สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

รายงานฉบับสมบูรณ์ทุนอุดหนุนการวิจัยประจำปี 2541

เรื่อง

ผลของโครงสร้างทางโทโปโลยีของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ต่อการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง

ดร. ตะวัน สุขน้อย

ผศ.ดร. มาลินี ชัยศุภกิจสินธ์

RCH
QD
281
.P9
ต2587
เลขหมู่.....
เลขทะเบียน 33293
วัน, เดือน, ปี 21 ก.ค. 2542

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

18 มิ.ย. 2542

บทคัดย่อ

โครงงานพิเศษนี้เป็นการศึกษาผลของความแตกต่างทางโครงสร้างทางโทโปโลยีของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด FAU และ EMT ต่อการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE) โดยใช้เทคนิคเทอร์โมกราวิเมทรี (TGA) และเทคนิคก๊าซโครมาโทกราฟี (GC) เพื่อพิจารณารูปแบบการสลายตัวและสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ขึ้นจะถูกปรับปรุงให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติเป็นกรดและชนิดที่มีหมู่ฟังก์ชันคู่โดยการเติมโลหะแพลตตินัมเข้าไปในรูพรุน จากผลการทดลองด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมทรีพบว่าเมื่อไอออนที่ทำหน้าที่ดุลประจุบนโครงร่างของซีโอไลต์เป็น Na^+ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่เมื่อไอออนที่ทำหน้าที่ดุลประจุบนโครงร่างของซีโอไลต์เป็น H^+ ตัวเร่งทั้งสองจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงได้ จากการที่ซีโอไลต์ EMT มีรูพรุน 2 ชนิดคือ ไฮโปเคจ (Hypocage) และ ไฮเปอร์เคจ (Hypercage) ที่มีขนาดใหญ่กว่าและเล็กกว่าซุปเปอร์เคจ (Supercage) ของ FAU ตามลำดับ ทำให้เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของ HDPE โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด H-FAU-Cal มีค่าน้อยกว่าที่เกิดขึ้นโดยใช้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด H-EMT-Cal แต่มีปริมาณถ่านโค้กเกิดขึ้นใน H-FAU-Cal หลังจากการเร่งปฏิกิริยามากกว่า เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีหมู่ฟังก์ชันคู่ ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจนพบว่าปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนทำให้อุณหภูมิที่ใช้ในการสลายตัวอันเนื่องมาจากผลของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่อุณหภูมิการสลายตัวเนื่องจากความร้อนมีค่าลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีสมบัติเป็นกรดภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน และจากการศึกษาโดยใช้เทคนิคก๊าซโครมาโทกราฟีพบว่าไฮโปเคจในซีโอไลต์ EMT มีบทบาทสำคัญต่อความเฉพาะเจาะจงของสารผลิตภัณฑ์โดยการเร่งปฏิกิริยาด้วย H-FAU-Cal จะให้สารผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบไฮโดร-คาร์บอนที่มีปริมาณคาร์บอน 4-6 อะตอม (C_4-C_6) โดยมี C_5 เป็นผลิตภัณฑ์หลัก ในขณะที่การเร่งปฏิกิริยาด้วย H-EMT-Cal จะให้ความเฉพาะเจาะจงในการเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอน 4 และ 5 อะตอม (C_4-C_5) โดยมี C_4 เป็นผลิตภัณฑ์หลัก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Abstract

The effect of framework topology of zeolites FAU and EMT on pyrolysis of high density polyethylene (HDPE) was studied from degradation patterns and degraded products using thermogravimetry (TGA) and gas chromatography (GC) techniques.

In this study, zeolite FAU and zeolite EMT were synthesized and modified to possess acidity and bifunctionality by loading platinum (Pt) into the pores of zeolites. It is shown by thermogravimetry that charge balancing cation remarkably affect the degradation activity of the catalysts. When the charge balancing cation is Na^+, Na-FAU and Na-EMT, do not exhibit the catalytic activity. In contrast, H-FAU and H-EMT which contain proton as charge balancing cation, possess high activity in degradation of HDPE. The fact that zeolite EMT contains 2 cages, namely Hypercage and Hypocage which are respectively larger and smaller than the Supercage in zeolite FAU, catalysis by zeolite FAU gives relatively lower percent weight loss and higher coke formation, as compared to that of zeolite EMT. Using the bifunctional catalysts, hydrogen addition facilitates an increase in catalytic cracking temperature of the reaction under hydrogen, as compare to that takes place under nitrogen. However, a reduced thermal cracking temperature is observed in the reaction under hydrogen and this trend can be found in both reactions using zeolite EMT and zeolite FAU as catalysts. Hypocage in H-EMT plays a significant role in products selectivity. It is shown by gas chromatography that catalysis using H-FAU gives wide range of C_4-C_6 hydrocarbons and C_5 hydrocarbon is the major product. On the other hand, the products obtained from the reaction using H-EMT are C_4 and C_5 hydrocarbons, from which C_4 hydrocarbon is the main component.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

รายงานฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลือจากบุคคลหลายฝ่ายที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อความสมบูรณ์ของงานวิจัยนี้ ทางผู้จัดทำขอขอบพระคุณผู้ให้ความช่วยเหลือ ดังมีรายนามต่อไปนี้

ขอขอบคุณ ผศ.ดร. ธีรวัฒน์ มงคลอัศวรัตน์ ที่ช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการทำงานวิจัยนี้มาโดยตลอด

ขอขอบคุณ รศ.กัลณกา สาธิตธาดา หัวหน้าศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อมาตรฐานและอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่ได้ให้ความกรุณาในการตรวจสอบซีโอไลต์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD)

ขอขอบคุณ ดร. ไพศาล เสตะสุวรรณ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ในการตรวจวิเคราะห์ซีโอไลต์ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD)

ขอขอบคุณภาควิชาชีววิทยาประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องก๊าซโครมาโทกราเฟอร์ (GC) ในการแยกสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง

และท้ายสุดขอขอบคุณ นายบรรจง เลิศโรจน์ชูสิทธิ์ นางสาววินิดา อัศวชัยพงษ์ และนายเอกรินทร์ วรุตบางกูร ที่ได้ให้ความช่วยเหลืออย่างดีในงานวิจัยนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	
สัญลักษณ์และคำย่อ	
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.2 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ	
2.1 ของแข็งซึ่งมีรูพรุนขนาดเล็ก	4
2.2 โครงสร้างของซีโอไลต์	5
2.3 การแบ่งประเภทของซีโอไลต์	5
2.4 ขนาดของหน้าต่างและรูพรุน (Window and pore size) และสมบัติการเป็นตะแกรงระดับโมเลกุล (Molecular seive)	6
2.5 ปริมาณอลูมิเนียมและความเป็นกรด	7
2.6 การดูดซับและการแพร่ของซีโอไลต์	10
2.7 การสังเคราะห์ซีโอไลต์	10
2.8 การปรับปรุงสมบัติของซีโอไลต์ให้เป็นกรด	11
2.9 การเพิ่มโลหะในซีโอไลต์ (Metal clusters on zeolite)	11
2.10 ซีโอไลต์ FAU	15
2.11 ซีโอไลต์ EMT	16

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.12 ปฏิกิริยาการแตกสลายโดยมีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking)	17
2.13 ปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง (Hydrocracking)	18
2.14 การเกิดถ่านโค้ก (Coke) ในตัวเร่งปฏิกิริยา	20
2.15 การนำซีโอไลต์ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการอุตสาหกรรม	21
บทที่ 3 การดำเนินการวิจัย	
3.1 สารเคมี	23
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	23
3.3 ขั้นตอนการวิจัย	25
3.4 วิธีการวิจัย	27
บทที่ 4 ผลการวิจัยและวิจารณ์	
4.1 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-Ray powder diffractometer, XRD)	40
4.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)	42
4.3 เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ฟชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Atomic absorption spectrophotometer, AAS)	43
4.4 การหาปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิดที่มีสมบัติเป็นกรดโดยอาศัยเทคนิคโพเทนชิโอเมทริคไทเทรชัน	43
4.5 การสลายตัวของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง	44
4.6 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม-อินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Fourier Transform-infrared spectrophotometer, FT-IR)	52
ข้อเสนอแนะ	53
เอกสารอ้างอิง	54
บรรณานุกรม	56

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

Na-FAU-As	ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด FAU ที่มี Na^+ เป็นไอออนดุลประจุ ซึ่งยังไม่ได้ทำการเผาไล่เทมเพลทอินทรีย์
Na-EMT-As	ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด EMT ที่มี Na^+ เป็นไอออนดุลประจุ ซึ่งยังไม่ได้ทำการเผาไล่เทมเพลทอินทรีย์
Na-FAU-Cal	ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด FAU ที่มี Na^+ เป็นไอออนดุลประจุ ซึ่งผ่านการเผาไล่เทมเพลทอินทรีย์แล้ว
Na-EMT-Cal	ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด EMT ที่มี Na^+ เป็นไอออนดุลประจุ ซึ่งผ่านการเผาไล่เทมเพลทอินทรีย์แล้ว
Na-FAU-Cal	ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด FAU ที่มี Na^+ เป็นไอออนดุลประจุ ซึ่งผ่านการเผาไล่เทมเพลทอินทรีย์แล้ว
H-FAU-Cal	ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด FAU ที่มี H^+ เป็นไอออนดุลประจุ ซึ่งผ่านการเผาไล่เทมเพลทอินทรีย์แล้ว
H-EMT-Cal	ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด EMT ที่มี H^+ เป็นไอออนดุลประจุ ซึ่งผ่านการเผาไล่แอมโมเนียแล้วไล่เทมเพลทอินทรีย์แล้ว
PtH-FAU-Cal	ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด FAU ที่มี H^+ เป็นไอออนดุลประจุ และมีโลหะแพลตตินัมฝังตัวอยู่
PtH-EMT-Cal	ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด EMT ที่มี H^+ เป็นไอออนดุลประจุ และมีโลหะแพลตตินัมฝังตัวอยู่
Ludox	สารละลายแขวนลอยของซิลิกาในน้ำ
Si/Al	อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกอนและอลูมิเนียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

ปัญหาขยะนับวันจะยิ่งทวีความรุนแรงมากขึ้นตามการขยายตัวของชุมชนเมืองและการเพิ่มขึ้นของประชากร โดยเฉพาะอย่างยิ่งขยะที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติหรือใช้เวลานานในการย่อยสลาย เช่น โฟม พลาสติก ยางรถยนต์ ฯลฯ ซึ่งล้วนแล้วแต่เป็นขยะที่เหลือทิ้งจากการอุปโภค บริโภค สินค้าและบริการต่าง ๆ ของมนุษย์ ทำให้เกิดปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมตามมา

หากพิจารณาให้ดีพบว่าขยะที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติส่วนใหญ่คือขยะพลาสติก ซึ่งนับวันจะมีปริมาณเพิ่มสูงขึ้น เพราะพลาสติกมีข้อดีหลายประการ เช่นมีน้ำหนักเบา ขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความซับซ้อนโดยอาศัยกระบวนการผลิตที่ไม่ยุ่งยาก มีความแข็งแรงสูง และสามารถปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ ให้เหมาะสมกับการใช้งานแต่ละประเภทได้ง่าย เป็นต้น จึงทำให้มีการใช้กันอย่างแพร่หลายจนมีผลกระทบตามมาคือ การกำจัดพลาสติกที่เหลือใช้แล้ว แต่เนื่องจากพลาสติกเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ดังนั้นจึงได้มีผู้สนใจทำการทดลองเกี่ยวกับการเปลี่ยนพลาสติกให้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลงในช่วงก๊าซโซลีนซึ่งใช้เป็นเชื้อเพลิงในรถยนต์โดยอาศัยกระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน แต่พบว่าจะต้องใช้อุณหภูมิที่สูงมากในการเกิดปฏิกิริยา จึงได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้โดยเฉพาะอย่างยิ่งตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์เพื่อช่วยลดอุณหภูมิของปฏิกิริยาให้ลดต่ำลง ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ๆ คือความเฉพาะเจาะจง เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์แต่ละชนิดจะมีรูพรุนซึ่งมีขนาดแน่นอน และปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะเกิดขึ้นในรูพรุนเท่านั้น ดังนั้นสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะต้องมีขนาดไม่ใหญ่เกินกว่าขนาดของรูพรุน จึงเป็นการจำกัดสารผลิตภัณฑ์ที่จะเกิดขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์สามารถปรับปรุงให้มีสมบัติที่เหมาะสมกับการใช้งานได้โดยง่ายและมีความทนทานต่อสภาวะที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ใช้ในการศึกษามี 2 ชนิดคือชนิด EMT และ FAU ที่ทำการปรับปรุงเป็นชนิดที่มีสมบัติเป็นกรดและชนิดที่มีหมู่ฟังก์ชันคู่ (Acid and Bifunctional Catalysts) ส่วนพอลิเมอร์ที่นำมาศึกษาได้แก่พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (High Density Polyethylene, HDPE) เนื่องจากพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงเป็นพอลิเมอร์ที่มีการใช้กันอย่างแพร่หลายและมีปริมาณการใช้เพิ่มสูงขึ้น ส่วนใหญ่มีการใช้พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงในด้านของบรรจุภัณฑ์ต่าง ๆ เช่น ขวดน้ำดื่ม ถุงพลาสติก ภาชนะบรรจุน้ำมันเครื่องหรือสินค้าประเภทต่าง ๆ เป็นต้น สำหรับการศึกษาการสลายตัวของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง ด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความร้อนจะศึกษาโดยใช้เครื่องเทอร์โมกราวิเมทรี (Thermogravimetry Analyzer, TGA) โดยสภาวะที่ใช้ในการทดลองจะทำภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนและก๊าซไฮโดรเจน ส่วนการศึกษาสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง นั้นจะศึกษาโดยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC)

1.1 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาถึงวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิดที่มีสมบัติเป็นกรด (Acid catalyst) และชนิดที่มีหมู่ฟังก์ชันคู่ (Bifunctional catalyst)

2. เพื่อศึกษาสมบัติความเป็นกรด ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา และความเฉพาะเจาะจงในสารผลิตภัณฑ์ของซีโอไลต์ ในการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง

3. เพื่อศึกษาผลของโครงสร้างทางโทโปโลยีของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด EMT และ FAU ที่มีต่อการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง

1.2 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย

1. ทำให้ทราบลักษณะการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงในสภาวะที่มีการเติมและปราศจากการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด FAU และ EMT ในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนและก๊าซไฮโดรเจน

2. ทำให้ทราบถึงผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง ในสภาวะที่มีการเติมและปราศจากการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด FAU และ EMT ในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนและก๊าซไฮโดรเจน

3. ทำให้ทราบผลของโครงสร้างทางโทโปโลยีของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด EMT และ FAU ที่มีต่อการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

โครงงานวิจัยในครั้งนี้เป็นการศึกษาผลของโครงสร้างทางโทโปโลยีของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด FAU และ EMT ที่มีต่อปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง โดยมีขอบเขตของการทดลองดังต่อไปนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด FAU และ EMT ที่มีสมบัติเป็นกรด และชนิดหมู่ฟังก์ชันคู่โดยการเติมโลหะแพลตตินัม

2. ศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีการเติมและไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ในสภาวะก๊าซไนโตรเจนและก๊าซไฮโดรเจน

3. ศึกษาสารที่ได้จากการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงโดยใช้เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (GC)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2
ทฤษฎีและหลักการ

2.1 ของแข็งซึ่งมีรูพรุนขนาดเล็ก (Microporous solids)

รูพรุน (Pores) สามารถแบ่งโดยใช้เส้นผ่านศูนย์กลางเป็นเกณฑ์ได้ดังนี้

- รูพรุนขนาดเล็ก (Micropores) มีเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 2 นาโนเมตร
- รูพรุนขนาดกลาง (Mesopores) มีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ระหว่าง 2-50 นาโนเมตร
- รูพรุนขนาดใหญ่ (Macropores) มีเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 50 นาโนเมตร

วัสดุบางชนิด เช่น ซีโอไลต์และแร่ธาตุตระกูลดินขาว (Clay minerals) หลายชนิดล้วนแล้วแต่มีรูพรุนขนาดเล็ก ขณะที่วัสดุประเภทอื่น เช่น ถ่านไม้ (Charcoal) และ ซิลิกา-อลูมินา (Silica-alumina) มีรูพรุนหลายขนาดในวัสดุชิ้นเดียวกัน

จากการที่มีรูพรุนขนาดเล็ก ซีโอไลต์จึงถูกนำไปใช้ประโยชน์อย่างมาก ทั้งในด้านการดูดซับและการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเฉพาะเจาะจง

ชื่อซีโอไลต์ถูกใช้ครั้งแรกในปี ค.ศ. 1756 โดย บารอน ครอนสเต็ดท์ (Baron Cronstedt) และคำว่า "ตะแกรงขนาดโมเลกุล" (Molecular seive) โดยแมคเบน (Mcbain)

โครงสร้างของซีโอไลต์ทั้งที่เกิดจากธรรมชาติหรือจากการสังเคราะห์ต่างมีพื้นฐานคือผลึกหน่วยเซล (Unit cell crystal) ซึ่งเป็นหน่วยที่เล็กที่สุดในโครงสร้าง มีสูตรดังนี้

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \bullet w\,H_2O$$

เมื่อ n คือ วาเลนซ์ของไอออนบวก M w เป็นจำนวนโมเลกุลของน้ำต่อหน่วยเซล x และ y เป็นจำนวนรวมของทรงสี่หน้า (Tetrahedral) ต่อหน่วยเซล และซีโอไลต์ในธรรมชาติมีค่า y/x ในช่วง 1-5 อย่างไรก็ตามในปัจจุบันสามารถเตรียมซีโอไลต์ซึ่งมีปริมาณซิลิกาสูงคือมีค่า y/x =10-100 หรือสูงกว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 โครงสร้างของซีโอไลต์

ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีประโยชน์มาก เนื่องจากมีรูพรุนขนาดเล็ก โครงสร้างพื้นฐานของซีโอไลต์บางชนิดแสดงดังรูปที่1 โดยสภาวะระหว่างการสังเคราะห์ ธรรมชาติ และความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็นปัจจัยที่สำคัญในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ [1]

ซีโอไลต์เป็นของแข็งอลูมิโนซิลิเกตที่มีโครงสร้าง 3 มิติ หน่วยย่อยพื้นฐานคือ ศูนย์กลางทรงสี่หน้า (Tetrahedral center) ซึ่งอาจเป็นอะตอมซิลิกอนหรืออลูมิเนียม (มักเรียกกันว่าอะตอม T) โดยอะตอม T จะสร้างพันธะกับออกซิเจน 4 อะตอม ในทางกลับกันออกซิเจนแต่ละอะตอมก็จะสร้างพันธะกับอะตอม T 2 อะตอม ดังนั้นก็จะเกิดเป็นพันธะเชื่อมโยง T-O-T โครงสร้างซีโอไลต์โดยทั่วไปเป็นดังรูปที่ 1 สี่หน่วยของทรงสี่หน้ารวมตัวเป็นรูปสี่เหลี่ยม (Square) โดยมีอะตอม T เป็นมุม และ 6 หน่วยของของทรงสี่หน้ารวมตัวเป็นรูปหกเหลี่ยม (Hexagon) โพรงโซดาไลต์ (Sodalite cage) ซึ่งเป็นหน่วยโครงสร้างพื้นฐานของซีโอไลต์หลายชนิด เช่น ซีโอไลต์ A ซีโอไลต์ Y เป็นต้น เกิดจากการรวมตัวกันของทรงสี่เหลี่ยมและทรงหกเหลี่ยม และอะตอมออกซิเจนสามารถสร้างพันธะกับโพรงโซดาไลต์อื่น ๆ ต่อไป ซึ่งการนับเลขในรูปที่ 1 แสดงถึงอะตอม T ในรูพรุน ในซีโอไลต์ A มี 8 อะตอม และในซีโอไลต์ Y มี 12 อะตอม ลักษณะของรูพรุนนี้จะเหมือนกันหมดทั่วทั้งโครงสร้างของอนุภาคซีโอไลต์ จากขนาดของรูพรุนซึ่งต่างกันในซีโอไลต์แต่ละชนิดทำให้มีความเฉพาะเจาะจงต่อขนาดโมเลกุลของสารต่างๆ กันไป

2.3 การแบ่งประเภทของซีโอไลต์

ซีโอไลต์สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มคือ

1. ซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองโดยธรรมชาติ
2. ซีโอไลต์ที่เกิดจากการสังเคราะห์

ซีโอไลต์ส่วนใหญ่ที่มีการใช้ในปัจจุบันเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 100-160 $^{\circ}$C ภายใต้ระบบปิดที่มีการควบคุมสภาวะ อุณหภูมิ ความดัน เวลา ชนิด และความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มีความเฉพาะเจาะจง ซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์เป็นสารเคมีที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีการนำไปประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 ขนาดของหน้าต่างและรูพรุน (Window and pore size) และสมบัติการเป็นตะแกรงระดับโมเลกุล (Molecular seive)

ซีโอไลต์ ประกอบด้วยรูพรุนภายในผลึกและหน้าต่างซึ่งมีขนาดที่เท่ากันทั้งหมด จึงทำให้โมเลกุลเกิดการเปลี่ยนแปลงในกระบวนการที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ซึ่งสามารถจัดแบ่งได้ตามขนาดของหน้าต่าง (ตารางที่ 1) ขนาดเล็กที่สุดเป็นของซีโอไลต์ A มีขนาดประมาณ 0.4 นาโนเมตร และ ใหญ่ที่สุดประมาณ 0.74 นาโนเมตร

ซีโอไลต์จะคัดเลือกโมเลกุลที่มีขนาดวิกฤตต่ำกว่าให้ผ่านเข้าไปเท่านั้น จึงเป็นผลให้ซีโอไลต์ได้ชื่อว่า "ตะแกรงระดับโมเลกุล" (Molecular seives) ตัวอย่างเช่นพาราฟิน (n-paraffins) ที่เป็นโซ่ตรงสามารถเข้าไปในรูพรุนของ Erionite ได้ในขณะที่ไอโซพาราฟิน (Isoparaffin) ไม่สามารถเข้าไปได้

สมบัติการคัดเลือกขนาดโมเลกุลจึงถูกประยุกต์ใช้ในการทำให้ก๊าซบริสุทธิ์ในระดับอุตสาหกรรม โดยจะบรรจุอนุภาคของซีโอไลต์ที่ใช้เป็นตัวดูดซับลงในคอลัมน์ เมื่อของผสมของก๊าซไหลผ่าน โมเลกุลขนาดเล็กจะถูกจับไว้ในคอลัมน์ เพราะโมเลกุลขนาดเล็กนั้นสามารถเข้าไปในรูพรุนของซีโอไลต์ แต่โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่จะไหลผ่านคอลัมน์โดยไม่ถูกดูดจับไว้

จากการที่ซีโอไลต์มีการเลือกรูปร่างและขนาด (Shape and size selectivity) หลายแบบ ทำให้ซีโอไลต์สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเฉพาะเจาะจงโดยการคัดเลือกขนาดและรูปร่างของสารในปฏิกิริยา ซึ่งแบ่งได้เป็น 3 ลักษณะ[3] คือ

1. การเลือกรูปร่างของสารตั้งต้น (Reactant shape selectivity)

เนื่องจากซีโอไลต์มีขนาดของหน้าต่างที่สารจะผ่านเข้าสู่โพรงมีขนาดเท่ากันทุกหน้าต่าง โดยขึ้นอยู่กับชนิดของซีโอไลต์ ทำให้สารที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่าหน้าต่างไม่สามารถเข้าไปในโพรงเพื่อเกิดปฏิกิริยา จึงมีเพียงสารที่มีขนาดโมเลกุลเล็กกว่าหน้าต่างเท่านั้นที่สามารถเข้าไปในรูพรุนเพื่อเกิดปฏิกิริยาได้

2. การเลือกรูปร่างโดยสถานะทรานสิชัน (Transition-state shape selectivity)

หากสารมัธยันต์ (Intermediate) ที่เกิดขึ้นระหว่างดำเนินปฏิกิริยามีขนาดใหญ่เกินกว่าขนาดของโพรงของซีโอไลต์ ผลิตภัณฑ์ที่จะได้จากสารมัธยันต์นั้นก็จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้

3. การเลือกรูปร่างของสารผลิตภัณฑ์ (Product shape selectivity)

ในการเกิดปฏิกิริยาแต่ละครั้งจะได้ผลิตภัณฑ์ชนิดต่าง ๆ ออกมา พบว่าสารผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเล็กจะไม่มีปัญหาในเรื่องการแพร่ออกจากโพรงของซีโอไลต์ แต่สำหรับสารผลิตภัณฑ์ที่มี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขนาดใหญ่ หากไม่สามารถออกจากโพรงได้ อาจเกิดปฏิกิริยาต่อไป หรืออาจเป็นตัวกีดขวาง (Block) โพรงของซีโอไลต์ ทำให้โมเลกุลสารตั้งต้นอื่นไม่สามารถเข้ามาทำปฏิกิริยาต่อไปได้

2.5 <u>ปริมาณอลูมิเนียมและความเป็นกรด</u> [2]

ซีโอไลต์สามารถจัดเป็นกลุ่มได้ โดยอาศัยค่าอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมดังตารางที่ 1

<u>ตารางที่ 1</u> ซีโอไลต์ในรูปกรดแบ่งตามอัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออลูมิเนียม (Si/Al) [2]

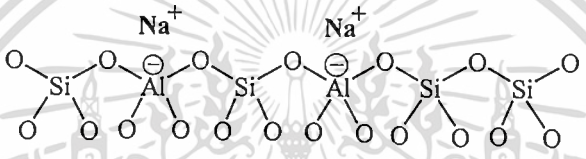
Si/Al Atomic Ratio	Zeolite	Properties
Low (1-1.5)	A,X	Relatively low stability of framework; low stability in acid; high stability in base; high concentration of acid groups with moderate acid strength
Intermediate (2-5)	Erionite Chabazite Clinoptiolite Mordenite Y	
High (~10-∞)	ZSM-5 Erionite Mordenite Y	Relatively high stability of framework; high stability in acid; low stability in base; low concentration of acid groups with high acid strength

ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์จะขึ้นกับปริมาณอลูมิเนียม (Al^{3+}) ซีโอไลต์ที่มีปริมาณอลูมิเนียมมาก จะมีปริมาณของตำแหน่งที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้มากกว่าซีโอไลต์ที่มีปริมาณไอออนอลูมิเนียมน้อย ซีโอไลต์ที่มีปริมาณไอออนอลูมิเนียมมากจะมีความเป็นขั้วสูง ทำให้มีสมบัติที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) จึงสามารถเกิดอันตรกิริยาที่รุนแรงกับโมเลกุลที่มีความเป็นขั้วที่สามารถผ่านเข้าในรูพรุนของซีโอไลต์ได้ แต่ซีโอไลต์ที่มีปริมาณอลูมิเนียมต่ำ จะมีความมีขั้วต่ำ จึงมีสมบัติที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) และสามารถใช้ในการแยกของผสมระหว่างน้ำกับสารอินทรีย์ โดยสมบัติดังกล่าวนี้เกิดขึ้นเมื่อ Si/Al มีค่าเข้าใกล้ 10

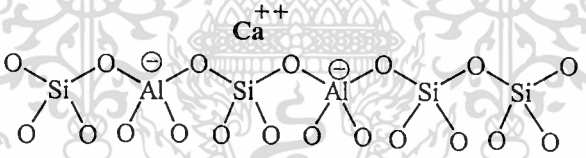
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับความเสถียรของโครงสร้างซีโอไลต์จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อ Si/Al มีค่าเพิ่มขึ้น ซีโอไลต์จะมีอุณหภูมิการสลายตัวในช่วงกว้างประมาณ 700-1300 องศาเซลเซียส และเมื่ออยู่ในสารละลายกรดซีโอไลต์ที่มีค่า Si/Al สูงจะมีความเสถียรมากกว่าซีโอไลต์ที่มีค่า Si/Al ต่ำ แต่ในสารละลายเบสจะมีแนวโน้มตรงกันข้าม

นอกจากค่า Si/Al แล้ว ประจุบวกซึ่งทำหน้าที่ดุลประจุบนโครงร่างของซีโอไลต์ยังมีผลต่อความเป็นกรดของซีโอไลต์ เพื่อให้ง่ายต่อการเข้าใจจึงมีการนำเสนอโครงร่างของซีโอไลต์เป็นแนวเส้นตรง ซึ่งประจุบวกที่สามารถแลกเปลี่ยนได้จะอยู่ใกล้กับ AlO_4-tetrahedral ที่มีประจุลบอยู่ สำหรับซีโอไลต์ที่มีไอออนโซเดียมเป็นประจุบวกในการดุลประจุบนโครงร่างจะแสดงได้ดังนี้

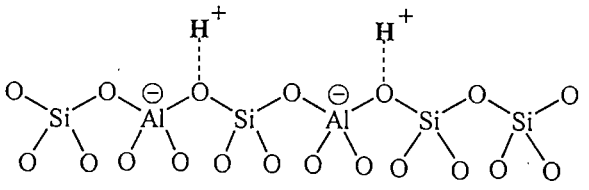


เมื่อ Na^+ ถูกแลกเปลี่ยนโดย Ca^{++} ซึ่งเป็นไอออนไดวาเลนซ์ โครงร่างของซีโอไลต์จะแสดงได้ดังนี้



ไอออน Ca^{++} เพียงไอออนเดียวจะดุลประจุกับ AlO_4-tetrahedral 2 ตำแหน่ง โดยประจุลบจะกระจายอยู่ทั่วอะตอมของออกซิเจนใน AlO_4-tetrahedral

สำหรับซีโอไลต์ที่มีไอออนไฮโดรเจนดุลประจุลบบนโครงร่าง พบว่าไอออนไฮโดรเจนจะเคลื่อนที่ได้ยาก ซึ่งต่างจากไอออนบวกชนิดอื่นที่สามารถเคลื่อนที่ได้รอบ ๆ ตำแหน่งที่มีประจุลบบนโครงร่าง เนื่องจากไอออนไฮโดรเจนเป็นไอออนบวกที่แรงจึงสามารถดึงอิเล็กตรอนเข้าใกล้ไอออนได้มาก ทำให้พันธะไอออนิกที่มีอยู่มีลักษณะคล้ายกับพันธะโควาเลนต์ ไอออนไฮโดรเจนจึงไม่สามารถเคลื่อนที่รอบ ๆ ประจุลบบน AlO_4-tetrahedral ได้

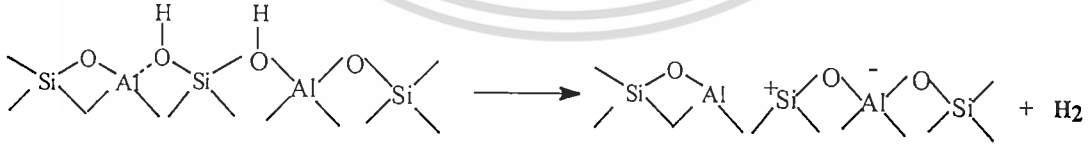


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซีโอไลต์ FAU ที่มีปริมาณอลูมิเนียมต่ำ ถูกเตรียมได้โดยกระบวนการของการดึงอลูมิเนียมออกจากโครงร่างของซีโอไลต์ FAU ที่มีปริมาณอลูมิเนียมสูง โดยใช้ซิลิกอนเตตระคลอไรด์ ($SiCl_4$) ที่อุณหภูมิต่ำหรือใช้ไอน้ำที่อุณหภูมิสูงสกัดอลูมิเนียมออกจากโครงร่าง เกิดเป็นอลูมิเนียมไตรคลอไรด์ ($AlCl_3$) หรือ Al_nO_m FAU ที่เตรียมจากวิธีนี้ (และการใช้ไอน้ำ) จะเรียกว่า ซีโอไลต์ FAU ที่มีความเสถียรสูง (Ultrastable FAU) ซึ่งถูกประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกสลาย (Cracking catalysts) ซีโอไลต์ที่มีความเข้มข้นของ AlO_4-tetrahedral ต่ำ (เช่น H-ZSM-5 และ Ultrastable H-FAU) สามารถให้โปรตอนได้ง่าย จึงทำให้ซีโอไลต์เหล่านี้ถูกเรียกว่า "กรดแก่ยิ่งยวด" (Superacids) ซึ่งที่อุณหภูมิสูง (ประมาณ 300-500 องศาเซลเซียส) สามารถให้โปรตอนกับพาราฟินได้

ความแรงของกรดบนโครงร่างของซีโอไลต์สามารถหาได้โดยอาศัยเทคนิค Temperature Programmed Desorption (TPD) โดยให้ซีโอไลต์ดูดซับพิริดีนซึ่งเป็นเบสไว้ เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิพิริดีนจะถูกปลดปล่อยออกมา จำนวนของพิริดีนที่ถูกปลดปล่อยมาที่อุณหภูมิต่าง ๆ จะแสดงถึงปริมาณและความแรงของตำแหน่งที่ให้โปรตอนบนโครงร่างของซีโอไลต์ ถ้าพิริดีนถูกปลดปล่อยออกมามากที่อุณหภูมิต่ำ แสดงว่าความแรงของตำแหน่งที่ให้โปรตอนบนโครงร่างซีโอไลต์มีค่าน้อย ในทางตรงกันข้ามหากพิริดีนถูกปลดปล่อยออกมาได้มากที่อุณหภูมิสูง แสดงว่าความแรงของตำแหน่งที่ให้โปรตอนบนโครงร่างซีโอไลต์มีค่ามาก

เมื่อซีโอไลต์ที่อยู่ในรูปไฮโดรเจนถูกทำให้ร้อนที่อุณหภูมิสูง น้ำจะถูกขับออกและทำให้เกิดไอออน Al^{3+} ที่ไม่อิ่มตัวขึ้น ทำให้เกิดมีหมู่กรดลิวอิส เบสจะเกิดพันธะที่แข็งแรงกับตำแหน่งดังกล่าวได้มากกว่าที่เกิดกับตำแหน่งที่ให้โปรตอน (Brønsted Acid) ซึ่งการเกิดตำแหน่งของกรดลิวอิสถูกแสดงให้เห็นดังนี้



ตามรูปนี้ ตำแหน่งกรดลิวอิส 1 ตำแหน่งเกิดขึ้นจากตำแหน่งกรดบรอนเสตด 2 ตำแหน่ง ผลดังกล่าวนี้ได้รับการยืนยันโดยการวัดจำนวนของไอออนพิริดิเนียมที่ถูกดูดจับ (จะบ่งชี้ตำแหน่งกรดบรอนสเตด) และ Al^{3+} ที่สัมพันธ์กับโมเลกุลของพิริดีน (บ่งชี้ตำแหน่งกรดลิวอิส)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6 การดูดซับและการแพร่ในซีโอไลต์ [2]

ช่องว่างในโครงสร้างของผลึกของซีโอไลต์สามารถดูดซับสารได้ในปริมาณมาก ความสามารถในการดูดซับเป็นสมบัติที่ใช้ในการบ่งบอกชนิดของซีโอไลต์ได้ การดูดซับของโมเลกุลที่มีขั้วจะมีความซับซ้อนกว่าการดูดซับในโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว การถูกดูดซับทางเคมีได้รับอิทธิพลอย่างมากจากธรรมชาติของประจุบวก และอันตรกิริยาระหว่างประจุบวกกับโมเลกุลที่เข้ามาในซีโอไลต์ อันตรกิริยาระหว่างประจุบวกกับโมเลกุลที่เกิดใน ซีโอไลต์ถูกประยุกต์ใช้ประโยชน์ในกระบวนการแยกและการเร่งปฏิกิริยา เช่น การดูดซับไฮโดรเจนบนซีโอไลต์ A ที่อยู่ในรูปนิเกิลที่อุณหภูมิสูงซึ่งนำไปสู่การรีดักชัน (Reduction) การเคลื่อนย้าย (Migration) และการไหลไปรวมตัวกันของนิเกิล

การดูดซับสารในรูพรุนของซีโอไลต์ไม่สามารถเกิดขึ้นได้ หากโมเลกุลนั้นมีขนาดใหญ่เกินกว่าที่จะผ่านหน้าต่างได้ การเคลื่อนที่ของโมเลกุลในรูพรุนของซีโอไลต์ที่แคบมักจะเคลื่อนที่อย่างช้าๆ โครงสร้างรูพรุน 3 มิติ (เช่นใน FAU) จะทำให้การเคลื่อนที่เข้า-ออกของโมเลกุลเหล่านี้ง่ายขึ้น และสามารถเกิดการเคลื่อนที่สวนทางกันได้ ลักษณะการแพร่ของสารในรูพรุนของซีโอไลต์สามารถอธิบายได้คร่าวๆว่าเป็นการกระโดดของโมเลกุลจากจุดหนึ่งไปยังอีกจุดหนึ่ง โดยผ่านอุปสรรคทางด้านพลังงานดังรูปที่ 5 จะเห็นได้ว่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่แท้จริง (Effective diffusion coefficient) มีความสัมพันธ์กับขนาดของรูพรุน สำหรับรูพรุนที่มีขนาดใหญ่ อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล (Molecular diffuaion) จะมีความสำคัญ แต่เมื่อรูพรุนมีขนาดเล็กพบว่าอันตรกิริยาระหว่างผนังของรูพรุน (Knudsen diffusion) จะมีความสำคัญกว่า และเมื่อรูพรุนมีขนาดเล็กจนโมเลกุลแทบจะไม่สามารถผ่านเข้าไปในรูพรุนได้แล้ว ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่แท้จริงจะขึ้นอยู่กับขนาดของหน้าต่างของรูพรุน (Configurational diffusion) เป็นอย่างมาก [2]

2.7 การสังเคราะห์ซีโอไลต์

ซีโอไลต์ส่วนใหญ่สามารถสังเคราะห์ในรูปไอออนโซเดียม สารเริ่มต้นโดยทั่ว ๆ ไปสำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์จะเป็น โซเดียมอลูมิเนต (Sodium aluminate) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และ คอลลอยด์ของซิลิกา (Silica sol , a collodal silicasuspension)

การสังเคราะห์จะเกิดขึ้นที่ช่วงอุณหภูมิ 300- 450 เคลวิน ตัวแปรสำคัญที่กำหนดชนิดของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นคือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิ ค่าความเป็นกรด-เบส สารประกอบเทมเพลทอินทรีย์ และเวลา

หลังจากสังเคราะห์ซีโอไลต์ได้แล้ว ภายในรูพรุนของซีโอไลต์จะมีน้ำอยู่ปริมาณหนึ่งเนื่องจากความมีขั้วในโครงสร้างของซีโอไลต์ น้ำสามารถถูกขับออกมาโดยการให้ความร้อน

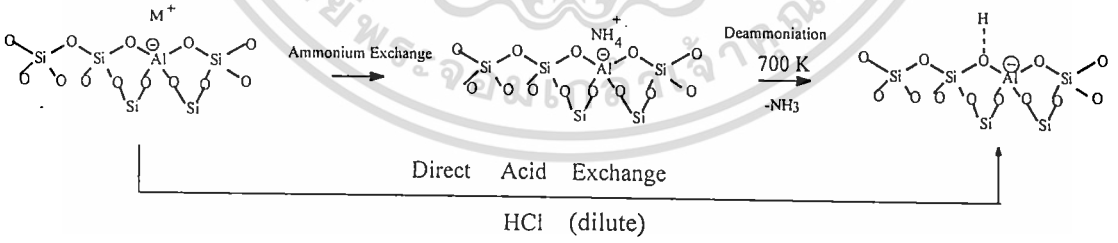
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(เป็นที่มาของชื่อซีโอไลต์ซึ่งมาจากภาษากรีก แปลว่า "หินที่เดือด") ก่อนที่จะถูกนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวดูดซับ ซีโอไลต์จะถูกนำไปกำจัดน้ำและสารประกอบเทมเพลทอินทรีย์ออกก่อนโดยการให้ความร้อนจนมีอุณหภูมิ 600-700 เคลวิน

2.8 การปรับปรุงสมบัติของซีโอไลต์ให้เป็นกรด

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีสมบัติเป็นกรดสามารถเตรียมได้หลายวิธี แต่วิธีการแลกเปลี่ยนไอออนโซเดียมด้วยไอออนแอมโมเนียมแล้วทำการเผาไล่ก๊าซแอมโมเนีย ให้เกิดเป็นโปรตอนซึ่งทำหน้าที่เป็นแคทไอออนที่ดุลประจุกับโครงร่างของซีโอไลต์เป็นวิธีที่เป็นที่นิยม เพราะไม่ทำให้เกิดความเสียหายกับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ นอกจากนี้สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีฤทธิ์เป็นกรดด้วยการแลกเปลี่ยนไอออนกับสารละลายกรดโดยตรง ซึ่งทำให้เกิดการกำจัดอลูมิเนียมออกจากโครงร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ทำให้ค่า Si/Al มีค่าเปลี่ยนแปลงไป ส่งผลให้ค่าความแรงของกรด (Acid strength) ของตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยามีค่าเปลี่ยนแปลงไป [9]

สำหรับการเพิ่มความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนในสารละลายแอมโมเนียมไนเตรต ไอออนโซเดียมจะถูกแลกเปลี่ยนด้วยไอออนแอมโมเนียม สามารถทำได้โดยการปั่นกวนซีโอไลต์ในสารละลายแอมโมเนียมไนเตรตที่ร้อน จะได้ซีโอไลต์ในรูปไอออนแอมโมเนียม จากนั้นให้ความร้อนกับซีโอไลต์ที่อยู่ในรูปเกลือจนถึงอุณหภูมิ 700 เคลวิน เพื่อที่จะทำให้เกิดการสลายก๊าซแอมโมเนียออกไป ซึ่งสามารถแสดงได้ดังปฏิกิริยา



2.9 การเพิ่มโลหะในซีโอไลต์ (Metal Clusters on zeolites) [1]

จุดเริ่มต้นสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีธาตุโลหะคือ การเตรียมสื่อ (Precursor) ชนิดที่ประกอบด้วยอะตอมของโลหะและอยู่ในสภาวะของเหลว (Liquid phase) โดยมีเป้าหมายเพื่อตกตะกอนสื่อชนิดนี้ลงบนพื้นผิวภายในของโครงร่างของซีโอไลต์ และเมื่อผ่านขั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตอนการปรับปรุงต่าง ๆ แล้วจะได้ตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาหลัก (Active site) เป็นโลหะหรือไอออนของโลหะที่มีสถานะออกซิเดชัน (Oxidation state) ที่ต้องการ

เมื่อใช้ซีโอไลต์ที่เป็นของแข็งที่มีรูพรุนเป็นตัวรองรับ อาจทำให้ภายในตัวรองรับนี้มีสื่ออยู่เต็ม (ฝังตัว, Impregnation) ด้วยสารละลายของสื่อที่เหมาะสม จากนั้นทำการระเหยตัวทำละลายออกและจะเหลือตัวถูกละลายกระจายอยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับ ตัวอย่างเช่นการใช้สารละลายของกรดคลอโรแพลทินิก (Chloroplatinic acid) เป็นสื่อในการกระจายโลหะแพลตตินัม (Pt) บนพื้นผิวของอลูมินา หลังจากทำให้อลูมินาเต็มไปด้วยสารละลายของกรดคลอโรแพลทินิก (การฝังตัว) และทำให้แห้งแล้วทำการรีดิวส์กรดคลอโรแพลทินิกในก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งแสดงได้ดังสมการ

$$nH_2PtCl_6 + 2nH_2 \xrightarrow[1\text{-}2\ hr]{500\text{-}700\ เคลวิน} (Pt)_n + 6nHCl$$

$(Pt)_n$ แสดงถึงพื้นผิวของแพลทินัมจำนวนมากที่รวมตัวกัน โดยทั่วไป n จะมีค่าอยู่ในช่วงหลักร้อยหรืออาจจะถึงพัน ซึ่งแสดงถึงระดับการกระจายตัวของโลหะที่ได้ถูกกำหนดด้วยแนวโน้มของการรวมตัวจากการรีดิวส์ อย่างไรก็ตามในตอนแรกไอออนของ $PtCl_6^{2-}$ จะถูกดูดซับอย่างรุนแรงที่ตำแหน่งบนพื้นผิวของอลูมินา เป็นที่น่าสนใจว่าการใช้กรดคลอโรแพลทินิกร่วมกับอลูมินาจะทำให้เกิดคลอไรด์บนพื้นผิวซึ่งเป็นการเพิ่มตำแหน่งที่มีความเป็นกรด เราสามารถหลีกเลี่ยงการเพิ่มความเป็นกรดของตัวรองรับได้โดยการใช้สารละลายเตตระแอมมีนแพลตตินัมไนเตรต (Tetraammineplatinum (II) nitrate, $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$) ในการทำการฝังตัว สารประกอบของสื่อที่เหมาะสมสำหรับวิธีนี้แสดงในตารางที่ 3

การทำการฝังตัว (Impregnation) ด้วยสารประกอบประเภทเกลือเพื่อทำให้เกิดโลหะบนตัวรองรับ จะขึ้นอยู่กับการรีดิวส์ขั้นสุดท้ายเพื่อให้ได้โลหะที่มีเลขออกซิเดชันเป็นศูนย์ วิธีนี้สามารถใช้กับโลหะที่มีเลขอะตอมมาก (Noble metals)ได้ เช่น แพลตตินัม (Pt) พัลลาเดียม (Pd) เงิน (Ag) และสามารถใช้ได้กับโลหะชนิดอื่น เช่น โครเมียม โมลิบดินัม และทังสเตนแต่ไม่สมบูรณ์

เมื่อโลหะที่ใช้มีราคาไม่แพงนัก การทำให้โลหะมีการกระจายตัวอย่างดีสามารถทำได้โดยการทำการรีดิวส์บางส่วนของออกไซด์ที่เป็นตะกอนร่วม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2 ชนิดของสื่อของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะเป็นองค์ประกอบที่ใช้ในการผลิตด้วยวิธีการการฝังตัว [1]

วิธีการ Impregnetion	ชนิดของสารประกอบที่ใช้เป็นสื่อในการเกิดโลหะ
ใช้เป็นสารละลายของสื่อในน้ำ	$AgNO_3$, $RuCl_3$, $Pd(NH_3)_4Cl_2$, $RhCl_3$, $Ni(NO_3)_2$, H_2IrCl_6, NH_4VO_3, NH_4ReO_4, $UO_2(NO_3)_2$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$
ใช้เป็นสารละลายของสื่อในตัวทำละลายอินทรีย์	Metal Carbonyls (เช่น $Fe(CO)_5$, $Mo(CO)_6$ Metal Acetylacetonates (เช่น $VO(CH_3COCHCOCH_3)_2$)
ใช้ไอที่ได้จากการระเหิด	Metal Carbonyls (เช่น $Co_2(CO)_8$, $Ir_4(CO)_{12}$, $W(CO)_6$)

ซีโอไลต์จะมีลักษณะพื้นผิวต่างจากตัวรองรับชนิดอื่น ๆ เช่น อลูมินา ซิลิกา ทิทาเนีย และเซอโคเนีย (Zirconia) โดยซีโอไลต์จะมีไอออนบวกอยู่ที่ตำแหน่งที่แน่นอนบนพื้นผิวภายใน ดังนั้นจะสามารถเตรียมให้ไอออนเดี่ยวของสื่อมีการกระจายตัวที่เหมือนกันได้โดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน การใส่ไอออนของโลหะชนิดอื่นเข้าไปในซีโอไลต์ (ซึ่งโดยทั่วไปจะอยู่ในรูปของโซเดียม) จะทำโดยการใส่ซีโอไลต์ลงในสารละลายของเกลือของโลหะ (โดยทั่ว ๆ ไปจะเป็นสารจำพวกอะซิเตท คลอไรด์ หรือไนเตรต) ที่อุณหภูมิประมาณ 350 เคลวิน เช่น เตตระแอมมีนแพลตตินัม (II) ไอออน ($Pt(NH_3)_4^{2+}$) เตตระแอมมีนพัลลาเดียม (II) ไอออน ($Pd(NH_3)_4^{2+}$) และเพนตะแอมมีนโรเดียม (III) คลอไรด์ไอออน ($Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$) ไอออนบวกที่ได้จะมีการกระจายอยู่ที่ตำแหน่งที่แน่นอนในซีโอไลต์ และสามารถทำการรีดิวส์ให้ได้เป็นโลหะซึ่งมีการกระจายตัวดี

อย่างไรก็ตามไอออนของโลหะหลายชนิดจะถูกรีดิวส์เป็นอะตอมของโลหะได้ยากเมื่ออยู่ในซีโอไลต์ ตัวอย่างเช่น ทำการรีดิวส์ไอออนของ Fe^{2+} ในซีโอไลต์ FAU ได้ด้วยไฮโดรเจนจะต้องใช้อุณหภูมิประมาณ 1000 เคลวิน ความต้านทานการถูกรีดิวส์ของไอออนบวกนี้แสดงถึงความเสถียรซึ่งเกิดจากสภาพแวดล้อมภายในซีโอไลต์

การเตรียมโลหะที่มีการกระจายตัวอย่างดีภายในรูพรุนของซีโอไลต์ ต้องใช้วิธีที่เฉพาะเจาะจง ถึงแม้ว่าจะสามารถทำการรีดิวส์ไอออนให้เป็นโลหะได้ แต่สภาวะที่ใช้อาจทำให้เกิดการรวมตัวของอนุภาคที่เกิดขึ้นทำให้โลหะกระจายตัวไม่ดี การรีดิวส์ซีโอไลต์ FAU ที่มีไอออนของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เตตระแอมมีนแพลตตินัม (II) ไอออน ($Pt(NH_3)_4^{2+}$) โดยตรงด้วยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 625 เคลวิน จะได้แพลตตินัมที่มีการกระจายตัวน้อย แสดงให้เห็นว่าเมื่อสื่อสูญเสียประจุบวก อะตอมของโลหะสามารถเคลื่อนที่ผ่านพื้นผิวเพื่อรวมตัวกันได้ อย่างไรก็ตามเมื่อทำการสลายสื่อในบรรยากาศของออกซิเจนก่อนทำการรีดิวส์ในบรรยากาศของไฮโดรเจนจะได้การกระจายของแพลตตินัมเกือบ 100 เปอร์เซนต์ ภายใต้บรรยากาศของออกซิเจนไอออนของเตตระแอมมีนแพลตตินัม (II) ไอออน ($Pt(NH_3)_4^{2+}$) จะถูกเปลี่ยนเป็นแพลตตินัมที่อยู่ในรูปของประจุบวกและยังคงอยู่ที่ตำแหน่งเดิม และเมื่อทำการรีดิวส์โดยไฮโดรเจน อะตอมของแพลตตินัมที่เกิดขึ้นจะไม่สามารถเคลื่อนที่ไปรวมตัวกันได้ ทำให้ได้ซีโอไลต์ FAU ที่มีอนุภาคของแพลตตินัม (เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 นาโนเมตร) อยู่ภายในซุปเปอร์เคจ

ในกรณีที่ใช้สื่อในการเกิดโลหะเป็นสารเชิงซ้อนประเภทโลหะซึ่งมีคาร์บอนิลเป็นลิแกนด์ (Metal carbonyl) อาจจะใช้ไอที่เกิดจากการระเหิดสัมผัสกับตัวรองรับโดยตรง หลังจากนั้นทำการสลายสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะคาร์บอนิลโดยใช้ความร้อนจนมีอุณหภูมิถึง 700 เคลวิน ภายใต้บรรยากาศของฮีเลียม เพื่อสลายสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะคาร์บอนิล ได้เป็นโลหะกระจายตัวอยู่บนตัวรองรับและคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งวิธีนี้เหมาะสมในการเตรียมโลหะโครเมียม (Cr) โมลิบดินัม (Mo) และทังสเตนบนตัวรองรับ วิธีนี้จะต้องระวังไม่ให้ตัวรองรับไปออกซิไดซ์โลหะ เช่น การมีหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของอลูมินา ปัญหานี้สามารถกำจัดได้โดยการให้ความร้อนกับอลูมินาก่อนที่อุณหภูมิ 1100 เคลวิน พร้อมกับการทำให้เป็นสุญญากาศ (Evacuation) หมู่ไฮดรอกซิลจะถูกกำจัดพร้อมกับมีการปลดปล่อยน้ำออกมา การสลายสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะคาร์บอนิล ในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อย เช่น ฮีเลียม จะให้ผลที่ดีกว่าทำภายใต้สุญญากาศ ภายใต้สภาวะนี้จะสามารถยับยั้งกลไกการรวมตัวของโลหะได้ ทำให้ได้เป็นโลหะที่มีอนุภาคขนาดเล็ก จากการทดลองพบว่าปริมาณของโลหะที่มีอยู่จะขึ้นกับพื้นที่ว่างภายในซุปเปอร์เคจ เมื่อใส่เฮกซะคาร์บอนิลโมลิบดินัม ($Mo(CO)_6$) เข้าไปในซีโอไลต์ FAU ที่อยู่ในรูปของกรด (H-FAU) ปริมาณของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะคาร์บอนิลที่เข้าไปในซีโอไลต์ได้คือ หนึ่งโมเลกุลต่อซุปเปอร์เคจ (Supercage) ซึ่งแสดงว่าขนาดของโพรงไม่ใหญ่พอที่จะจุสารประกอบเชิงซ้อนคาร์บอนิลของโลหะสองโมเลกุล แต่หลังจากทำการสลายหมู่คาร์บอนิลของโมเลกุลของเฮกซะคาร์บอนิลโมลิบดินัม ($Mo(CO)_6$) จะทำให้มีที่ว่างขึ้นภายในซุปเปอร์เคจซึ่งสามารถจะใส่สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะคาร์บอนิลเข้าไปได้อีก การทำเช่นนี้ซ้ำไปเรื่อย ๆ จะเป็นการเพิ่มปริมาณของโมลิบดินัมที่ใส่เข้าไปในซีโอไลต์

สิ่งแวดล้อมระดับจุลภาคในซีโอไลต์มีผลในการเพิ่มศักยภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะที่อยู่ภายในรูพรุนเมื่อเทียบกับตัวรองรับจำพวกอสัณฐาน สำหรับไอออนของ

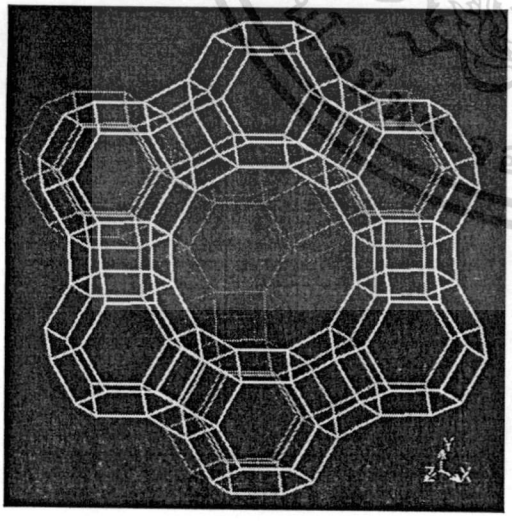
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

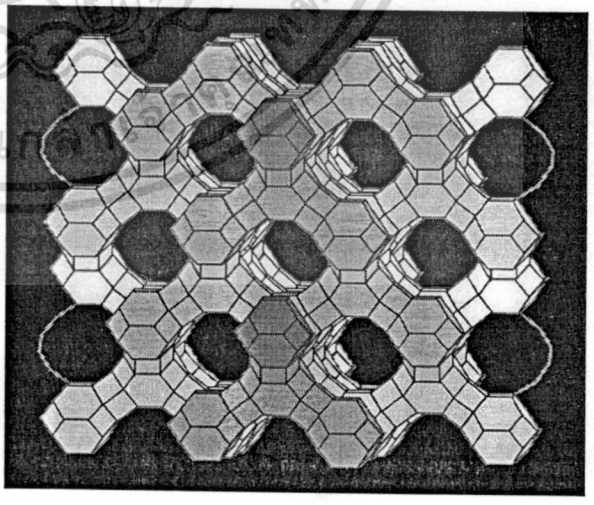
โลหะทรานซิชัน โครงร่าง (Framework) ของซีโอไลต์จะทำหน้าที่เป็นเสมือนลิแกนด์ โดยจะเกิดการโคออดิเนชันกับออกซิเจน ตำแหน่งที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา (Active site) ที่ได้จะมีลักษณะคล้ายกับไอออนของโลหะในสารประกอบเชิงซ้อนและมีความว่องไวคล้ายกับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) [1]

2.10 ซีโอไลต์ FAU (Faujasite)

FAU (Faujasite) เป็นซีโอไลต์ที่มีการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากันมากที่สุด มีหน้าต่างขนาดประมาณ 0.74 นาโนเมตร (มี Oxygen 12 อะตอมในวง) และมีโครงสร้างของรูพรุนแบบเปิด 3 ทิศทาง (Three-dimensional pore openning structure) จึงทำให้โมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดใหญ่ เช่น แนพทาลีน เข้าไปในรูพรุนได้ ดังนั้น FAU มักใช้ในกระบวนการแตกสลายด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Cracking) ของปิโตรเลียมทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลง

โครงร่าง (Framework) ของ FAU มีลักษณะสัณฐานคล้ายคลึงกับซีโอไลต์ A แต่โพรงโซดาไลต์ (Sodalite cage) ใน FAU มีการจัดเรียงตัวในแนวที่มีระยะห่างมากกว่าในซีโอไลต์ A และโพรงโซดาไลต์แต่ละโพรงถูกต่อกับโพรงโซดาไลต์อื่น ๆ อีก 4 โพรง โดยหน่วยที่มีลักษณะผิวเป็นหกเหลี่ยมที่มีอะตอมออกซิเจนต่ออยู่ 6 อะตอม (Six bridging oxygen ions linking the hexagonal faces) ของหน่วยโซดาไลต์ 2 หน่วย ทำหน้าที่เชื่อมต่อระหว่างโพรงโซดาไลต์แต่ละโพรงเข้าด้วยกัน ซึ่งรูปแบบที่ออกซิเจนทำหน้าที่เชื่อมนั้นเรียกว่า "Hexagonal prism"





โครงสร้างของ FAU

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซุปเปอร์เคจ (Supercage) ในโครงสร้างของซีโอไลต์ FAU มีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.3 นาโนเมตร มีหน่วยโซดาไลต์ (Sodalite unit) 10 หน่วยล้อมรอบอยู่ โครงสร้างรูพรุน 3 มิตินี้มีขนาดใหญ่พอที่ให้โมเลกุลสารตั้งต้น เช่น สารประกอบไฮโดรคาร์บอนอยู่ภายในได้ และหน้าต่างของรูพรุนที่มีขนาดประมาณ 0.74 นาโนเมตรนั้นมีขนาดเล็กพอที่สามารถจำกัดการเคลื่อนที่เข้า-ออกซุปเปอร์เคจของโมเลกุลได้ เช่นเดียวกัน

องค์ประกอบของ FAU มีหน่วยเซลแบบทั่วไปเป็นดังนี้คือ

$$Na_j[(AlO_2)_j\,(SiO_2)_{192-j}]\cdot Z\,H_2O$$

เมื่อ Z มีค่าประมาณ 260 ค่า j มีค่าในช่วง 48-76 สำหรับ FAU ข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) สามารถใช้หาโครงสร้างของ FAU ได้ ซึ่งขนาดของหน่วยเซลจะลดลงเล็กน้อย เมื่อ Si/Al มีค่าเพิ่มขึ้น อีกทั้งข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ยังช่วยหาตำแหน่งของแคทไอออนที่ทำหน้าที่ดุลประจุลบของอลูมิเนตทรงสี่หน้า (AlO_4 tetrahedral) ที่มีอยู่ได้

สำหรับซีโอไลต์ชนิด FAU ที่มี H^+ เป็นแคทไอออนที่ดุลประจุบนโครงร่าง โปรตอนในซุปเปอร์เคจมีส่วนในการเร่งปฏิกิริยา แต่โปรตอนในโซดาไลต์เคจ มีอันตรกิริยากับสารตั้งต้นได้น้อยกว่า จึงมีความสำคัญในการเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่า

ซีโอไลต์ FAU สามารถสังเคราะห์ได้ในรูปของไอออนโซเดียม การเตรียม FAU ในรูปของไฮโดรเจนโดยการแลกเปลี่ยนไอออนทำได้ไม่ง่ายนัก เนื่องจากโครงร่างของ FAU จะเกิดการแตกสลาย (Collapse) และมีการกำจัดอลูมิเนียม เมื่ออยู่ในสารละลายกรดแก่ ปัญหานี้สามารถแก้ไขโดยการแลกเปลี่ยนไอออนโซเดียมด้วยไอออนแอมโมเนียม จากนั้นจึงเพิ่มอุณหภูมิเพื่อทำให้ไอออนแอมโมเนียมสลายตัวเป็นก๊าซแอมโมเนียซึ่งจะออกจากซีโอไลต์ ทำให้ได้ FAU ในรูปไอออนไฮโดรเจน วิธีการดังกล่าวนี้เป็นการเตรียมซีโอไลต์ให้อยู่ในรูปของไอออนไฮโดรเจนที่ใช้กันโดยทั่วไป

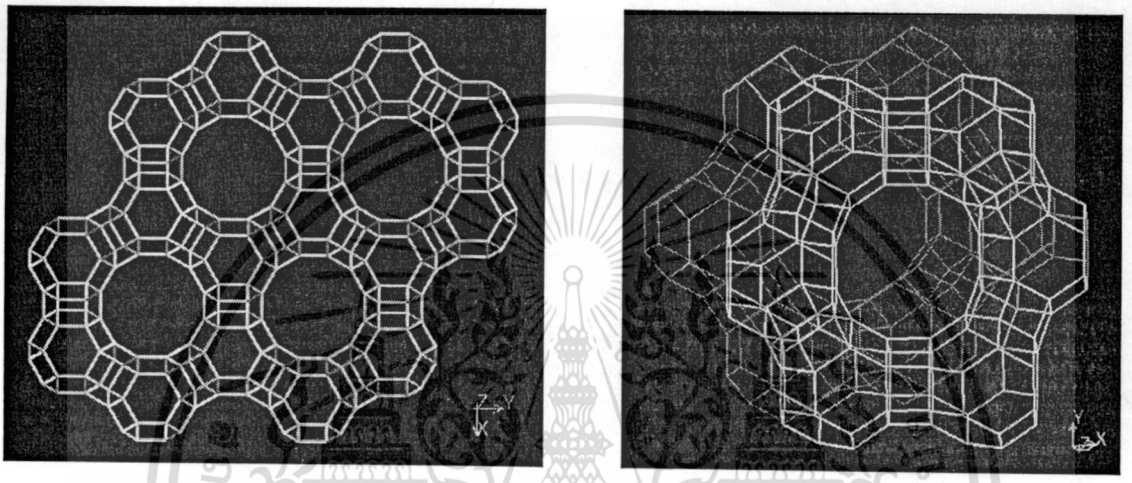
2.11 ซีโอไลต์ EMT

โครงสร้างของ EMT มีลักษณะที่แตกต่างไปจากโครงสร้างของ FAU คือ ตำแหน่งของโพรงโซดาไลต์เกิดการบิดเบี้ยวไป ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างที่มีปริมาณที่ว่างของโพรงมากขึ้น และมีการจัดเรียงตัวเป็นชั้น (Stacking) ที่ต่างจาก FAU ข้อแตกต่างอีกประการหนึ่งคือซีโอไลต์ FAU มีซุปเปอร์เคจ (Supercage) เพียงอย่างเดียว ขณะที่ซีโอไลต์ EMT- (Hexagonal

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

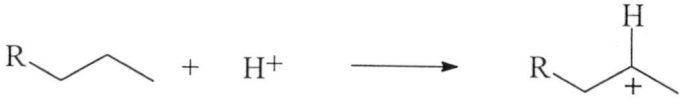
faujasite) มีโพรง 2 แบบ โดยโพรงแบบแรกเรียกว่าไฮเปอร์เคจ (Hypercage) มีลักษณะเป็นวงรีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.4 x 1.3 นาโนเมตร มีหน้าต่างขนาด 12 อะตอม T จำนวน 5 หน้าต่าง โพรงแบบที่ 2 เรียกว่าไฮโปเคจ(Hypocage) มีหน้าต่างขนาด 12 อะตอม T จำนวน 3 หน้าต่าง ไฮโปเคจจะมีขนาดเล็กกว่าไฮเปอร์เคจและซุปเปอร์เคจของ FAU การจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึกซีโอไลต์ EMT เป็นแบบ Hexagonal cubic แบบ AB



โครงสร้างของซีโอไลต์ EMT

2.12 <u>ปฏิกิริยาการแตกสลายโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking)</u>

ปฏิกิริยาการแตกสลายของพาราฟินเกิดขึ้นได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีฤทธิ์เป็นกรดเช่น ซีโอไลต์ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาจะเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของหมู่กรดในซีโอไลต์แต่ละชนิด ความเข้มข้นของหมู่กรดซึ่งจะสัมพันธ์กับ AlO_4-tetrahedral เช่น ซีโอไลต์ H-ZSM-5 ซึ่งมีปริมาณซิลิกอนมาก ตำแหน่งกรด (Acid site) จะเป็นกรดแก่ยิ่งยวด (Superacid) จึงสามารถให้โปรตอนกับพาราฟินได้ดี ทำให้ปฏิกิริยาการแตกสลายโดยตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มขึ้น



สารมัธยันต์ไอออนคาร์โบเนียม (Carbonium ion) ที่เกิดจากการรับโปรตอนของพาราฟินจะเกิดการแตกตัวให้เป็นสารผลิตภัณฑ์ ต่าง ๆ เช่น ไฮโดรเจน พาราฟิน และโอเลฟินเป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

33293

สำหรับรูปแบบการแตกสลายแบบอื่น ๆ ได้แก่ การให้โปรตอนแก่โอเลฟิน (ซึ่งเกิดได้ง่ายกว่าพาราฟิน) เพื่อให้ได้ไอออนคาร์บีเนียม แล้วจะเกิดการแตกสลายแบบบีตา (β-Scission) ทำให้ได้ไอออนคาร์บีเนียมที่เล็กลงและโอเลฟินตัวอื่น ซึ่งเป็นปฏิกิริยาลูกโซ่โดยปรากฏเป็นการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเอง (Autocatalytic)

Initiation

$$\text{Olefin} + H^+ \text{ -------> } R^+$$

Chain propagation

$$R^+ + R'H \longrightarrow RH + R'^+$$

$$R'^+ \longrightarrow \text{olefin} + R'$$

นอกจากนี้โอเลฟินก็เป็นสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการแตกสลาย ดังนั้นก็จะเกิดปฏิกิริยาการแตกสลายต่อไปโดยทำซ้ำกลไกข้างต้น และพบว่าอาจมีการเกิดปฏิกิริยาอื่น ๆ ร่วมกับการแตกสลายด้วย เช่นการเกิดไอโซเมอร์ (Isomerisation) และดิสพรอพอชิเนชัน (Disproportionation) เป็นต้น ซึ่งทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความหลากหลายมากขึ้น

อีกปฏิกิริยาหนึ่งที่มีความสำคัญมากคือ การถ่ายโอนไฮโดรเจน ซึ่งจะทำให้การแตกสลายที่มีการเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ดำเนินไปได้ โดยทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นทั้งอะโรมาติกและพาราฟินมาก เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาดังนี้ [2]

$$\text{Olefins} + \text{Isoparaffins} \longrightarrow \text{Paraffins} + \text{Aromatics}$$

2.13 ปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง (Hydrocracking)

ปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิงเป็นกระบวนการเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่น้ำหนักโมเลกุลให้มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง ซึ่งจะเกิดการแตกพันธะของคาร์บอนและการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation) ซึ่งอาจเกิดขึ้นตามลำดับ โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรแครกกิงคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดหมู่ฟังก์ชันคู่ (Bifunctional catalyst) ซึ่งประกอบด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แพลตตินัม (Pt) และ พัลลาเดียม (Pd) หรือ โลหะ Non-nobel metal หมู่ VI และ VIII เช่น นิเกิล (Ni) โคบอลท์ (Co) โมลิบดินัม (Mo) และ ทังสเตน (W) เป็นต้น และส่วนที่เป็นกรดซึ่งเป็นส่วนที่ทำให้เกิดการแตกสลายโมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยปฏิกิริยาเกิดผ่านไอออนคาร์บีเนียม ปริมาณของ Nobel metal ที่ใช้จะมีค่าน้อยกว่า 1 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก ขณะที่ Non-nobel metal จะมีปริมาณในช่วง 2-8 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะหลายชนิดจะมีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาสูง เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ FAU ซึ่งมี อิริเนียม (Ir) 0.1 เปอร์เซนต์ รีเนียม (Re) 1.2 เปอร์เซนต์ จะมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพัลลาเดียม (Pd) หรือ รีเนียม (Re) เพียงอย่างเดียว ดังนั้นจึงสามารถแบ่งลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างกว้าง ๆ ตามลำดับของศักยภาพของส่วนที่ทำหน้าที่เติมไฮโดรเจนดังนี้

$$\text{Ni-W} > \text{Ni-Mo} > \text{Co-Mo} > \text{Co-W}$$

และพบว่าแพลตตินัม (Pt) เมื่อยังไม่ถูกเปลี่ยนให้เป็นสารประกอบในรูปซัลไฟด์จะมีความสามารถในการเติมไฮโดรเจนมากที่สุด จากการใช้โลหะหลายชนิดพบว่าอัตราส่วนอะตอมที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการทำปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง คือ

$$\text{โลหะหมู่ VIII} \;/\; (\text{โลหะหมู่ VIII} + \text{โลหะหมู่ VI}) = 0.25$$

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเริ่มใช้สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง คือ ซัลไฟด์ของทังสเตน นิเกิล และ โมลิบดินัม แต่ปัจจุบันนี้ได้เปลี่ยนเป็นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์แทน เนื่องจากสมบัติด้านความเฉพาะเจาะจงต่อรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ โดยสารตั้งต้นที่มีขนาดโมเลกุลที่เหมาะสมเท่านั้นที่สามารถผ่านเข้าไปในรูพรุนและเกิดปฏิกิริยาได้ และทำนองเดียวกันสารผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดโมเลกุลที่เหมาะสมเท่านั้นที่สามารถผ่านออกมานอกรูพรุนได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง ได้แก่ X Y Mordenite Erionite และ ZSM-5 โดยการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิงจะขึ้นกับ

- องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา
- ปริมาณและชนิดของโลหะ
- ความเป็นกรดของซีโอไลต์
- ตัวแปรของปฏิกิริยา [10]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.13.1 ปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิงโดยใช้ซีโอไลต์

การศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ไม่ได้มีการใช้เฉพาะกับโอเลฟินแต่ยังใช้กับพาราฟินและแนฟทีน ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาล้วนเป็นแบบไอออนคาร์บีเนียม เนื่องจากลักษณะที่มีความเฉพาะเจาะจงต่อรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ทำให้จำกัดเฉพาะสารตั้งต้นที่มีขนาดโมเลกุลที่เหมาะสมเท่านั้นที่สามารถผ่านเข้าไปในรูพรุนและเกิดปฏิกิริยาได้ และในทำนองเดียวกันสารผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดโมเลกุลที่เหมาะสมจึงสามารถผ่านออกมานอกรูพรุนได้

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเริ่มใช้สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิงคือ ซัลไฟด์ของทังสเตน นิกเกิล และ โมลิบดินัม แต่ปัจจุบันนี้มีการใช้ซีโอไลต์แทน

2.13.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง

ปฏิกิริยาการแตกสลายโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาที่ซับซ้อนสามารถแสดงได้โดยใช้ทฤษฎีไอออนคาร์บีเนียม (Carbenium ion theory) ไอออนคาร์บีเนียมเกิดขึ้นได้หลายทางเช่นการชนโปรตอนด้วยโอเลฟิน

$$H_2C = CHR + H^+ \text{ ----------> } CH_3\text{-}C^+\text{-}HR$$

ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิงที่ใช้ในปัจจุบันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดหมู่ ฟังก์ชันคู่ (Bifunctional catalysts) โดยมีทั้งส่วนที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเติมและการขจัดไฮโดรเจน (Hydrogenation-dehydrogenation) และ ส่วนที่มีฤทธิ์เป็นกรด เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์มีความเฉพาะเจาะจงในรูปร่าง การเกิดปฏิกิริยาของโมเลกุลและการเกิดสารผลิตภัณฑ์จะถูกกำหนดโดยลักษณะของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา [2]

2.14 การเกิดถ่านโค้ก (Coke) ในตัวเร่งปฏิกิริยา

นอกจากปฏิกิริยาการแตกสลายโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแล้ว ยังมีการเกิดถ่านโค้กร่วมด้วย การเกิดถ่านโค้กให้ทั้งผลดีและผลเสีย นั่นคือ จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว แต่ในอีกแง่หนึ่งถ่านโค้กยังเป็นแหล่งของไฮโดรเจนสำหรับการรักษาสภาพ (Stabilize) ของผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เพื่อรักษาสมดุลของไฮโดรเจนโดยรวมในกระบวนการแตกสลาย ไฮโดรเจนทำให้โอเลฟินเกิดการอิ่มตัว ซึ่งได้มาจากสารไฮโดรคาร์บอนที่ถูกเปลี่ยนเป็นอะโรมาติกหรือถ่านโค้ก โดยทั่วไปถ่านโค้กจะมีโครงสร้างซึ่งประกอบด้วยวง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แหวนที่หนาแน่นของพอลินิวเคลียร์อะโรมาติก (Polyanuclear aromatics) ที่มีลักษณะคล้ายแกรไฟต์ ซึ่งจะเกิดขึ้นในกระบวนการเปลี่ยนแปลงไฮโดรคาร์บอนเกือบทั้งหมด สารไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลและความไม่อิ่มตัวสูง จะถูกดูดซับอย่างแรงบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับพาราฟิน อัตราการแตกสลายและอัตราการเกิดถ่านโค้กจะเพิ่มขึ้นเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น และสำหรับพาราฟินที่มีจำนวนคาร์บอนค่าหนึ่ง อัตราการเกิดถ่านโค้กจะสัมพันธ์กับการทำปฏิกิริยา (Reactivity) ของพาราฟิน กล่าวคือ

1. อัตราการเกิดถ่านโค้กจะเพิ่มขึ้น เมื่อความแรงของกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาและความแรงของเบสของสารไฮโดรคาร์บอนเริ่มต้นเพิ่มขึ้น

2. อัตราการเกิดถ่านโค้กจะเพิ่มขึ้นเมื่อความหนาแน่นของตำแหน่งของกรด (Acid site) ของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ผ่านการปรับปรุงแล้ว (Pretreatment) ซึ่งจะลดความแรงและความหนาแน่นของตำแหน่งของกรด จะทำให้อัตราการเกิดถ่านโค้กลดลง [10]

2.15 <u>การนำซีโอไลต์ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการอุตสาหกรรม</u> [10]

มีการนำซีโอไลต์ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในด้านต่าง ๆ หลายด้านเช่น ในอุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมัน อุตสาหกรรมปิโตรเคมี และมีแนวโน้มที่จะมีการขยายการใช้งานอย่างต่อเนื่อง

ในกระบวนการที่ใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด ส่วนมากจะใช้ประโยชน์ของซีโอไลต์จากสมบัติที่มีความแรงของกรดสูง (High acid strength) และสามารถควบคุมขนาดของทั้งสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ในการะบวนการผลิตที่ใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการกลั่นปิโตรเลียมทั่วโลกมีมูลค่าประมาณ 700,000,000 เหรียญสหรัฐต่อปี (350,000,000 เหรียญสหรัฐต่อปีเฉพาะในสหรัฐอเมริกา) และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องปีละประมาณ 5 เปอร์เซนต์

ในกระบวนการทั้งหมดนี้ กระบวนการที่ทั้งเก่าแก่และใหญ่ที่สุดในการใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคือ กระบวนการแตกสลายโดยการเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking) โดยการนำซีโอไลต์ไปใช้ในอุตสาหกรรมหลัก ๆ สามารถแบ่งได้เป็นกลุ่ม ๆ ดังนี้

1. การแตกสลายโดยการเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking)
2. ไฮโดรแครกกิง (Hydrocracking)
3. การแตกสลายโดยมีการเลือก (Selective cracking)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. การเกิดไอโซเมอร์ (Isomerization)
5. การเติมหมู่อัลคิลของอะโรมาติก (Alkylation of aromatics)
6. การเปลี่ยนเมทานอลเป็นก๊าซโซลีน (Conversion of methanol to gasoline)
7. การปรับสภาพ (Reforming)
8. การเกิดไอโซเมอร์ของไซลีน (Xylene isomerization)
9. การกำจัดไข (Dewaxing)
10. การสังเคราะห์เอทิลเบนซีน (Ethylbenzene synthesis)
11. การสังเคราะห์พาราเอทิลโทลูอีน และพาราเอทิลสไตรีน (Paraethytoluene and Paramethylstyrene synthesis)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

การดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมี

1. สารแขวนลอยซิลิกาในน้ำ (SiO_2) 40 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก
2. โซเดียมอลูมิเนต ($Na_2Al_2O_4$)
3. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)
4. คราวน์อีเทอร์ 18 (18-Crown-6, $C_{12}H_{24}O_6$)
5. คราวน์อีเทอร์15 (15-Crown-5, $C_{10}H_{20}O_5$)
6. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)
7. พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (High density polyethylene)
8. เตตตระแอมมีนแพลตตินัม(II) คลอไรด์ มอนอไฮเดรต ($[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$)
9. แอมโมเนียมไนเตรต (NH_4NO_3)
10. โซเดียมเตตระบอเรต ($Na_2B_4O_7$)
11. ใยแก้ว
12. โพแทสเซียมไฮโดรเจนพลาทาเลต ($KHC_8H_8O_2$)
13. ฟีนอพทาลีน (Phenophthalein)
14. กรดไฮโดรคลอริก (HCl)
15. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH)
16. ไนโตรเจนเหลว (Liquid nitrogen)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง (Autoclave)
2. บริภัณฑ์เครื่องแก้วในห้องปฏิบัติการ
3. บริภัณฑ์พลาสติกในห้องปฏิบัติการ
4. ขวดดักก๊าซ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. ขวดใส่สาร (Vial)
6. คอลัมน์แก้วไพเร็ก (Pyrex)
7. ขวดน้ำกลั่น
8. กระบอกใส่ไนโตรเจนเหลว
9. เครื่องชั่ง
10. เครื่องกวนแม่เหล็ก
11. กระดาษกรองเบอร์ 42 ชนิดไร้เถ้า
12. กระดาษวัด pH
13. ชุดกรองลดความดัน
14. ชุดรีฟลักซ์ (Reflux)
15. ชุดให้ความเย็น (Cooling)
16. เครื่องให้ความร้อน (Heating mantle)
17. ตู้อบ
18. เตาเผาแบบท่อ
19. ขาตั้ง
20. ที่จับ (Clamp)
21. วงแหวน (Ring)
22. เครื่องเทอร์โมกราวิเมทริคอนาไลเซอร์ (Thermogravimetric analyzer, TGA)
: Thermogravimetric analsis รุ่น TGA51 , TA Instrument
23. เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray powder diffractometer, XRD)
24. กล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)
25. เครื่องก๊าซโครมาโทกราเฟอร์ (Gas chromatographer, GC)
26. เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ฟชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์(Atomic absorption spectrophotometer, AAS)
: Varian SpectrAA 300/400
27. เครื่องไมโครเวฟไดเจสเตอร์ (Microwave digester)
: Milestone MLS-1200
28. เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม-อินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (FT-IR)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 ขั้นตอนการวิจัย

3.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ (Zeolite catalyst)

3.3.1.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ (Zeolite catalyst) ชนิด EMT

3.3.1.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ (Zeolite catalyst) ชนิด FAU

3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ (Zeolite catalyst) ให้มีสมบัติเป็นกรด

3.3.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด EMT ให้มีสมบัติเป็นกรด (H-EMT-Cal)

3.3.2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด FAU ให้มีสมบัติเป็นกรด (H-FAU-Cal)

3.3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ (Zeolite catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีหมู่ฟังก์ชันคู่ (Bifunctional catalyst)

3.3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด EMT ให้มีหมู่ฟังก์ชันคู่ (PtH-EMT-Cal)

3.3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด FAU ให้มีหมู่ฟังก์ชันคู่ (PtH-FAU-Cal)

3.3.4 การทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ (Zeolite catalyst) ที่เตรียมขึ้น

3.3.4.1 ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) เพื่อตรวจสอบรูปร่างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ขึ้น

3.3.4.2 ใช้เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray powder diffractometer, XRD) เพื่อตรวจสอบโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ขึ้น

3.3.4.3 เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ฟชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Atomic absorption spectrophotometer, AAS) หาค่าอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียม (Si/Al) ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.4.4 การไทเทรตเพื่อหาค่าปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีสมบัติเป็นกรดที่เตรียมขึ้น

3.3.5 การเตรียมตัวอย่างพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง

3.3.5.1 การเตรียมตัวอย่างพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

3.3.5.2 การเตรียมตัวอย่างพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

3.3.6 การศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงด้วยเครื่อง TGA

3.3.6.1 การศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน

3.3.6.2 การศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน

3.3.6.3 การศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน

3.3.7 การวิเคราะห์โครงสร้างของสารที่ได้จากการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟอร์ (GC)

3.3.8 การวิเคราะห์ฉ่านโค้กที่เกิดขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม-อินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (FT-IR)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.1.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด FAU (Na-FAU-As) ซึ่งมีสูตรเจลดังนี้ [6]

$10SiO_2 : Al_2O_3 : 2.4Na_2O : 0.7$ 15-Crown-5 : $140H_2O$

* ละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) น้ำหนัก 1.5120 กรัม ในน้ำปราศจากไอออนน้ำหนัก 21.7430 กรัม
* เติมโซเดียมอลูมิเนต ($Na_2Al_2O_4$) น้ำหนัก 2.3716 กรัม กวนให้ละลายโดยใช้เครื่องกวนแม่เหล็ก
* เติมคราวน์อีเทอร์ 15 (15-Crown-5) น้ำหนัก 2.1391 กรัม กวนให้ผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกับสารละลาย
* ค่อย ๆ เติมสารละลายคอลลอยด์ของซิลิกา (Ludox) น้ำหนัก 20.8350 กรัม โดยใช้กรวยแยก
* ปั่นกวนสารผสมที่เตรียมได้ตลอดเวลา (Aging) นาน 24 ชั่วโมง
* นำสารใส่ถ้วยเทฟลอนแล้วนำถ้วยเทฟลอนใส่ภาชนะสังเคราะห์ที่ความดันสูง
* นำภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงใส่ตู้อบที่อุณหภูมิ 115 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 วัน (144 ชั่วโมง)
* เมื่อครบกำหนดเวลานำภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงออกจากตู้อบ แล้วนำถ้วยเทฟลอนออกจากภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง
* กรองสารที่สังเคราะห์ได้แล้วด้วยกระดาษกรองเบอร์ 42 ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนเป็นกลาง
* นำสารใส่ตู้อบที่อุณหภูมิ 60 - 80 องศาเซลเซียส เพื่อระเหยน้ำออก
* นำซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ (Na-FAU-As) ได้บรรจุลงในคอลัมน์แล้วนำเข้าเตาเผาแบบท่อ ทำการเผาไล่เทมเพลทอินทรีย์ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 2 องศาเซลเซียสต่อนาทีเป็นเวลา 6-8 ชั่วโมง ในบรรยากาศก๊าซไนโตรเจน จะได้ซีโอไลต์ที่ผ่านการเผาไล่สารประกอบเทมเพลทอินทรีย์ (Na-EMT-Cal)

3.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ (Zeolite catalyst) ให้มีสมบัติเป็นกรด

3.4.2.1 การเตรียมซีโอไลต์ชนิด EMT เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติเป็นกรด (H-EMT-Cal)[7]

* นำซีโอไลต์ชนิด Na-EMT-Cal น้ำหนัก 0.17 กรัม ใส่ลงในขวดก้นกลมขนาด 50 มิลลิเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

* ทำการแลกเปลี่ยนไอออนโดยเติมสารละลายแอมโมเนียมไนเตรต (NH_4NO_3) เข้มข้น 1.0 โมลาร์ จำนวน 20 มิลลิลิตร ลงในขวดก้นกลม
* นำขวดก้นกลมต่อเข้ากับชุดรีฟลักซ์ ให้ความร้อนจนสารละลายมีอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส โดยทำการกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กตลอดเวลานาน 6 ชั่วโมง
* กรองสารละลายด้วยชุดกรองลดความดัน โดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 42 ทำการล้างด้วยน้ำร้อนอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
* ทำการแลกเปลี่ยนไอออนซ้ำอีก 2 ครั้ง
* นำซีโอไลต์ที่กรองได้อบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
* นำซีโอไลต์ (NH_4-EMT-Cal) บรรจุลงในคอลัมน์แล้วนำเข้าเตาเผาแบบท่อ ทำการเผาไล่แอมโมเนียที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ในบรรยากาศก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นทำการลดอุณหภูมิให้มีค่าต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส
* ให้ความร้อนแก่ซีโอไลต์อีกครั้งด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จนมีอุณหภูมิเท่ากับ 550 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศที่มีอากาศแห้งไหลผ่านเป็นเวลาเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ซีโอไลต์ที่มีสมบัติเป็นกรด (H-EMT-Cal)

3.4.2.2 การเตรียมซีโอไลต์ชนิด FAU เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติเป็นกรด (H-FAU-Cal)

* ทำการทดลองเช่นเดียวกับการเตรียมซีโอไลต์ชนิด EMT ให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติเป็นกรด โดยเปลี่ยนชนิดซีโอไลต์เป็นชนิด FAU จะทำให้ได้ซีโอไลต์ชนิด FAU ที่มีสมบัติเป็นกรด (H-FAU-Cal)

3.4.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ (Zeolite catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีหมู่ฟังก์ชันคู่ (Bifunctional catalyst) [8]

3.4.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด EMT ให้มีหมู่ฟังก์ชันคู่ (PtH-EMT-Cal)

* นำซีโอไลต์ชนิด NH_4-EMT-Cal น้ำหนัก 1.0 กรัมใส่ในจานเพาะเชื้อ
* ละลายเตตระแอมมีนแพลตตินัม (II) คลอไรด์ มอนอไฮเดรต ($[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$) น้ำหนัก 0.0144 กรัม ด้วยน้ำปราศจากไอออนปริมาตรน้อยที่สุดที่สามารถละลายเตตระแอมมีนแพลตตินัม (II) คลอไรด์ มอนอไฮเดรต ($[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$) ได้หมด
* หยดสารละลายเตตระแอมมีนแพลตตินัม (II) คลอไรด์ ($[Pt(NH_3)_4]Cl_2$) ลงในซีโอไลต์ชนิด NH_4-EMT-Cal จนหมด แล้วกวนของผสมให้เข้ากัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

* นำซีโอไลต์ที่เปียกไปทำการอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้ข้ามคืน
* นำซีโอไลต์ที่อบแห้งแล้วบรรจุลงในคอลัมน์ที่มีใยแก้วรองก้นอยู่
* ให้ความร้อนแก่ซีโอไลต์จากอุณหภูมิห้องถึง 290 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้สภาวะที่มีอากาศที่ปราศจากไอน้ำไหลผ่านตลอดเวลา
* ให้ความร้อนคงที่ที่อุณหภูมิ 290 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
* ทิ้งซีโอไลต์ให้เย็นจนมีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิห้องโดยมีอากาศไหลผ่าน
* ทำการไล่อากาศออกจากซีโอไลต์โดยผ่านก๊าซไนโตรเจนเข้าสู่คอลัมน์ที่อุณหภูมิห้อง
* ให้ความร้อนแก่ซีโอไลต์ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีจนมีอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โดยมีก๊าซไฮโดรเจนไหลผ่านด้วยปริมาณ 5 ลิตรต่อกรัมของซีโอไลต์ต่อชั่วโมง
* ให้ความร้อนคงที่ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
* ทำการทิ้งให้เย็นจนมีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิห้อง โดยมีก๊าซไฮโดรเจนไหลผ่าน
* ทำการไล่ก๊าซไฮโดรเจนที่ค้างอยู่ในคอลัมน์ด้วยก๊าซไนโตรเจน เป็นเวลา 30 นาที

3.4.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด FAU ให้มีหมู่ฟังก์ชันคู่ (PtH-FAU-Cal)

* ทำการทดลองเช่นเดียวกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด EMT ให้มีหมู่ฟังก์ชันคู่ แต่เปลี่ยนชนิดของซีโอไลต์เป็นชนิด NH_4-FAU-Cal

3.4.4 การทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ (Zeolite catalyst) ที่เตรียมขึ้น

3.4.4.1 การตรวจสอบโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) โดยใช้องศา 2θ ในช่วง 5-50 แหล่งกำเนิดแสง $CuK\alpha$

3.4.4.2 การศึกษารูปร่างพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราด SEM กำลังขยายในช่วง 700-10000 เท่า

* นำตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด Na-FAU-As มาติดบนแท่นรองรับ (Support) ให้มีการกระจายตัวที่ดี
* นำไปเคลือบทองเป็นเวลา 3 นาที โดยให้กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมแปร์ (mA) ภายใต้สภาวะสุญญากาศ
* นำชิ้นงานที่เตรียมได้ใส่ในที่วางชิ้นงานในเครื่อง SEM

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

* ทำการปรับค่าความสว่าง-ความต่าง (Brightness-contrast) จุดโฟกัส และกำลังขยายที่ทำให้เห็นภาพได้ชัดเจน แล้วถ่ายภาพที่ต้องการออกมา
* ทำการทดลองซ้ำแต่เปลี่ยนชนิดตัวอย่างซีโอไลต์เป็นชนิด Na-EMT-As Na-FAU-Cal Na-EMT-Cal H-FAU-Cal H-EMT-Cal PtH-FAU-Cal และ PtH-EMT-Cal ตามลำดับ

3.4.4.3 การหาค่าอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออลูมิเนียม (Si/Al) ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ฟชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (AAS)

3.4.4.3.1 การเตรียมสารละลายมาตราฐานซิลิกอน (Si) เข้มข้น 50 100 150 200 และ 250 มิลลิกรัมต่อลิตร

* ปิเปตสารละลายมาตราฐานซิลิกอนเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตรมา 5 10 15 20 และ 25 มิลลิลิตรใส่ในขวดวัดปริมาตรพลาสติกขนาด 100 มิลลิลิตร
* ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น

3.4.4.3.2 การเตรียมสารละลายมาตราฐานอลูมิเนียม (Al) เข้มข้น 5 10 15 25 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร

* ปิเปตสารละลายมาตราฐานอลูมิอนียมเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตรมา 0.5 1.0 1.5 2.5 และ 5.0 มิลลิลิตรใส่ในขวดวัดปริมาตรพลาสติกขนาด 100 มิลลิลิตร
* ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น

3.4.4.3.3 การเตรียมสารละลายของซีโอไลต์ FAU เพื่อหาปริมาณซิลิกอน (Si) และอลูมิเนียม (Al)

* ชั่งซีโอไลต์ชนิด Na-FAU-Cal น้ำหนัก 0.1 กรัมใส่ในภาชนะสำหรับไดเจส (Vessel)
* เติมสารละลายกรดไฮโดรฟลูโอริก (HF) เข้มข้น 40 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก ปริมาตร 4 มิลลิลิตร
* เติมสารละลายกรดเปอร์คลอริก ($HClO_4$) เข้มข้น 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ปริมาตร 1 มิลลิลิตร
* ปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปใส่ในเครื่องไมโครเวฟไดเจสเตอร์ (Microwave digester)
* ทิ้งไว้เป็นเวลา 30 นาที
* ปรับปริมาตรสารละลายที่ได้เป็น 100 มิลลิลิตรด้วยน้ำกลั่น
* เจือจางสารละลายที่ได้ 2 เท่า จะได้สารละลายของซีโอไลต์ชนิด FAU

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.4.3.4 การเตรียมสารละลายของซีโอไลต์ EMT เพื่อหาปริมาณซิลิกอน (Si) และอลูมิเนียม (Al)

* ทำการทดลองเช่นเดียวกับการเตรียมสารละลายของซีโอไลต์ชนิด FAU แต่เปลี่ยนชนิดของซีโอไลต์เป็นชนิด Na-EMT-Cal

3.4.4.3.5 การหาปริมาณซิลิกอนด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ฟชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

* ทำการจุดเฟลมโดยใช้ก๊าซอะเซทิลีนและก๊าซไนตรัสออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงและตัวออกซิไดส์ตามลำดับ
* วัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายซิลิกอนที่ความยาวคลื่น 251.6 นาโนเมตร
* จุ่มท่อเทฟลอนในน้ำกลั่นเพื่อทำความสะอาดเครื่องและวัดค่าการดูดกลืนของน้ำกลั่นที่ใช้เป็นแบลงค์ของสารละลายซิลิกอนในการทดลอง
* วัดค่าการดูดกลืนของสารละลายมาตรฐานซิลิกอนความเข้มข้น 50 100 150 200 และ 250 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ เพื่อสร้างกราฟมาตรฐาน
* วัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายซีโอไลต์ชนิด EMT และ FAU เพื่อหาปริมาณซิลิกอน

3.4.4.3.6 การหาปริมาณอลูมิเนียมด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ฟชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

* ทำการทดลองซ้ำดังข้างต้น แต่วัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายอลูมิเนียมที่ความยาวคลื่น 309.3 นาโนเมตร

3.4.4.4 การไทเทรตเพื่อหาค่าปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีสมบัติเป็นกรดที่เตรียมได้ โดยใช้เทคนิคโพเทนชิโอเมทริคไทเทรชัน

3.4.4.4.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิโซเดียมเตตระบอเรตความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

* ชั่งสารมาตรฐานปฐมภูมิโซเดียมเตตระบอเรต ($Na_2B_4O_7$) น้ำหนัก 3.8137 กรัม
* ละลายด้วยน้ำ และทำการปรับปริมาตรในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร

3.4.4.4.2 การเตรียมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

* ปิเปตกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นจำนวน 2.18 มิลลิลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตร ที่มีน้ำกลั่นอยู่
* ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตรเท่ากับ 250 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.4.4.3 การเตรียมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์

* ปิเปตสารละลายแอมโมเนีย 28 % ปริมาตร 0.80 มิลลิลิตร ในขวดวัดปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตร
* ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตรเท่ากับ 250 มิลลิลิตร

3.4.4.4.4 การไทเทรตหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

* ปิเปตสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ จำนวน 25 มิลลิลิตรใส่แท่งคนแม่เหล็ก และจัดขั้วแก้ว (Glass electrode) ให้จุ่มลงในสารละลาย
* ทำการวัดค่าความต่างศักย์ก่อนหยดสารละลายโซเดียมเตตระบอเรต($Na_2B_4O_7$)
* หยดสารละลายโซเดียมเตตระบอเรต ($Na_2B_4O_7$) ครั้งละ 0.5 มิลลิลิตร พร้อมวัดค่าความต่างศักย์ทุกครั้งที่หยดสารละลาย จนกระทั่งค่าความต่างศักย์คงที่
* เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้กับปริมาตรไทแทรนต์
* ทำการทดลองซ้ำอีกครั้งแต่เปลี่ยนปริมาตรสารละลายโซเดียมเตตระบอเรต ($Na_2B_4O_7$) จาก 0.5 มิลลิลิตร เป็น 0.2 มิลลิลิตร บริเวณที่ค่าศักย์ไฟฟ้ามีการเปลี่ยนแปลงมากที่สุด ซึ่งทราบได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้กับปริมาตรของไทแทรนต์จากการไทเทรตครั้งแรก

3.4.4.4.5 การไทเทรตหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์

* ปิเปตสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ จำนวน 25 มิลลิลิตร
* ใส่แท่งคนแม่เหล็ก และจัดขั้วแก้ว (Glass electrode) ให้จุ่มลงในสารละลาย
* ทำการวัดค่าความต่างศักย์ก่อนหยดสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์
* หยดสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ครั้งละ 0.5 มิลลิลิตร พร้อมวัดค่าความต่างศักย์ทุกครั้งที่หยดสารละลาย จนกระทั่งค่าความต่างศักย์คงที่
* เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้กับปริมาตรของไทแทรนต์
* ทำการทดลองซ้ำอีกครั้งแต่เปลี่ยนปริมาตรสารละลายกรดไฮโดรคลอริกจาก 0.5 มิลลิลิตรเป็น 0.2 มิลลิลิตร บริเวณที่ค่าศักย์ไฟฟ้ามีการเปลี่ยนแปลงมากที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สุด ซึ่งทราบได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้กับปริมาตรของไทแทรนต์จากการไทเทรตครั้งแรก

3.4.4.4.6 การไทเทรตหาปริมาณความเป็นกรดของซีโอไลต์ด้วยเทคนิคการไทเทรตย้อนกลับ

* ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด FAU ที่ผ่านการปรับปรุงให้มีสมบัติเป็นกรดแล้ว (H-FAU-Cal) น้ำหนัก 0.075 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร
* ปิเปตสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.05 โมลาร์ จำนวน 25 มิลลิลิตร
* เติมแอมโมเนียมคลอไรด์จำนวน 0.10 กรัม
* นำสารละลายที่ได้ไปให้ความร้อนในอ่างน้ำร้อนอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที
* ใส่แท่งคนแม่เหล็ก และจัดขั้วแก้ว (Glass electrode) ให้จุ่มลงในสารละลาย
* ทำการวัดค่าความต่างศักย์ก่อนหยดสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์
* หยดสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ครั้งละ 0.5 มิลลิลิตร พร้อมวัดค่าความต่างศักย์ทุกครั้งที่หยดสารละลาย จนกระทั่งค่าความต่างศักย์คงที่
* เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้กับปริมาตรไทแทรนต์
* ทำการทดลองซ้ำอีกครั้งแต่เปลี่ยนปริมาตรสารละลายกรดไฮโดรคลอริกจาก 0.5 มิลลิลิตรเป็น 0.2 มิลลิลิตร บริเวณที่ค่าศักย์ไฟฟ้ามีการเปลี่ยนแปลงมากที่สุด ซึ่งทราบได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้กับปริมาตรของไทแทรนต์จากการไทเทรตครั้งแรก
* ทำการทดลองซ้ำ แต่เปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์เป็นชนิด EMT ที่ปรับปรุงให้มีสมบัติเป็นกรดแล้ว (H-EMT-Cal)
* ทำการคำนวณหาปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่เหลืออยู่ ทำให้ทราบความเป็นกรดในซีโอไลต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.5 การเตรียมตัวอย่างพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง [9]

3.4.5.1 การเตรียมตัวอย่างพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

* ชั่งเม็ดพลาสติกพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงหนัก 0.5 กรัม ใส่ลงในจานเพาะเชื้อ
* นำจานเพาะเชื้อวางบนเครื่องให้ความร้อนที่มีอุณหภูมิ 98 องศาเซลเซียส
* เมื่อเม็ดพลาสติกหลอมจนหมดแล้ว นำจานเพาะเชื้อออกจากเครื่องให้ความร้อน ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง

3.4.5.2 การเตรียมตัวอย่างพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

* ชั่งเม็ดพลาสติกพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงหนัก 0.5 กรัม ใส่ลงในจานเพาะเชื้อ
* นำจานเพาะเชื้อวางบนเครื่องให้ความร้อนที่มีอุณหภูมิ 98 องศาเซลเซียส
* เมื่อเม็ดพลาสติกหลอมหมดแล้ว ทำการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด H-EMT-Cal หนัก 0.03 กรัม ทำการคนเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์กระจายตัวในพลาสติก
* นำจานเพาะเชื้อออกจากเครื่องให้ความร้อน ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง
* ทำการศึกษาดังขั้นตอนข้างต้นแต่เปลี่ยนชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ใช้เติมในพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงเป็น Na-EMT-Cal H-FAU-Cal Na-FAU-Cal PtH-EMT-Cal และ PtH-FAU-Cal ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.6 การศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมทริคอนาไลเซอร์ (TGA) [9]

3.4.6.1 การศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน

* นำตัวอย่างพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่เตรียมได้น้ำหนัก 20 มิลลิกรัม วางบนที่วางตัวอย่างของเครื่องเทอร์โมกราวิเมทรี
* ทำการตั้งค่าอุณหภูมิโดยให้มีอุณหภูมิเริ่มต้นเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส ให้อุณหภูมิคงที่ที่อุณหภูมิดังกล่าวเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จนมีอุณหภูมิสุดท้ายเท่ากับ 700 องศาเซลเซียส และให้อุณหภูมิคงที่ที่ อุณหภูมิดังกล่าวเป็นเวลา 5 นาที โดยทำการทดลองภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจนที่อัตราการไหลเท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที
* บันทึกผลการทดลองในรูป TGA thermogram และ DTG curve

3.4.6.2 การศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน

* ทำการศึกษาดังขั้นตอนการศึกษาการสลายตัวของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงข้างต้น แต่เปลี่ยนตัวอย่างพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ใช้ในการศึกษาเป็นตัวอย่างพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด Na-FAU-Cal Na-EMT-Cal H-FAU-Cal และ H-FAU-Cal ตามลำดับ

3.4.6.3 การศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน

* นำตัวอย่างพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด PtH-EMT-Cal น้ำหนัก 20 มิลลิกรัมวางบนที่วางตัวอย่างของเครื่องเทอร์โมกราวิเมทรี
* ทำการตั้งค่าอุณหภูมิโดยให้มีอุณหภูมิเริ่มต้นเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส ให้อุณหภูมิคงที่ที่อุณหภูมิดังกล่าวเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จนมีอุณหภูมิสุดท้ายเท่ากับ 700 องศาเซลเซียส และให้อุณหภูมิคงที่ที่อุณหภูมิดังกล่าวเป็นเวลา 5 นาที โดยทำการทดลองภายใต้สภาวะก๊าซไฮโดรเจนที่อัตราการไหลเท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที
* บันทึกผลการทดลองในรูป TGA thermogram และ DTG curve

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

* ทำการศึกษาดังขั้นตอนข้างต้น แต่เปลี่ยนตัวอย่างพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงเป็นชนิดที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด PtH-FAU-Cal, H-EMT-Cal และ H-FAU-Cal

3.4.6.4 การหาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อนของซีโอไลต์ชนิด H-FAU-Cal และ H-EMT-Cal ในพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง

* นำตัวอย่างพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด H-FAU-Cal ที่เตรียมได้น้ำหนัก 20 มิลลิกรัม วางบนที่วางตัวอย่างของเครื่อง เทอร์โมกราวิเมทรี
* ทำการตั้งค่าอุณหภูมิโดยให้มีอุณหภูมิเริ่มต้นเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 40 องศาเซลเซียสต่อนาที จนมีอุณหภูมิสุดท้ายเท่ากับ 300 องศาเซลเซียส และให้อุณหภูมิคงที่ที่อุณหภูมิดังกล่าวเป็นเวลา 20 นาที โดยทำการทดลองภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจนที่อัตราการไหลเท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที
* บันทึกผลการทดลองในรูป TGA thermogram และ DTG curve โดยบันทึกเป็นค่าระหว่างเปอร์เซนต์น้ำหนักที่หายไปกับเวลา
* ลดอุณหภูมิลงจนมีอุณหภูมิต่ำกว่า 40 องศาเซลเซียส โดยไม่นำสารออกจากที่วางตัวอย่างของเครื่องเทอร์โมกราวิเมทรี
* ทำการตั้งค่าอุณหภูมิอีกครั้ง โดยให้มีอุณหภูมิเริ่มต้นเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 20 องศาเซลเซียสต่อนาทีจนมีอุณหภูมิสุดท้ายเท่ากับ 550°C และให้อุณหภูมิคงที่ที่อุณหภูมิดังกล่าวเป็นเวลา 20 นาที โดยทำการทดลองภายใต้บรรยากาศของอากาศที่อัตราการไหลเท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที
* บันทึกผลการทดลองในรูป TGA thermogram และ DTG curve โดยบันทึกเป็นค่าระหว่างเปอร์เซนต์น้ำหนักที่หายไปกับเวลา
* ทำการทดลองซ้ำอีกครั้งโดยเปลี่ยนตัวอย่างเป็นตัวอย่างพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด H-EMT-Cal

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.7 การวิเคราะห์สารที่ได้จากการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราเฟอร์ (GC)

3.4.7.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของสารที่ได้จากการสลายตัวด้วยความร้อนของตัวอย่างพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราเฟอร์ (GC)

* นำตัวอย่างพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด H-EMT-Cal น้ำหนัก 100 มิลลิกรัม ใส่ในคอลัมน์ในชั้นตรงกลางระหว่างใยแก้วโดยมีเม็ดแก้วบรรจุเต็มคอลัมน์
* ผ่านก๊าซฮีเลียมผ่านในคอลัมน์เป็นเวลา 15 นาที
* ตั้งสภาวะการทดลองของเตาเผาแบบท่อ โดยมีอุณหภูมิเริ่มต้นที่ 40 องศาเซลเซียส จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 300 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนสูงสุด และคงอุณหภูมินี้ไว้ 20 นาที โดยมีก๊าซฮีเลียมไหลผ่านตลอดเวลา ในระหว่างการทดลองจะมีการเก็บสารผลิตภัณฑ์ในหลอดทดลองที่จุ่มในไนโตรเจนเหลว
* จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที จนคอลัมน์มีอุณหภูมิถึง 550 องศาเซลเซียส และคงอุณหภูมินี้ไว้อีก 20 นาที โดยมีก๊าซฮีเลียมไหลผ่านตลอดเวลา ซึ่งระหว่างที่ทำการทดลองจะมีการเก็บสารผลิตภัณฑ์เช่นเดียวกันกับในช่วงอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส
* นำสารผลิตภัณฑ์ที่เก็บได้ในการทดลองทั้งสองช่วงไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคก๊าซโครมาโทรกราฟี โดยใช้คอลัมน์แคปิลารี ชนิด DB-5.625 เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร ความยาว 30 เมตร โดยใช้อุณหภูมิเริ่มต้นที่ 40 องศาเซลเซียส จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 80 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที และคงอุณหภูมินี้ไว้เป็นเวลา 10 นาที
* ทำการศึกษาดังขั้นตอนข้างต้น แต่เปลี่ยนตัวอย่างพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงเป็นชนิดที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด H-FAU-Cal

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.8 การวิเคราะห์ฉ่านโค้กที่เกิดขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ผ่านการใช้งานแล้วโดยเครื่อง FT-IR

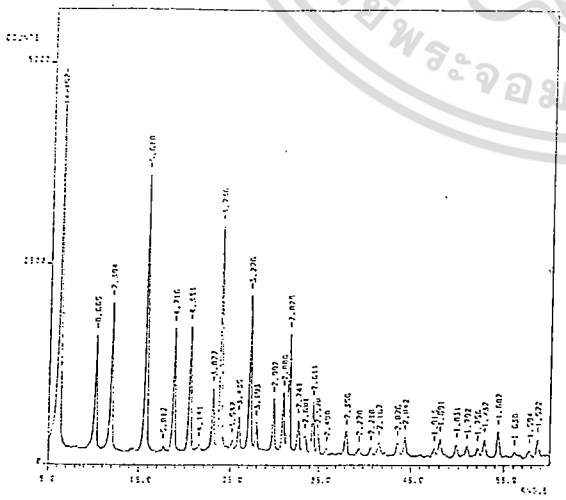
* นำตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด H-FAU-Cal ที่เหลือจากขั้นตอนการศึกษาการสลายตัวด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมทรีในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนหนัก 1 มิลลิกรัม บดรวมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) จำนวน 100 มิลลิกรัมให้เข้ากัน
* นำเข้าเครื่องอัดเม็ดภายใต้ความดัน 10^{-4} กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 5 นาที
* นำเม็ด KBr ที่อัดได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส
* นำเม็ด KBr ที่ผ่านการอบไปวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm^{-1}
* ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์เป็นชนิด H-EMT-Cal ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

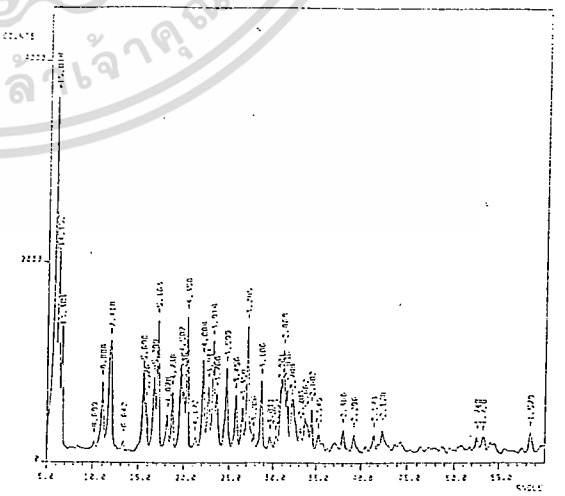
บทที่ 4
ผลการวิจัยและวิจารณ์

4.1 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray powder diffractometer, XRD)

จากการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray powder diffraction, XRD) โดยใช้แหล่งของรังสีเอ็กซ์ (X-ray) คือ CuKα พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction pattern) ของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ มีลักษณะเป็นของแข็งที่เป็นผลึก เพราะพีกที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นยอดแหลม ซึ่งเป็นลักษณะของสารที่เป็นสัณฐาน และเมื่อนำรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ได้ไปเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์มาตรฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด FAU และ EMT ซึ่งใช้สารประกอบเทมเพลทอินทรีย์ชนิดคราวน์อีเทอร์ 15 (15-Crown-5) และ คราวน์อีเทอร์ 18 (18-Crown-6) ในการสังเคราะห์ตามลำดับ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ขึ้น มีรูปแบบเดียวกันกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด FAU และ EMT ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสารผลิตภัณฑ์ทั้งสองชนิดที่สังเคราะห์ขึ้นเป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิดเดียวกับที่ต้องการ

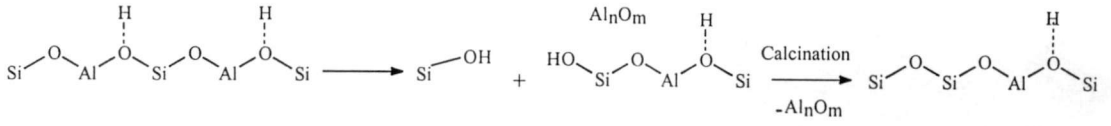


XRD ของ Na-FAU



XRD ของ Na-EMT

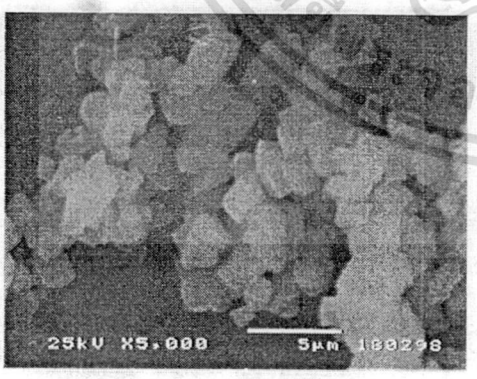
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



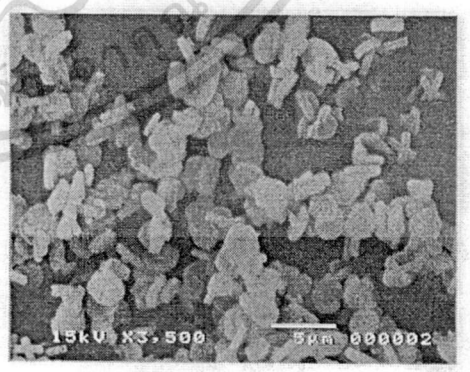
อย่างไรก็ตามเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ทั้งสองชนิดไปทำการปรับปรุงต่าง ๆ เพื่อให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีฤทธิ์เป็นกรดและมีหมู่ฟังก์ชันคู่ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ทั้งสองชนิดยังมีโครงร่างคงเดิม เพราะไม่มีการเปลี่ยนแปลงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ทั้งสองที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติแล้ว

4.2 <u>การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด</u> (Scanning electron microscope, SEM)

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด FAU ที่สังเคราะห์ขึ้น แสดงลักษณะผลึกเป็นแบบลูกบาศก์ (Cubic) และหลังจากการเผาไล่สารประกอบเทมเพลทอินทรีย์ ผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด FAU ก็ไม่มีการเปลี่ยนแปลง เมื่อผ่านการปรับปรุงสมบัติเพื่อให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีฤทธิ์เป็นกรดและมีหมู่ฟังก์ชันคู่ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ยังมีผลึกเป็นลักษณะลูกบาศก์เช่นเดิม แต่มีการแตกหักของผลึกเกิดขึ้น เพราะจากภาพถ่ายจะเห็นชิ้นส่วนต่าง ๆ ของผลึกที่เกิดการแตกหักกระจัดกระจายปนอยู่กับผลึกที่ยังคงมีลักษณะสมบูรณ์



SEM ของ Na-FAU ที่สังเคราะห์ขึ้น



SEM ของ Na-EMT ที่สังเคราะห์ขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด EMT มีลักษณะของผลึกเป็นแบบทรงหกเหลี่ยม โดยผลึกมีการเกิดแบบสมบูรณ์ ในทำนองเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด FAU ลักษณะของผลึกไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อผ่านการเผาไล่สารประกอบเทมเพลทอินทรีย์ แต่ก็มีการแตกหักเล็กน้อยหลังจากผ่านการปรับปรุงให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีฤทธิ์เป็นกรดและมีหมู่ฟังก์ชันคู่ ทั้งนี้เนื่องจากในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ให้มีฤทธิ์เป็นกรดจะต้องทำการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายซึ่งมีการปั่นกวนตลอดเวลา ทำให้กลุ่มผลึก (Grain) ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์แตกออกจากกัน แรงกระทำจากการปั่นกวนจะทำให้เกิดการแตกหักของผลึกซีโอไลต์บางส่วน และหลังจากการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ให้มีฤทธิ์เป็นกรดพบว่า โครงร่างของตัวเร่งปฏิกิริยา ซีโอไลต์ที่มีโปรตอนเป็นแคทไอออนจะมีความแข็งแรงน้อยลง แตกหักได้ง่ายกว่าการมีไอออนโซเดียมเป็นแคทไอออน เนื่องจากโปรตอนมีขนาดไอออนเล็กกว่าไอออนโซเดียมจึงรับแรงที่กระทำต่อโครงร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ได้น้อยกว่า ทำให้โครงร่างของตัวเร่งปฏิกิริยา ซีโอไลต์แตกหักได้ง่าย

4.3 <u>เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ฟชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์</u> (Atomic absorption spectrophotometer, AAS)

เพื่อหาค่าอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออลูมิเนียม (Si/Al) ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งแสดงได้ดังตารางที่ 3

<u>ตารางที่ 3</u> แสดงค่าอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียม (Si/Al) ที่ได้จาก AAS

ชนิดซีโอไลต์	ปริมาณซิลิกอน (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ปริมาณอลูมิเนียม (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ค่า Si/Al
FAU	91.3	15.51	5.65
EMT	91.9	14.77	5.97

4.4 <u>การหาปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิดที่มีสมบัติเป็นกรด โดยอาศัยเทคนิคโพเทนชิโอเมทริคไทเทรชัน</u>

เพื่อทำการวิเคราะห์หาปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิดที่มีสมบัติเป็นกรด ซึ่งเตรียมได้จากการแลกเปลี่ยนไอออนโซเดียม (Na^+) ด้วยไอออนแอมโมเนียม (NH_4^+) และทำการเผาไล่แอมโมเนียออก

การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายไฮโดรคลอริก หาได้จากการไทเทรตกับสารละลายโซเดียมเตตระบอเรตเข้มข้น 0.0999 โมลาร์ ซึ่งพบว่าสามารถหาค่าความเข้มข้นของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารละลายไฮโดรคลอริกได้เท่ากับ 0.0790 โมลาร์ จากนั้นสามารถหาค่าความเข้มข้นที่แน่นอนของสาร ละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์โดยการไทเทรตกับสารละลายไฮโดรคลอริกที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนแล้ว โดยสามารถหาค่าความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ได้เท่ากับ 0.0300 โมลาร์

เมื่อทราบความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์แล้ว ค่าปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด H-FAU-Cal และ H-EMT-Cal สามารถหาได้ด้วยการไทเทรตแบบย้อนกลับ โดยหาจุดยุติด้วยเทคนิคโพเทนชิโอเมทริคไทเทรชัน ซึ่งจากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด H-FAU-Cal และ H-EMT-Cal มีค่าปริมาณความเป็นกรดเท่ากับ 4.54 มิลลิโมลของกรด / กรัมของซีโอไลต์ชนิด H-FAU-Cal และ 4.32 มิลลิโมลของกรด / กรัมของซีโอไลต์ชนิด H-EMT-Cal

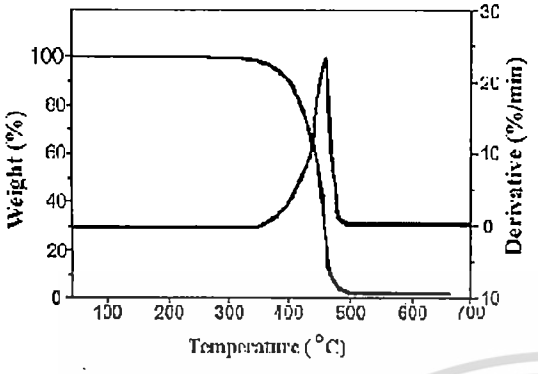
ตารางที่ 4 ปริมาณความเป็นกรดของซีโอไลต์ชนิด H-FAU-Cal และ H-EMT-Cal

ชนิดซีโอไลต์	ปริมาณความเป็นกรด ($x10^{-3}$ โมลของกรด / กรัมของซีโอไลต์)
H-FAU-Cal	4.32
H-EMT-Cal	4.54

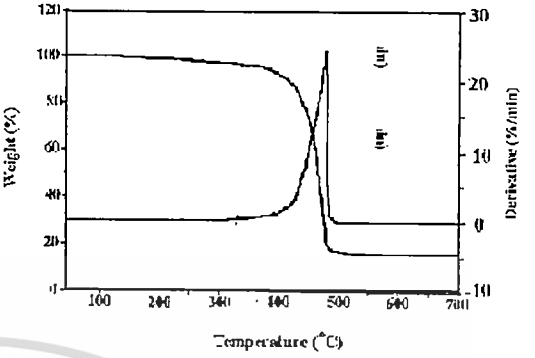
4.5 การสลายตัวของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง

จากการศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมทรี (TGA) พบว่าพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงเริ่มมีการสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 272 องศาเซลเซียส และเกิดการสลายตัวมากที่สุดที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส สำหรับอุณหภูมิสุดท้ายที่เกิดการสลายตัวเท่ากับ 483 องศาเซลเซียส ซึ่งพบว่าพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงมีการสลายตัวเพียงหนึ่งขั้นเท่านั้นเป็นการสลายตัวที่อุณหภูมิสูง เพราะต้องใช้พลังงานในการสลายพันธะของคาร์บอน-คาร์บอน และ คาร์บอน-ไฮโดรเจน โดยมีค่าเปอร์เซ็นต์การสลายตัวเท่ากับ 98.4 เปอร์เซนต์ ซึ่งกลไกการสลายตัวเกิดผ่านอนุมูลอิสระ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

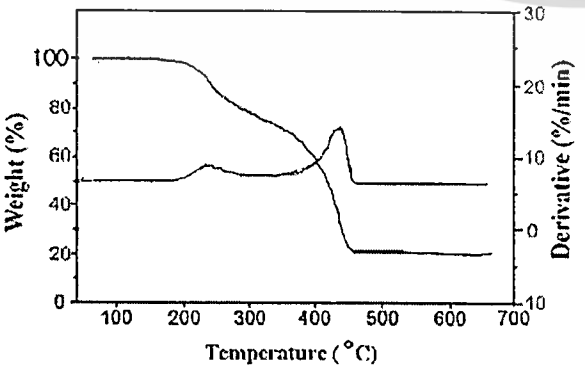


การสลายตัวของพอลิเอทิลีนด้วยความร้อน

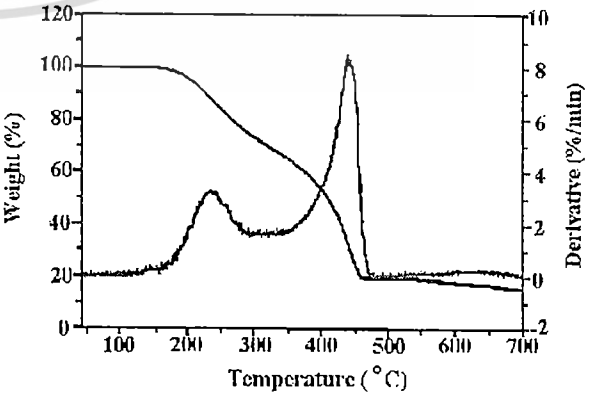


การสลายตัวโดยใช้ Na-EMT เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด Na-EMT-Cal พบว่ามีการสลายตัวเพียงหนึ่งขั้นเท่านั้น เป็นการสลายตัวที่อุณหภูมิสูง ซึ่งใกล้เคียงกับการสลายตัวของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง ดังนั้นจึงอนุมานได้ว่าเป็นการเสื่อมสภาพด้วยความร้อน (Thermal degradation) ซึ่งเกิดผ่านอนุมูลอิสระ แสดงให้เห็นว่าไอออนโซเดียม (Na^+) ที่ทำหน้าที่ดุลประจุบนโครงร่างของซีโอไลต์ EMT นั้นไม่สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดไอออนคาร์บีเนียมบนโมเลกุลของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงได้ การสลายตัวจึงมีลักษณะเดียวกันกับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ส่วนพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด Na-FAU-Cal ก็ให้ผลการศึกษาเช่นเดียวกับ Na-EMT-Cal จึงแสดงให้เห็นว่าแม้จะเปลี่ยนชนิดของซีโอไลต์ แต่ก็ไม่มีผลต่อการสลายตัวของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง หากแคทไอออนที่มีอยู่ยังคงเป็นไอออนโซเดียม



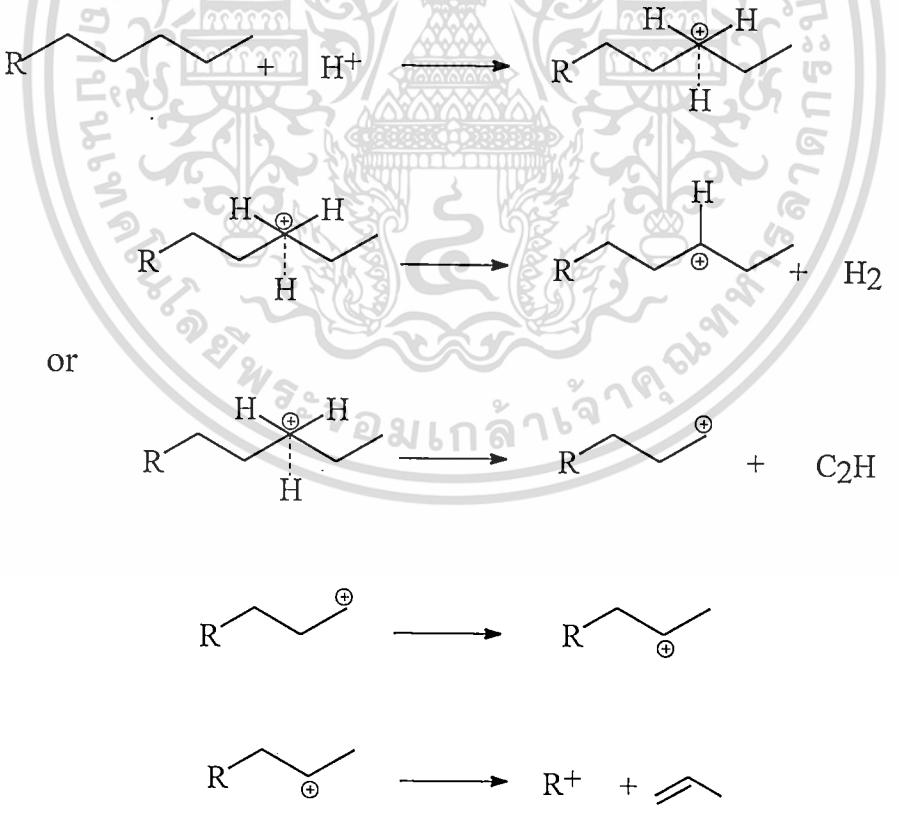
การสลายตัวโดยใช้ H-FAU เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



การสลายตัวโดยใช้ H-EMT เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

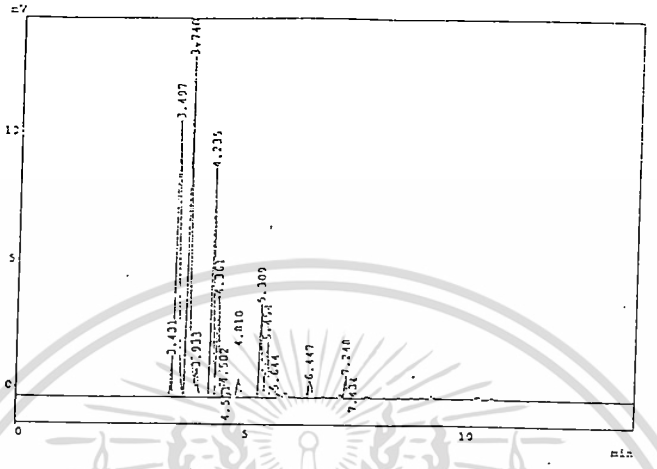
สำหรับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด H-FAU-Cal และ H-EMT-Cal ที่เกิดการสลายตัวในบรรยากาศก๊าซไนโตรเจน พบว่ามีการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์และที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด Na-FAU-Cal และ Na-EMT-Cal โดยมีการสลายตัวสองขั้นดังรูปตามลำดับ การสลายตัวขั้นแรกจะเกิดที่อุณหภูมิต่ำ แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด H-FAU-Cal และ H-EMT-Cal ช่วยเร่งปฏิกิริยาการสลายตัว โดยมีกลไกการสลายตัวเกิดผ่านไอออนคาร์บีเนียม (Catalytic cracking via Carbenium ion intermediate) โปรตอนสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดไอออนคาร์โบเนียมบนโมเลกุลของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงได้ หลังจากนั้นไอออนคาร์โบเนียมที่เกิดขึ้นจะแตกตัวต่อไป ได้เป็นไอออนคาร์บีเนียมกับไฮโดรเจน หรือไอออนคาร์บีเนียมที่มีขนาดเล็กลงและอัลเคน [12] เมื่อเกิดไอออนคาร์บีเนียมก็จะทำให้เกิดการแตกตัวได้ง่ายขึ้น โดยการแตกตัวจะเกิดแบบบีต้า (β-scission) ทำให้ได้อัลคีน และเกิดปฏิกิริยาซ้ำกับกลไกข้างต้นไปเรื่อย ๆ จึงทำให้เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำ



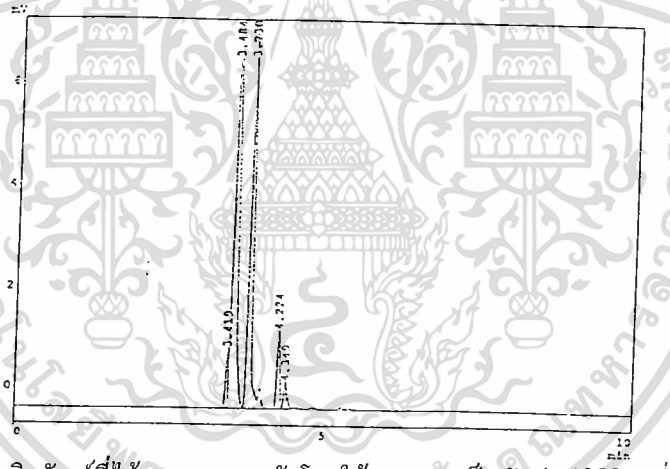
ส่วนการสลายตัวในขั้นที่สอง เป็นการแตกตัวของสปีชีส์ที่เกิดจากการสลายตัวโดยมีผลของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking) ซึ่งเกิดผ่านอนุมูลอิสระ ทำให้มีการสลายตัวที่อุณหภูมิสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุณหภูมิการสลายตัวขั้นนี้จะขึ้นกับชนิดและสปีชีส์ที่เกิดจากการสลายตัวในขั้นแรก โดยสปีชีส์ที่มีอะโรมาติกสูงจะสลายตัวได้ยากกว่าสปีชีส์ที่มีอะโรมาติกต่ำ



โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวโดยใช้ H-FAU เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 300 °C



โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวโดยใช้ H-EMT เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 300 °C

ถึงแม้ว่ารูปแบบการสลายตัวของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด H-FAU-Cal และ H-EMT-Cal จะไม่แตกต่างกันมากนัก แต่เมื่อวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวในช่วงที่มีการเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคก๊าซโครมาโทกราฟี (GC) พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด H-FAU-Cal จะได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนในช่วง 4-6 อะตอม โดยมี C_5 มากกว่า C_4 และ C_6 ตามลำดับ เนื่องจากการที่ซีโอไลต์ FAU มีโพรงขนาด 1.3 นาโนเมตรและมีลักษณะเหมือนกันทั้งหมด ทำให้สายโซ่พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงบางส่วนเท่านั้นที่สามารถเข้าไปในโพรงเพื่อเกิดการแตกสลายได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยพบว่าส่วนของสายโซ่ที่สามารถเข้าไปในโพรงได้จะมีจำนวนอะตอมคาร์บอนในช่วง 6-8 และมีผู้รายงานว่าปฏิกิริยาการแตกสลายใน FAU จะเกิดผ่านสารมัธยันต์ที่เป็นวง 5 เหลี่ยม[13] โดยตอนแรกไอออนคาร์โบเนียมของสายโซ่พอลิเมอร์จะเกิดการแตกสลายให้พาราฟินและไอออนคาร์บีเนียมเป็นผลิตภัณฑ์เริ่มต้น การจัดเรียงตัวใหม่ (Rearrangement) ของสภาวะทรานสิชันของคาร์โบเนียมก่อนเกิดการแตกตัวจะทำให้เกิดพาราฟินที่มีกิ่งเป็นผลิตภัณฑ์เริ่มต้น และการถ่ายโอนไฮไดรด์ (Hydride transfer) ระหว่างไอออนคาร์บีเนียมที่ถูกดูดซับกับสายโซ่พอลิเมอร์ที่เข้ามาในโพรง จะทำให้สายโซ่เกิดการแตกตัวแบบบีต้า (β-Scission) ได้ไอออนคาร์บีเนียมและจะเกิดปฏิกิริยาลูกโซ่ข้างต้นต่อไป ทำให้สารผลิตภัณฑ์หลักที่ได้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนเท่ากับ 5 อีกทั้งการที่มีหน้าต่างในการเข้าออกรูพรุน 4 ทาง เป็นลักษณะทรงสี่หน้า ทำให้สายโซ่พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงมีการเคลื่อนที่ได้ยาก สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในช่วงแรกสามารถเกิดการแตกตัวได้อีก จึงทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์หลักหลายชนิด และสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องทำให้เกิดถ่านโค้กได้มาก โดยถ่านโค้กเกิดจากการรวมตัวของโมเลกุลโอเลฟินที่ได้จากการแตกตัว รวมถึงการเคลื่อนย้ายไฮไดรด์และการถ่ายโอนของโปรตอน ได้เป็นสารผลิตภัณฑ์ที่เป็นของผสมระหว่างพาราฟินกับอะโรมาติก หลังจากนั้นอะโรมาติกจะสามารถเกิดปฏิกิริยาการเติมหมู่อัลคิล (Alkylation) การปิดวง (Ring closure) และการกำจัดไฮโดรเจน ทำให้เกิดเป็นพอลินิวเคลียร์อะโรมาติก (Polynuclear aromatic) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงติดอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์เกิดการเสื่อมสภาพ ซึ่งเห็นได้จากสเปกตรัมที่ได้จาก FT-IR ที่แสดงว่าปริมาณถ่านโค้กที่เกิดขึ้นใน H-FAU-Cal มากกว่าถ่านโค้กใน H-EMT-Cal

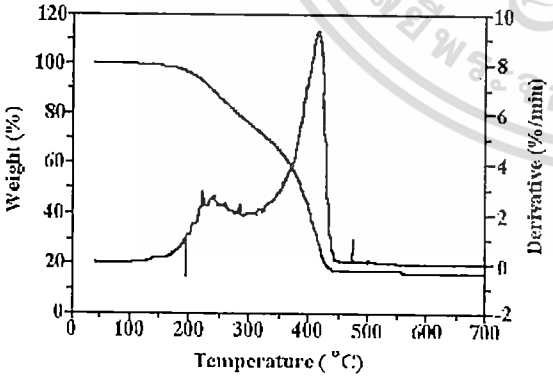
ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด H-EMT-Cal พบว่า สารผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนในช่วง 4-5 อะตอม โดยมี C_4 มากกว่า C_5 ซึ่งสามารถอธิบายได้จากการที่ซีโอไลต์ EMT มีโพรง 2 ชนิดที่มีขนาดต่างกัน โดยโพรงที่มีขนาดใหญ่ (ไฮเปอร์เคจ, Hypercage) จะมีขนาดใกล้เคียงกับซุปเปอร์เคจของซีโอไลต์ FAU ส่วนโพรงขนาดเล็ก (ไฮโปเคจ, Hypocage) จะมีขนาดเล็กกว่าโพรงของ FAU ดังนั้นจึงอนุมานได้ว่าในไฮเปอร์เคจจะเกิดสารมัธยันต์ที่มีลักษณะเป็นวง 5 เหลี่ยมเช่นเดียวกับที่เกิดขึ้นในซีโอไลต์ H-FAU-Cal แต่เนื่องจากซีโอไลต์ชนิด EMT ประกอบด้วยไฮโปเคจ (ขนาดที่ใหญ่ที่สุดของโพรงเท่ากับ 1.2 นาโนเมตร) ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าไฮเปอร์เคจ (ขนาดของโพรงคือ 1.3 x 1.4 นาโนเมตร) ร่วมอยู่ด้วย เมื่อสารเคลื่อนที่เข้าไปในไฮโปเคจจะทำให้มีความเครียดในโมเลกุลมากขึ้น และสนามไฟฟ้าสถิตย์ (Electrostatic field) ที่สูงในไฮโปเคจสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวได้ดี เป็นผลให้สารที่เคลื่อนที่เข้าไปในโพรงนี้เกิดการแตกตัวได้สารผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเล็กลง ดังนั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

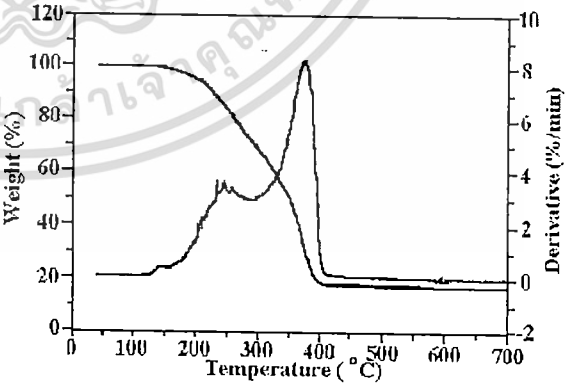
สารผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จาก EMT เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิด C_4 มากกว่า C_5 แสดงให้เห็นว่าโครงร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์มีผลต่อขนาดของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัว

เนื่องจากการจัดเรียงตัวโครงร่าง (Stacking) ของซีโอไลต์ชนิด EMT เป็นแบบ AB ที่ทำให้ทางเข้าออกโพรงที่เชื่อมต่อกันค่อนข้างเป็นแนวเส้นตรง จึงทำให้สายโซ่พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงและสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเคลื่อนที่เข้า-ออกได้ง่าย ทำให้เกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องน้อยลง อีกทั้งไฮโปเดจเป็นโพรงที่มีขนาดเล็ก การที่ผลิตภัณฑ์ที่เป็นโอเลฟินจะเกิดการเติมหมู่อัลคิล หรือการปิดวงจึงเป็นไปได้ยาก จึงทำให้เกิดพอลินิวเคลียร์อะโรมาติก (Polynuclear aromatic) ได้ยากกว่าใน H-FAU-Cal ส่งผลให้ถ่านโค้กที่เกิดขึ้นมีปริมาณน้อยกว่าถ่านโค้กที่เกิดขึ้นในซีโอไลต์ชนิด H-FAU-Cal นอกจากนี้ยังทำให้ปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงเกิดขึ้นใน H-EMT-Cal ได้ดีกว่า H-FAU-Cal อีกด้วย

จากการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด H-FAU-Cal และ H-EMT-Cal พบว่า ช่วงเวลาในการสลายตัวโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาจะสั้นมาก แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ทั้งสองชนิดมีความว่องไวสูง จึงเกิดถ่านโค้กขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว เป็นผลทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระยะเวลาอันสั้น หลังจากนั้นการสลายตัวของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงจะดำเนินผ่านอนุมูลอิสระ จึงเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสูง โดยอุณหภูมิการสลายตัวในช่วงนี้ของซีโอไลต์ทั้งสองชนิดมีค่าไม่ต่างกันมากนัก แสดงว่าลักษณะของถ่านโค้กที่เกิดขึ้นในซีโอไลต์ชนิด H-FAU-Cal และ H-EMT-Cal ไม่แตกต่างกัน ดังจะเห็นได้จากสเปกตรัมที่ได้จากเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม-สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (FT-IR)



การสลายตัวโดยใช้ H-FAU ในบรรยากาศไฮโดรเจน



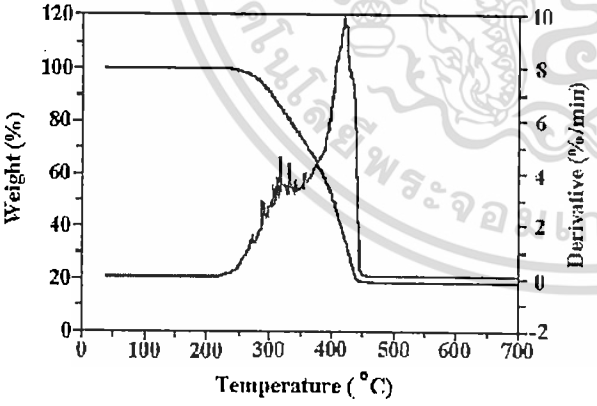
การสลายตัวโดยใช้ H-EMT ในบรรยากาศไฮโดรเจน

เมื่อพิจารณาการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด H-FAU-Cal และ H-EMT-Cal ในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน พบว่ามีการสลายตัวสองขั้นเช่นเดียวกันดังรูปตามลำดับ โดยอุณหภูมิการสลายตัวในช่วงที่หนึ่งมีความ

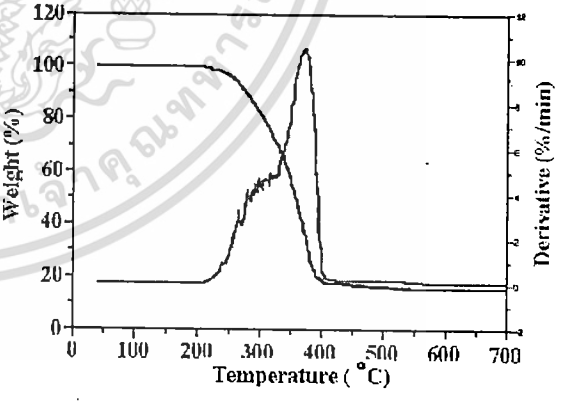
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แตกต่างน้อยมากเมื่อเทียบกับการสลายตัวในบรรยากาศก๊าซไนโตรเจนในช่วงเดียวกัน แสดงให้เห็นว่าก๊าซไฮโดรเจนมีผลน้อยมากต่อการสลายตัวโดยมีผลของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยายังคงดำเนินผ่านไอออนคาร์บีเนียมเช่นเดิม แต่สำหรับอุณหภูมิการสลายตัวในช่วงที่สองจะลดลงเมื่อเกิดการสลายตัวในบรรยากาศไฮโดรเจน ทั้งนี้เนื่องจากเป็นการสลายตัวผ่านอนุมูลอิสระ หากมีก๊าซไฮโดรเจนในปฏิกิริยาจะทำให้มีการเติมไฮโดรเจนลงบนอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นและสปีชีส์ที่เหลือจากการสลายตัวในช่วงแรกแต่ยังไม่เกิดเป็นถ่านโค้ก ซึ่งอยู่ภายในรูพรุนของซีโอไลต์ ทำให้สปีชีส์ที่เหลือจากการสลายตัวในช่วงแรกที่อยู่ภายในรูพรุนของ ซีโอไลต์มีความอิ่มตัวมากขึ้น การรวมตัวของอะโรมาติกกับพาราฟินที่จะเกิดเป็นถ่านโค้กจึงลดลง ทำให้ลดการอุดตันโพรงของซีโอไลต์ ซึ่งช่วยลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ช้าลง อีกทั้งพบว่าการสลายตัวในช่วงที่สองไม่ได้เกิดผ่านอนุมูลอิสระอย่างสมบูรณ์ โดยยังคงมีผลของการสลายตัวเนื่องจากการตัวเร่งปฏิกิริยาปะปนด้วย ทำให้อุณหภูมิในการสลายตัวขั้นที่สองลดลง

จากการทดลองพบว่าอุณหภูมิการสลายตัวในขั้นที่สองของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดจะมีค่าต่างกัน โดย H-EMT-Cal จะมีอุณหภูมิต่ำกว่า H-FAU-Cal ซึ่งสามารถอธิบายได้เช่นเดียวกับที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น กล่าวคือไฮโปเคจของซีโอไลต์ชนิด H-EMT-Cal มีขนาดเล็กกว่าซุปเปอร์เคจ (Supercage) จึงเหนี่ยวนำให้เกิดการแตกตัวของสารไฮโดรคาร์บอนได้ดีกว่า H-FAU-Cal จึงทำให้ซีโอไลต์ชนิด H-EMT-Cal อุณหภูมิการสลายตัวในช่วงนี้ต่ำกว่า H-FAU-Cal



การสลายตัวโดยใช้ PtH-FAU ในบรรยากาศไฮโดรเจน

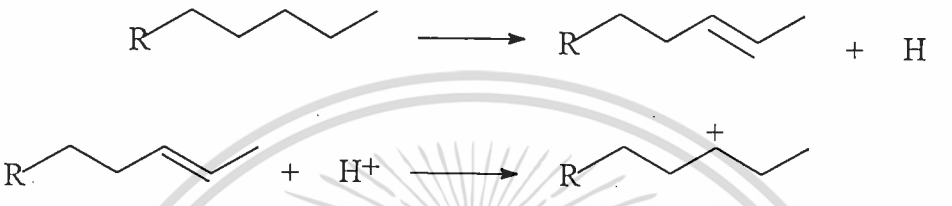


การสลายตัวโดยใช้ PtH-EMT ในบรรยากาศไฮโดรเจน

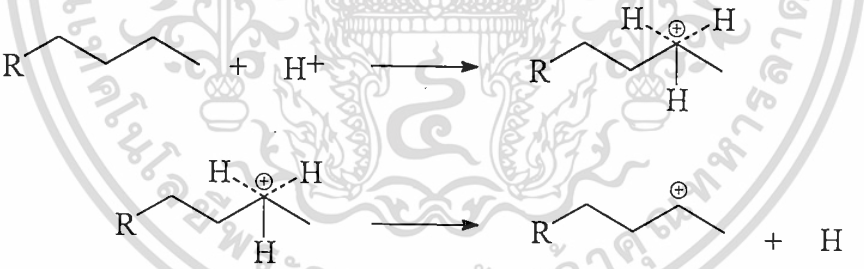
สำหรับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด PtH-FAU-Cal และ PtH-EMT-Cal พบว่าสารจะเกิดการสลายตัวสองขั้นตอนเช่นเดียวกัน โดยที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุณหภูมิการสลายตัวในช่วงแรกจะมีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่อุณหภูมิการสลายตัวในขั้นที่สองจะมีค่าลดลงดังรูป การที่อุณหภูมิการสลายตัวในช่วงแรกมีค่าเพิ่มขึ้นแสดงว่าก๊าซไฮโดรเจนทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เพราะกลไกของปฏิกิริยาการสลายตัวของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง เริ่มจากการกำจัดไฮโดรเจน (Dehydrogenation) ได้เป็นอัลคีน (Alkene) จากนั้นจะรับโปรตอน (Protonation) ได้เป็นไอออนคาร์บีเนียม โดยมีกลไกปฏิกิริยาดังนี้



แต่เนื่องจากมีโลหะแพลตตินัม (Pt) ทำให้เกิดการเติมไฮโดรเจนในปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ทำให้การกำจัดไฮโดรเจนเกิดเป็นโอเลฟินส์ทำได้ยาก ปฏิกิริยาจึงเกิดผ่านไอออนคาร์โบเนียมมากขึ้น โดยมีการให้โปรตอนแก่สายโซ่พอลิเมอร์โดยตรง ซึ่งเกิดได้ยากกว่า จึงต้องใช้อุณหภูมิสูงในการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวผ่านสารมัธยันต์ที่เป็นไอออนคาร์โบเนียม ซึ่งมีกลไกปฏิกิริยาดังนี้



ส่วนอุณหภูมิการสลายตัวในช่วงที่สองของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด PtH-FAU-Cal จะมีค่าต่ำกว่าอุณหภูมิของการสลายตัวขั้นที่สองของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด H-FAU-Cal ที่เกิดในบรรยากาศของไฮโดรเจน เพราะการที่มีโลหะแพลตตินัมที่ช่วยในการเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนแก่สารประเภทโอเลฟินที่เกิดขึ้น ทำให้ได้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อิ่มตัว การเกิดถ่านโค้กที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์เสื่อมสภาพจึงเกิดช้าลง ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว หากมีสารประเภทไม่อิ่มตัวน้อยการเกิดถ่านโค้กก็จะลดน้อยลงไปด้วย ทำให้ซีโอไลต์มีอายุการใช้งานในการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงได้นานขึ้น อุณหภูมิการสลายตัวในขั้นที่สองจึงลดลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด PtH-EMT-Cal มีค่าอุณหภูมิการสลายตัวในขั้นที่สองต่ำกว่าอุณหภูมิการสลายตัวของ PtH-FAU-Cal สามารถอธิบายได้ เนื่องจากโลหะแพลตตินัมสามารถเข้าไปอยู่ในไฮโปเคจของซีโอไลต์ EMT มากกว่าไฮเปอร์เคจซึ่งเป็นผลจากการมีค่าสนามไฟฟ้าสถิตย์ที่สูง[14] ดังนั้นจึงมีไฮโดรเจนถูกดูดซับในไฮโปเคจมากกว่าไฮเปอร์เคจ ทำให้การแตกตัวของสปีชีส์ที่เหลือจากการแตกตัวในปฏิกิริยาขั้นแรกเกิดการแตกตัวได้ดีขึ้นในไฮโปเคจและสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีความอิ่มตัวสูง จึงมีปริมาณของถ่านโค้กน้อยกว่าใน FAU และจากการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ยังทำให้เห็นว่าการสลายตัวในขั้นที่สองยังคงได้รับผลจากการสลายตัวโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นที่หนึ่ง โดยใน PtH-EMT-Cal จะมีผลของการสลายตัวในขั้นที่หนึ่งเข้ามาเกี่ยวข้องกับการสลายตัวขั้นที่สองมากกว่า PtH-FAU-Cal จึงทำให้อุณหภูมิการสลายตัวในขั้นที่สองของซีโอไลต์ PtH-EMT-Cal ต่ำกว่า PtH-FAU-Cal

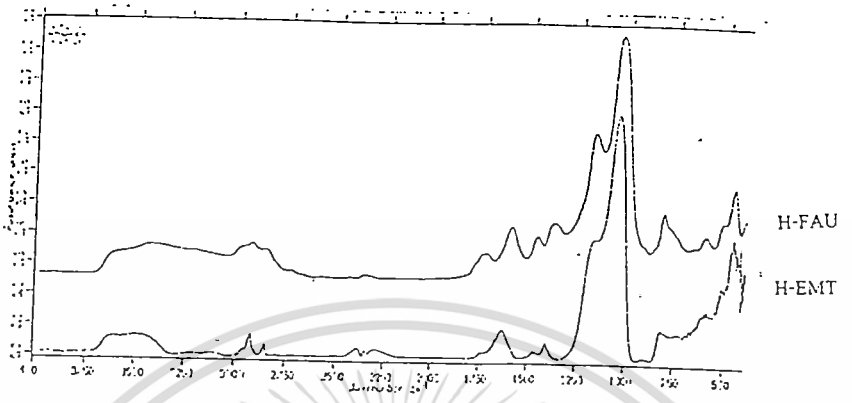
4.6 <u>เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม-อินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์</u> (Fourier Transform - Infrared Spectrophotometer, FT-IR)

เพื่อหาปริมาณของถ่านโค้กที่เกิดขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว ซึ่งถ่านโค้กที่เกิดขึ้นเป็นสาเหตุที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์เกิดการเสื่อมสภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง โดยจากสเปกตรัมของฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม-อินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (FT-IR) พบว่าถ่านโค้กที่เกิดขึ้นใน H-FAU-Cal ที่ผ่านการใช้งานแล้วมีปริมาณมากกว่าใน H-EMT-Cal ซึ่งปริมาณถ่านโค้กนั้นสามารถหาได้จากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟในช่วงเลขคลื่น 1313-872 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีกที่เกิดจากการสั่นของพันธะ Si-O ในโครงร่างของซีโอไลต์เทียบกับพื้นที่ใต้กราฟในช่วงเลขคลื่น 3035-2817 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีกที่เกิดจากการสั่นของพันธะ C-H ในสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้นและติดอยู่ในรูพรุนของซีโอไลต์ซึ่งแสดงได้ดังตาราง

<u>ตารางที่ 5</u> ปริมาณถ่านโค้กในซีโอไลต์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว ซึ่งได้จากสเปกตรัมของ FT-IR

ชนิดของซีโอไลต์	พื้นที่ใต้กราฟที่ค่าเลขคลื่นในช่วง 1315-872 cm^{-1}	พื้นที่ใต้กราฟที่ค่าเลขคลื่นในช่วง 3035-2817 cm^{-1}	เปอร์เซนต์ ถ่านโค้กที่เกิดขึ้น
H-FAU-Cal	110.4570	9.4702	8.5736
H-EMT-Cal	44.5938	1.6533	3.7075

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



สเปกตรัมที่ได้จากเครื่อง FT-IR ของซีโอไลต์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว

ข้อเสนอแนะ

1. ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด FAU โดยใช้สูตรเจลดังในการวิจัย พบว่าจะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ผสมระหว่าง FAU และ CHA ดังนั้นสามารถแก้ไขได้โดยการปั่นกวนของผสมตลอดเวลานาน 24 ชั่วโมง โดยต้องมีการปั่นกวนที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส เพื่อลดอัตราการเกิดผลึกของซีโอไลต์ เพราะซีโอไลต์ชนิด CHA จะมีค่าอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียม (Si/Al) ต่ำกว่า FAU ที่ต้องการ จึงเหนี่ยวนำให้เกิดการรวมตัวเป็นผลึกเร็วกว่า ดังนั้นหากต้องการลดการเกิดซีโอไลต์ CHA จะต้องลดการเกิดผลึกของซีโอไลต์โดยการลดอุณหภูมิ จะทำให้สังเคราะห์ได้ซีโอไลต์ FAU เพียงชนิดเดียวเท่านั้น

2. ควรตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงด้วยเทคนิคก๊าซโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทเมทรี (GC-MS) เพื่อให้ทราบโครงสร้างที่แท้จริงของสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งจะเป็นประโยชน์ในการศึกษาและอธิบายผลของโครงสร้างทางโทโปโลยีของซีโอไลต์ได้ดีขึ้น

3. ควรมีการตรวจสอบหาพลังงานที่ใช้ในการสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ต่างชนิดกันด้วยเทคนิค DSC ที่อุณหภูมิสูง เพื่อจะได้ทราบถึงชนิดของซีโอไลต์ที่เหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการโดยใช้พลังงานในการดำเนินปฏิกิริยาต่ำที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

1. Campbell, I. M. in Catalysis at Surfaces , pp. 56-79, Chapman and Hall Ltd., Cambridge, Great Britain, 1988.
2. Gates, B. C. in Catalytic Chemistry, pp. 254-299, John Wiley & Sons, Inc., Singapore, 1992.
3. Khouw, C.B. and Davis, M.E. in Shape-Selective Catalysis with Zeolites and Molecular Sieves, ACS Symposium Series (Davis, M.E. and Suib, S.L.), No. 517. pp. 206-221, American Chemical Society, Washington, DC, U.S.A., 1993.
4. Anderson, M.W., Pachis, K.S., Pre'bin, F., Carr, S.W., Terasaki, O., Ohsuna, T. and Alfreddson, V. "Intergrowths of Cubic and Hexagonal Polytypes of Faujasitic Zeolites" J. Chem. Soc., Chem. Commu. 23(1991) : 1660-4.
5. Feijen, E.J.P., De Vadder, K., Bosschaerts, M.S., Lievens, J.L., Martens, J.A., Grobet, P.J. and Jacobs, P.A. "Role of 18-Crown-6 and 15-Crown-5 Ethers in the Crystallization of Polytype Faujasite Zeolites" J. Am. Chem. Soc. 116(1994) : 2950-2957.
6. Wu, C. and Chao, K., "Synthesis of Faujasite Zeolites with Crown-ether Templates" J. Chem. Soc. Faraday Trans. 91(1). (1995) : 167-173.
7. Maesen, L. M. ; Herman . B.; Verberg, T. G.; Kolar, Z. I. and Kouwenhoven, H. W., "Fast Hydrothermal Ammonium Exchange of Zeolite Na-Y" J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87(5). (1991) : 787-790.
8. Pandya, K. I.; Heald, S. M.; Hriljac, J. A.; Petrakis, L. and Fraissard, J., "Characterization by EXAFS , NMR, and Other Technique of Pt/Na-Y Zeolite at Industrially Relevant Low Concentration of Platinum" J.Phys.Chem. 100 (1996) : 5070-5077.
9. Zhao, W.; Hasegawa, S.; Fujita, J.; Yoshii, F.; Sasaki, T.; Makuuchi, K.; Sun, J. and Nishimoto, S., "Effects of zeolites on the pyrolysis of polypropylene" Polym. Degrad. Stab. 53(1996) : 129-135.
10. Bhatia, S.in Zeolite Catalysis : Principles and Applications, pp. 239-258, CRC Press, Inc., Florida, 1990.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

11. Szostak, R. in Molecular Sieves(Principles of synthesis and identification), pp. 27-47, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.

12. Jacobs, P.A. and Martens, J.A. in Introduction to Acid Catalysis with Zeolites in Hydrocarbon Reaction, Studies in Surface Science and Catalysis (Bekkum, H. van, Flanigen, E.M., Jansen, J.C.) , No.58. pp. 455-474, Elsevier Science Publishers B.V., Netherlands, 1991.

13. Abbot, J., Wojciechowski, B.W. "Mechanism of Parraffin Reactions on HY Zeolite" J. Catal.115(1). (1989) : 1-15.

14. Ihee° ,H., Be'cue, T., Ryoo°, R., Potvin, C., Manoli, J-M. and Dje'ga-Mariadassou, G. in Clustering of Platinum atoms in Zeolite EMT Supercage : Comprehensive Physicochemical Characterization, Studies in Surface Science and Catalysis (Wietkamp,J., Karge, H.G. Pfeifer, H. and Holderich, W.), No.84 part A. pp. 765-772, Elsevier Science B.V., Amsterdam, Netherlands, 1994.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บรรณานุกรม

1. Bosacek, V.; Drahoradova, E. and Jirak, Z., "Protonic Acid Sites in Stabilized Y Zeolites after Reduction of M^{2+} Cations with Hydrogen" J. Chem. Soc. Faraday Trans. 89(11). (1993) : 1833-1838.
2. Dougnier, F. and Guth, J., "EMT Zeolite Synthesis: Na^{+} vs. OH^{-} Effect" J. Chem. Soc, Chem. Commu. (1995) : 951-952.
3. Feijin, E.J.P.; and Pierre, A. J., "Chemistry of the calcination of 15-crown-5 and 18- crown-6 ethers occluded in faujasite polytype zeolites" J.Chem. Soc. Faraday Trans. 92(17). (1996) : 3281-3285.
4. Dooryhee, E.; Catlow, C. R. A.; Couves, J. W.; Maddox, P. J.; Thomas, J. N.; Steel, A. T. and Townsend, R. P., "A Study of Cation Environment and Movement during Dehydration and Reduction of Nickel-Exchanged Zeolite Y by X-ray Absorption and Diffraction" J. Phys. Chem. 95(1991) : 4514-4521.
5. Boyanov, I. B. and Morrison, T. I., "Support and Temperature Effects in Platinum Clusters. 1. Spatial Structure" J. Phys. Chem. 100(1996) : 16310-16317.
6. Masuda, T.; Fukada, K.; Fujikata, Y.; Ikeda, H. and Hashimoto K., "Measurement and Prediction of The Diffusivity of Y-type Zeolite" Chem. Eng. Sci. 51(10). (1996) : 1879-1888.
7. Chao, K. and Shy, D., "^{129}Xe Nuclear Magnetic Resonance Study of Faujasite Zeolites of Varying Aluminium Content" J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89(20). (1993) : 3841-3842.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้