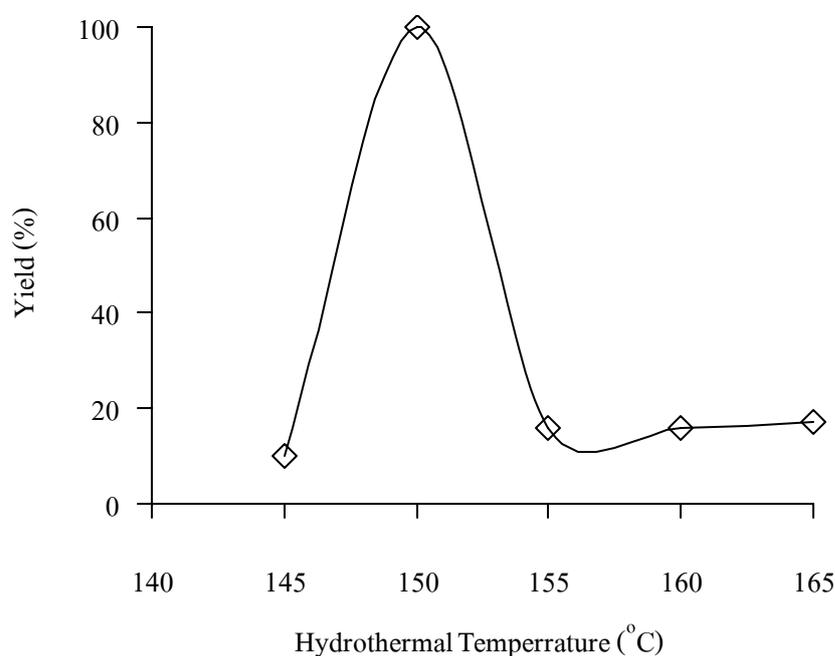
ที่ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 1 วัน สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้ (ปริมาณ 8 เปอร์เซ็นต์) มีซีโอไลต์ชนิด MER เกิดขึ้นเป็นองค์ประกอบหลัก ทั้งนี้เมื่อเพิ่มระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลมากกว่า 1 วัน พบว่าปริมาณซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยมีซีโอไลต์ชนิด MER เป็นองค์ประกอบหลักเช่นเดียวกัน จนกระทั่งเมื่อเพิ่มระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลเป็น 4 วัน สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้สูงสุด (ปริมาณ 100 เปอร์เซ็นต์) ซึ่งแสดงว่าระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลมีผลต่ออัตราการเกิดผลึกซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 คือเมื่อระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลเพิ่มขึ้นทำให้การละลายซิลิกาและอะลูมินาที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ในแก้วเคลือบละลายได้ดีขึ้น และทำให้เฟสของซีโอไลต์ชนิด MER เปลี่ยนโครงสร้าง

เป็นเฟสที่มีความเสถียรมากกว่า คือเฟสของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ดังนั้นจึงสามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้มากขึ้น

อย่างไรก็ตาม Breck (1974) กับ Chang and Shih (2000) ได้เสนอไว้ว่า การเพิ่มระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลในการสังเคราะห์ซีโอไลต์นั้น มีผลทำให้ซีโอไลต์ซึ่งเป็นเฟสกึ่งเสถียร จะเปลี่ยนไปยังเฟสที่มีความเสถียรมากกว่า โดยไม่เพียงแต่ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลเท่านั้นที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสของซีโอไลต์ อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลและความเร็วในการกวนสารประกอบเจล ก็เป็นปัจจัยที่สำคัญรวมอยู่ด้วย ซึ่งค่ากล่าวนี้สอดคล้องกับผลการทดลอง

#### 4. ผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลต่อการเกิดผลึกซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 50:50

ในการทดลองนี้ได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยควบคุมตัวแปรที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลของสารประกอบเจลเท่ากับ  $21.2\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:7.9:\text{KOH}:2.6\text{TEAOH}:498.6\text{H}_2\text{O}$  ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ ความเร็วในการกวนสารประกอบเจล 250 รอบต่อนาที และระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 4 วัน โดยแปรค่าอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ในช่วง 145 -165 องศาเซลเซียส แล้วนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำการวิเคราะห์ชนิดของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง XRD (แสดงดังภาพผนวกที่ ง2 และ ง22 - ง25) เมื่อนำผลจาก XRD pattern ในภาพผนวกที่ ง2 และ ง22 - ง25 มาพล็อตกราฟแสดงปริมาณการเกิดผลึกซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 กับอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล ดังแสดงในภาพที่ 20 พบว่าอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเป็นตัวแปรที่มีความสำคัญต่อชนิดของผลึกซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นมาก ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 150 องศาเซลเซียส สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้ปริมาณ 100 เปอร์เซ็นต์ (XRD pattern มาตรฐานแสดงในภาคผนวก ค) ซึ่งอุณหภูมิต่ำกว่าและสูงกว่า 150 องศาเซลเซียส สังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้ในปริมาณเล็กน้อย ประมาณ 10-16 เปอร์เซ็นต์ โดยมีซีโอไลต์ชนิด MER เกิดขึ้นเป็นองค์ประกอบหลัก



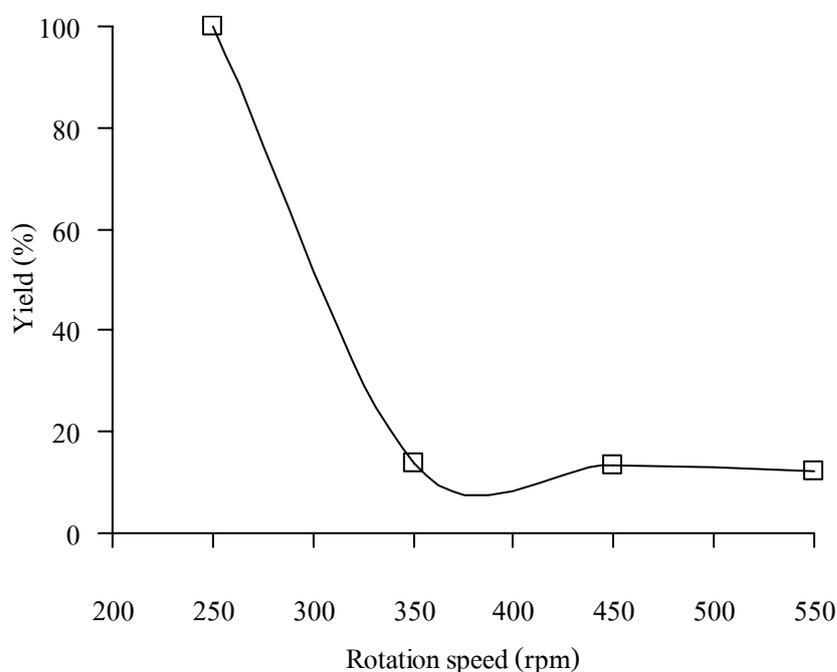
ภาพที่ 20 ปริมาณของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล ในการสังเคราะห์ต่างๆ

ในระหว่างขั้นตอนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ซิลิกาและอะลูมินาที่เป็นส่วนประกอบในแก้ว แกลบและซิลิกาโซลจะถูกละลายด้วยสารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนตและสารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) ซึ่งการละลายซิลิกาและอะลูมินาสามารถละลายได้ดีขึ้นที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ทำให้สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้มากที่สุด ดังภาพที่ 20 อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการสังเคราะห์จะมีผลต่อการเลือกเกิดของผลึกซีโอไลต์ ทั้งนี้เนื่องจากซีโอไลต์ซึ่งเป็นเฟสกึ่งเสถียร เปลี่ยนไปยังเฟสที่มีความเสถียรมากกว่า ซึ่งเฟสของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จะเป็นเฟสที่เสถียร ณ สภาวะนั้นๆ โดยพบว่าที่อุณหภูมิต่ำหรือสูงนั้น (ต่ำกว่าหรือสูงกว่า 150 องศาเซลเซียส) ซีโอไลต์ที่มีความเสถียรมาก คือ ซีโอไลต์ MER (Asensi et al., 1999 and Price, 2001) ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้นนี้

เนื่องจากอุณหภูมิที่ 150 องศาเซลเซียส สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้ปริมาณสูงสุด (100 เปอร์เซ็นต์) ดังนั้นจึงเลือกใช้อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลนี้สำหรับศึกษาผลของตัวแปรอื่นๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ต่อไป

### 5. ผลของความเร็วในการกวนสารประกอบเจลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ซิลิกาจากเถ้า แกลบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 50:50

ในการศึกษาผลของความเร็วในการกวนสารประกอบเจลที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ภายใต้สภาวะที่ อัตราส่วนโดยโมลของสารประกอบเจลเท่ากับ  $21.2\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:7.9:\text{KOH}:2.6\text{TEAOH}:498.6\text{H}_2\text{O}$  ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 150 องศาเซลเซียส และระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลเป็น 4 วัน โดยแปรค่าความเร็วในการกวนสารประกอบเจลเท่ากับ 250, 350, 450 และ 550 รอบต่อนาที ตามลำดับ แล้วนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำการวิเคราะห์ชนิดของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง XRD (ผลของการวิเคราะห์ ด้วยเครื่อง XRD แสดงดังภาพผนวกที่ ง2 และ ง26 - ง28) เมื่อนำผลจาก XRD pattern ในภาพผนวกที่ ง2 และ ง26 - ง28 มาพล็อตกราฟแสดงปริมาณการเกิดผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 กับ ความเร็วในการกวนสารประกอบเจล ดังแสดงในภาพที่ 21 โดยพบว่าความเร็วในการกวนสารประกอบเจล เป็นตัวแปรที่มีความสำคัญต่อชนิดของผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ที่เกิดขึ้น ความเร็วรอบในการกวนสารประกอบเจลเท่ากับ 250 รอบต่อนาที สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้บริสุทธิ์ 100 เปอร์เซ็นต์ (XRD pattern มาตรฐานแสดงในภาคผนวก ก)



ภาพที่ 21 ปริมาณของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ความเร็วในการกวนสารประกอบเจลในการสังเคราะห์ต่างๆ

เมื่อเพิ่มความเร็วรอบในการกวนสารประกอบเจลเป็น 350, 450 และ 550 รอบต่อนาที พบว่าปริมาณการเกิดผลึกซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มีแนวโน้มลดลงโดยมีซีโอไลต์ชนิด MER เกิดขึ้นเป็นองค์ประกอบหลัก ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากกระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ภายใต้สถานะอิมพัลส์ด้วยไอน้ำ การเพิ่มความเร็วในการกวนสารประกอบเจล ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์มากเกินไป ทำให้ความสามารถในการถูกละลายของซิลิกาและอะลูมินาจากเถ้าแกลบโดยสารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนต ละลายอย่างรวดเร็ว ทำให้เอื้อต่อการเกิดผลึกซีโอไลต์ชนิด MER ซึ่งซีโอไลต์ชนิด MER มีอัตราส่วน Si/Al ในโครงสร้างต่ำกว่าซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 มาก (SUZ-4 = 6.2 และ MER = 1.9) และคาดว่าซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ซึ่งเป็นเฟสกึ่งเสถียรจะถูกละลาย และเปลี่ยนไปเป็นเฟสที่ความเสถียรมากกว่า ซึ่งในที่นี้คือ เฟสของซีโอไลต์ชนิด MER ดังนั้นในกรณีที่ใช้ความเร็วในการกวนสารประกอบเจลมากกว่า 250 รอบต่อนาที จะเกิด  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  ได้เร็วจึงเอื้อในการเกิด MER มากกว่า SUZ-4

อย่างไรก็ตาม Gujar et al. (2004) ระบุว่าซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 เป็นซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ยาก มีช่วงการเกิดที่แคบและอ่อนไหวต่อตัวแปรต่าง ๆ ค่อนข้างมาก ซึ่งค่ากล่าวนี้สอดคล้องกับผลการทดลอง

## สรุปและข้อเสนอแนะ

### สรุป

จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเถ้าแกลบ โดยกระบวนการปรับปรุงคุณภาพด้วยความร้อน ภายใต้สภาวะความดันไอน้ำอิ่มตัว ซึ่งทำการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้แก่ อัตราส่วนของซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซล อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินา อัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินา ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล และความเร็วในการกวนสารประกอบเจล สามารถสรุปผลได้ดังนี้

1. ช่วงอัตราส่วนของซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลเท่ากับ 0:100, 50:50, 70:30 และ 90:10 สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้
2. อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 16.21, 21.20 และ 26.21 และอัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาเท่ากับ 7.35 และ 7.90 สังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้
3. ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลน้อยกว่า 4 วัน ปริมาณซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้ลดลง และเกิดซีโอไลต์ชนิด MER เป็นองค์ประกอบหลัก
4. อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 150 องศาเซลเซียส สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้เป็นผลิตภัณฑ์หลัก
5. ความเร็วในการกวนสารประกอบเจลมากกว่า 250 รอบต่อนาที แนวโน้มของปริมาณซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่สังเคราะห์ได้ลดลง
6. อัตราส่วนของซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซล (RHA:Silica sol) เท่ากับ 50:50 อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 21.2 และอัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาเท่ากับ 7.90 สังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้ สูงสุด 100 % wt.

7.. สภาพที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ในการทดลองนี้ คือ ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 4 วัน อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 150 องศาเซลเซียส และความเร็วในการกวนสารประกอบเจลเท่ากับ 250 รอบต่อนาที

### ข้อเสนอแนะ

1. ควรหาแหล่งวัตถุดิบอื่นที่มีองค์ประกอบของซิลิกาและอะลูมินาจากธรรมชาติที่มีราคาถูก มาใช้แทนสารเคมี เช่น ดินเหนียว ดินขาว เพอร์ไลต์ ไคอะตอมไมต์ เป็นต้น มาสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 และวิเคราะห์คุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ เปรียบเทียบกับที่ใช้เก่า แกลบและสารเคมีเพิ่มเติม

2. งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ ดังนั้นจึงน่าจะศึกษาอิทธิพลของความดันเริ่มต้นอื่นๆ ที่มีผลต่อปริมาณและขนาดผลึกซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

3. สारกำหนดโครงสร้างเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้เป็นสารอินทรีย์ ราคาแพง ดังนั้นในการทิ้งสารละลายที่เหลือจากการสังเคราะห์อาจทำให้เกิดมลภาวะทางน้ำได้ และเป็นการสิ้นเปลืองสารเคมีที่หลงเหลือในสารละลาย ดังนั้นน่าจะมีความพยายามที่จะนำสารเคมีดังกล่าวกลับมาใช้ได้ใหม่

4. เนื่องจากลักษณะรูปร่างของผลึกซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่แปรค่าอัตราโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินา และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินา ใช้เครื่องวิเคราะห์ยี่ห้อต่างกัน อาจมีผลต่อความแม่นยำในการวิเคราะห์ผลและวิจารณ์เปรียบเทียบ จึงควรพยายามใช้เครื่องวิเคราะห์ตัวเดียวกัน

5. การคำนวณปริมาณการเกิดผลึกซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ที่ได้ ใช้ความสูงเฉลี่ยของพีคจาก XRD เป็นหลัก ภายใต้งานวิจัยที่สมมุติฐานว่าผลึกมีขนาดเท่ากันต่างกันเฉพาะปริมาณเท่านั้น ในขณะที่ผลที่ได้พบว่าผลึกมีขนาดแตกต่างกัน ดังนั้นผลที่ได้จึงมีความคลาดเคลื่อนอยู่บ้าง ในการศึกษาต่อไป ควรนำขนาดผลึกมาใช้ประกอบในการวิเคราะห์ผลร่วมด้วย

## เอกสารและสิ่งอ้างอิง

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

ธีระพงษ์ นามโท. 2542. การผลิตซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จากเถ้าลอยถ่านหินลิกไนต์. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

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

สิรินทร์รักษ์ จำปาน้อย และ ไพศาล คงกาญจนาย. 2546. การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 13, 30-31 ตุลาคม 2546.

สุภาพ ศิลปคุ้มภักภาพ และ สุพจน์ อ้วนเจริญกุล. 2538. การเตรียมและการตรวจสอบคุณภาพของซิลิกาเจลที่ได้จากเถ้าแกลบ. โครงการงานปริญญานิพนธ์, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

สุวิชา บุญสมเชื้อ. 2546. การผลิตอะโรแมติกส์จากก๊าซโพรเพนโดยใช้ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

อัจฉรา วรรณะธร. 2548. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จากไคอะตอมไมต์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

Anonymous. 2003. Lists some common molecules and their critical diameters. Available Source: [http:// www.sigma-aldrich.com/technical\\_bulletins/molecular\\_sieves.htm](http://www.sigma-aldrich.com/technical_bulletins/molecular_sieves.htm), March 30, 2003.

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

- Barri, S.A. 1992. **US patent**. 5:118-483,
- Bhatia, S. 1990. **Zeolite Catalysis: Principles and Applications**. CRC Press, Inc., United States.
- Breck, D.W. 1974. **Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use**. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Chang, H.L. and W.H. Shih. 2000. **Synthesis of Zeolite A and X from Fly ash and their ion-exchange behavior with cobalt ions**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37: 71-78.
- Choo, H., S.B. Hong. and L. Kevan. 2001. **J. Phys. Chem. B**, 105: 7730- 7738.
- Lukyanov, D.B., V.L. Zholobenko, J. Dwyer, S.A.I. Barri. and W.J. Smith. 1998. **J. Phys. Chem. B**, 103: 197 - 202.
- Dyer, A. 1988. **An Introduction to Zeolite Molecular Sieves**. John Wiley & Sons,Ltd., Chichester.
- Gates, B.C. 1992. **Catalytic Chemistry**. John Wiley & Sons, Inc., Singapore.
- Gujar, A.C., B.A. Moye, P.A. Coghill, D.C. Teeters, K.P Roberts. and G.L Price. 2004. Raman investigation of the SUZ-4 zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**. 78: 131–137.
- Gujar, A.C. and G.L. Price. 2002. Synthesis of SUZ-4 in the  $K^+/TEA^+$  System. **Microporous and Mesoporous Materials**. 54: 201–205.
- Hamdan, H., M.N.M. Muhid, S. Endud, E. Listiorini. and Z. Ramli. 1997. Technology Malaysia, **Journal of Non-Crystalline Solids**. 211: 126-131.

- Hawkins, D.B. 1981. **Kinetics of glass dissolution and zeolite formation under hydrothermal conditions.** *Clays and Clay Minerals.* 29: 331-340.
- Inglethorpe, S.D.J. 1991. **Evaluation of diatomite sample from Nan Jo quarry,** Lampang Province, Thailand. *Repm Brit. Geol. Surv. WG/91/32R.*
- Jiang, S., Y.K. Hwang, S.H. Jung, J.S. Chang, J.S. Hwang, T. Cai. and S.E. Park. 2004. **Chemistry Letters** Vol.33, No.8.
- Kim, D.K., Y.H., Y.K. Hwang, J.S. Chang. and S.E. Park. 2004. Effect of Synthesis Conditions on Physicochemical Properties of Zeolite SUZ-4. **Korea Chemical Society, Inc.,** 402-751.
- Lawton, S.L., J.M. Bennett, J.L. Schlenker, and M.K. Rubin. 1993. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** 23 - 894.
- Lee, S.H., C.H. Shin, G.J. Choi, T.J. Park, I.S. Nam, B. Han. and S.B. Hong. 2003. **Microporous and Mesoporous Materials.** 60: 237-249.
- Lee, S.H., C.H. Shin. and S.B. Hong. 2004. **Journal of Catalysis.** 223: 200-211.
- Lukyanov, D.B., V.L. Zholobenko, J. Dwyer, S.A.I. Barri. and W.J. Smith. 1999. **J. Phys. Chem. B,** 103: 197-202.
- Paik, W.C., C.H. Shin. and S.B. Hong. 2000. **Chem. Soc., Chem. Commun.** 1609.
- Paik, W.C., C.H. Shin, J.M. Lee, B.J. Ahn. and S.B. Hong. 2001. **J. Phys. Chem.B,** 105: 9994-10000.

Prasetyoko, D., Z. Ramli, S. Endud, H. Hamdan. And B. Sulikowski. 2005. **Waste Management**. 8: 30-239.

Price, G.L. in: H. Robson (Editor). 2001. **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**, Elsevier, p.265.

Rawtani, A.V., M.S. Rao and K.V.G.K. Gokhale. 1989. Synthesis of ZSM-5 Zeolite Using Silica from Rice Husk Ash. **Ind. Chem. Res.** 28: 1411-1414.

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

Sumran, M. and P. Kongkachuichay . 2002. **KKU Engineering Journal** 29(4) Oct. – Dec.

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

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

**ภาคผนวก**

ภาคผนวก ก

ตัวแปรในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ

### ตัวแปรในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ

จากการศึกษาตัวแปรที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบโดยแปรค่าอัตราส่วนของซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซล อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินา อัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินา อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล ความเร็วในการกวนสาร และระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 แสดงดังตารางผนวกที่ ก1

ตารางผนวกที่ ก1 สภาวะที่ใช้ในการทดลองสำหรับสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ

การทดลอง ที่	อุณหภูมิ (องศา เซลเซียส)	ระยะเวลา (วัน)	ความเร็ว (รอบต่อ นาที)	RHA:Silica sol	Si <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	150	4	250	0:100	21.2	7.90
	150	4	250	50:50	21.2	7.90
	150	4	250	70:30	21.2	7.90
	150	4	250	90:10	21.2	7.90
	150	4	250	100:0	21.2	7.90
2	150	4	250	50:50	16.21	7.35
	150	4	250	50:50	19.14	6.47
	150	4	250	50:50	19.14	8.23
	150	4	250	50:50	26.21	7.35
	150	4	250	50:50	26.21	8.60
	150	4	250	50:50	33.28	6.47
	150	4	250	50:50	33.28	8.23
3	150	4	250	50:50	16.21	7.35
	150	4	250	50:50	21.20	7.35

ตารางผนวกที่ ก1 (ต่อ)

การทดลอง ที่	อุณหภูมิ (องศา เซลเซียส)	ระยะเวลา (วัน)	ความเร็ว (รอบต่อ นาที)	RHA:Silica sol	Si <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	150	4	250	50:50	26.21	7.35
	150	4	250	50:50	33.28	7.35
4	150	4	250	50:50	16.21	7.90
	150	4	250	50:50	21.20	7.90
	150	4	250	50:50	26.21	7.90
	150	4	250	50:50	33.28	7.90
6	145	4	250	50:50	21.2	7.90
	150	4	250	50:50	21.2	7.90
	155	4	250	50:50	21.2	7.90
	160	4	250	50:50	21.2	7.90
	165	4	250	50:50	21.2	7.90
7	150	4	250	50:50	21.2	7.90
	150	4	350	50:50	21.2	7.90
	150	4	450	50:50	21.2	7.90
	150	4	550	50:50	21.2	7.90

ภาคผนวก ข

การคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบเจลในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด  
SUZ-4 จากถ้ำเกลือ

ตารางผนวกที่ ข1 สูตร โมเลกุล ความบริสุทธิ์ และน้ำหนักโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4

สารตั้งต้น	สูตรโครงสร้าง	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	น้ำหนักโมเลกุล
สารโครงสร้าง (TEAOH)	$(C_2H_5)_4NOH$	35.00	147.26
โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์	KOH	85.00	56.11
อะลูมิเนียม (Al)	Al	99.70	26.98
ซิลิกาโซล ( $SiO_2$ )	$SiO_2$	35.00	60.08
เถ้าแกลบ 700 °C, 60 นาที	$SiO_2$	99.90	60.08
	$Al_2O_3$	0.10	101.96

1. ตัวอย่างการคำนวณอัตราส่วนของซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซล (RHA:Silica sol) ที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบเจล

เงื่อนไข

ซิลิกาทั้งหมด 6 กรัม

ซิลิกาโซล 7.5 กรัม

เถ้าแกลบ Y กรัม

อัตราส่วนของซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซลจากสารเคมี (RHA:Silica sol) = 50:50

การคำนวณ

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

เถ้าแกลบมีซิลิกาออกไซด์บริสุทธิ์ 99.7% ดังนั้นต้องใช้ซิลิกาจากเถ้าแกลบปริมาณ  $0.0499 \times 0.997 \times 60.08$  เท่ากับ 2.9890 หรือ ประมาณ 3.0 กรัม เพื่อใช้ในการเตรียมสารประกอบเจล

## 2. ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) ที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบเจล

เงื่อนไข

ซิลิกาโซล 7.5 กรัม

เถ้าเคลือบ 3 กรัม

กำหนดให้สารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) ที่ต้องใช้เท่ากับ X กรัม

การคำนวณ

น้ำหนักของซิลิกาทั้งหมดเท่ากับ  $7.5 \times 0.40 + 3.0 \times 0.997 = 5.991 \approx 6$  กรัม หรือ 0.0999 กรัม

โมล

น้ำในซิลิกาโซลเท่ากับ  $7.5 \times 0.6 = 4.5$  กรัม

จากอัตราส่วนโดยโมลของสารกำหนดโครงสร้างต่ออะลูมินาเท่ากับ 2.6 และสารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) บริสุทธิ์ 35% สามารถคำนวณปริมาณสารกำหนดโครงสร้างที่ใช้ได้ดังนี้

$$\begin{array}{lcl} \text{TEAOH} & : & \text{SiO}_2 \\ 2.6 & : & 21.2 \\ X & : & 0.0999 \rightarrow X = 0.0123 \text{ กรัมโมล} \end{array}$$

$$X = 0.0123 \times 147.26 \times \left( \frac{1}{0.35} \right) = 5.1751 \text{ กรัม}$$

ดังนั้นต้องใช้สารกำหนดโครงสร้าง (TEAOH) บริสุทธิ์ 35% ปริมาณ 5.1751 กรัม มีน้ำผสมอยู่เท่ากับ  $5.1751 \times 0.65$  เท่ากับ 3.3638 กรัม

### 3. ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมสารละลายโพแทสเซียมอะลูมินेट

เงื่อนไข



กำหนดให้ใช้ซิลิกาออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) 6 กรัม  $\rightarrow 6/60.08 = 0.0999$  กรัมโมล

ซิลิกาโซล 7.5 กรัม

เถ้าแกลบ 3 กรัม

การคำนวณ

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

$$\text{เถ้าแกลบ 3 กรัม มีซิลิกาออกไซด์ } \text{SiO}_2 = \frac{3.0}{60.08} \times 0.997 = 0.0498 \text{ กรัมโมล}$$

$$\text{เถ้าแกลบ 3 กรัม มีอะลูมินาออกไซด์ } \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{3.0}{101.96} \times 0.001 = 2.9423 \times 10^{-5} \text{ กรัมโมล}$$

ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ กำหนดให้อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 21.2 ดังนั้นสามารถคำนวณปริมาณผงอะลูมินัมที่ใช้ในการเตรียมสารละลายโพแทสเซียมอะลูมินेटได้ดังนี้

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

$$\text{มี } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ ที่ต้องใช้อีกเป็น } 4.7123 \times 10^{-3} - 2.9423 \times 10^{-5} = 4.6829 \times 10^{-3} \text{ กรัมโมล}$$

จากปฏิกิริยาในการเตรียมสารละลายโพแทสเซียมอะลูมินेटต้องใช้ผงอะลูมิเนียม (Al) 2 โมลในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ อะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 1 โมล

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

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

จากอัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาเท่ากับ 7.9 และปฏิกิริยาการเกิดสารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนตต้องใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ KOH บริสุทธิ์ 85% จำนวน 2 โมล ดังนั้นสามารถคำนวณปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ได้ดังนี้

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

จากอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่ออะลูมินาเท่ากับ 498.6 และปฏิกิริยาการเกิดสารละลายโพแทสเซียมอะลูมิเนตต้องใช้น้ำ จำนวน 2 โมล ดังนั้นสามารถคำนวณปริมาณน้ำที่ใช้ได้ดังนี้

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

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

#### 4. ตัวอย่างการเตรียมซิลิกาผสมสารกำหนดโครงสร้างที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบเจล

##### เงื่อนไข

สารละลายซิลิกาทั้งหมด 15 กรัม

เถ้ากลบ 3 กรัม

ซิลิกาโซล 7.5 กรัม

สารกำหนดโครงสร้าง 5.175 กรัม

##### การคำนวณ

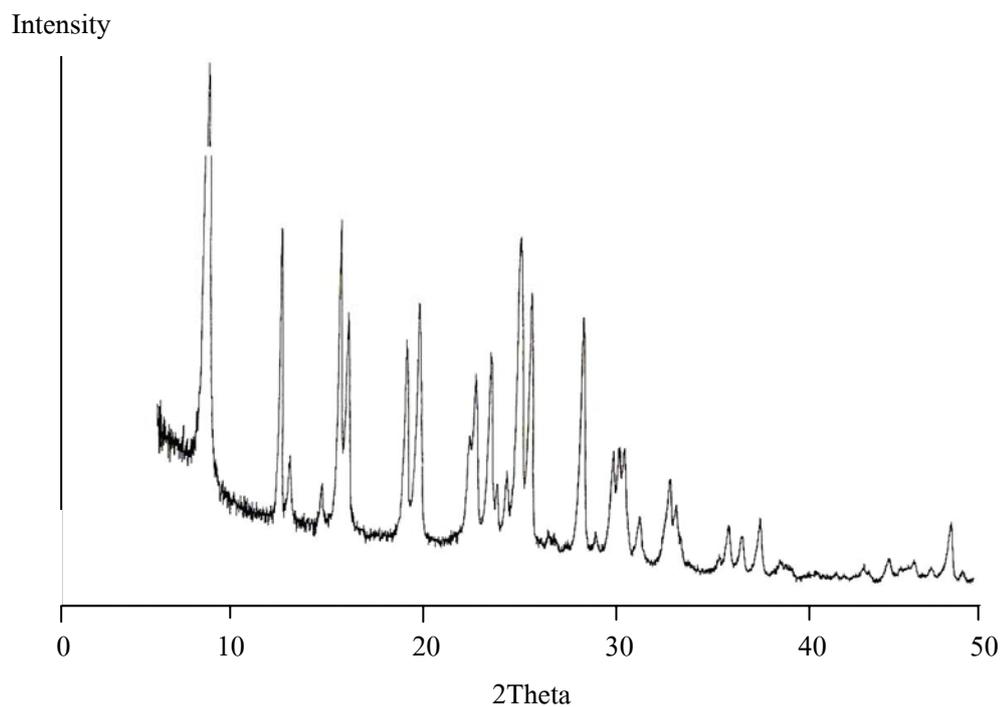
ในการเตรียมซิลิกาจากเถ้ากลบผสมกับซิลิกาโซล ต้องเติมน้ำเข้าไปผสมด้วย โดยสามารถคำนวณปริมาณน้ำที่ต้องใช้ในขั้นตอนได้ดังนี้ สารละลายซิลิกาทั้งหมด 15 กรัม – (ปริมาณเถ้ากลบ 3 กรัม – ปริมาณซิลิกาโซล 7.5 กรัม) = ปริมาณน้ำที่ต้องเติม 4.5 กรัม

##### ขั้นตอน

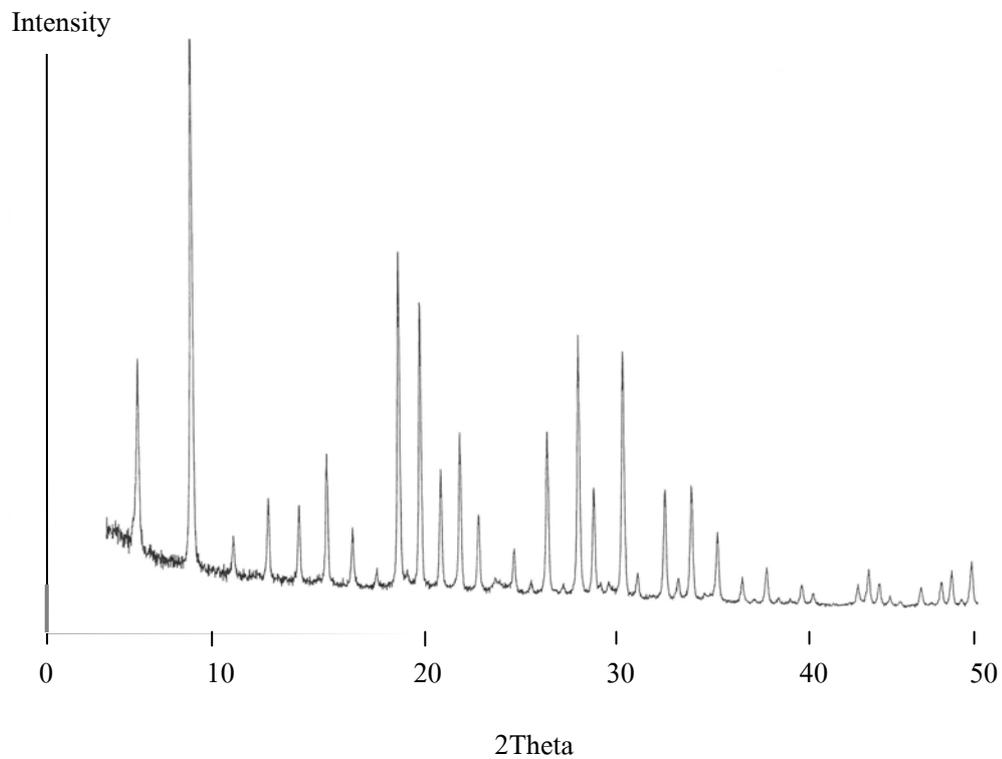
จากการเตรียมสารละลายซิลิกาผสมสารกำหนดโครงสร้างที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบเจลในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้ากลบ มีขั้นตอนดังนี้ นำซิลิกาโซล 7.5 กรัม ผสมกับ น้ำ 4.5 กรัม หลังจากนั้นค่อยเติมเถ้ากลบ 3 กรัมลงไปผสม รอให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน หลังจากนั้นค่อยเติมสารกำหนดโครงสร้าง 5.175 กรัม ลงไปผสมโดยกวนสารละลายต่อเนื่องเป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมง

ภาคผนวก ค

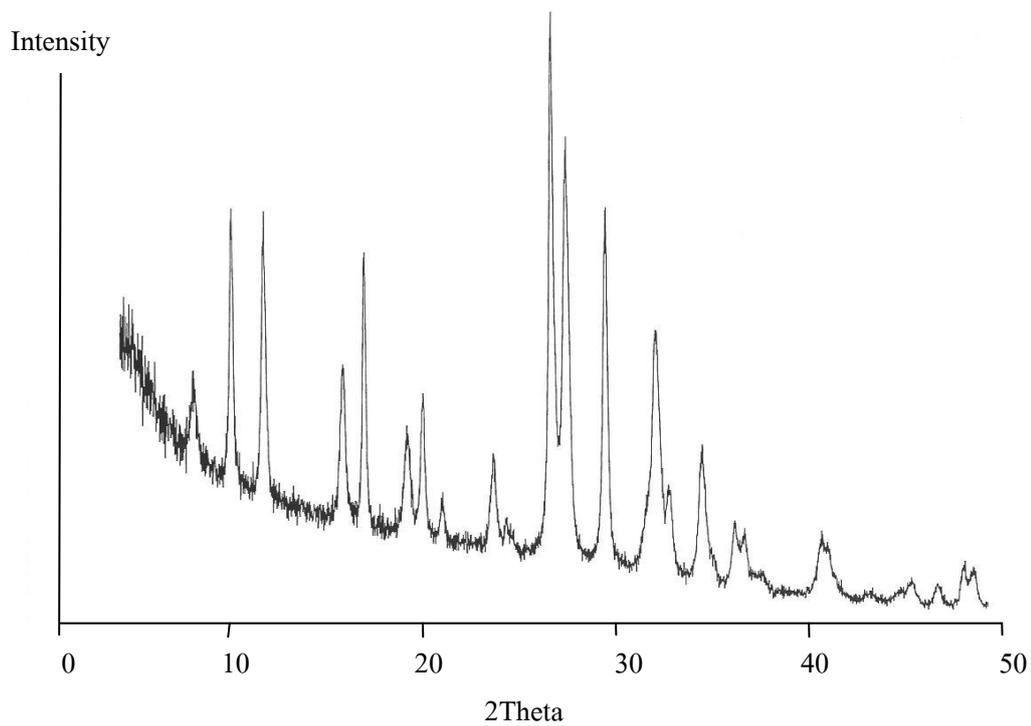
XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิดต่างๆ



ภาพผนวกที่ ก1 XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด SUZ-4



ภาพผนวกที่ ก2 XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด KFI (ZK-5)

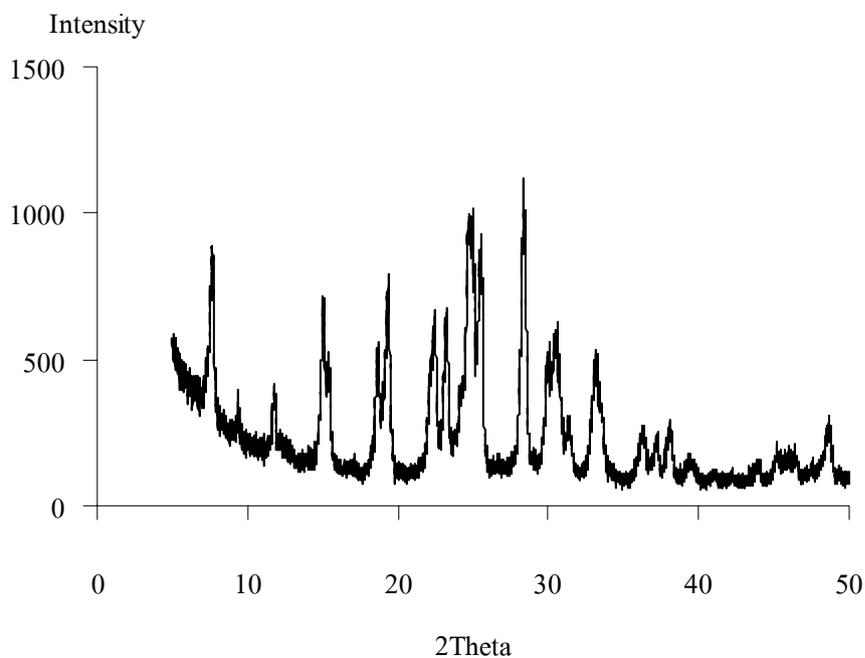


ภาพผนวกที่ ค3 XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด Merlioite (MER)

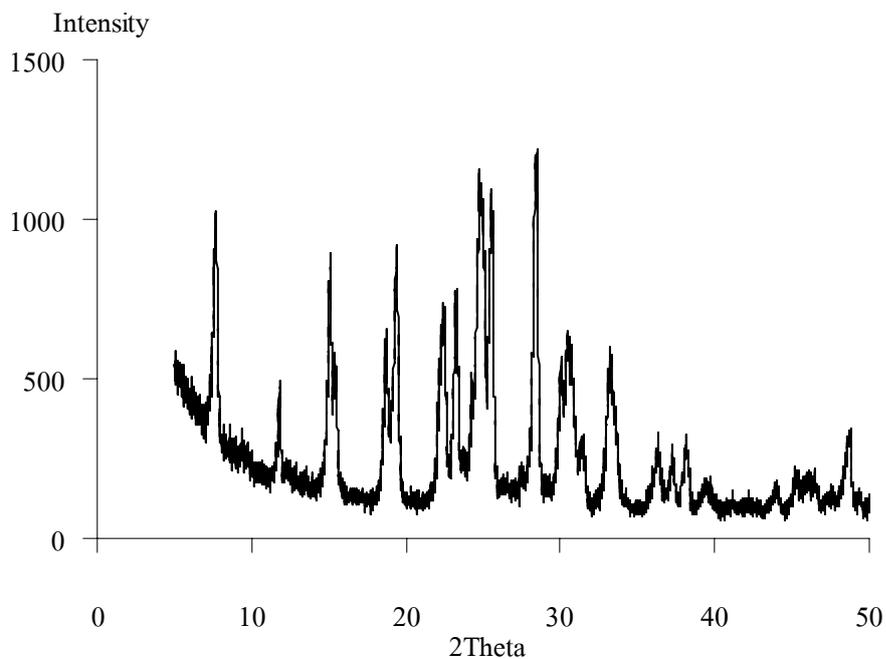
ภาพผนวก ง

XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้

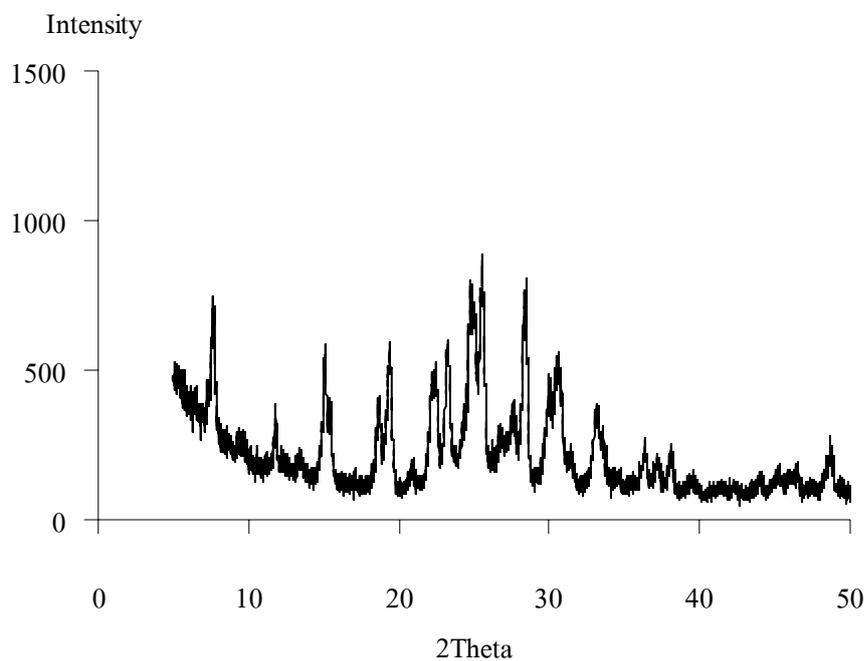
ลักษณะกราฟของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้โดยการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) แสดงดังภาพผนวกที่ ง1 – ง27



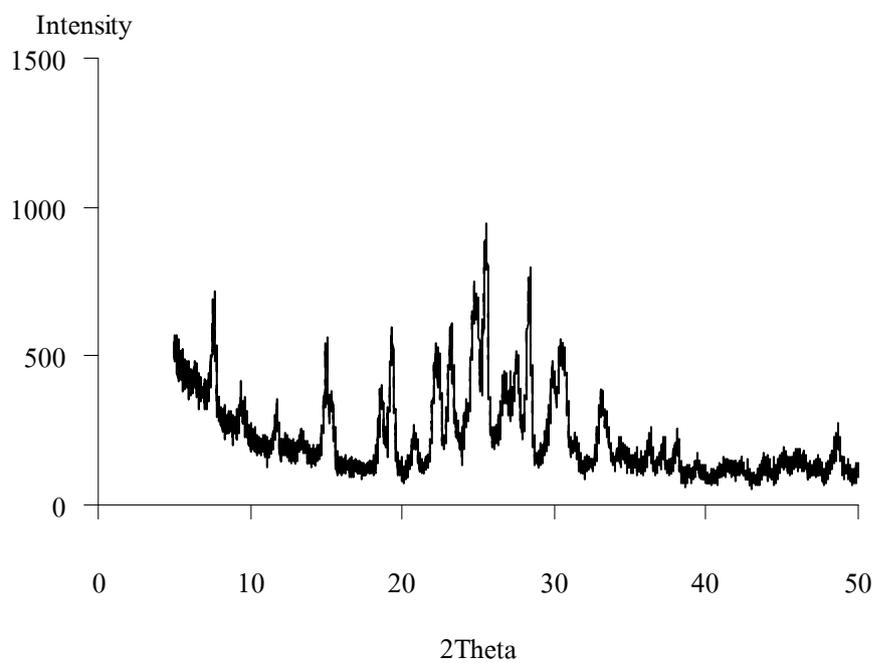
ภาพผนวกที่ ง1 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 1.1



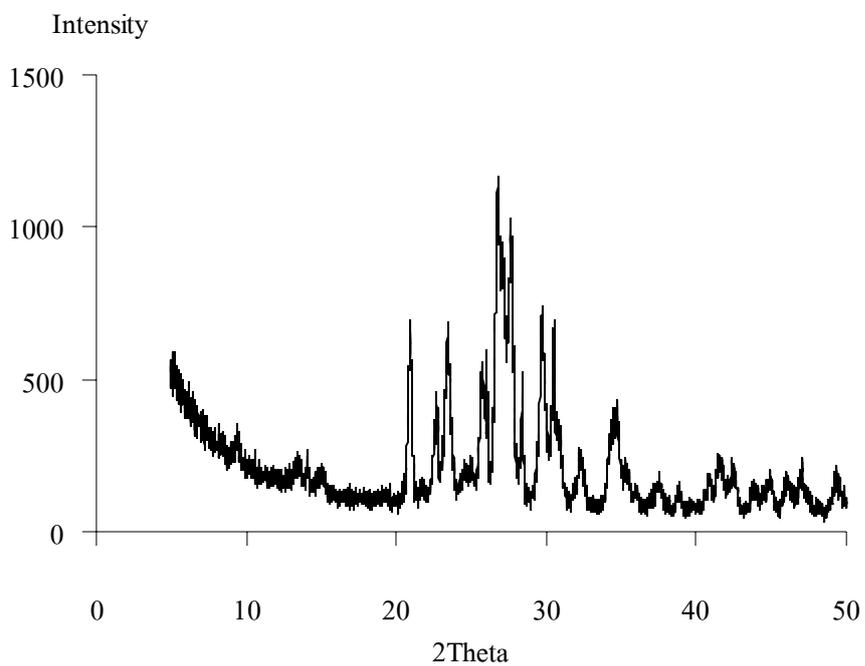
ภาพผนวกที่ ง2 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 1.2



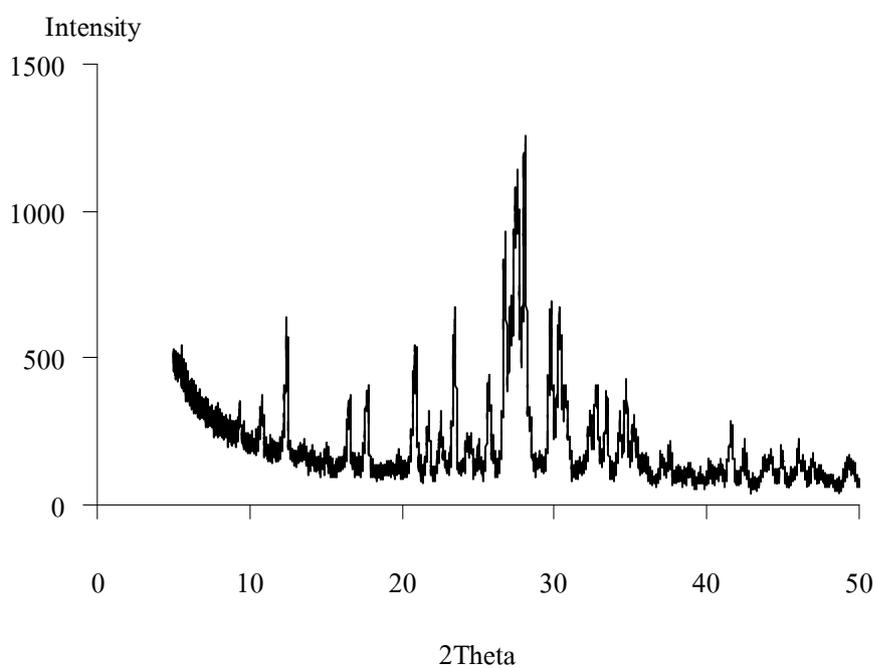
ภาพผนวกที่ 33 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 1.3



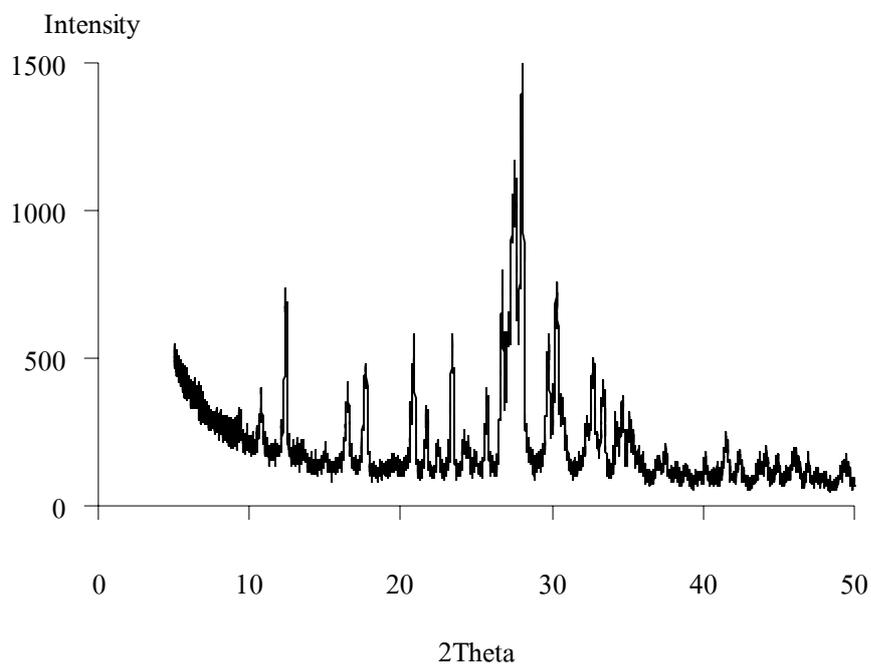
ภาพผนวกที่ 34 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 1.4



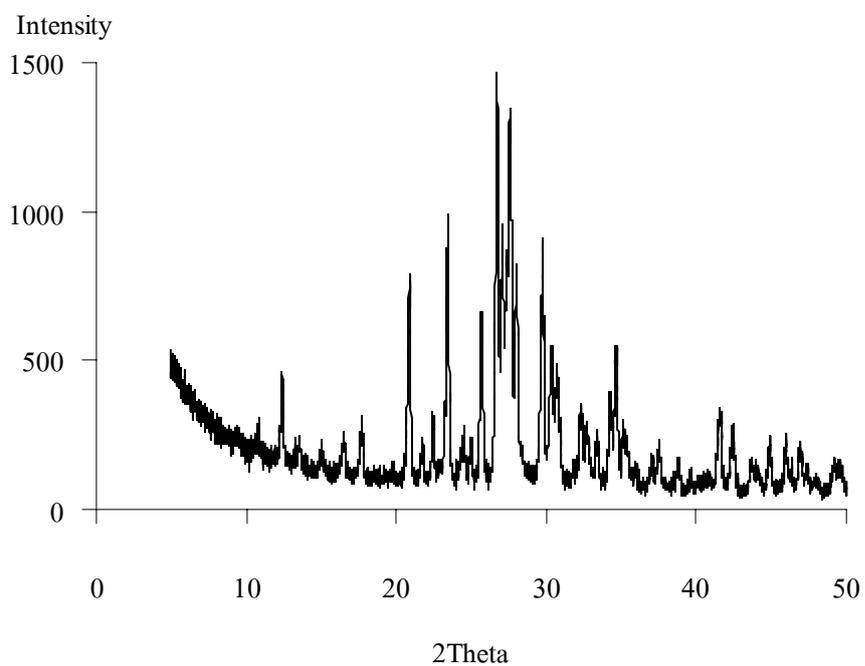
ภาพผนวกที่ ๓5 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 1.5



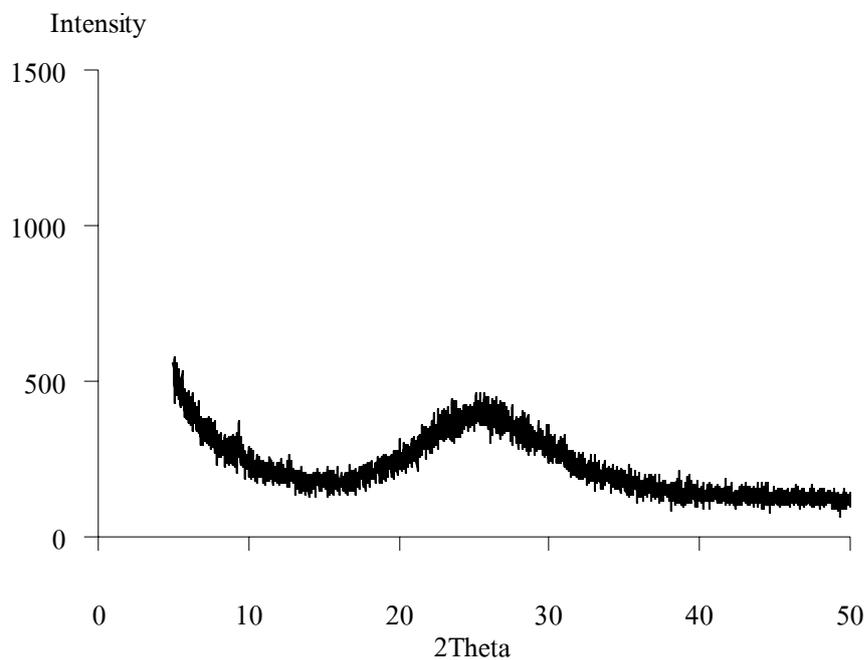
ภาพผนวกที่ ๓6 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 2.1



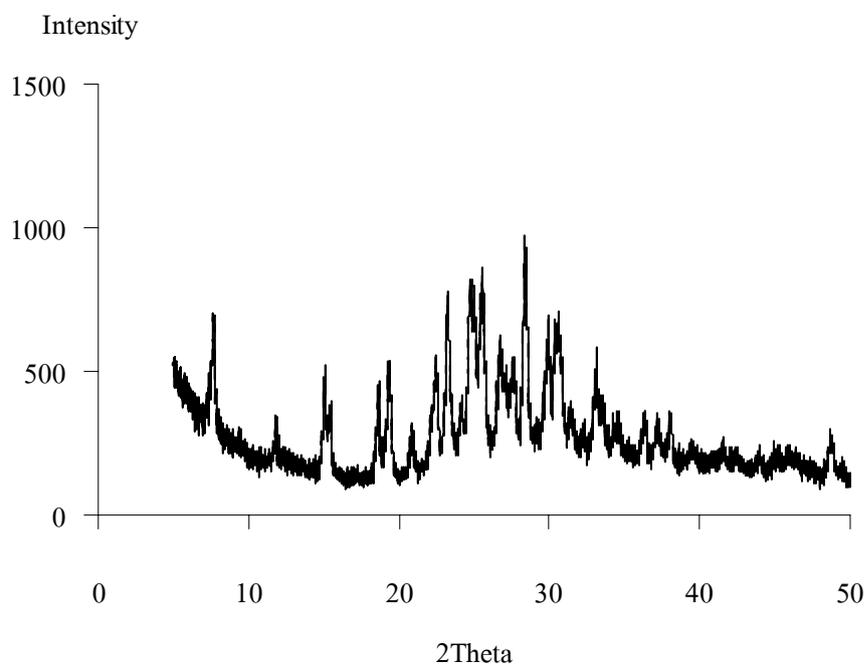
ภาพผนวกที่ ๗ XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 2.2



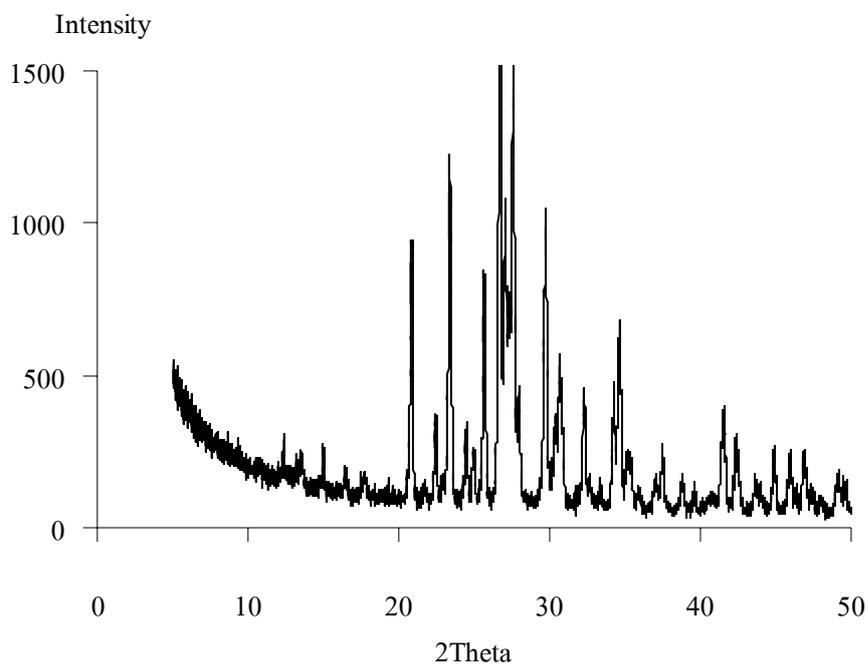
ภาพผนวกที่ ๘ XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 2.3



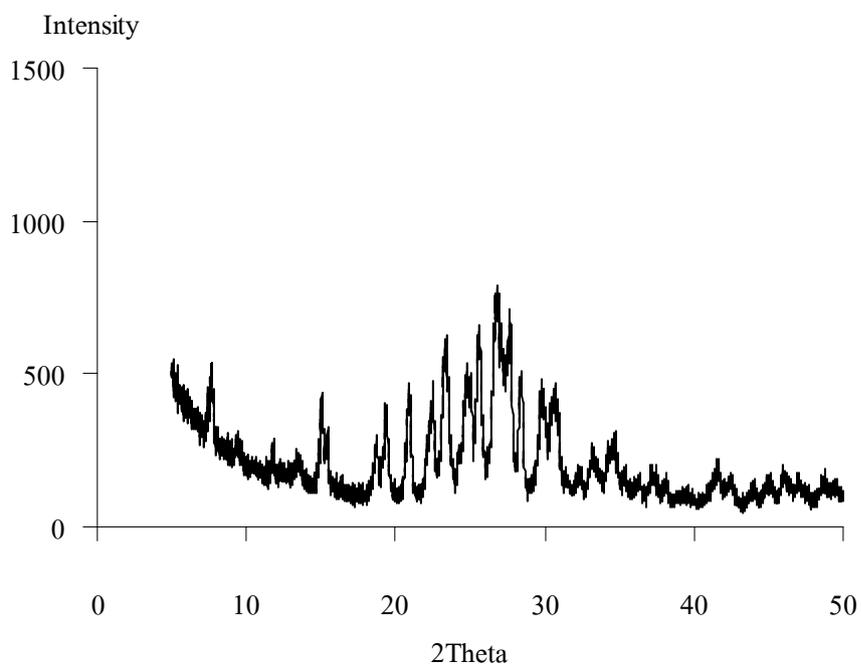
ภาพผนวกที่ 9 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 2.4



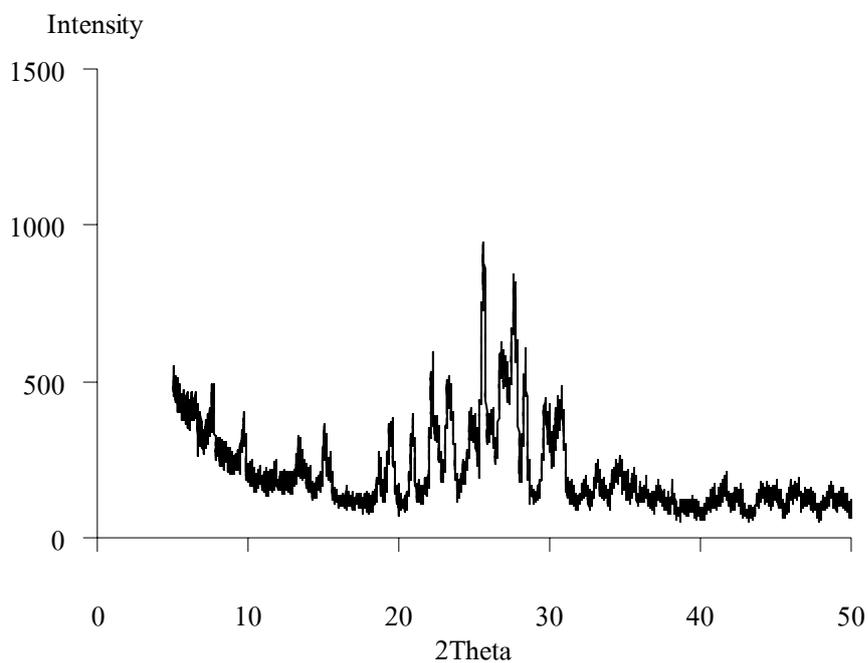
ภาพผนวกที่ 10 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 2.5



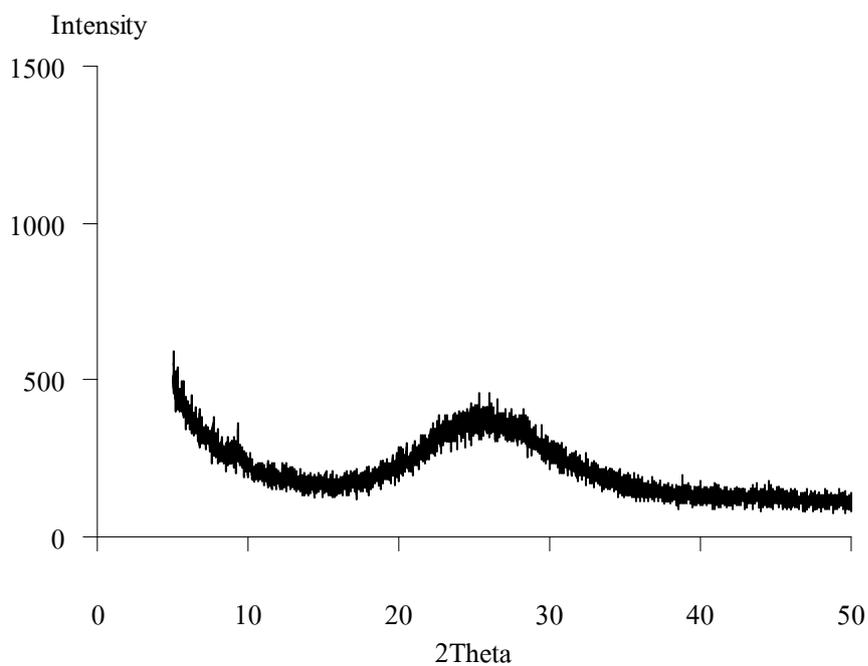
ภาพผนวกที่ ๑11 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 2.6



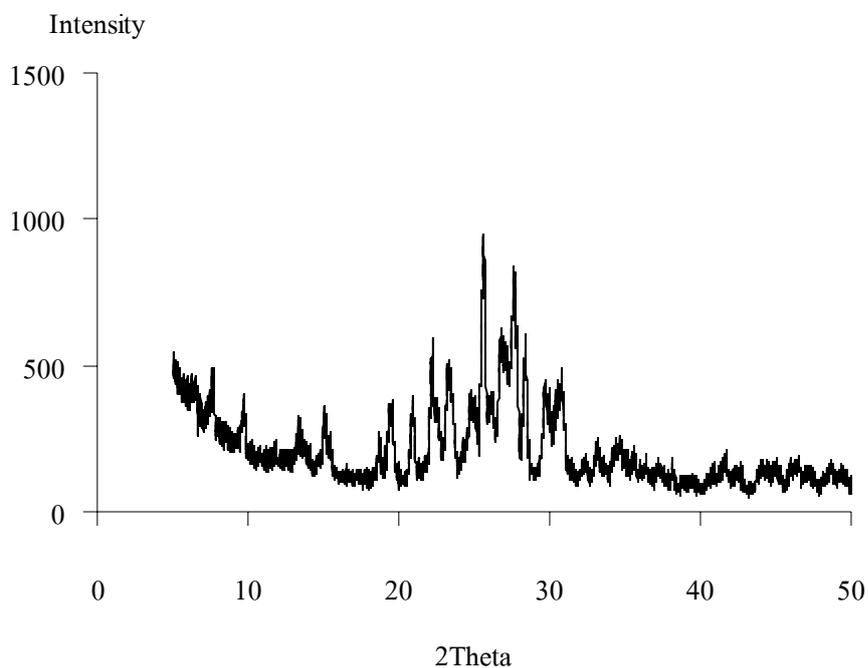
ภาพผนวกที่ ๑12 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 2.7



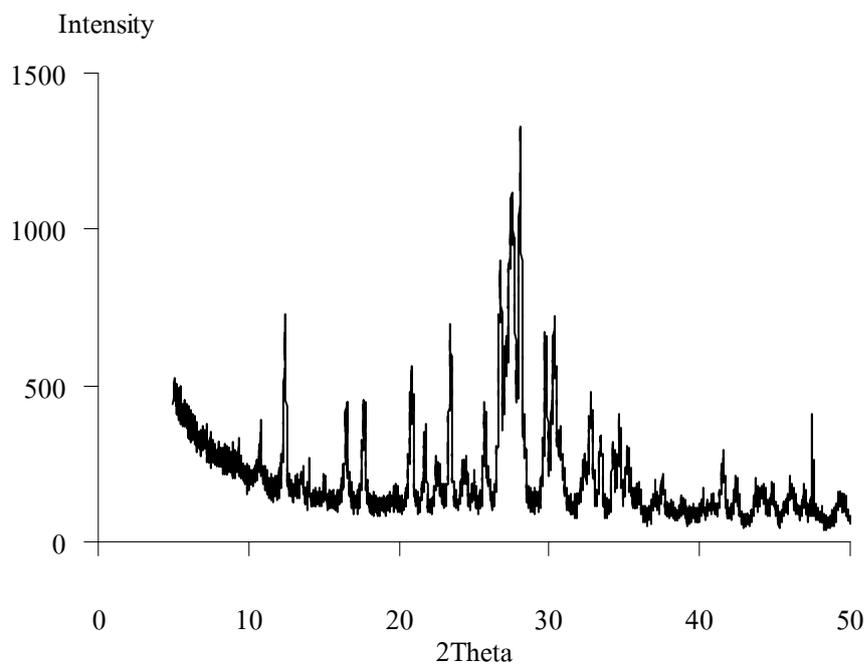
ภาพผนวกที่ 13 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 3.2



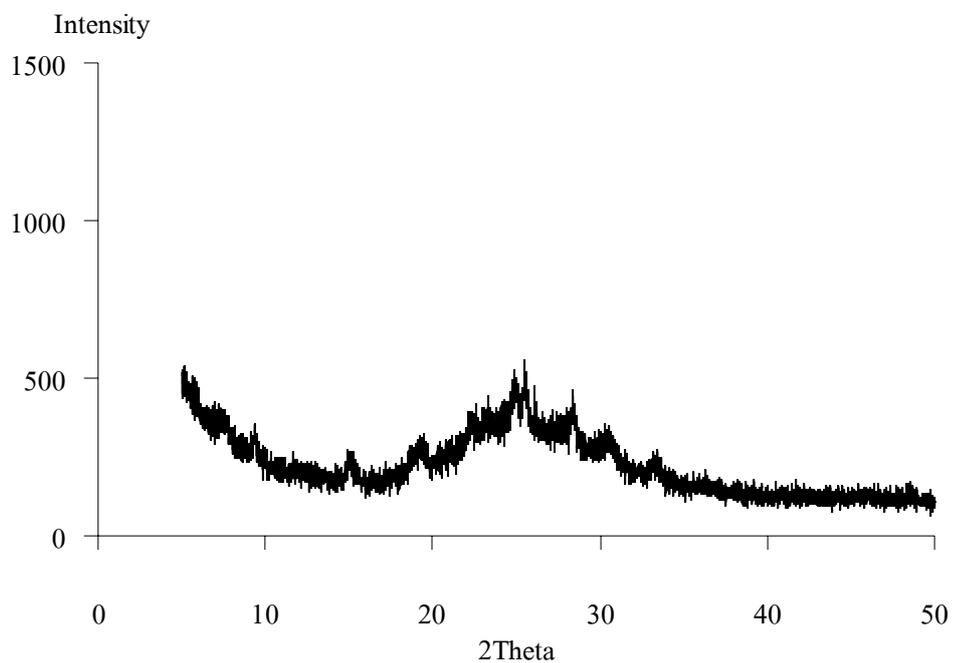
ภาพผนวกที่ 14 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 3.4



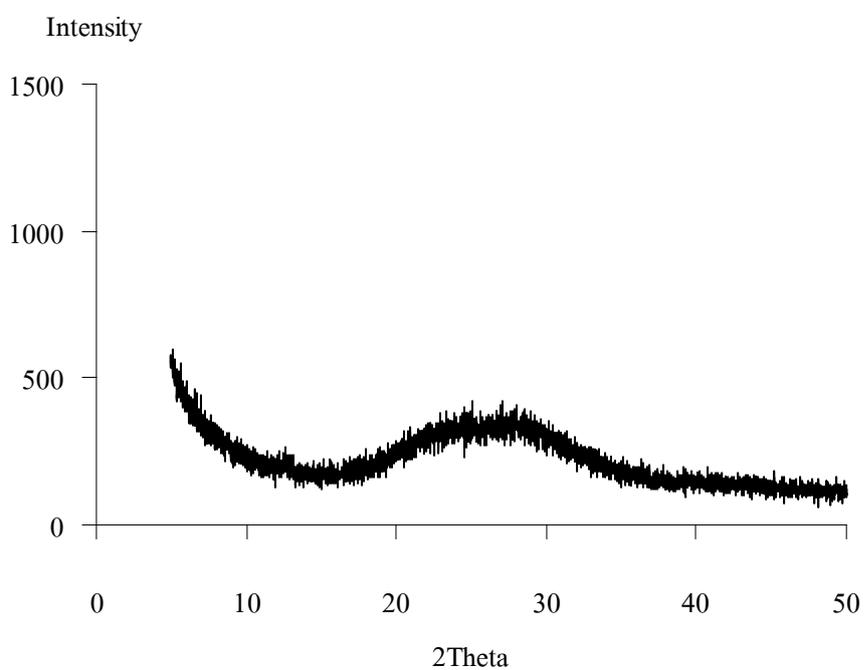
ภาพผนวกที่ 15 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 4.1



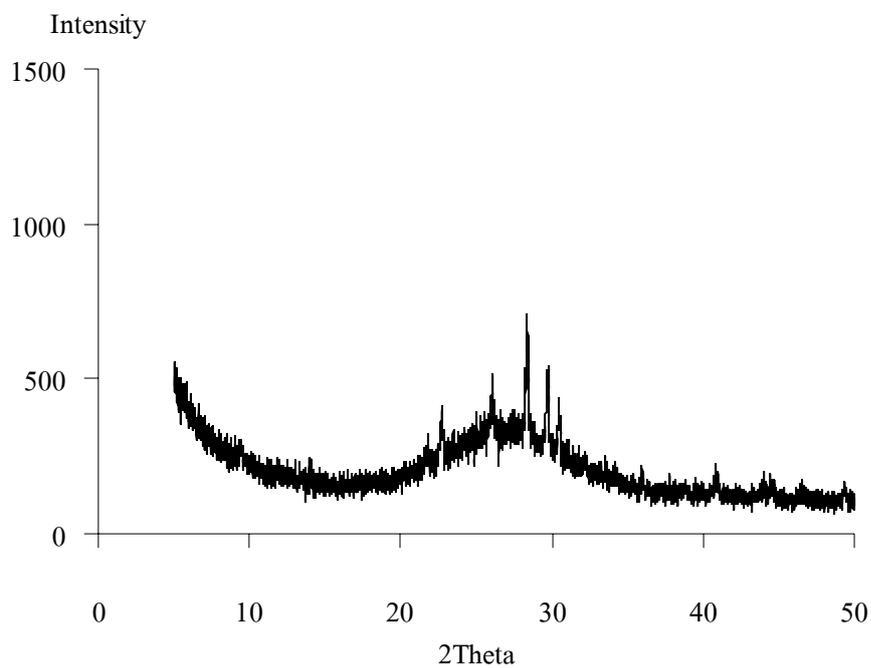
ภาพผนวกที่ 16 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 4.3



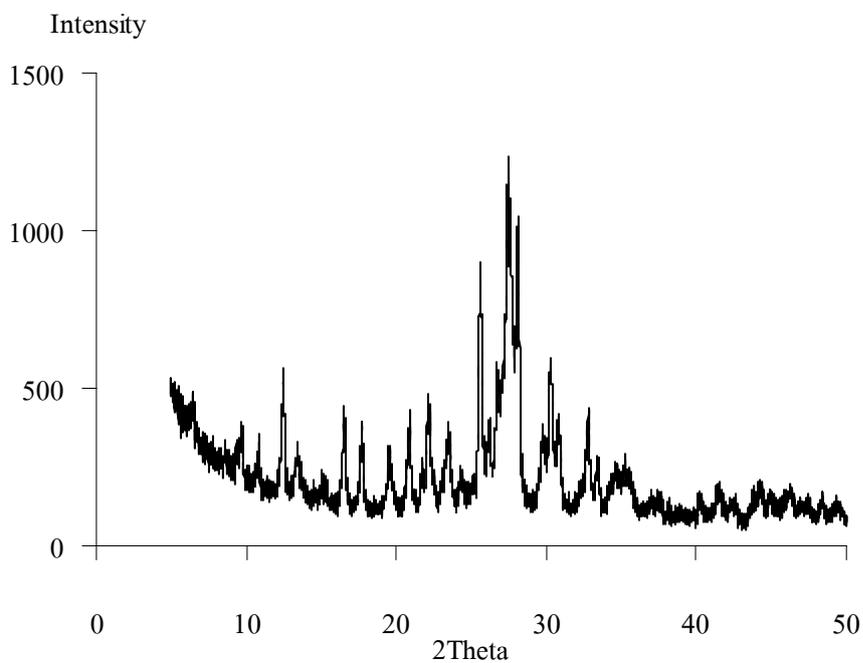
ภาพผนวกที่ ๑17 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 4.4



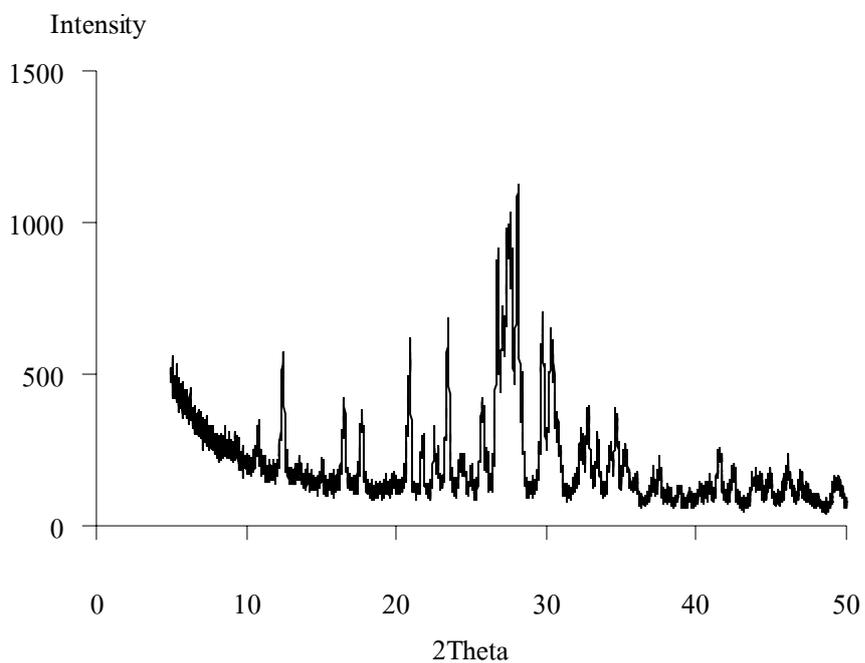
ภาพผนวกที่ ๑18 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 5.1



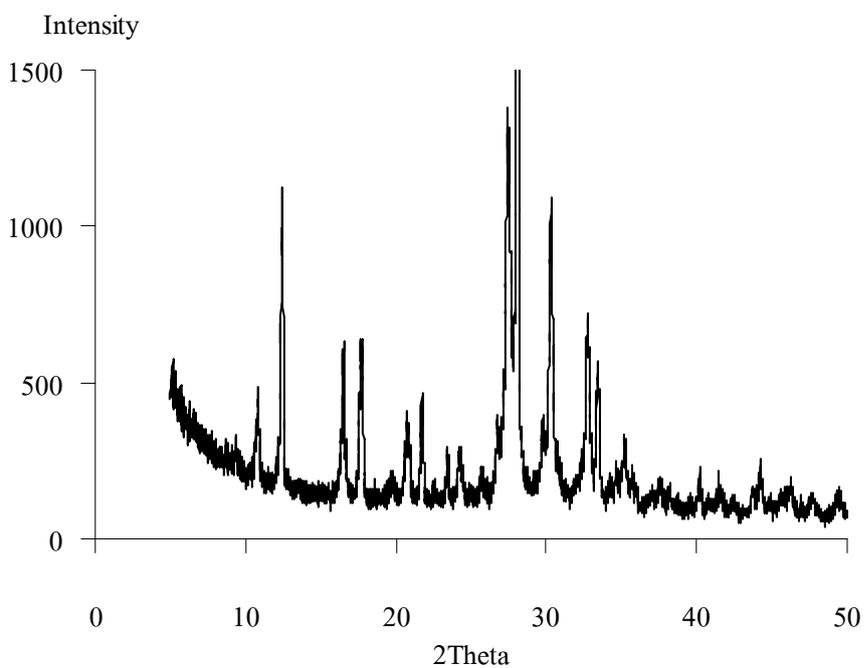
ภาพผนวกที่ 19 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 5.2



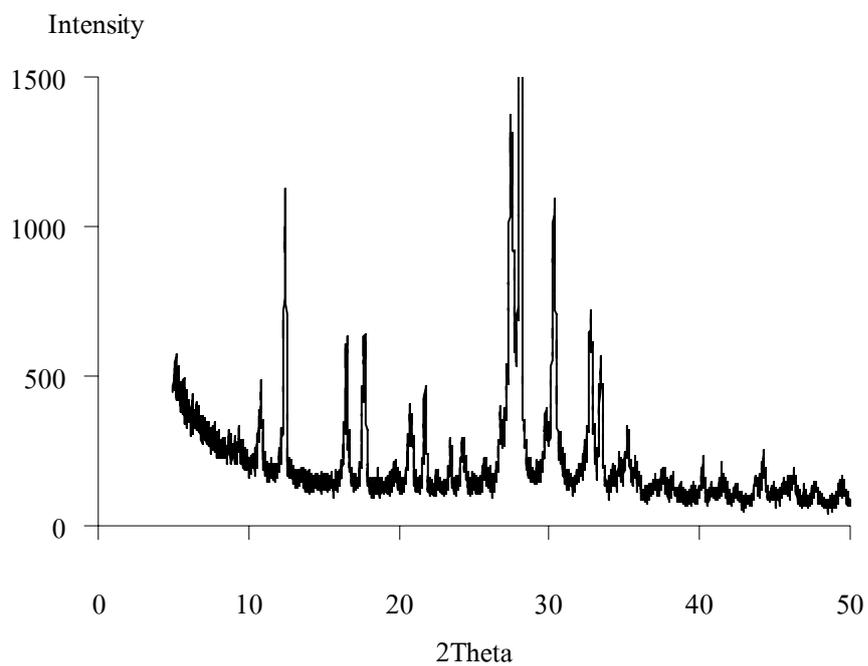
ภาพผนวกที่ 20 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 5.3



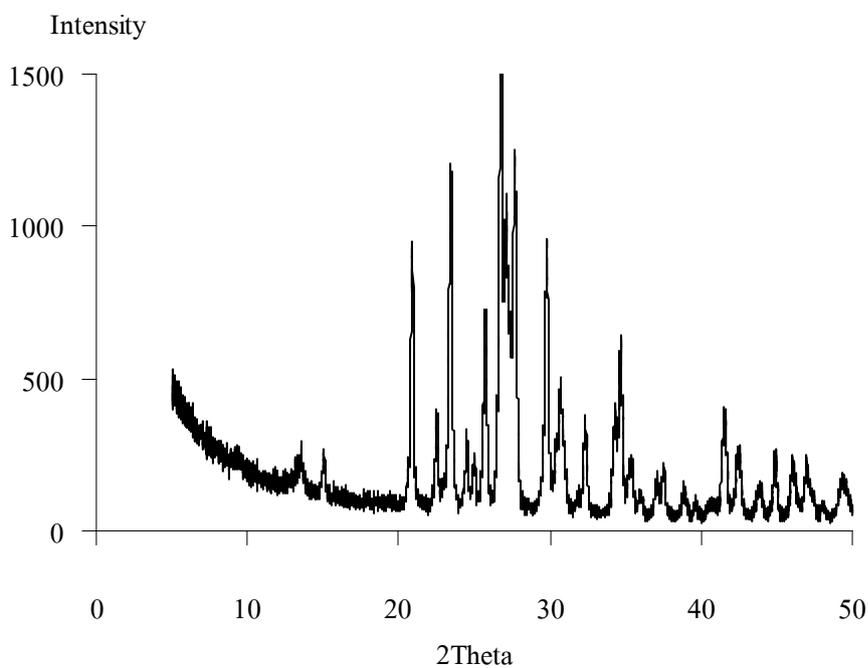
ภาพผนวกที่ ง21 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 5.4



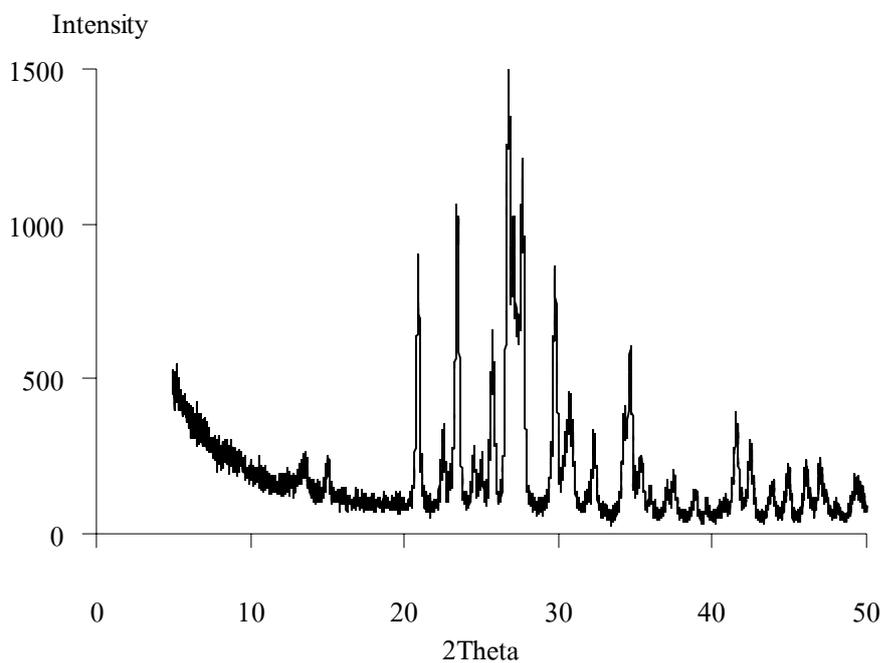
ภาพผนวกที่ ง22 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 6.1



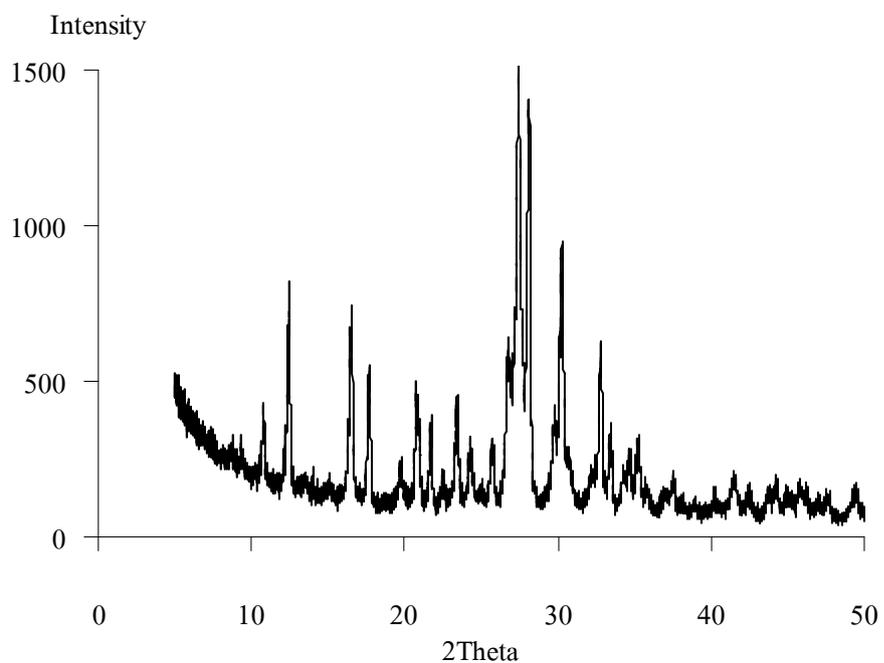
ภาพผนวกที่ ง23 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 6.3



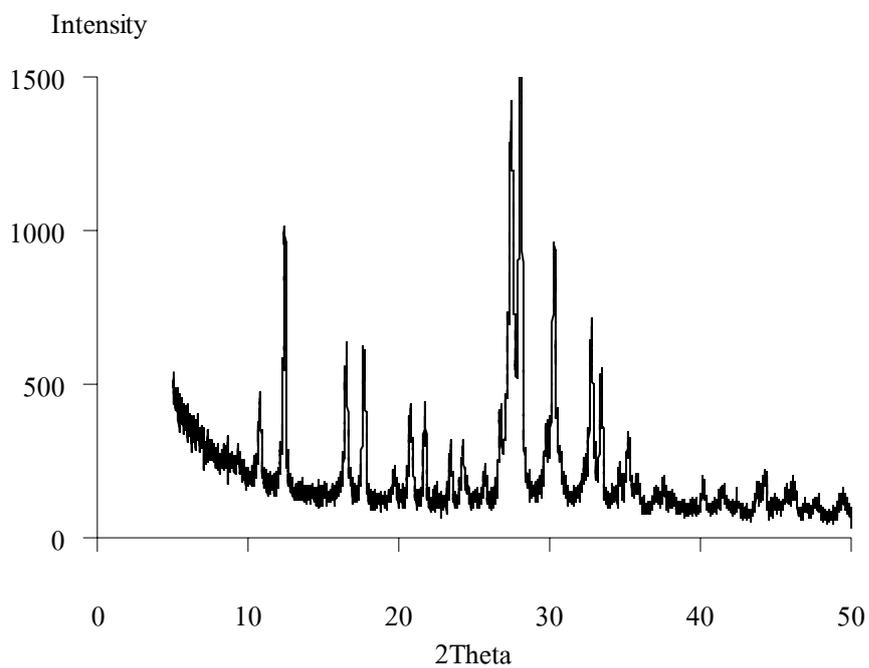
ภาพผนวกที่ ง24 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 6.4



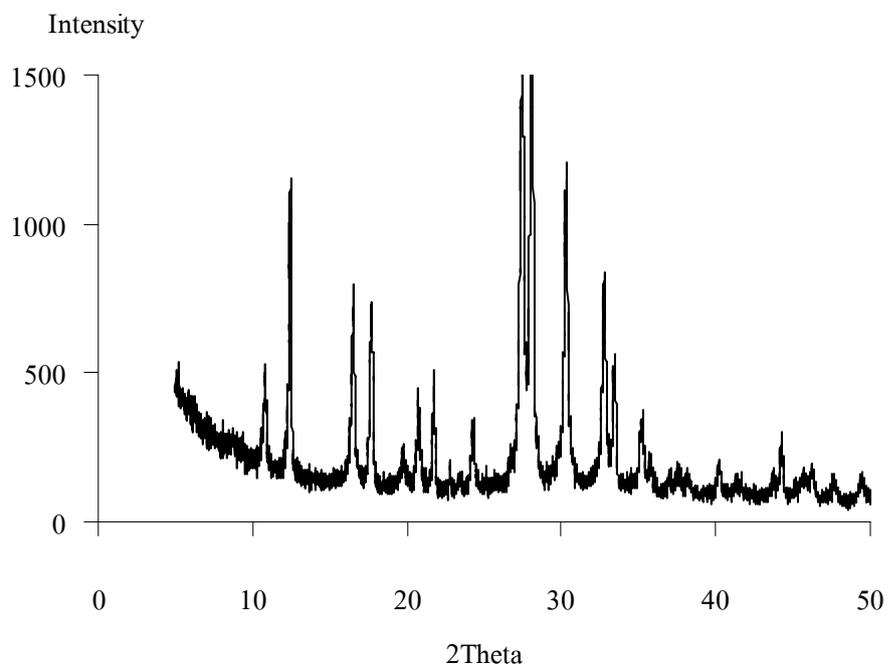
ภาพผนวกที่ 25 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 6.5



ภาพผนวกที่ 26 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 7.2



ภาพผนวกที่ 27 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 7.3



ภาพผนวกที่ 28 XRD pattern ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 7.4

ภาคผนวก จ

การประเมินราคาเบื้องต้นสำหรับสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากถ้ำเกลบ

การประเมินราคาเบื้องต้นสำหรับสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ ที่อัตราส่วนของซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซล 50:50 ซิลิกาต่ออะลูมินา 21.20 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินา 7.90 อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 150 องศาเซลเซียส ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ ความเร็วในการกวนสาร 250 รอบต่อนาที และ ระยะเวลาไฮโดรเทอร์มัล 4 วัน โดยมีขั้นตอนการคิดดังนี้

1. ประเมินราคาค่าวัตถุดิบที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ โดยขั้นตอนการดำเนินงานแสดงดังตารางผนวกที่ จ1

ตารางผนวกที่ จ1 ประเมินราคาค่าวัตถุดิบเบื้องต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ

วัตถุดิบ	ราคาประมาณ (บาท/กิโลกรัม)	ปริมาณที่ใช้ (กรัม)	ราคา (บาท)
แกลบ	0.25	3	0.000075
ซิลิกาโซล	1,000	7.5	7.50
สารกำหนดโครงสร้าง	9,000	5.2	46.80
อะลูมินัม	200	0.25	0.05
โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์	20	3.53	0.071
กรดไฮโดรครอลิก	10	83	0.83
น้ำกลั่น	3	77	0.231

จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ ใช้วัตถุดิบประมาณ 96.5 กรัม ได้ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ประมาณ 6 กรัม

ดังนั้นวัตถุดิบที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ 96.5 กรัม คิดเป็นเงินประมาณ 55.48 บาท/6 กรัม หรือ 9.2467 บาท/กรัม หรือ 9,246.67 บาท/กิโลกรัม ตามลำดับ

2. การคิดพลังงานไฟฟ้าที่ใช้ในขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบและการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ โดยมีขั้นตอนการดำเนินงานดังนี้

2.1 กำลังไฟฟ้า 640 W ที่ใช้ในการต้มแกลบ 50 กรัม นานเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ใช้พลังงานไฟฟ้าเท่ากับ  $640 \times 3 = 1,920$  W-hr หรือ 1.92 kW-hr

2.2 กำลังไฟฟ้า 32 W ที่ใช้ในการอบแกลบ 8 ชั่วโมง ใช้พลังงานไฟฟ้าไปเท่ากับ  $32 \times 8 = 256$  W-hr หรือ 0.256 kW-hr

2.3 กำลังไฟฟ้า 2,000 W ที่ใช้ในการเผาแกลบ นาน 1 ชั่วโมง ใช้พลังงานไฟฟ้าเท่ากับ  $2,000 \times 1 = 2,000$  W หรือ 2.0 kW-hr

2.4 กำลังไฟฟ้า 640 W ที่ใช้ในการกวนในขั้นตอนการเตรียมสารประกอบเจล นานเป็นเวลา 20 ชั่วโมง ใช้พลังงานไฟฟ้าเท่ากับ  $640 \times 20 = 12,800$  W-hr หรือ 12.80 kW-hr

2.5 กำลังไฟฟ้า 3,450 W ที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ นานเป็นเวลา 4 วัน หรือ 96 ชั่วโมง ต้องใช้พลังงานไฟฟ้าเท่ากับ  $3,450 \times 96 = 331,200$  W-hr หรือ 331.2 kW-hr

2.6 กำลังไฟฟ้า 32 W ที่ใช้ในการอบซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ อบนานเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ใช้พลังงานไฟฟ้าเท่ากับ  $32 \times 2 = 64$  W หรือ 0.06 kW-hr

2.7 กำลังไฟฟ้า 5,000 W ที่ใช้ในการเผาซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบ เผานานเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ใช้พลังงานไฟฟ้าเท่ากับ  $5,000 \times 5 = 25,000$  W หรือ 25 kW-hr

พลังงานไฟฟ้าที่ต้องใช้ไปในขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบและการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 จากเถ้าแกลบเท่ากับ  $1.92 + 0.256 + 2.0 + 12.80 + 331.20 + 0.064 + 25 = 373.24$  kW-hr หรือ 373.24 หน่วย

อัตราค่าไฟฟ้าของการไฟฟ้านครหลวง 1.7 บาทต่อหน่วย (อัตราต่อหน่วยตามโรงงานอุตสาหกรรม) ดังนั้นในการสังเคราะห์ซีโพลด์ชนิด SUZ-4 จากถ้ำเกลือ ต้องใช้พลังงานไฟฟ้า 373.24 หน่วยต่อครั้ง คิดเป็นเงินประมาณ 634.51 บาท

3. ค่าแรงการสังเคราะห์ซีโพลด์ชนิด SUZ-4 จากถ้ำเกลือ ประมาณ 119.37 บาท (ค่าแรงขั้นต่ำของ กรุงเทพฯ 191 บาท/วัน ระยะเวลาที่ใช้ในการเตรียมสารทุกขั้นตอน ประมาณ 6 ชั่วโมง)

ดังนั้นราคาประเมินซีโพลด์ชนิด SUZ-4 จากถ้ำเกลือ กิโลกรัมละ 10,000.85 บาท (ค่าวัตถุดิบ 9,246.67 บาท + ค่าพลังงานไฟฟ้า 634.51 บาท + ค่าแรง 119.37 บาท)

## ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ –นามสกุล	นาย จีระวัฒน์ พันธนิษฐ์
วัน เดือน ปี ที่เกิด	6 มีนาคม 2524
สถานที่เกิด	จังหวัดนครศรีธรรมราช
ประวัติการศึกษา	วศ.บ. (วิศวกรรมเคมี) มหาวิทยาลัยรังสิต (พ.ศ. 2548)
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	ทุนผู้ช่วยสอนจากโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษา และวิจัย ด้านวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (พ.ศ. 2548 - 2550)

