

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การผลิตซีโอไลต์จากเถ้าลอยของขานอ้อย

PRODUCTION OF ZEOLITES FROM BAGASSE FLY ASH



RCIT
QE
391
.Z5
ค784ก

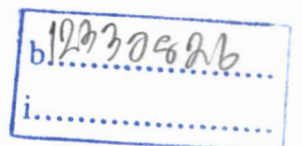
เลขหมู่.....
เลขทะเบียน...116973
วัน,เดือน,ปี...21 ส.ค. 2551

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากทุนงบประมาณประจำปี พ.ศ. 2551

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2551



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าจากเถ้าลอยของขานอ้อยด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล เถ้าลอยขานอ้อยที่ใช้ในการสังเคราะห์ถูกปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริก ซึ่งมีปริมาณซิลิการ้อยละ 85.9 โดยน้ำหนัก และมีโครงสร้างแบบบอสันฐาน ปัจจัยที่นำมาศึกษาคือ เวลาที่ใช้ในการตกผลึก และอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม ซีโอไลต์ชนิดบีต้าถูกสังเคราะห์โดยใช้แหล่งซิลิกาสองแหล่ง แหล่งแรกคือซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อยด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ แหล่งที่สองคือซิลิกาในเชิงพาณิชย์ (Ludox) และใช้เตตระเอทิลแอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์ (tetraethylammonium hydroxide, TEOH) เป็นสารเคมีกำหนดโครงสร้าง สภาพะในการสังเคราะห์โดยใช้อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลและความดันคงที่เท่ากับ 135 องศาเซลเซียสและ 3 บาร์ของไนโตรเจน ตามลำดับ พบว่าเวลาในการตกผลึกมีอิทธิพลต่อผลึกของซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยของขานอ้อย เวลาในการตกผลึกและอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมที่เหมาะสมคือ 48 ชั่วโมงและ 15 ตามลำดับ โดยให้ความเป็นผลึกสูงสุดและมีขนาดผลึกประมาณ 0.1-1.4 ไมโครเมตรและมีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 0.51 ไมโครเมตร พื้นที่ผิวประมาณ 844 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อเปรียบเทียบกับซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์จากแหล่งซิลิกา Ludox ปรากฏว่ามีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อยซึ่งมีขนาดผลึกประมาณ 0.2-0.8 ไมโครเมตรและมีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 0.4 ไมโครเมตร พื้นที่ผิวประมาณ 636 ตารางเมตรต่อกรัม รวมทั้งศึกษาประสิทธิภาพของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ในการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ ปรากฏผลของปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลไม่แตกต่างกันโดยมีค่าร้อยละผลได้เท่ากับ 84 และ 73 ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

ABSTRACT

Synthesis of zeolite beta from bagasse fly ash using hydrothermal process was studied. The chemical composition of bagasse fly ash, which was treated with hydrochloric acid comprised of 87.8 wt% of silica and was amorphous structure. The parameters studied were crystallization time and silica to alumina molar ratio. Zeolite beta was synthesized by two silica sources, which one is silica extracted with sodium hydroxide solution and another one is commercial silica source (Ludox) and using tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) as a template. Zeolite beta could be synthesized at constant hydrothermal temperature of 135 °C and constant initial pressure of 3 bars pressured by nitrogen. The crystallization time effected on the crystallinity of zeolite beta synthesized from bagasse fly ash. The optimum crystallization time and silicon to aluminium ratio were 48 hours and 15, respectively. This condition gave the highest crystallinity of zeolite beta synthesized from bagasse fly ash with crystal size of 0.1-1.4 micrometer and mean diameter of 0.51 micrometer as well as BET surface area 844 m²/g. At this condition, the characteristic of zeolite beta synthesized from bagasse fly ash are not much different from zeolite beta synthesized from Ludox which has silicon to aluminium molar ratio of 21.95, crystal size of 0.2-0.8 micrometer and mean diameter of 0.4 micrometer as well as BET surface area 636 m²/g. Catalytic performance of synthesized zeolite for methanol conversion to dimethylether was studied. The result of methanol conversion is not quite different for zeolite beta synthesized from bagasse fly ash (Si/Al=15.81) and from Ludox (Si/Al=21.95), which has percent yield for dimethylether of 84 and 73 at 250°C, respectively.

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
สารบัญ.....	III
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูป.....	VII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์.....	2
1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์.....	2
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากวิทยานิพนธ์.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1.1 แหล่งกำเนิดของซีโอไลต์.....	5
2.1.2 โครงสร้างของซีโอไลต์.....	6
2.1.3 การแบ่งชนิดของซีโอไลต์ตามขนาดรูพรุน.....	10
2.1.4 การสังเคราะห์ซีโอไลต์.....	14
2.1.5 ปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์.....	17
2.1.6 ความเป็นกรดของซีโอไลต์.....	19
2.1.7 ความสามารถในการเลือกผ่านของซีโอไลต์.....	20
2.1.8 ซีโอไลต์ชนิดบีต้า.....	22
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	23
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย.....	28
3.1 สารเคมี.....	28
3.2 วิธีการทดลอง.....	28
3.2.1 การเตรียมซิลิกาจากเถ้าลอยของขาน้อย.....	28

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา แต่ III ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2.1.1 การปรับสภาพของถ้ำลอยของชานอ้อย.....	28
3.2.1.2 การสกัดซิลิกาบริสุทธิ์จากถ้ำลอยของชานอ้อย.....	30
3.2.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้า.....	30
3.2.2.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าจากแหล่งซิลิกาที่สกัดจาก ถ้ำลอยของชานอ้อย.....	30
3.2.2.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าจากแหล่งซิลิกาใน เชิงพาณิชย์ (Ludox).....	32
3.2.2.3 การเผาครั้งที่ 1.....	32
3.2.2.4 การแลกเปลี่ยนไอออนด้วยแอมโมเนียมไนเตรท.....	32
3.2.2.5 การเผาครั้งที่ 2.....	32
3.2.2.6 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะ (characterization).....	32
3.2.2.7 การคำนวณขนาดของผลึกด้วยสมการเชอร์เรอร์.....	33
3.2.3 การทดสอบปฏิกิริยา.....	33
3.2.3.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง.....	34
3.2.3.2 ส่วนประกอบหลักของชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง.....	35
3.2.3.3 การตรวจวัดความเข้มข้นของเมทานอลก่อนการทดลอง.....	37
3.2.3.4 การทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์.....	37
3.2.3.5 การวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	38
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล.....	39
4.1 คุณสมบัติทางเคมีของถ้ำลอยของชานอ้อย.....	39
4.2 ผลของเวลาต่อปริมาณซิลิกาที่สกัดได้.....	41
4.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของซิลิกาออสถูนาที่สกัดจากถ้ำลอยของชานอ้อย.....	42
4.4 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของผลิตภัณฑ์.....	42
4.4.1 ผลของเวลาต่อการตกผลึกของซีโอไลต์ชนิดบีต้า.....	42
4.4.2 ผลของอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาต่อผลึกของซีโอไลต์ชนิดบีต้า.....	50
4.5 การทดสอบปฏิกิริยา.....	56

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย.....	63
เอกสารอ้างอิง	67



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ซีโอไลต์ชนิดต่างๆและหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ.....	8
2.2 โครงสร้างรูปพรุนของซีโอไลต์.....	10
2.3 สารเคมีอินทรีย์กำหนดโครงสร้าง.....	15
2.4 ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการตกผลึกของซีโอไลต์.....	17
2.5 การแบ่งชนิดของกรดตามอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา.....	20
3.1 สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าจากเถ้าลอยของชานอ้อย.....	31
4.1 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอยจากชานอ้อย.....	40
4.2 ผลการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าจากแหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของชานอ้อย ใช้เวลาในการตกผลึก 24, 48, 72 และ 96 ชั่วโมง ตามลำดับ อัตราส่วน ซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม (Si/Al) คงที่ เท่ากับ 15.....	46
4.3 ผลการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าจากแหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของชานอ้อย (Si/Al= 5, 15, 25 และ 35 ตามลำดับ).....	52
4.4 องค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์จากแหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้า ลอยของชานอ้อย (BEA-1, BEA-2) และซิลิกาจาก Ludox (BEA-3).....	56
4.5 สมบัติของซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่ใช้ตัวเร่งในปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอล (BEA-1, BEA-2 และ BEA-3 ตามลำดับ).....	57

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้างทรงสี่หน้า SiO_4 และ AlO_4 ที่ถูกเชื่อมต่อกันของซีโอไลต์ Natrolite.....	5
2.2 โครงสร้างทรงเหลี่ยมสี่หน้า (TO_4 , T= Si or Al).....	7
2.3 หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ (SBU) ในโครงสร้างของซีโอไลต์.....	8
2.4 โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิดFaujasite.....	12
2.5 โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิดบีต้า.....	12
2.6 โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด ZSM-12.....	13
2.7 โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด Mordenite.....	13
2.8 โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด MCM-22.....	14
2.9 แผนผังลำดับขั้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์.....	16
2.10 รูปแบบของรูพรุนของซีโอไลต์บางชนิด.....	21
2.11 ชนิดของปฏิกิริยาการเลือกเกิดที่เป็นผลจากโครงสร้างซีโอไลต์.....	22
3.1 แผนผังแสดงขั้นตอนการวิจัย.....	29
3.2 ซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของชานอ้อย.....	30
3.3 เครื่องอัดความดัน.....	31
3.4 แผนภาพอย่างง่ายของชุดอุปกรณ์แบบต่อเนื่อง.....	34
4.1 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอยจากชานอ้อย.....	40
4.2 ผลของเวลาต่อปริมาณซิลิกาที่สกัดได้.....	41
4.3 XRD ของซิลิกาอสัณฐานที่สกัดจากเถ้าลอยของชานอ้อย.....	42
4.4 XRD ของซีโอไลต์บีต้าที่สังเคราะห์จากแหล่งซิลิกาในเชิงพาณิชย์.....	44
4.5 XRD ของซีโอไลต์บีต้าที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยของชานอ้อยที่ใช้เวลาในการตกผลึก ก) 24, ข) 48, ค) 72 และ ง) 96 ชั่วโมง ตามลำดับ.....	45
4.6 SEM ของซีโอไลต์บีต้าที่สังเคราะห์จากซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของชานอ้อยที่เวลา การตกผลึก 24 ชั่วโมง.....	47
4.7 SEM ของซีโอไลต์บีต้าที่สังเคราะห์จากซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของชานอ้อยที่เวลา การตกผลึก 48 ชั่วโมง (Si/Al = 15.81).....	47
4.8 SEM ของซีโอไลต์บีต้าที่สังเคราะห์จากซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของชานอ้อยที่เวลา การตกผลึก 72 ชั่วโมง (Si/Al = 18).....	48

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.9 SEM ของซีโอไลต์บีด้าที่สังเคราะห์จากซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของชานอ้อยที่ เวลาการตกผลึก 96 ชั่วโมง ($Si/Al = 15.95$).....	48
4.10 XRD ของซีโอไลต์บีด้าที่สังเคราะห์จากแหล่งซิลิกาเชิงพาณิชย์ (Ludox) ที่ใช้เวลา การตกผลึก 40 ชั่วโมง ($Si/Al = 21.95$).....	49
4.11 SEM ของซีโอไลต์บีด้าที่สังเคราะห์จากแหล่งซิลิกาเชิงพาณิชย์ (Ludox) ที่ใช้เวลา การตกผลึก 40 ชั่วโมง ($Si/Al = 21.95$).....	50
4.12 XRD ของซีโอไลต์บีด้าที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยของชานอ้อยที่ใช้อัตราส่วนซิลิกอน ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ ก) 5, ข) 15, ค) 25 และ ง) 35 ตามลำดับ.....	53
4.13 SEM ของซีโอไลต์บีด้าที่สังเคราะห์จากซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของชานอ้อย อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 5 เวลาการตกผลึก 48 ชั่วโมง.....	54
4.14 SEM ของซีโอไลต์บีด้าที่สังเคราะห์จากซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของชานอ้อย อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 15 เวลาการตกผลึก 48 ชั่วโมง.....	54
4.15 SEM ของซีโอไลต์บีด้าที่สังเคราะห์จากซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของชานอ้อย อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 25 เวลาการตกผลึก 48 ชั่วโมง.....	55
4.16 SEM ของซีโอไลต์บีด้าที่สังเคราะห์จากซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของชานอ้อย อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 35 เวลาการตกผลึก 48 ชั่วโมง.....	55
4.17 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงผันของ เมทานอล เมื่อ $WSHV = 10.27 \text{ h}^{-1}$ โดยซีโอไลต์ชนิดบีด้าที่สังเคราะห์จาก (■) แหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของชานอ้อย ($Si/Al=15.81$), (●) แหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของชานอ้อย ($Si/Al=24.63$), และ (◆) แหล่งซิลิกาจาก Ludox ($Si/Al=21.95$).....	59
4.18 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของ ไดเมทิลอีเทอร์ เมื่อ $WSHV = 10.27 \text{ h}^{-1}$ โดยซีโอไลต์ชนิดบีด้าที่สังเคราะห์จาก (■) แหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของชานอ้อย ($Si/Al=15.81$), (●) แหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของชานอ้อย ($Si/Al=24.63$), และ (◆) แหล่งซิลิกาจาก Ludox ($Si/Al=21.95$).....	60

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่

หน้า

- 4.19 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละผลได้ของ
ไดเมทิลอีเทอร์ เมื่อ $WSHV = 10.27 \text{ h}^{-1}$ โดยซีโอไลต์ชนิดปีต้าที่สังเคราะห์จาก
(■) แหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อย ($Si/Al=15.81$),
(●) แหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อย ($Si/Al=24.63$), และ
(♦) แหล่งซิลิกาจาก Ludox ($Si/Al=21.95$).....61
- 5.1 แผนผังอุปกรณ์การผลิตในหน่วยผลิตซิลิกาเจล.....65
- 5.2 แผนผังอุปกรณ์การผลิตซีโอไลต์.....66



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมา

ขานอ้อยหมายถึงเศษเหลือจากการหีบเอาน้ำอ้อยออกจากท่อนอ้อย ท่อนอ้อยที่ผ่านการหีบ น้ำอ้อยออกประมาณ 3-4 ชุดแล้วมักมีน้ำอ้อยตกค้างอยู่น้อยมาก ซึ่งส่วนใหญ่จะเหลือแต่เส้นใย โดยทั่วไปแล้วทางโรงงานกำจัดขานอ้อยที่มีปริมาณมากโดยนำมาเผาเป็นเชื้อเพลิง แต่อย่างไรก็ตาม ยังคงมีขานอ้อยเหลืออีกเป็นจำนวนมาก ซึ่งก่อให้เกิดปัญหากับโรงงานในการกำจัดและทำลายเศษ ขานอ้อยเหล่านั้น นักวิจัยได้พยายามคิดค้นวิธีนำขานอ้อยไปใช้ประโยชน์ เช่น นำไปอัดเป็นแผ่น คล้ายไม้อัดและใช้ทำเชื้อกระดาษ แต่อย่างไรก็ตามคุณสมบัติเส้นใยของขานอ้อยที่มีเส้นใยสั้นทำให้ มีปัญหาในการผลิตและได้เชื้อกระดาษคุณภาพต่ำ [1] อีกวิธีที่นิยมในการกำจัดขานอ้อยคือการ นำไปทำเป็นเชื้อเพลิงเพื่อผลิตไอน้ำ หรือใช้ในการผลิตไฟฟ้าให้กับโรงงาน ซึ่งมีรายงานว่าขานอ้อย ให้พลังงานในการเผาไหม้ประมาณ 1 ใน 6 ของน้ำมันเตา โดยขานอ้อยให้ค่าพลังงานประมาณ 3000 บีทียูต่อปอนด์ อย่างไรก็ตามปัญหาอีกอย่างหนึ่งในการใช้ขานอ้อยเป็นเชื้อเพลิง ได้แก่ เถ้า ลอยที่เกิดจากการเผาขานอ้อย แม้ว่าขานอ้อยภายหลังการเผาไหม้จะมีปริมาณเถ้าลอยเพียงร้อยละ 1-5 แต่เนื่องจากในแต่ละปี ประเทศไทยมีขานอ้อยที่ได้จากการผลิตประมาณ 2.5 ถึง 3 ล้านตัน [2] ทำให้มีเถ้าลอยจากการผลิตเป็นจำนวนมากจึงจำเป็นต้องทำการบำบัดโดยการฝังกลบ

ได้มีผู้วิจัยหลายท่านศึกษาการใช้ประโยชน์จากเถ้าลอยของขานอ้อยเพื่อเพิ่มมูลค่าและลด ปัญหาการกำจัด พบว่าเถ้าลอยของขานอ้อยสามารถนำไปใช้เป็นส่วนผสมของปูนซีเมนต์ได้ [3, 4] แต่มีมูลค่าต่ำ จึงได้มีงานวิจัยเกี่ยวกับการเพิ่มมูลค่าของเถ้าลอยของแกลบโดยผลิตเป็นสารดูดซับ โมเลกุล (molecular sieve) หรือ ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ [5] ซึ่งซีโอไลต์เหล่านั้นถูกใช้ประโยชน์ สำหรับอุตสาหกรรมเคมี เช่น ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตสารซักล้าง (detergents) ใช้ในกระบวนการทำ ให้บริสุทธิ์ (purification) กระบวนการแยกสาร (separation) และใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาใน เทคโนโลยีการกลั่นและอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เช่น กระบวนการแตกตัว (Fluid Catalytic Cracking, FCC) กระบวนการไฮโดรแครกกิง (Hydrocracking) กระบวนการแยกไข (Dewaxing) กระบวนการ เปลี่ยนเมทานอลเป็นแก๊สโซลีน (Methanol to Gasoline, MTG) และ กระบวนการเปลี่ยนเมทานอล เป็นโอเลฟินส์ (Methanol to Olefins, MTO) เป็นต้น [6]

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรม โดยเป็นประเทศผู้ส่งออกน้ำตาลมากเป็นอันดับสาม ของโลก รองจากบราซิลและออสเตรเลีย [1] หากสามารถนำเถ้าลอยของขานอ้อยที่เป็นกากของเสีย ทางการเกษตรมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าได้ จะเป็นการเพิ่มมูลค่าและ

ลดมลภาวะทางสิ่งแวดล้อมอีกทางหนึ่งด้วย ซึ่งซีโอไลต์ชนิดบีด้ามีการนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมเคมีต่างๆ เช่น ใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาแอลคิลเลชัน (alkylation) ของสารอะโรมาติก หรือปฏิกิริยารีดักชันของไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) และใช้เป็นตัวดูดซับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจากก๊าซพิษที่ปล่อยออกมาเป็นต้น [7, 8]

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีด้ามีสารตั้งต้นหลักคือซิลิกาและสารเคมีกำหนดโครงสร้าง (template) โดยส่วนใหญ่แหล่งของซิลิกานั้นสามารถหาซื้อได้ทั้งในรูปของสารละลาย เจล ผงละเอียดและอนุพันธ์ของสารอินทรีย์ เช่น เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (tetraethylorthosilicate) แหล่งของซิลิกาอีกแหล่งคือซิลิกาจากเถ้าลอยที่เกิดจากการเผาไหม้ของฟืน ซึ่งเป็นที่ทราบกันว่าฟืนหลายชนิดมีปริมาณซิลิกาค่อนข้างสูง เช่น แกลบที่เป็นผลพลอยได้จากการสีข้าวเพื่อแยกเปลือกข้าวออกจากเมล็ด เมื่อเผาเถ้าลอยภายใต้สภาวะที่เหมาะสมจะได้เถ้าแกลบที่มีซิลิกาประมาณร้อยละ 99 โดยน้ำหนัก จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการนำเอาเถ้าแกลบไปเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซิลิกา ซึ่งสามารถนำไปผลิตเป็นซีโอไลต์ชนิดต่างๆเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมเคมีแทนการใช้ซิลิกาในเชิงพาณิชย์ซึ่งมีราคาสูงกว่าได้ [5]

เถ้าลอยของขานอ้อยเป็นเถ้าลอยอีกชนิดหนึ่งที่ได้จากการเผาไหม้ของฟืนและเป็นกากของเสีย และเป็นที่น่าสนใจว่าองค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอยของขานอ้อยมีปริมาณซิลิกาใกล้เคียงกับเถ้าลอยของแกลบ โดยมีปริมาณซิลิกาสูงถึงร้อยละ 90 จึงมีความเป็นไปได้ที่จะใช้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีด้าได้

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตซีโอไลต์จากเถ้าลอยของขานอ้อย
2. ศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเถ้าลอยของขานอ้อย

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. ศึกษาผลของอุณหภูมิ อัตราส่วนระหว่างซิลิกอนและอะลูมิเนียม และเวลาในการสังเคราะห์ ต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์
2. ศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ เช่น พื้นที่ผิว ขนาดของรูพรุน โครงสร้างผลึก และอัตราส่วนโดยมวลของซิลิกอนและอะลูมิเนียม
3. ทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ เพื่อประโยชน์ในการประยุกต์ใช้งานจริง

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัย

1. ข้อมูลเบื้องต้นในการศึกษาการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนปิโตร
2. การเพิ่มทางเลือกใหม่ในการนำชีวมวล จากแหล่งต่างๆ เพื่อลดมลภาวะทางสิ่งแวดล้อม
3. การส่งเสริมการใช้กากของเสียซึ่งก่อให้เกิดมลภาวะทางสิ่งแวดล้อมเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าสูงขึ้น
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลเพื่อได้โคมพอลิเอเทอร์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

King [9] ได้ศึกษาและรวบรวมการกำเนิดของซีโอไลต์และวิวัฒนาการในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ โดยในปี ค.ศ.1756 Cronstedt นักแร่วิทยาชาวสวีเดนค้นพบแร่ธาตุใหม่ซึ่งจะสูญเสียน้ำเมื่อให้ความร้อน และตั้งชื่อว่าซีโอไลต์ (Zeolite) รากศัพท์เดิมมาจากภาษากรีกสองคำคือคำว่า Zein ที่แปลว่าเดือด และ Lithos ที่แปลว่าหิน เมื่อรวมกันแล้วจึงหมายความว่าหินที่เดือดได้ ซึ่งภายหลังได้ตั้งชื่อแร่ธาตุที่ค้นพบนี้ว่า Stilbite ในปี ค.ศ. 1845 Way ได้ศึกษาพบว่าดินบางชนิดซึ่งแน่นอนว่ามีแร่ซีโอไลต์ธรรมชาติเป็นส่วนประกอบอยู่ด้วย สามารถดูดซับแอมโมเนียได้ ภายหลัง Brack ได้อธิบายว่าเป็นเพราะมีองค์ประกอบของซิลิเกตที่มีน้ำอยู่ภายในโครงสร้างของดิน จึงทำให้สามารถดูดซับแอมโมเนีย ในลักษณะการแลกเปลี่ยนไอออนกับเกลือแอมโมเนียมได้ การทดลองของ Way จึงนับเป็นการทดลองครั้งแรกสำหรับการทดสอบสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์ ในปี ค.ศ. 1858 Erchorn ค้นพบซีโอไลต์ชนิด Chabazite ที่ประกอบด้วยโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ทที่มีสมบัติแลกเปลี่ยนไอออนบวก สำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์เริ่มจากมีความต้องการในเชิงพาณิชย์ ได้มีการจดสิทธิบัตรประมาณปี ค.ศ. 1900 โดย Gans ที่สามารถสังเคราะห์สารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตออสฐาน เรียกว่า Permutite ในปี ค.ศ. 1925 Weigel และ Steinhoff พบว่าซีโอไลต์ชนิด Chabazite จะดูดซับน้ำ เมทิลแอลกอฮอล์ เอทิลแอลกอฮอล์ และกรดฟอร์มิก ยกเว้นอะซิโตน อีเทอร์ และเบนซีน จากการศึกษาลักษณะการดูดซับของ Chabazite มีรายงานโดย McBain อธิบายว่าเป็นผลของตัวกรองระดับโมเลกุล (Molecular sieve) ในปี ค.ศ. 1940-1960 Barrer จึงได้ริเริ่มการสังเคราะห์ซีโอไลต์และศึกษาสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนของ ซีโอไลต์อย่างจริงจัง โดย Brack ได้ยืนยันผลการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดใหม่ของ Barrer เช่น Analcime โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction) การสังเคราะห์ซีโอไลต์ของ Barrer ทำได้ในภาชนะปิดภายใต้อุณหภูมิและความดันสูงโดยใช้เวลานานสั้น ประมาณ 1-3 วันเท่านั้น ขณะที่การเกิดซีโอไลต์เองตามธรรมชาติอาจใช้เวลามากกว่า 10 ล้านปี รวมทั้งศึกษาโครงสร้างของ Natrolite, Felspathoids, Sodalite และ Cancrinite โดยรูปที่ 2.1 แสดงการเชื่อมต่อของ Si/Al แบบทรงเหลี่ยมสี่หน้าที่ยึดกันเกิดเป็นพันธะของธาตุของโครงสร้างซีโอไลต์ชนิด Natrolite [9]

ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1980 เป็นต้นมา เราสามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ในรูปที่ปรากฏในธรรมชาติ และรูปแบบใหม่มากมาย สมบัติเด่นของซีโอไลต์คือ ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนและ

การเลือกดูดซับโมเลกุลของสารบางชนิด ขึ้นกับขนาดและ/หรือรูปร่างของโมเลกุลของสารนั้น ซีโอไลต์บางชนิดโดยเฉพาะที่สังเคราะห์ขึ้นมายังมีสมบัติในการคัดแยก (Selectivity) สูง สามารถเลือกดูดซับสารที่มีโครงสร้างแตกต่างกันได้ เช่น การแยกพาราไซลีนจากของผสมไอโซเมอร์ของไซลีนโดยใช้ซีโอไลต์ ZSM-5 [9] และพบว่าซีโอไลต์เป็นของแข็งที่มีฤทธิ์เป็นกรดเช่นเดียวกับกรดซัลฟิวริกหรืออะลูมินัมคลอไรด์ ซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน ปฏิกิริยาการแตกตัว ปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชันของโอเลฟินส์ พาราฟินส์และสารอะโรมาติก รวมทั้งปฏิกิริยาแอลคิลเลชันของสารอะโรมาติกและพาราฟินส์ เป็นต้น โดยมีการออกแบบซีโอไลต์สำหรับใช้ในหลายอุตสาหกรรม ซึ่งซีโอไลต์มีระบบรูพรุนและมีพื้นที่ผิวมาก [8]



รูปที่ 2.1 โครงสร้างทรงสี่หน้า SiO_4 และ AlO_4 ที่ถูกเชื่อมต่อกันของซีโอไลต์ Natrolite [9]

2.1.1 แหล่งกำเนิดของซีโอไลต์

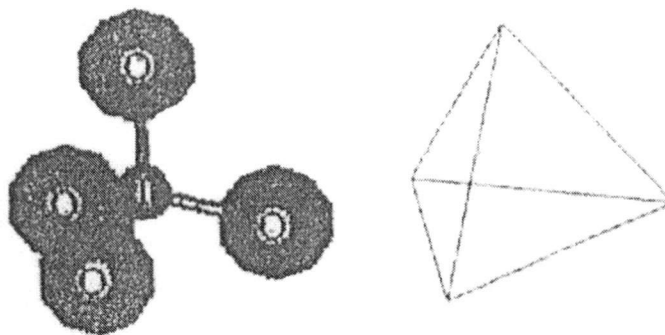
โดยทั่วไปแล้วซีโอไลต์สามารถเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติจาก 2 แนวทางใหญ่ คือ แนวทางแรกซีโอไลต์สามารถเกิดในสถานะที่มีอุณหภูมิต่ำมาก (ต่ำกว่า 40 องศาเซลเซียส) ซีโอไลต์ธรรมชาติทุกชนิด เกิดจากการเปลี่ยนแปลงของสารประกอบจำพวกอะลูมิโนซิลิเกตที่ละลายน้ำได้ทั่วโลก ผ่านกระบวนการตกผลึก (Crystallization) ภายใต้ความร้อนและความดันอันเกิดจากการเปลี่ยนแปลงของชั้นเปลือกโลก โดยมีองค์ประกอบอื่นๆ เช่น โลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ทที่เอื้ออำนวยต่อการเกิดโครงสร้างของซีโอไลต์ร่วมอยู่ด้วย กระบวนการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวเกิดขึ้นอย่างช้าๆ อาจยาวนานถึง 1-10 ล้านปี ขึ้นกับความเหมาะสมของความ

ดัน อุณหภูมิ และชนิดของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้น สภาวะที่ก่อให้เกิดการตกผลึกซึ่งมีน้ำ ความร้อน และความดันนี้ เราเรียกว่า การตกผลึกแบบไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal Crystallization) [9]

กระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์แบบดั้งเดิม ซึ่งพัฒนามาจากการศึกษาสภาวะที่เกิดซีโอไลต์ในธรรมชาติ โดยใช้สารละลายเบสเป็นตัวกลางเท่านั้น ซึ่ง Barrer เป็นผู้ที่มีบทบาทสำคัญในยุคแรก (ในปี ค.ศ. 1950) ที่เริ่มจำลองสภาวะดังกล่าวเพื่อสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดใหม่ที่ไม่เคยมีมาก่อนเป็นจำนวนมาก โดยที่เราสามารถเลือกชนิดและองค์ประกอบ ตลอดจนออกแบบโครงสร้างของซีโอไลต์ที่ต้องการได้ โดยการควบคุมชนิดและสัดส่วนของธาตุองค์ประกอบของสารตั้งต้น รวมทั้งอุณหภูมิและความดันที่เพิ่มขึ้นเองเมื่อให้ความร้อนในระบบปิด (Autogeneous pressure) [9]

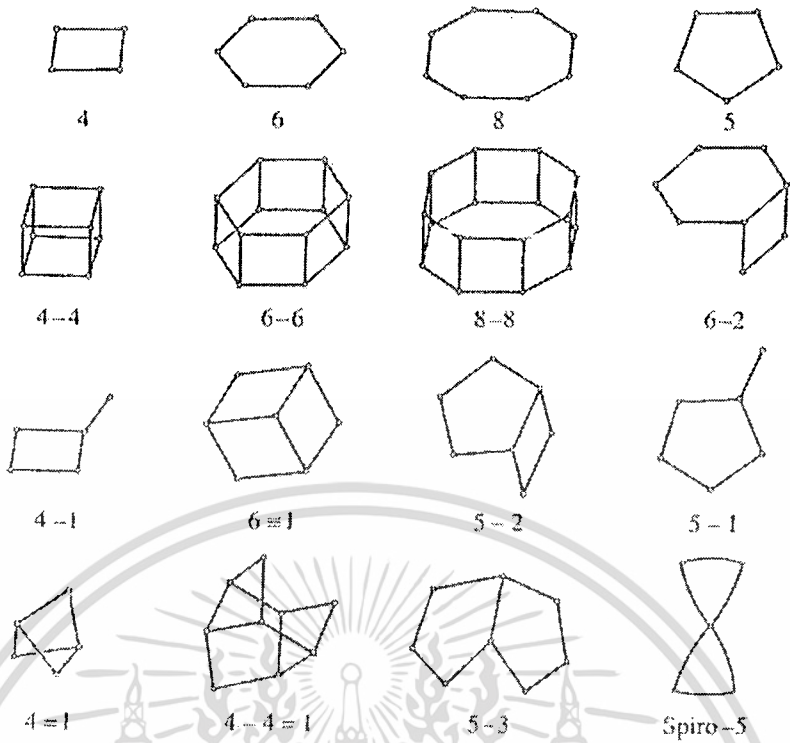
2.1.2 โครงสร้างของซีโอไลต์

ซีโอไลต์ทั้งที่เกิดตามธรรมชาติและจากการสังเคราะห์เป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicates) ที่ประกอบด้วยโมเลกุลของน้ำภายในโครงสร้าง มีโครงสร้างแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedral) ที่ประกอบด้วยอะตอมของซิลิกอนหรืออะลูมิเนียม ล้อมรอบด้วยอะตอมออกซิเจนสี่อะตอม ($[\text{SiO}_4]^-$ และ $[\text{AlO}_4]^-$) เรียกส่วนโครงสร้างแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้าของซิลิกอนและอะลูมิเนียมว่า หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ (Primary Building Units) ซึ่งอะตอมของโลหะที่เป็นโครงสร้างหลักนี้รวมเรียกว่า T อะตอม (T= Si หรือ Al) แสดงดังรูปที่ 2.2 [10] เกิดเป็นโครงสร้างสามมิติ ขนาดของซีโอไลต์นั้นขึ้นอยู่กับชนิดไอออนบวกภายในโครงสร้างและธรรมชาติของการปรับสภาพ เช่น การเผา การชะล้าง และการปรับสภาพทางเคมีอื่นๆ กว่า 30 ปี ที่ซีโอไลต์มีความน่าสนใจโดยใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากซีโอไลต์มีความว่องไวสูง มีความสามารถในการคัดเลือกสารให้ผ่านเข้าออกได้ มีโครงสร้างที่มีรูพรุน อีกทั้งมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน [10]



รูปที่ 2.2 โครงสร้างทรงเหลี่ยมสี่หน้า (TO_4 , $T = \text{Si or Al}$) [10]

โครงสร้างขนาดใหญ่ที่ซับซ้อน ซึ่งเกิดจากการเชื่อมต่อกันผ่านอะตอมออกซิเจนของซิลิกาหรืออะลูมินา เรียกว่า โครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Units, SBUs) โดยมีการจัดเรียงตัวของโครงสร้างปฐมภูมิอย่างเป็นรูปแบบและมีลักษณะเฉพาะตัว หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิหลักๆ ที่ประกอบเป็นโครงสร้างซีโอไลต์มีด้วยกัน 12 แบบ แสดงดังรูปที่ 2.3 [9] ประกอบด้วยการรวมกลุ่มของโครงสร้างเรขาคณิตของทรงเหลี่ยมสี่หน้า ที่สามารถอธิบายโครงสร้างของซีโอไลต์ที่เป็นที่รู้จัก เช่น วงแหวนประกอบด้วยอะตอมออกซิเจน 4 (S4R), 6 (S6R) และ 8 (S8R) อะตอมหรือวงแหวนประกอบด้วยอะตอมออกซิเจนแบบคู่ 4-4 (D6R) และ 8-8 (D8R) โดยทั่วไปโครงสร้างของซีโอไลต์ส่วนใหญ่เกิดจากหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิที่แตกต่างกันหลายหน่วยรวมกัน แต่ซีโอไลต์บางชนิดเกิดจากหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิเพียงหน่วยเดียว เช่น ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 และ Ferrierite มีหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิแบบ 5-1 สำหรับ Offretite ซีโอไลต์ L และ Erionite มีหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิที่ประกอบด้วยอะตอมออกซิเจน 6 อะตอม โครงสร้างของซีโอไลต์บางชนิดประกอบด้วยหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิหลายหน่วย เช่น Sodalite, Faujasite (ชนิด X หรือ Y) และ ซีโอไลต์ A มีหน่วยการสรางประกอบด้วยอะตอมออกซิเจน 6 หรือ 4 อะตอม แต่ซีโอไลต์ A ยังมีหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิที่ประกอบด้วยอะตอมออกซิเจนแบบคู่ 4 อะตอม (4-4) ซึ่ง Faujasite ไม่มีโครงสร้างแบบนี้ ตัวอย่างของหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์ชนิดต่างๆ แสดงดังตารางที่ 2.1 [10]



รูปที่ 2.3 หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ (SBUs) ในโครงสร้างของซีโอไลต์ [9]

ตารางที่ 2.1 ซีโอไลต์ชนิดต่างๆและหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ [10]

ซีโอไลต์	หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ								
	4	6	8	4-4	6-6	8-8	4-1	5-1	4-4-1
Bikilaite	X	X	X	X	X			X	
Li-A (BW)	X	X							
Analcime	X		X						
Yagawaralite								X	
Episibite								X	
ZSM-5								X	
ZSM-11								X	
Ferrierite								X	
Dachiardite								X	
Brewsterite	X								
Laumonite		X							
Mordenite								X	

ตารางที่ 2.1 [ต่อ]

ซีโอไลต์	หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ								
	4	6	8	4-4	6-6	8-8	4-1	5-1	4-4-1
Sodalite	X	X							
Henulandite									X
Stibite									X
Natrolite							X		
Thomsonite							X		
Edingtonite							X		
Cancrinite		X							
Zeolite L		X							
Mazzite	X								
Merlinoite	X		X			X			
Philipsite	X		X						
Zeolite Losod		X							
Erionite	X	X							
Offretite		X							
TMA-E (AB)	X	X							
Gismondine	X		X						
Levyne		X							
ZK-5	X	X	X		X				
Chabazite	X	X			X				
Gmelinite	X	X	X		X				
Rho	X	X	X			X			
Type A	X	X	X	X					
Faujasite	X	X			X				

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.3 การแบ่งชนิดของซีโอไลต์ตามขนาดรูพรุน

ซีโอไลต์ที่เป็นที่รู้จักที่เกิดตามธรรมชาติมีมากกว่า 40 ชนิด และมากกว่า 150 ชนิดที่ถูกสังเคราะห์ขึ้น [12] สำหรับชนิดของซีโอไลต์ที่ถูกสังเคราะห์นั้นสามารถจำแนกตามขนาดของรูเปิด (pore opening) ได้ 5 ประเภท คือ วงแหวนแบบที่มีอะตอมออกซิเจนล้อมรอบ 8 อะตอม (8-membered oxygen rings) เป็นรูพรุนขนาดเล็ก, 10 อะตอม (10-membered oxygen rings) เป็นรูพรุนขนาดกลาง และ 12 อะตอม (12-membered oxygen rings) เป็นรูพรุนขนาดใหญ่ รูพรุนแบบสองทาง (dual pore) และรูพรุนแบบเมโซ (mesopore) [11] ลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์แบ่งตามประเภทรูพรุน แสดงดังตารางที่ 2.2 [11]

ตารางที่ 2.2 โครงสร้างรูพรุนของซีโอไลต์ [12]

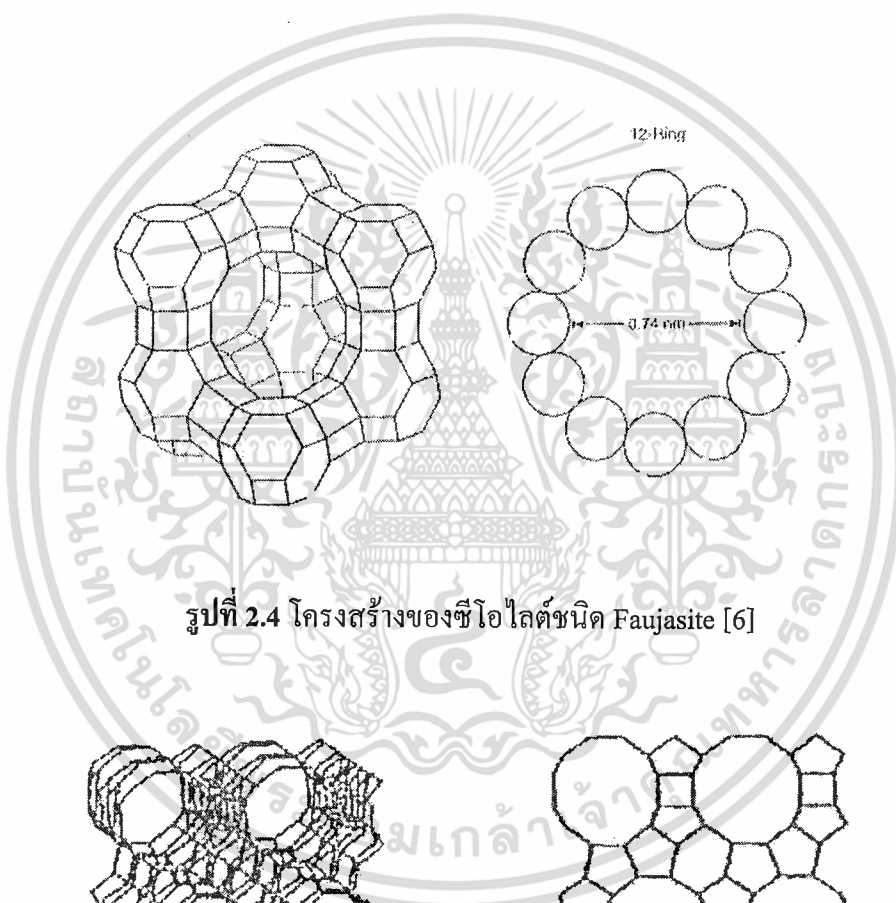
รหัส IUPAC	ระบบรู	จำนวนวง	ขนาดของรู, Å
1. ระบบที่มีรูพรุนขนาดเล็ก			
CHA	Chabazite	8	3.8 x 3.8
RHO	RHO	8	3.6
KFI	ZK-5	8	3.9
ERI	Erionite	8	3.6 x 3.5
	ZSM-34	8	
LTA	Linde Type A (ZK-4)	8	4.1
2. ระบบที่มีรูพรุนขนาดปานกลาง			
PAR	Partheite	10	3.5 x 6.9
LAU	Laumontite	10	4.0 x 5.3
AEL	SAPO-11	10	3.9 x 6.3
ON	Theta-1 (ZSM-22)	10	4.4 x 5.5
MTT	ZSM-23	10	4.5 x 5.2
	ZSM-48	10	5.3 x 5.6
EUO	ZSM-50 (EU-1)	10	4.1 x 5.7
NES	NU-87	10	4.7 x 6.0
MFI	ZSM-50 (EU-1)	10	5.3 x 5.6
			5.1 x 5.5
MEL	ZSM-11	10	5.3 x 5.4
3. ระบบที่มีรูพรุนแบบสองทาง			
FER	Ferrierite	10	4.2 x 5.4
	(ZSM-35, FU-9)		
		8	3.5 x 4.8

ตารางที่ 2.2 [ต่อ]

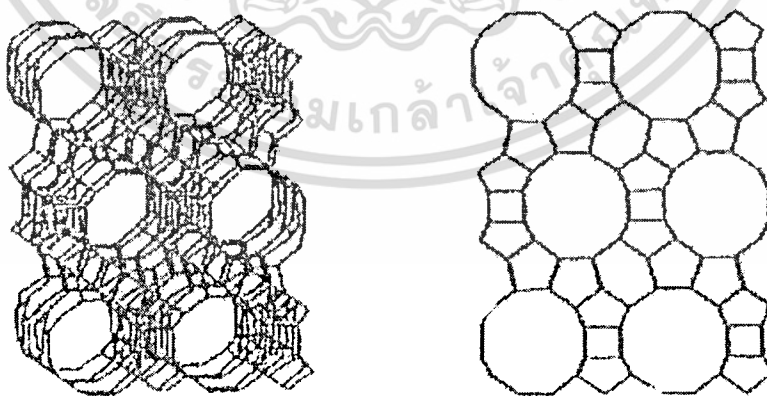
รหัส IUPAC	ระบบรู	จำนวนวง	ขนาดของรู, Å
HEU	Heulandite/Clinoptilolite	10, 8	3.0 x 7.6
			3.3 x 4.6
		8	2.6 x 4.7
MFS	ZSM-57	10	5.1 x 5.4
		8	3.3 x 4.8
STI	Stilite	10	4.9 x 6.1
		8	2.7 x 5.6
OFF	Offretite	12	6.7
		8	3.6 x 4.9
MOR	Mordenite	12	6.5 x 7.0
		8	2.6 x 5.7
GME	Gmelinite	12	7
		8	3.6 x 3.9
MAZ	Mazzite (ZSM-4)	12, 8	7.4, 3.4 x 5.6
	MCM-22	12	7.1
		10	elliptical
BOG	Boggsite	12, 10	7, 5.2 x 5.8
	SSZ-26	12, 10	
	SSZ-35	12, 10	
4. ระบบที่มีรูพรุนขนาดใหญ่			
MTW	ZSM-12	12	5.5 x 5.9
BEA	Beta	12	7.6 x 6.4
			5.5 x 5.5
LTL	Linde Type L	12	7.1
EMT	EMC-2	12	7.1
		12	7.4 x 6.5
FAU	Faujasite	12	7.4
		12	7.4
5. ระบบที่มีรูพรุนแบบเมโซ			
VFI	VPI-5	18	12.1
	M4I-S		16 to 100

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

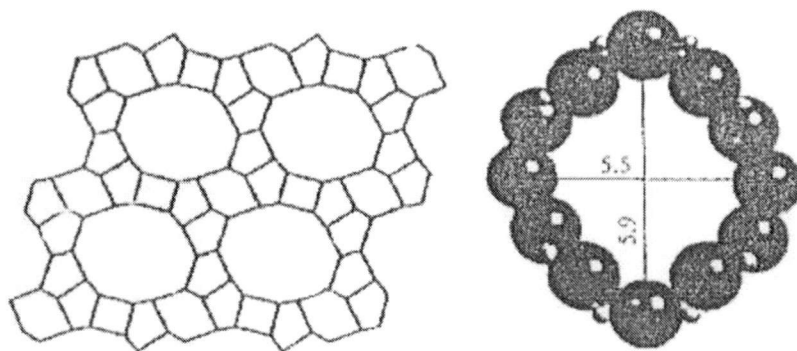
แม้ว่าซีโอไลต์ที่มีวงแหวนประกอบด้วยอะตอมออกซิเจน 10 อะตอม จะมีความสามารถในการเลือกให้สารใดผ่านเข้าออกได้ แต่บางปฏิกิริยาก็ต้องการซีโอไลต์ที่มีโมเลกุลที่มีขนาดของรูเปิดใหญ่ขึ้น (large-pore opening) เป็นซีโอไลต์ที่ประกอบด้วยอะตอมออกซิเจน 12 อะตอม เช่น ซีโอไลต์ Faujasite (ชนิด X หรือ Y) แสดงดังรูปที่ 2.4 [6] ที่มีรูเปิดขนาดใหญ่กว่า 5.5 Å ซึ่งมีประโยชน์ในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น ใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาการเปลี่ยนของไตรเมทิลเบนซีน (trimethylbenzene) และสามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้เกลืออนินทรีย์ (inorganic salts) และถูกใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลายในปฏิกิริยาการแตกตัว โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิดบีต้าและ ZSM-12 แสดงดังรูปที่ 2.5 และ 2.6 [11] ตามลำดับ



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด Faujasite [6]

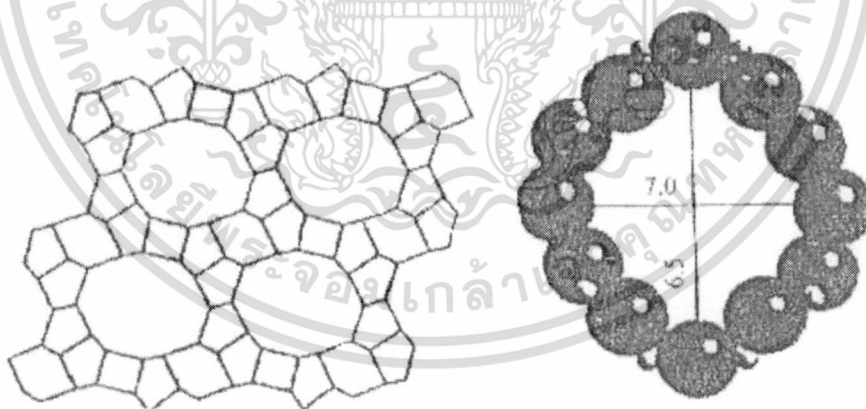


รูปที่ 2.5 โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิดบีต้า [12]

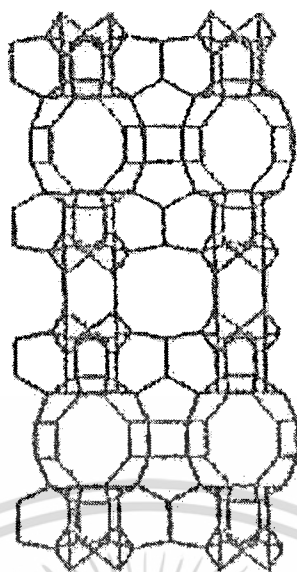


รูปที่ 2.6 โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด ZSM-12 [12]

สำหรับซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่แบบสองทาง ประกอบด้วยรูเปิดที่มีขนาดต่างกันสองรู ตัวอย่างเช่น Mordenite มีรูพรุนขนาดใหญ่แบบสองทาง โดยมีโครงสร้างประกอบด้วยอะตอมออกซิเจน 12 อะตอม มีขนาดของรูพรุนเท่ากับ $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$ แสดงดังรูปที่ 2.7 [12] เชื่อมต่อกับวงแหวนที่ประกอบด้วยอะตอมออกซิเจน 8 อะตอม มีขนาดของรูพรุนเท่ากับ $2.6 \times 5.7 \text{ \AA}$ ซีโอไลต์ชนิด MCM-22 มีระบบรูพรุนขนาดใหญ่แบบสองทาง เช่นเดียวกัน โดยมีโครงสร้างวงแหวนประกอบด้วยอะตอมออกซิเจน 10 อะตอม และ 12 อะตอม แสดงดังรูปที่ 2.8 [12]



รูปที่ 2.7 โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด Mordenite [12]



รูปที่ 2.8 โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด MCM-22 [12]

2.1.4 การสังเคราะห์ซีโอไลต์

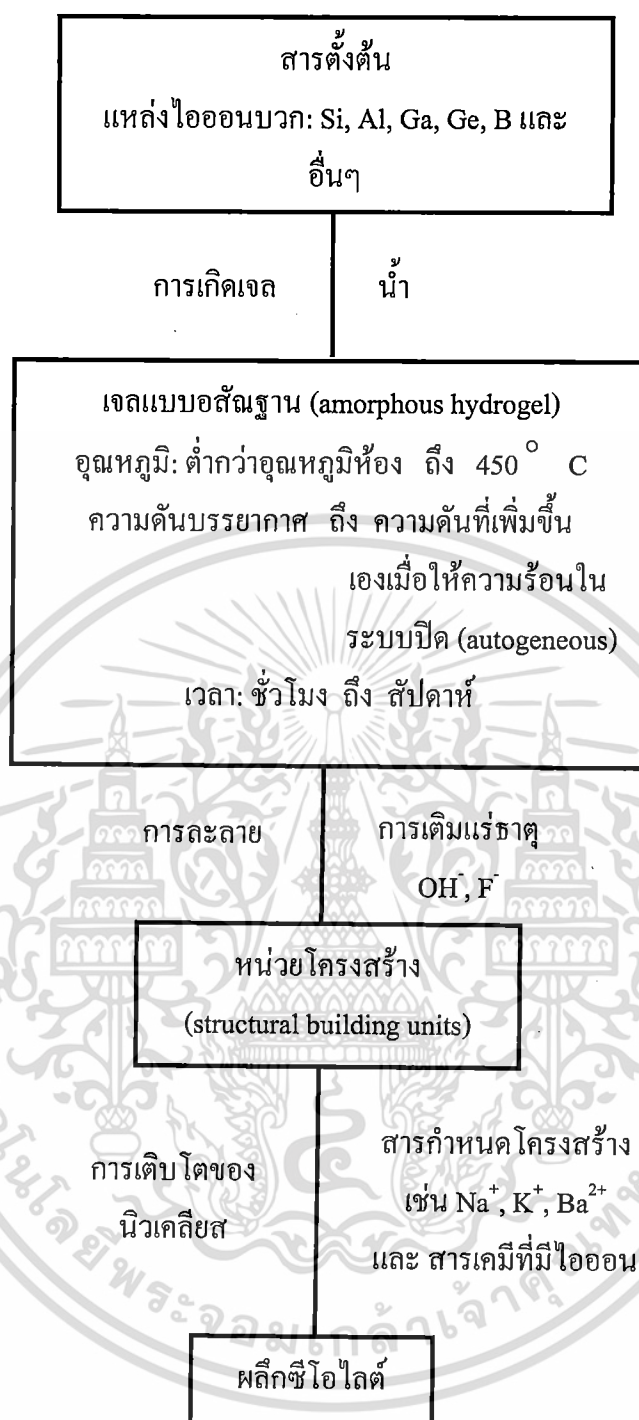
ซีโอไลต์สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลของสารประกอบอะลูมิเนียมและซิลิกอนในสารละลายเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ และ/หรือ สารประกอบแอมโมเนียม ส่วนใหญ่เกิดปฏิกิริยาในภาชนะที่อัดความดันสูง (autoclave) จนเกิดเป็นผลึกซีโอไลต์โดยควบคุมทั้งความเข้มข้น อุณหภูมิ ปริมาณสารสัมพันธ์ของทางเดินปฏิกิริยาที่มีลักษณะแตกต่างกันตามชนิดของซีโอไลต์ที่ต้องการสังเคราะห์ [11] ดังรูปที่ 2.9 [9] แสดงแผนผังของการสังเคราะห์ซีโอไลต์เริ่มจากการกำหนดองค์ประกอบของเจลให้เหมาะสมกับแหล่งวัตถุดิบ ซึ่งแหล่งของซิลิกามีทั้งจากธรรมชาติ เช่น แร่ดินขาว (kaolinite) แก้วของภูเขาไฟ แกลบ และหินบะซอลต์ (nepheline) แต่ในทางอุตสาหกรรมจะใช้ซิลิกาที่ว่องไว (active silica) เช่น พงซิลิเกต ซิลิเกตที่มีน้ำรวมอยู่ด้วย หรือ ซิลิกาในรูปของสารละลาย [9]

แหล่งของอะลูมิเนียมมีมากมาย เช่น เส้นลวดอะลูมิเนียม โลหะอะลูมิเนียม อะลูมิเนียมอัลลอยด์ ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมอะลูมิเนตหรืออะลูมิเนียมฟอสเฟต จากแผนผังสารตั้งต้นถูกผสมในตุ้มกลางที่มีไฮดรอกไซด์ไอออน ได้สารละลายมีลักษณะคล้ายเจล ที่อุณหภูมิและความดันหนึ่งในช่วงการตกผลึก สำหรับสารกำหนดโครงสร้างแสดงตัวอย่างดังตารางที่ 2.3 [10]

ตารางที่ 2.3 สารเคมีอินทรีย์กำหนดโครงสร้าง [9]

MFI	FER	AFI
TPA	Choline	TEAOH
TEA	Ethylenediamine	TPAOH
Ethanolamine	Piperidine	Choline hydroxide
Glycerol	1,3-Diaminopropane	Cyclohexylamine
Propylamine		2-Picoline
1,6-Diaminohexane		3-Picoline
Pentaerythritol		4-Picoline
Hexanediol		DABCO
Morpholine		





รูปที่ 2.9 แผนผังลำดับขั้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ [9]

2.1.5 ปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์

ปัจจัยหลักที่มีอิทธิพลต่อการตกผลึกโครงสร้างของซีโอไลต์มี 3 ประการ คือ องค์ประกอบทั้งหมดในของผสมที่ใช้ทำปฏิกิริยา อุณหภูมิและเวลา แสดงดังตารางที่ 2.4 [10] โดยทั่วไปซีโอไลต์จะไม่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 350 องศาเซลเซียส ยกเว้นซีโอไลต์ที่ใช้อุณหภูมิสูงในการสังเคราะห์ เช่น Analcime ใช้อุณหภูมิ 366 องศาเซลเซียส Clinoptilolite ใช้อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส Ferrierite ใช้อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส และ Mordenite ใช้อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส การใช้อุณหภูมิสังเคราะห์ที่สูงเกินไปจะเกิดเฟสของเหลวมากขึ้น ซีโอไลต์หลายชนิดตกผลึกได้ดีที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส เช่น ซีโอไลต์ A, X และ Y แต่เมื่อใช้เวลาในการตกผลึกนานขึ้น (อาทิตย์จนถึงหลายเดือน) ร่วมกับการใช้อุณหภูมิต่ำจะยับยั้งกระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ซึ่งอุณหภูมิที่สูงปานกลาง (120-200 องศาเซลเซียส) จะช่วยกระตุ้นการเกิดผลึกซีโอไลต์ตามที่ต้องการ

ตารางที่ 2.4 ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการตกผลึกของซีโอไลต์ [10]

1. องค์ประกอบทั้งหมด

- อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)
- ความเข้มข้นของสารละลายเบส
- สารเคมีกำหนดโครงสร้างอนินทรีย์และอินทรีย์
- ปริมาณน้ำ

2. เวลา

3. อุณหภูมิ

- ในช่วงอุณหภูมิห้อง ประมาณ 25-60 องศาเซลเซียส
- อุณหภูมิต่ำ ประมาณ 90-120 องศาเซลเซียส
- อุณหภูมิปานกลาง ประมาณ 120-200 องศาเซลเซียส
- อุณหภูมิสูง ประมาณ 250 องศาเซลเซียสขึ้นไป

4. การปั่นกวและลำดับของการผสม

สำหรับอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม (Si/Al) ของเจลที่ใช้ในการสังเคราะห์เป็นปัจจัยที่กำหนดความเป็นไปได้ของโครงสร้างที่จะตกผลึกได้ ซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมต่ำตกผลึกได้เร็วกว่าซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมสูง และเมื่อมีปริมาณอะลูมิเนียมมากขึ้นจะตกผลึกได้เร็วขึ้น อัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมที่สูงช่วยให้ซีโอไลต์ทนทานต่อการรุด ความร้อน และมีความไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) เพิ่มมากขึ้น

รวมทั้งลดแรงดึงดูดตัวดูดซับมีขั้วและลดปริมาณไอออนบวก เมื่อลดอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาทำให้เพิ่มความชอบน้ำและสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออน [10, 16, 27]

การก่อผลึกของซีโอไลต์จำเป็นต้องมีตัวกลางเพื่อให้สารพวกอะลูมิโนซิลิเกตเกิดการจัดเรียงตัวได้ และเนื่องจากอะลูมินาและซิลิกาสามารถละลายได้ในสารละลายเบส ซึ่งความเป็นเบสจะควบคุมการก่อผลึกของซีโอไลต์ โดยหากความเป็นเบสสูงเกินไปจะทำให้ซิลิกาละลายดีเกินไปจนอาจไม่สามารถเกิดการก่อผลึกได้ ซีโอไลต์ชนิดหนึ่งๆจะมีช่วงอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมและความเป็นเบสที่เหมาะสมต่างกัน การใช้เบสที่ความเข้มข้นเท่ากันในกรณีที่มีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมต่างกัน อาจทำให้เกิดโครงสร้างซีโอไลต์ที่แตกต่างกัน หรือหากอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมที่ให้อยู่ในช่วงที่สามารถทำให้ได้โครงสร้างเดียวกันได้ อัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมของผลึกที่ได้ย่อมแตกต่างกันไปด้วย และหากใช้อัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมค่าหนึ่งเพื่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์แต่ใช้เบสแตกต่างกันอาจได้โครงสร้างเดียวกันหรืออาจเกิดการก่อผลึกเป็นโครงสร้างอื่น ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความเป็นเบสของสารละลาย การที่ pH ของสารละลายสูงขึ้นจะทำให้อัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมของผลึกที่สังเคราะห์ได้ต่ำลงด้วย เนื่องจากซิลิกาละลายได้ดีที่ pH สูง [10, 13]

การสังเคราะห์ซีโอไลต์จำเป็นต้องมีสารเหนี่ยวนำให้เกิดการจัดเรียงตัวของผลึก โดยสารที่ทำหน้าที่นี้เรียกว่า สารกำหนดโครงสร้าง (Template หรือ Structure directing template) สามารถแบ่งกำหนดโครงสร้างได้เป็น 2 ชนิด คือ สารกำหนดโครงสร้างอินทรีย์ (Organic template) และสารกำหนดโครงสร้างอนินทรีย์ (Inorganic template) จากการศึกษาพบว่า สารกำหนดโครงสร้างอนินทรีย์มีความสำคัญอย่างมากต่อการสังเคราะห์ ซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมต่ำ (< 3) ซึ่งซีโอไลต์ที่พบในธรรมชาติโดยทั่วไปจะมีไอออนของโลหะหมู่ I และ II เช่น โซเดียม (Na) โพแทสเซียม (K) และแคลเซียม (Ca) เป็นองค์ประกอบซึ่งไอออนของโลหะเหล่านี้ เป็นตัวที่ก่อให้เกิดโครงสร้างทุติยภูมิ และเกิดเป็นโครงสร้างของซีโอไลต์ขึ้น เนื่องจากไอออนบวกจะเกิดอันตรกิริยากับสารพวกอะลูมิเนตในสารละลาย ก่อให้เกิดโครงสร้างที่แตกต่างกันไป สำหรับสารกำหนดโครงสร้างอินทรีย์เริ่มมีบทบาทสำคัญ เมื่อมีความพยายามที่จะสังเคราะห์ซีโอไลต์ให้มีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมสูงขึ้นกว่าซีโอไลต์ที่พบในธรรมชาติ และมีความแรงของเบสสูงกว่าสารกำหนดโครงสร้างอนินทรีย์ซึ่งทำให้ซิลิกาละลายตัวรวมกับอะลูมินาได้ดี โดยไม่ทำให้สารละลายซิลิเกตเสถียรเกินไปจนซิลิเกตไม่อยู่ในรูปสารละลายคอลลอยด์ หรือไม่เกิดการตกผลึกเลย โดยทั่วไปสารกำหนดโครงสร้างอินทรีย์จะช่วยให้การเหนี่ยวนำให้เกิดการก่อผลึก ควบคุมการเกิดโครงสร้าง ขนาดของรูพรุน และรูปร่างของผลึกของ ซีโอไลต์ โดยการก่อผลึกจะเกิดผ่านการจัดเรียงตัวของสารพวกอะลูมิโนซิลิเกตล้อมรอบสารกำหนดโครงสร้างอินทรีย์ การใช้สารกำหนดโครงสร้างอินทรีย์ที่ต่างกันจะทำให้เกิดโครงสร้างที่แตกต่างกัน

กัน เช่น TBP^+ (tetrabutylphosphonium), TMA^+ (tetramethylammonium), TEA^+ (triethylammonium) และ TPA^+ (tetrapropylammonium) เป็นต้น [7, 10, 17]

อุณหภูมิในการสังเคราะห์ซีโอไลต์เป็นปัจจัยสำคัญทั้งอัตราการตกผลึกและโครงสร้างของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นจากการใช้น้ำเป็นตัวกลางในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ อุณหภูมิที่สูงขึ้นมีผลต่อความหนืดที่ลดลง รวมทั้งทำให้ความดันของถังปฏิกรณ์ในการสังเคราะห์สูงขึ้นด้วย โดยปกติอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์จะไม่เกิน 200 องศาเซลเซียส เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงกว่านี้จะทำให้ความดันในระบบสูงมากและเกิดการจัดเรียงตัวของสารพวกอะลูมิโนซิลิเกตที่หนาแน่น ไม่เกิดโครงสร้างที่เป็นรูพรุน ซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมต่ำสามารถเกิดการตกผลึกได้ดี ดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิสูงในการสังเคราะห์ (70-110 องศาเซลเซียส) ขณะที่ซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมสูงจะต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า (100-180 องศาเซลเซียส) จึงสามารถเกิดการตกผลึกได้ ส่วนเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์จะเป็นตัวกำหนดความสมบูรณ์ของการเกิดผลึก เมื่อใช้เวลานานเกินไป การสลายตัวของผลึกเก่าและการก่อผลึกของซีโอไลต์ชนิดใหม่ [10]

2.1.6 ความเป็นกรดของซีโอไลต์

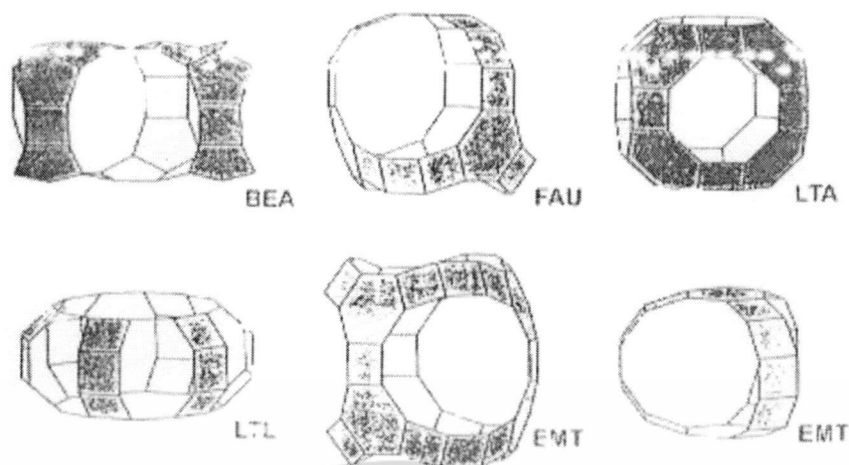
ความว่องไว (Activity) และค่าการเลือกเกิดของโมเลกุลซีโอไลต์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอธิบายด้วยจุดกัมมันต์ (Active site) ที่เกิดความไม่สมดุลของประจุระหว่างไอออนของซิลิกอนและอะลูมิเนียมภายในโครงสร้าง อะตอมอะลูมิเนียมแต่ละตัวที่อยู่ภายในโครงสร้างก่อให้เกิดจุดกัมมันต์ที่มีฤทธิ์เป็นกรด (Active acid site) [9] ซึ่งมีสองแบบคือ ความเป็นกรดแบบบรอนสเตด (Bronsted) มีความสามารถในการให้โปรตอน และความเป็นกรดแบบลิวอิส (Lewis) มีความสามารถรับอิเล็กตรอน เนื่องจากการเชื่อมต่อกันของอะตอมอะลูมินา และขาดอิเล็กตรอน ทำให้มีความสามารถในการรับอิเล็กตรอนได้ [6] ซีโอไลต์ที่มีซิลิกามากในรูปของ as-synthesized จะมีไอออนบวกของสารกลุ่มเอมีนและสารอินทรีย์ โดยไอออนบวกของแอลคาไลส่วนใหญ่ (Na) เมื่อซีโอไลต์ในรูป as-synthesized ถูกเผาในสภาวะที่มีอากาศจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไอออนบวกของสารอินทรีย์กลุ่มเอมีนเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ เช่น ZSM-5 ในรูป as-synthesized หลังจากเผาแล้ว ไอออนบวกของ TPA จะถูกขจัดออก และมีไอออนบวกของโซเดียมเหลืออยู่ร้อยละ 83 ซึ่งภายหลังจะถูกขจัดออกด้วยการแลกเปลี่ยนไอออนเกิดการขจัดโปรตอนอย่างสมบูรณ์ การแลกเปลี่ยนไอออนจะใช้สารละลายเกลือแอมโมเนียมเกิดเป็นแอมโมเนียมไอออน เมื่อนำไปเผาจะได้ซีโอไลต์ที่มีฤทธิ์เป็นกรด โดยทั่วไปเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา จะส่งผลให้ซีโอไลต์มีความแข็งแรงและทนทานมากขึ้น ตารางที่ 2.5 [6] แสดงความแรงของกรดตามอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา [6]

ตารางที่ 2.5 การแบ่งชนิดของกรดตามอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา [6]

อัตราส่วนของ Si/Al	ซีโอไลต์	สมบัติความเป็นกรด/เบส
ต่ำ (1-1.5)	A, X	มีความเสถียรค่อนข้างต่ำ; มีความเสถียรต่ำในกรด; มีความเสถียรสูงในเบส; หมู่ของกรดที่มีความแรงปานกลางจะมีความเข้มข้นสูง
ปานกลาง (2-5)	Erionite Chabazite Chinoptilolite Mordenite Y	
สูง (10 ถึง ∞)	ZSM-5; Dealuminated Erionite, Mordenite, Y	มีความเสถียรค่อนข้างสูง; มีความเสถียรสูงในกรด; มีความเสถียรต่ำในเบส; หมู่ของกรดที่มีความแรงมากจะมีความเข้มข้นสูง

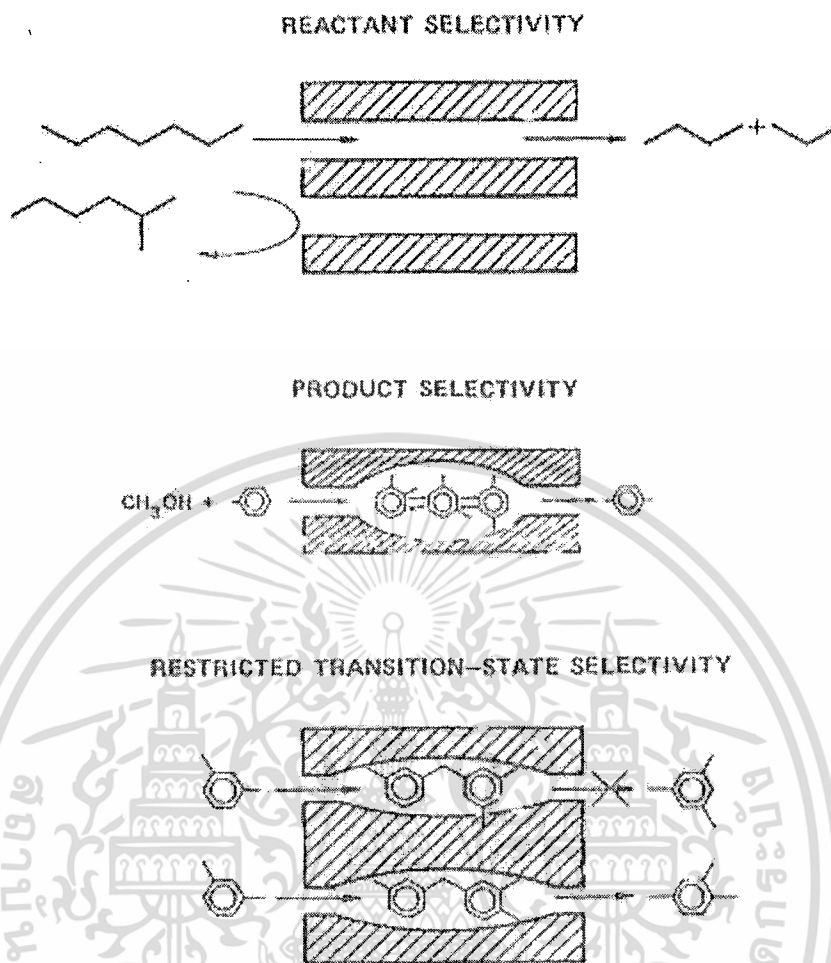
2.1.7 ความสามารถในการเลือกผ่านของซีโอไลต์ (shape selectivity)

ซีโอไลต์มีโครงสร้างภายในที่มีรูพรุนทำให้มีความสามารถในการยอมให้สารบางชนิดผ่านเข้าไปได้ สำหรับซีโอไลต์ที่มีวงแบบ 6T (6-memberted rings) หรือน้อยกว่านั้น และรูพรุนมีขนาดประมาณ 2 Å ทำให้จำกัดการผ่านเข้าออกของสารบางชนิด ไอออนหรือโมเลกุลอาจถูกดักจับภายในโครงสร้างทำให้วงมีขนาดเล็กลง (5-, 4-, and 3-membered rings) สำหรับซีโอไลต์ที่มีวงขนาดใหญ่ จะทำให้ไอออนและโมเลกุลสามารถผ่านเข้าไปภายในโครงสร้างได้ แสดงดังรูปที่ 2.10 [13] แสดงระบบของรูพรุนของซีโอไลต์บางชนิด [13]



รูปที่ 2.10 รูปแบบของรูพรุนของซีโอไลต์บางชนิด [13]

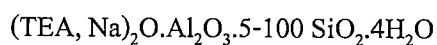
การเลือกให้สารบางชนิดผ่านนั้นขึ้นอยู่กับอันตรกิริยาระหว่างสารตั้งต้นกับรูพรุน สามารถแยกความแตกต่างในการเลือกให้ผ่านเป็น 3 แบบ คือ ความสามารถในการเลือกให้สารตั้งต้นผ่าน (reactant selectivity) ความสามารถในการเลือกให้สารผลิตภัณฑ์ผ่าน (product selectivity) และ ความสามารถในการจำกัดการผ่านของสารมัธยันตร์ (restricted transition state selectivity) แสดงดังรูปที่ 2.11 [13]



รูปที่ 2.11 ชนิดของปฏิกิริยาการเลือกเกิดที่เป็นผลจากโครงสร้างซีโอไลต์ [13]

2.1.8 ซีโอไลต์ชนิดบีต้า

ชนิดบีต้ามี่โครงสร้างเป็นระบบเปิดสามทิศทาง (3-dimensional pore open-framework) แบบท่อ (channel structure) รูพรุนจุลภาค (microporous) ของซีโอไลต์ชนิดบีต้าเป็นรูพรุนจุลภาคขนาดใหญ่ (12T-ring หรือ Large pore) มีขนาด 0.76×0.64 นาโนเมตรเชื่อมต่อกับขนาด 0.55×0.55 นาโนเมตร และมีสัดส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาสูงในช่วงประมาณ 5-100 หน่วย โครงสร้างทุติยภูมิเป็นแบบวงแหวนคู่ 6 เหลี่ยม (D6R) เชื่อมต่อกับหน่วยวงแหวน 4 เหลี่ยมและ 5 เหลี่ยม องค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์ชนิดบีต้า [7, 26, 27] คือ



ซีโอไลต์ชนิดบีต้าสังเคราะห์ได้ครั้งแรกโดย Wadlinger และคณะ [5, 14] โดยใช้เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นสารเคมีกำหนดโครงสร้าง โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด

บิต้ามีความซับซ้อนมาก การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบิต้าสามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น วิธีไฮโดรเทอร์มัล วิธี dry gel และ วิธีที่ใช้ไอน้ำร่วมในกระบวนการตกผลึก (steam-assisted crystallization) [5, 7, 15, 16, 17] โดยมีสารตั้งต้นหลักคือซิลิกาและสารเคมีกำหนดโครงสร้าง สำหรับแหล่งซิลิกาที่ใช้อย่างแพร่หลายอยู่ในรูปของของเหลว คอลลอยด์หรือ เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (tetraethyl orthosilicate) [5, 14, 26, 27]

ซีโอไลต์ชนิดบิต้ามีความเป็นกรดแรง มีความว่องไวสูง ทนทานต่อความร้อนมาก และมีความเสถียรเมื่อปรับสภาพด้วยกรด จึงมีความน่าสนใจเหมาะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมี เนื่องจากมีลักษณะเฉพาะที่สำคัญคือ มีรูพรุนขนาดใหญ่ที่ประกอบด้วยอะตอมออกซิเจนที่มี 12 อะตอม มีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาสูงและมีรูพรุนขนาดประมาณ 5.5 Å ที่มีความคงที่ในการเลือกให้สารหนึ่งๆผ่านเข้าออก ซึ่งถูกใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (C_4 - C_7), ทรานส์แอลคิลชันของไซลีนและปฏิกิริยาการกลั่นของเบนซีนและฟอร์มาลดีไฮด์ [5, 7, 15, 16]

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเถ้าลอยของถ่านหินนั้น ได้มีนักวิจัยหลายกลุ่มสนใจทำการศึกษาวิจัยโดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ซึ่ง Inada และคณะ [14] ได้ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยมวลของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม ซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ รวมทั้งสภาวะของเบส นำเถ้าลอยมาผสมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และเข้าสู่กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส ได้ผลิตภัณฑ์คือ ซีโอไลต์ชนิด Na-P1 และ / หรือ Hydroxy-sodalite โดยที่ซีโอไลต์ Na-P1 เกิดจากการนำซิลิกาเข้มข้น และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นต่ำๆ ประมาณ 1 ถึง 3.5 โมลาร์ ผสมกัน โดยรูปแบบของซีโอไลต์จะถูกกำหนดด้วยปริมาณของซิลิกาหรืออะลูมินาที่เพิ่มเข้าไป พบว่าเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของซิลิกาเข้าไปจะมีผลทำให้สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-P1 ได้มากขึ้น ซึ่งการทดลองนี้เราได้ใช้หลักเกณฑ์ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเถ้าลอย ด้วยกระบวนการสลายตัวแล้วตกตะกอนเพื่อเกิดผลึก

กระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบิต้าที่เป็นที่นิยมคือกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยนำเอาซิลิกา อะลูมินาไอออนบวกและน้ำมาทำปฏิกิริยากันภายใต้สภาพไอน้ำอิ่มตัวที่อุณหภูมิและความดันที่ต้องการซึ่งเป็นการควบคุมสภาวะเพื่อให้เกิดผลึกขึ้นอย่างสม่ำเสมอ ตัวอย่างซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้มีหลายชนิด เช่น ซีโอไลต์ A ซีโอไลต์ X ซีโอไลต์ Y และซีโอไลต์บิต้า เป็นต้น การกำหนดชนิดของซีโอไลต์ทำได้โดยการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของซิลิกอน อะลูมิเนียมและสารเคมีกำหนดโครงสร้าง [5]

ปัจจัยหลักที่มีอิทธิพลต่อการเกิดเป็นโครงสร้างของฟลิกซีโอไลต์ ได้แก่ องค์ประกอบทั้งหมดของของผสมในปฏิกิริยา อุณหภูมิ และเวลา โดย Matsukata และคณะ [15] ศึกษาการตกผลึกของซีโอไลต์ชนิดบีต้าซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธี dry gel ตกผลึกแบบมีไอน้ำร่วม โดยมีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาในช่วง 30-730 ใช้ซิลิกาในรูปคอลลอยด์เป็นแหล่งซิลิกา เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นสารเคมีกำหนดโครงสร้าง โดยสารตั้งต้นทั้งหมดจะถูกปั่นกวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 293 เคลวิน จากนั้นให้ความร้อนเพิ่มขึ้นเป็น 353 เคลวิน ทิ้งไว้ให้แห้งจะได้ dry gel นำ dry gel บรรจุในภาชนะเทปลอนโดยใช้อุณหภูมิในการตกผลึก 448 เคลวิน เมื่อใช้เวลาในการตกผลึกเพิ่มขึ้นจาก 21 ชั่วโมงเป็น 24 ชั่วโมงจะปรากฏอนุภาคนาโนในลักษณะเป็นก้อนก่อนที่จะเปลี่ยนเป็นผลึกโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สมบูรณ์ภายใน 24 ชั่วโมง สำหรับซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 730 ที่ใช้เวลาในการตกผลึก 12 ชั่วโมง วิเคราะห์การกระจายขนาดรูพรุนด้วยการดูดซับของก๊าซไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน มีรูพรุนแบบมีโซ ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางในช่วงกว้างขนาด 7-100 นาโนเมตร เมื่อใช้เวลาในการตกผลึกเพิ่มเป็น 16 ชั่วโมง การกระจายตัวของขนาดรูพรุนมีช่วงแคบลง โดยรูพรุนมีขนาดประมาณ 10-11 นาโนเมตร และเมื่อตกผลึกอย่างสมบูรณ์จะมีขนาดรูพรุนใหญ่กว่า 20 นาโนเมตร

Ding และคณะ [7] กล่าวว่า การปั่นกวนเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีอิทธิพลต่อกลไกการตกผลึกด้วยอัตราส่วนโดยโมลของ TEAOH/SiO₂ ต่างๆ ขนาดอนุภาคและโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิดบีต้าในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าด้วยการกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่ไม่มีไอออนบวกของโลหะแอลคาไล เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ TEAOH/SiO₂ จาก 0.21 และ 0.4 เป็น 0.6 ภายใต้สภาวะการปั่นกวน เป็นผลให้เวลาในการตกผลึก ขนาดอนุภาคและอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาจะลดลง

Mintova และคณะ [16] สังเคราะห์ฟลิกซีโอไลต์ชนิดบีต้าขนาดนาโนจากสารละลายอะลูมินซิลิเกตที่ใช้ Ludox อะลูมิเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (aluminium isopropoxide) และเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นแหล่งซิลิกา แหล่งอะลูมิเนียมและสารเคมีกำหนดโครงสร้างตามลำดับ สังเคราะห์ด้วยการกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส โดยศึกษาข้อจำกัดในองค์ประกอบของโครงสร้างซีโอไลต์ชนิดบีต้า ขนาดผลึก สัณฐานของผลึกและร้อยละผลได้ ใช้อัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมในช่วง 25-∞ พบว่ากลไกการตกผลึกของซีโอไลต์ชนิดบีต้าขนาดนาโนขึ้นอยู่กับปริมาณอะลูมิเนียมในสารละลายที่เตรียมขึ้นต้น ซึ่งระบบที่มีปริมาณอะลูมินามาก กระบวนการการเกิดนิวเคลียสและการโตของผลึกจะเกิดเร็วขึ้น ซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 14, 23 และ 22 ตกผลึกอย่างสมบูรณ์ภายใน 72 ชั่วโมง สำหรับซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 42 และ ∞ จะใช้เวลาในการตกผลึกที่สมบูรณ์นานขึ้นเป็น 140 และ 264 ชั่วโมง ตามลำดับ

Schmidt และคณะ [17] สังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าถูกที่อุณหภูมิ 110, 140 และ 170 องศาเซลเซียส ใช้สารเคมีกำหนดโครงสร้างและแหล่งซิลิกาแตกต่างกัน โดยใช้แหล่งซิลิกาในรูปผงสารละลายและเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (tetraethyl orthosilicate) มีการปรับเปลี่ยนองค์ประกอบของเจลโดยใช้อัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาในช่วง 10-200, $\text{Na}_2\text{O}/\text{TEAOH} = 0-0.1$, $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2 = 0.1-1$ และ $\text{H}_2\text{O}/\text{TEAOH} = 20-75$ จากผลการทดลองที่อุณหภูมิ 110 และ 140 องศาเซลเซียส แหล่งซิลิกาในรูปสารละลายเกิดผลึกซีโอไลต์ชนิดบีต้าเร็วที่สุด ขณะที่ผงซิลิกาและเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกตเริ่มเกิดผลึกหลังจาก 250 ชั่วโมง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 170 องศาเซลเซียส แหล่งซิลิกาทุกตัวตกผลึกเป็นซีโอไลต์ชนิดบีต้าได้ดี และแหล่งซิลิกาที่ต่างกันมีอิทธิพลต่อขนาดอนุภาคของซีโอไลต์ชนิดบีต้า

Zaiku และคณะ [13] พบว่าซีโอไลต์ชนิดบีต้ามีความเป็นผลึกสูงสุดเมื่อใช้ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และโซเดียมอะลูมิเนตเป็นแหล่งอะลูมิเนียมที่มีความเป็นเบส 0.24 และ 0.35 ตามลำดับ เมื่อใช้ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ที่มีความเป็นเบสสูงกว่า 0.39 จะไม่เกิดผลึกซีโอไลต์ชนิดบีต้า ขนาดอนุภาคที่ได้จากสภาวะการสังเคราะห์ที่มีความเป็นเบสต่างกันอยู่ในช่วง 0.7-0.8 ไมโครเมตร โดยเกิดการกระจายของขนาดอนุภาคในช่วงกว้างที่สุดเมื่อมีความเป็นเบส 0.23-0.24

Preasetyoko และคณะ [5] ศึกษาแนวทางการนำเถ้าลอยของแกลบที่มีผลึกของซิลิกาชนิดไทรไดไมต์ (tridymite) และแอลฟาคริสโตบาไลต์ (α -cristobalite) มาใช้เป็นแหล่งกำเนิดซิลิกาเพื่อสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้า โดยมีเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นสารเคมีกำหนดโครงสร้าง และใช้อุณหภูมิสังเคราะห์ที่ 150 องศาเซลเซียส พบว่าเริ่มเกิดผลึกซีโอไลต์ชนิดบีต้าเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาผ่านไป 12 ชั่วโมง และเกิดผลึกอย่างสมบูรณ์เมื่อเวลาผ่านไป 2 วัน โดยกลไกการเกิดซีโอไลต์ชนิดบีต้าเริ่มจากการสลายตัวของเถ้าลอย การเกิดโครงสร้างอสัณฐานของอะลูมิโนซิลิเกตที่เวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นจึงเกิดผลึกของซีโอไลต์ชนิด Na-P และจะเกิดผลึกบริสุทธิ์ของซีโอไลต์ชนิดบีต้าในกระบวนการสุดท้าย

Kim และคณะ [26] สังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าภายใต้สภาวะคลื่นไมโครเวฟ ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส พบว่าการเติม seeds solution ในสารละลายที่ใช้สังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้า จะไม่มีผลต่อการตกผลึกมากนัก ขณะที่การเติมแอมโมเนียมฟลูออไรด์ (NH_4F) จะช่วยเร่งการตกผลึกของซีโอไลต์ชนิดบีต้า ยิ่งถ้ารวมเทคนิคทางไมโครเวฟ สปีชีส์ฟลูออไรด์และ seeding การตกผลึกเป็นซีโอไลต์ชนิดบีต้าจะเกิดเร็วยิ่งขึ้น เนื่องจากลดเวลาของช่วงการเหนี่ยวนำ (induction period) ในขั้นการเกิดนิวเคลียส (nucleation) ซึ่งใช้เวลาในการตกผลึกที่สมบูรณ์เพียง 4 ชั่วโมง อีกทั้งพบว่าการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าจำเป็นต้องใช้เวลาในการตกผลึกนานกว่าการสังเคราะห์ ซีโอไลต์ชนิดอื่น

Jon และคณะ [27] ศึกษาความทนทานต่อความร้อน (thermal stability) ของซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์ด้วยการเติมแอมโมเนียมฟลูออไรด์ เป็นแหล่งฟลูออไรด์ ใช้เตตระเอทิลแอมโม

เนียมไฮดรอกไซด์เป็นสารเคมีกำหนดโครงสร้างและมีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมในช่วง 10- ∞ พบว่าซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่มีแอมโมเนียมฟลูออไรด์จะทนทานต่อความร้อนมากกว่าซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่ไม่มีแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ถึงแม้ว่าเคยมีการศึกษามาก่อนว่าปริมาณอะลูมิเนียมที่เพิ่มขึ้นทำให้ความทนทานต่อความร้อนลดลง แต่ถ้ามมีการเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ร่วมกับแอมโมเนียมฟลูออไรด์จะช่วยเพิ่มความทนทานต่อความร้อนและลดปริมาณเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ของซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งอาจทำให้เวลาที่ใช้ในการตกผลึกเพิ่มขึ้นเล็กน้อย

ปัจจุบันซีโอไลต์ชนิดบีต้าถูกใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมเคมีโดยใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาการลดการเกิดไดฟีนิลีเทน (diphenylethane) ในปฏิกิริยาแอลคิลเลชันของเอทิลีน เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเบนซีน พบว่าซีโอไลต์ชนิดบีต้าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพโดยให้ค่าการเลือกเกิดที่ดี และให้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลเบนซีน (ethylbenzene) ที่มีความบริสุทธิ์สูง และยังช่วยลดการเกิดไดฟีนิลีเทน (diphenylethane) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดในปฏิกิริยาแอลคิลเลชันของเบนซีนด้วยเอทิลีน และยังช่วยลดปริมาณการใช้เบนซีนด้วย [9] นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่ใช้ซีโอไลต์ชนิดบีต้าเป็นตัวรองรับโลหะโคบอลต์ เพื่อใช้ในปฏิกิริยาการลดไนโตรออกไซด์ (NO) พบว่ามีความว่องไว (activity) น้อยกว่าร้อยละ 20 ที่อุณหภูมิ 100-300 องศาเซลเซียส แต่จะมีความว่องไวเพิ่มขึ้นมากกว่าร้อยละ 50 ที่อุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียส ทำให้ค่าการแปลงผัน (conversion) เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 60 ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ [28]

เนื่องจากปัจจุบันมีการใช้ประโยชน์ซีโอไลต์เพื่อสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานทดแทนที่น่าสนใจ โดยการผลิตไดเมทิลอีเทอร์สามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอล (methanol dehydration) ซึ่งเกิดได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาพพื้นผิวที่มีความเป็นกรด Fu และคณะ [20] ได้ศึกษาผลกระทบของความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเมทานอลพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดสูง เช่น H-ZSM-5 และ Steam de-aluminated H-Y ซีโอไลต์ (SDY) จะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดแบบลิวอิส เช่น แกมมาอะลูมินา ในช่วงอุณหภูมิต่ำ แต่อย่างไรก็ตามความเป็นกรดที่สูงจะส่งผลทำให้แอลกอฮอล์เกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนและโค้กมากขึ้น ซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 และ Steam de-aluminated H-Y ซีโอไลต์ที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียสจะเริ่มเกิดโค้กและจะเกิดมากที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส และนำซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้มาทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอล Dimitrova และคณะ [21] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าด้วยวิธีต่างๆกัน และมีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 20, 55 และ 66 พบว่าซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมที่แตกต่างกัน จะมีความแรง (acid strength) ของกรดใกล้เคียงกัน แต่อาจมีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดต่างกันเมื่อวิเคราะห์ด้วย FTIR โดยซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่มี

อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 20 มีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดสูง เมื่อใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอล จะเกิดผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์สูงถึงร้อยละ 80 โดยโมล ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 200 องศาเซลเซียส และมีผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (C_2-C_4) น้อยมาก (น้อยกว่าร้อยละ 20 โดยโมล) สำหรับซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 55 และ 66 จะมีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดน้อยกว่า เมื่อใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอล จะเกิดผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์สูงถึงร้อยละ 80 โดยโมล ที่อุณหภูมิปฏิกิริยาสูงกว่าที่ 327 องศาเซลเซียส ดังนั้นซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมต่ำกว่า จะมีความเป็นกรดสูง ซึ่งอาจมีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดสูงกว่าความเป็นกรดแบบลิวอิส แต่มีความแรงของกรดต่ำ

Tsoncheva และคณะ [22] ศึกษาปฏิกิริยาการเปลี่ยนของเมทานอลโดยใช้ซีโอไลต์ชนิด H-ZSM-5 บีต้าและ H-MCM-41 ซึ่งเป็นสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตที่มีรูพรุนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลิตภัณฑ์เป็นมีเทน แอลคีนและไดเมทิลอีเทอร์ ใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 367-502 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดมีความเป็นกรดใกล้เคียงกันและมีลำดับการเกิดเป็นมีเทนจากน้อยไปมากคือ H-ZSM-5, บีต้าและ H-MCM-41 ตามลำดับ พบว่าค่าการเลือกเกิดเป็นมีเทนเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณจุดกัมมันต์ที่แรงมีปริมาณลดลง เนื่องจากลดการสะสมของโค้ก การเพิ่มปริมาณจุดกัมมันต์ (active site) ที่แรงสามารถทำได้โดยการเติมโลหะไทเทเนียมแทนอะลูมิเนียม ซึ่งจะช่วยให้จุดกัมมันต์ที่มีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดที่แรงขึ้นและทำให้การเกิดเป็นมีเทนลดลง จึงคาดว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดที่อ่อนจะเกิดเป็นมีเทนได้ดี

บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี

- 3.1.1 แก๊สของขานอ้อยจากโรงงานผลิตน้ำตาล
- 3.1.2 เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (40 wt% TEAOH solution in water, Fluka Chimika)
- 3.2.3 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Analytical grade, Merck)
- 3.2.4 โพแทสเซียมคลอไรด์ (Analytical grade, Merck)
- 3.2.5 โซเดียมอะลูมิเนต (Wako)
- 3.2.6 Ludox (40 wt% SiO₂ in water, Aldrich)
- 3.2.7 โซเดียมคลอไรด์ (Analytical grade, Lab Scan)
- 3.2.8 แอมโมเนียมไนเตรท (Analytical grade, Ajax Finechem)
- 3.2.9 กรดไฮโดรคลอริก (36 wt% HCl, Ajax Finechem)

3.2 วิธีการทดลอง

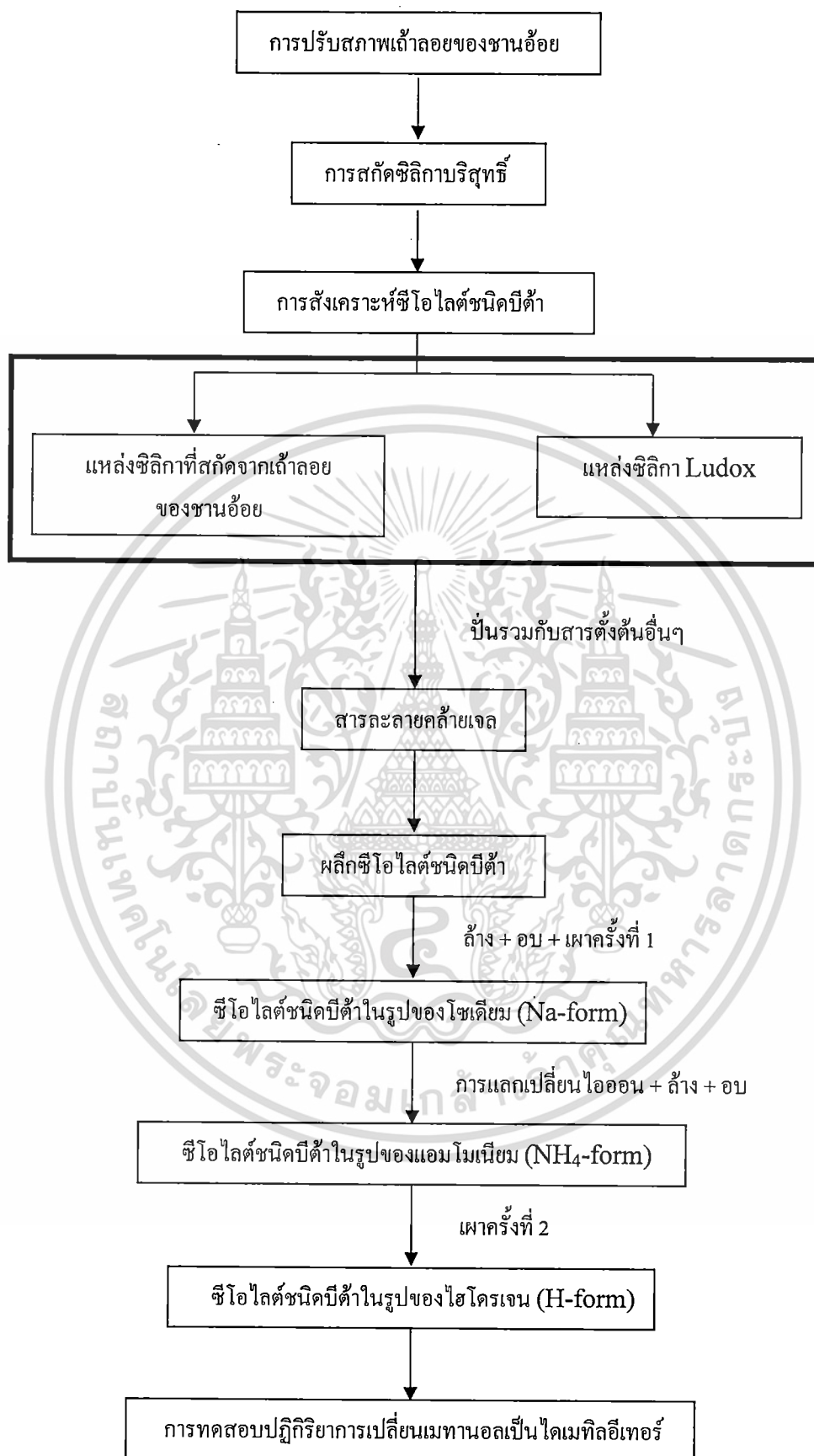
วิธีการทดลองสามารถแบ่งเป็น 3 ขั้นตอนคือ ขั้นแรกเป็นการเตรียมซิลิกาจากแก๊สของขานอ้อยโดยเริ่มจากการปรับสภาพแก๊สของขานอ้อยด้วยกรดไฮโดรคลอริก จากนั้นนำแก๊สของขานอ้อยที่ผ่านการปรับสภาพแล้วไปสกัดซิลิกาเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลด์ชนิดบีต้า ขั้นที่สองเป็นการสังเคราะห์ซีโอไลด์ชนิดบีต้าโดยใช้แหล่งซิลิกาที่แตกต่างกัน คือแหล่งซิลิกาที่สกัดจากแก๊สของขานอ้อยและแหล่งซิลิกาในเชิงพาณิชย์ (Ludox) ขั้นที่สามเป็นการนำซีโอไลด์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์ได้จากแหล่งซิลิกาทั้งสองชนิดมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนของเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์โดยเปลี่ยนซีโอไลด์ในรูปของโซเดียมให้อยู่ในรูปของไฮโดรเจนก่อนทำปฏิกิริยา แสดงแผนผังขั้นตอนวิจัยโดยสรุปดังรูปที่ 3.1

3.2.1 การเตรียมซิลิกาจากแก๊สของขานอ้อย

3.2.1.1 การปรับสภาพของแก๊สของขานอ้อย

ผสมแก๊สของขานอ้อย 10 กรัมกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 3 โมลาร์ ปริมาณ 50 มิลลิลิตร ปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องใช้เวลาประมาณ 30 นาที จากนั้นล้างแก๊สของขานอ้อยด้วยน้ำกลั่นจนมีค่า pH ประมาณ 7 จากนั้นอบให้แห้ง ที่อุณหภูมิห้อง และเก็บไว้ในเครื่องดูดความชื้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.1 แผนผังแสดงขั้นตอนการวิจัย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.1.2 การสกัดซิลิกาบริสุทธิ์จากเถ้าลอยของขานอ้อย

เริ่มจากนำเถ้าลอยของขานอ้อย 10 กรัม ผสมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลาร์ปริมาตร 60 มิลลิลิตร ปั่นกวนที่อุณหภูมิในช่วง 70 ถึง 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1, 3, 6, 9, 12 และ 24 ชั่วโมง กรองสารละลายของซิลิกาจากเถ้าลอยของขานอ้อยด้วยกระดาษกรอง (Whatman No. 41) และล้างเถ้าลอยของขานอ้อยด้วยน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร ทิ้งไว้จนเย็น จากนั้นไทเทรตสารละลายของซิลิกาด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 1 โมลาร์จนมีค่า pH เท่ากับ 7 ทิ้งไว้ให้ตกตะกอนเป็นเวลา 18 ชั่วโมง เกิดเป็นเจลของซิลิกา จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่น เข้าเครื่องปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกน้ำออกจากซิลิกาเจล อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ได้เป็นซิลิกา สูดทำล้างด้วยน้ำกลั่นเพื่อละลายเกลือ อบให้แห้งอีกครั้ง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ได้ซิลิกาบริสุทธิ์ดังรูปที่ 3.2



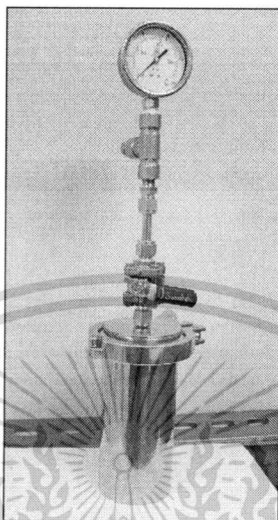
รูปที่ 3.2 ซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อย

3.2.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้า

3.2.2.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าจากแหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อย

ผสมซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อย เตะระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมคลอไรด์ โซเดียมคลอไรด์ โซเดียมอะลูมินेट และน้ำ เข้าด้วยกัน ปริมาณซิลิกาที่ใช้กำหนดจากอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์แสดงในตารางที่ 3.1 ระหว่างที่มีการเติมสารแต่ละตัวทำการปั่นกวนอย่างแรงจนได้สารละลายใสใช้เวลาประมาณ 4 ชั่วโมง นำสารที่ได้เทลงในภาชนะเทปลอน และติดตั้งอุปกรณ์อัดความดัน (autoclave) แสดงในรูปที่ 3.3 ปรับค่าความดันไว้ที่ 3 บาร์ของไนโตรเจน ควบคุมอุณหภูมิที่ใช้ในการตกผลึกที่ 135 องศาเซลเซียส และอบทิ้งไว้เพื่อให้เกิดการตกผลึกของสารผลิตภัณฑ์เป็นเวลา 24, 48, 72, และ 96 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งไว้จนเย็นที่อุณหภูมิห้อง นำสารที่ได้ออกจากเครื่องอัดความดัน ปรับค่า pH ให้ได้ประมาณ 8-9 โดยนำมาล้างกับน้ำกลั่น นำผลิตภัณฑ์ไปอบจนแห้งที่

อุณหภูมิประมาณ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาครั้งที่ 1 ได้ผลึกในรูปของโซเดียม และแลกเปลี่ยนไอออนด้วยแอมโมเนียมไนเตรท ได้ผลึกในรูปของแอมโมเนียม สุดท้ายนำไปเผาครั้งที่ 2 ได้ผลึกในรูปของไฮโดรเจน



รูปที่ 3.3 เครื่องวัดความดัน

ตารางที่ 3.1 สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าจากเถ้าลอยของชานอ้อย

สารตั้งต้น	น้ำหนัก (กรัม)
ซิลิกา	
สำหรับ Si/Al = 5	3.92
Si/Al = 15	11.78
Si/Al = 25	19.63
Si/Al = 35	27.49
เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์	18.63
โซเดียมไฮดรอกไซด์	0.33
โพแทสเซียมคลอไรด์	0.30
โซเดียมคลอไรด์	0.12
โซเดียมอะลูมินेट	0.36
น้ำกลั่น	16.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.2.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าจากแหล่งซิลิกา Ludox

ผสมเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 61.36 กรัม และโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.46 กรัม เข้าด้วยกัน และทำการปั่นกวนอย่างแรงจนได้สารละลายใส จากนั้นผสมโพแทสเซียมคลอไรด์ 0.5 กรัม โซเดียมอะลูมินेट 0.7 กรัม และโซเดียมคลอไรด์ 0.39 กรัม เติม Ludox (Si/Al= 50) 66.66 กรัม จากนั้นทำการปั่นกวนอย่างแรงใช้เวลาประมาณ 2 ชั่วโมง จนได้สารละลายใสและมีลักษณะเป็นเจล นำเจลที่ได้เทลงในภาชนะเทปลอน ติดตั้งอุปกรณ์เครื่องอัดความดัน ตั้งความดันไว้ที่ 3 บาร์ของไนโตรเจน และอุณหภูมิที่ใช้ในการตกผลึกคือ 135 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้ 40 ชั่วโมง นำสารที่ได้ออกจากเครื่องอัดความดัน ล้างด้วยน้ำกลั่นจนได้ค่า pH ประมาณ 8-9 และอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 จากนั้นนำไปเผาครั้งที่ 1 ได้ผลึกในรูปของโซเดียมและแลกเปลี่ยนไอออนด้วยแอมโมเนียมไนเตรท ได้ผลึกในรูปของแอมโมเนียม สุดท้ายนำไปเผาครั้งที่ 2 ได้ผลึกในรูปของไฮโดรเจน

3.2.2.3 การเผาครั้งที่ 1

นำผลิตภัณฑ์ที่ได้เผาในสภาวะที่มีอากาศที่อุณหภูมิ 540 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3.5 ชั่วโมงโดยเริ่มเผาที่อุณหภูมิห้อง จนถึง 540 องศาเซลเซียส ใช้เวลาประมาณ 60 นาที กองอุณหภูมิไว้เพื่อเผากำจัดสารเคมีกำหนดโครงสร้างออกจากผลึก จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ได้ผลึกของผลิตภัณฑ์ในรูปโซเดียม

3.2.2.4 การแลกเปลี่ยนไอออนด้วยแอมโมเนียมไนเตรท

ขั้นตอนการแลกเปลี่ยนทำโดยผสมผลึกของผลิตภัณฑ์ที่เผาครั้งที่ 1 แล้ว กับสารละลายแอมโมเนียมไนเตรทความเข้มข้น 2 โมลาร์ (อัตราส่วนของผลึกต่อสารละลาย คือ 1 กรัม : 30 มิลลิลิตร) ปั่นกวนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทิ้งของผสมไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง และทำการแลกเปลี่ยนไอออนซ้ำอีก 2 ครั้ง จากนั้นนำผลึกที่แลกเปลี่ยนไอออนล้างด้วยน้ำกลั่น 2 ครั้ง อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลาอย่างน้อย 3 ชั่วโมง ได้ผลึกของผลิตภัณฑ์ในรูปแอมโมเนียม

3.2.2.5 การเผาครั้งที่ 2

สารที่ไม่สมดุล เช่น แอมโมเนีย และ NO_x ถูกกำจัดโดยการให้ความร้อนผลึกของผลิตภัณฑ์ที่แลกเปลี่ยนไอออนแล้ว โดยให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องจนถึง 500 องศาเซลเซียส และเผาที่อุณหภูมิคงที่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้ผลึกของผลิตภัณฑ์ในรูปไฮโดรเจน (H-beta)

3.2.2.6 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะ (characterization)

ตัวอย่างเกล็ดลอยของซานอ้อยถูกนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง XRF ซิลิกาที่สกัดจากเกล็ดลอยของซานอ้อยและผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง XRF วิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD (D8 Advance AG) ในช่วงการสแกน (2θ) 5 - 40° ศึกษาลักษณะรูปร่างของผลึกด้วยเครื่อง SEM (JEOL รุ่น JSM-5410LV) วัดพื้นที่ผิวและ

ปริมาตรของรูพรุนโดยใช้วิธีบีอีที (BET, Brunauer-Emmett-Teller Method) และหาขนาดอนุภาค ด้วยเครื่อง Mastersizer S รุ่น 2.19 (Malvern Instruments Ltd., UK)

การวัดพื้นที่ผิวของผลิตภัณฑ์ทำได้โดยการศึกษาการดูดซับทางกายภาพหรือวิธีบีอีทีที่อุณหภูมิของแก๊สเหลว สมการบีอีทีจะแสดงความสัมพันธ์ของปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ความดันย่อยต่างๆ และปริมาตรที่ถูกดูดซับแล้วเกิดเป็นการดูดซับชั้นเดียว [29]

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (3.1)$$

เมื่อ P คือความดันย่อยของแก๊สในโตรเจน

P_0 คือความดันไออิ่มตัวของแก๊สในโตรเจน ณ อุณหภูมิที่ศึกษา

V คือปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ความดัน P

V_m คือปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ทำให้เกิดเป็นการปกคลุมชั้นเดียว

C คือค่าคงที่

สมการนี้เขียนให้อยู่ในรูปของกราฟเส้นตรง $y = ax + b$ ได้เมื่อให้ P/P_0 เป็นแกน x และเทอมทางซ้ายเป็น y ซึ่งจุดตัดแกน y คือค่า b ซึ่งเท่ากับ $1/V_m C$ และความชัน a คือ $(C-1)/V_m$ ผลที่เชื่อถือได้จะอยู่ในช่วงที่มีค่า P/P_0 อยู่ระหว่าง 0.05-0.3

3.2.2.7 การคำนวณขนาดของผลึกด้วยสมการเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) [29]

$$\text{ขนาดของผลึก (นาโนเมตร)} = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.2)$$

โดยที่ λ คือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

B คือความกว้างของพีคที่ครึ่งหนึ่งของพีคที่สูงที่สุด

θ คือมุมระหว่างลำรังสีเอกซ์กับระนาบที่เกิดการกระเจิงของรังสีเอกซ์

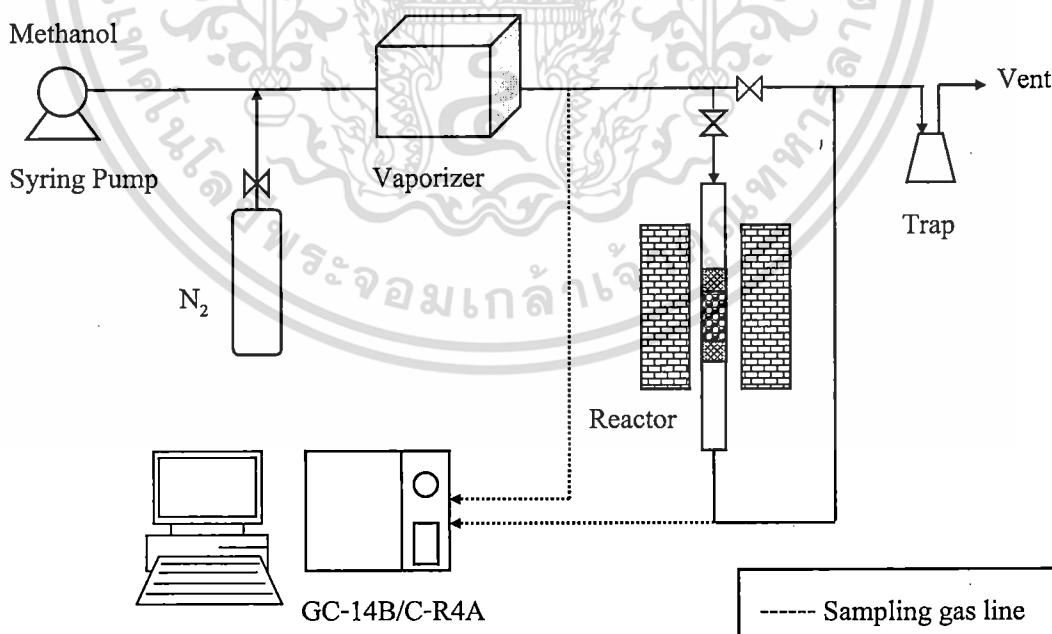
K คือค่าคงที่ มักจะให้มีค่าเท่ากับ 1

3.2.3 การทดสอบปฏิกิริยา

ในการทดสอบปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลเพื่อได้ไดเมทิลอีเทอร์ ใช้ซีโอไลต์ชนิดบีต้าในรูปของไฮโดรเจนที่สังเคราะห์จากแหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของชานอ้อย มีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม เท่ากับ 5, 15, 25 และ 35 เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ของซีโอไลต์ชนิดบีต้าในรูปของไฮโดรเจนที่สังเคราะห์ได้กับซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์ด้วยแหล่งซิลิกาจาก Ludox

3.2.3.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาถึงกระบวนการการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์จากเมทานอลด้วยปฏิกิริยาการจัดน้ำในชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องซึ่งมีอุปกรณ์หลักดังแสดงในรูปที่ 3.4 โดยเมทานอลที่มีสถานะของเหลวจะถูกป้อนด้วย syringe pump เข้าไปรวมกับแก๊สไนโตรเจนซึ่งเป็นแก๊สพา จากนั้นจะผ่านเข้าไปในอุปกรณ์ที่ใช้เปลี่ยนสถานะของเมทานอลจากของเหลวให้กลายเป็นไอ (Vaporizer) ได้อัตราส่วน 1 ต่อ 4 โดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจน ซึ่งมีอัตราไหลรวมเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที ในช่วงแรกของการทดลองจะมีการตรวจวัดความเข้มข้นของเมทานอลก่อนทำปฏิกิริยาให้คงที่ โดยใช้เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี (Shimadzu, GC-14B) และเครื่องประมวลผล (Shimadzu, C-R4A) ในระหว่างที่ความเข้มข้นของเมทานอลยังไม่คงที่นั้น กระแสของเมทานอลจะไหลเข้าสู่เครื่องดักจับโดยตรงโดยไม่ผ่านเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อความเข้มข้นของเมทานอลคงที่แล้วกระแสของเมทานอลจะถูกส่งเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ หลังจากทำปฏิกิริยาการจัดน้ำภายในเครื่องปฏิกรณ์เป็นเวลา 30 นาทีแล้ว ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะส่งไปวิเคราะห์และประมวลผลด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟีและเครื่องประมวลผล ผลิตภัณฑ์ส่วนที่ไม่ได้นำมาวิเคราะห์จะถูกดักจับด้วยอุปกรณ์ดักจับผลิตภัณฑ์ที่ควบแน่นง่ายเพื่อป้องกันการปล่อยสารระเหยออกสู่สิ่งแวดล้อม ภายในระบบจะมีการพันท่อด้วยแถบให้ความร้อนเพื่อป้องกันการควบแน่นของสารต่าง ๆ โดยควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ที่ 110 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.4 แผนภาพอย่างง่ายของชุดอุปกรณ์แบบต่อเนื่อง

3.2.3.2 ส่วนประกอบหลักของชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

1) **Syring pump** ยี่ห้อ KdScience เป็นอุปกรณ์ควบคุมอัตราการไหลของเมทานอลคงที่ โดยในการทดลองนี้เมทานอลถูกป้อนด้วยอัตราการไหล 1.3 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง

2) **Vaporizer** เป็นอุปกรณ์ที่ใช้เปลี่ยนสถานะของเมทานอลจากของเหลวให้กลายเป็นไอ

3) **เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed Reactor)** เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งนี้ใช้สำหรับการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็น ไดเมทิลอีเทอร์ภายใน เครื่องปฏิกรณ์มีหลอดแก้วบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 กรัม และเส้นใยควอทซ์

4) **อุปกรณ์ดักจับสาร** โดยดักจับสารที่ควบแน่นได้ง่ายโดยทำการหล่อเย็น เพื่อป้องกันการปล่อยไอของสารระเหยออกสู่สิ่งแวดล้อม

5) **เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี** ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC14-B เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟีใช้ในการแยกและวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี [25] เป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกและวิเคราะห์สารผสมที่ระเหยกลายเป็นไอได้ง่าย (volatile Compound) เมื่อสารตัวอย่างถูกผ่านเข้าไปในคอลัมน์ที่มีตัวแยกเป็นเฟสอยู่กับที่ (Stationary Phase) สารผสมดังกล่าวจะถูกแก๊สที่ใช้เป็นเฟสเคลื่อนที่ซึ่งก็คือแก๊สพา (Carrier Gas) ชะออกจากคอลัมน์เข้าสู่เครื่องวัด (Detector) ส่วนประกอบของสารผสมจะถูกแยกออกจากคอลัมน์ด้วยเวลาที่ต่างกัน อันเนื่องมาจากการกระจายของสารผสมในระหว่างเฟสทั้งสองที่ต่างกัน และสัญญาณที่เครื่องตรวจวัดได้รับนั้นจะถูกส่งไปบันทึกเป็น โครมาโทแกรม (Chromatogram) โดยเครื่องบันทึก (Recorder) โดยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟีมีองค์ประกอบหลัก ๆ ดังนี้

5.1) แก๊สพา (Carrier Gas)

แก๊สพาจะทำหน้าที่พาโมเลกุลของสารตัวอย่างจากบริเวณฉีดสารเข้าสู่คอลัมน์ และตัววัดสัญญาณ โดยแก๊สพานั้นควรมีอัตราการไหลที่คงที่สม่ำเสมอ แก๊สพาที่ใช้ควรหาง่าย ปลอดภัย เป็นแก๊สเฉื่อยที่ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง มีความบริสุทธิ์สูง เพราะถ้ามีสิ่งเจือปนจะทำให้ประสิทธิภาพของคอลัมน์ลดลงและทำให้ตัววัดสัญญาณเสื่อมคุณภาพเร็ว แก๊สพาทั่วไปที่นิยมใช้คือ ฮีเลียม ไนโตรเจน อาร์กอน ไฮโดรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์อาจถูกนำมาใช้บ้าง ในการเลือกใช้แก๊สพาชนิดใดนั้นจะขึ้นอยู่กับชนิดของตัววัดสัญญาณ ซึ่งในการทดลองนี้ใช้ฮีเลียมที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.995 เป็นแก๊สพา

5.2) คอลัมน์แยกสาร (Column)

คอลัมน์จัดเป็นส่วนที่สำคัญที่สุดที่ใช้แยกองค์ประกอบต่างๆ ของสารตัวอย่างให้ออกจากกัน ในการทดลองนี้ใช้คอลัมน์ 2 ชนิดในการแยกสารคือ porapak T และ Molecular sieve 13X โดยใช้ porapak T เพื่อแยกคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ เมทานอล ไดเมทิลอีเทอร์ ฟอร์มาลดีไฮด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมทิลฟอร์เมต และมีเทน ในส่วนของ molecular sieve 13X ใช้แยกคาร์บอนมอนอกไซด์ และก๊าซในโตรเจน

5.3) ตัววัดสัญญาณ (Detector)

ทำหน้าที่ตรวจสอบและวัดปริมาณของสารที่ถูกแยกออกจากคอลัมน์ ดังนั้นตัววัดสัญญาณจึงควรเป็นเครื่องมือที่มีลักษณะเฉพาะสามารถให้สัญญาณกับสารต่างๆได้ ให้สภาพไวที่สูงพอ มีการตอบสนองที่ดีในช่วงความเข้มข้นของสารที่กว้างพอ

โดยทั่วไปลักษณะที่ดีของตัววัดสัญญาณนั้น ควรมีความไวหรือสภาพไวในการตรวจวัดสูง (High Sensitivity) ความจำเพาะเจาะจงต่อการตรวจหาสาร (Selectivity) และมีเสถียรภาพความร้อน ซึ่งตัววัดสัญญาณที่ใช้ในการทดลองนี้มีด้วยกัน 2 ชนิด คือตัววัดสัญญาณชนิดสภาพนำความร้อน (Thermal Conductivity Detector: TCD) และตัววัดสัญญาณชนิดเปลวไอออไนเซชัน (Flame Ionization Detector: FID) โดยหลักการของ TCD คือ วัดสัญญาณการตอบสนองต่อสารประกอบอินทรีย์ทุกชนิดที่มีสภาพนำความร้อน (Thermal Conductivity) ต่างไปจากแก๊สพา ถ้าความแตกต่างของสภาพนำความร้อนยิ่งมาก สภาพไวของการตอบสนองจะสูง ซึ่งในการทดลองเมื่อสารตัวอย่างที่ถูกแยกออกจากคอลัมน์พร้อมด้วยแก๊สพาผ่านไปยังเส้นลวดความต้านทาน (Filament) ซึ่งถูกทำให้ร้อนด้วยกระแสไฟฟ้าปริมาณหนึ่ง ขดลวดจะเสียความร้อนให้กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างที่เข้ามาในตัววัดสัญญาณ จากนั้นตัววัดสัญญาณจะทำการปรับกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ขดลวดมีความร้อนเท่าเดิม ซึ่งกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการปรับความร้อนนี้จะเป็สัญญาณส่งเข้าเครื่องบันทึกออกมาเป็นโครมาโทแกรม

ในการทดลองนี้จะใช้ตัววัดสัญญาณชนิด TCD มาวิเคราะห์ แก๊สในโตรเจน น้ำ ไคเมทิลอีเทอร์ ฟอร์มัลดีไฮด์ เมทิลฟอร์เมต มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และเมทานอล สำหรับตัววัดสัญญาณชนิด FID เป็นตัววัดสัญญาณที่ใช้ในการตรวจหาสารประกอบอินทรีย์ ในการทดลองนี้แก๊สไฮโตรเจนจะถูกจุดให้ติดไฟในบรรยากาศของอากาศ เมื่อแก๊สพาและสารตัวอย่างผ่านออกจากคอลัมน์เข้าไปสู่เปลวไฟจะเกิดไอออไนเซชันได้เป็นอิเล็กตรอนและไอออนบวก อิเล็กตรอนจะวิ่งไปที่ flame jet ไอออนบวกจะเคลื่อนที่ไปยังอิเล็กโทรด ทำให้เกิดความต่างศักย์ระหว่างเปลวไฟกับอิเล็กโทรด ซึ่งจะออกมาในรูปของกระแสไฟฟ้า กระแสไฟฟ้าจะถูกขยายด้วยตัวขยายสัญญาณ (Amplifier) แล้วส่งสัญญาณไปยังส่วนบันทึกข้อมูล ได้เป็นโครมาโทแกรมออกมา ซึ่งในการทดลองนี้จะใช้ตัววัดสัญญาณชนิด FID ในการหาปริมาณไคเมทิลอีเทอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา โดยการใช้ตัววัดสัญญาณชนิด FID ควบคู่ไปกับการใช้ตัววัดสัญญาณชนิด TCD เนื่องจากตัววัดสัญญาณชนิด TCD ไม่สามารถแยกไคเมทิลอีเทอร์กับฟอร์มัลดีไฮด์ได้ จึงต้องใช้ตัววัดสัญญาณชนิด FID ซึ่งสามารถวัดสัญญาณของไคเมทิลอีเทอร์ได้แต่ไม่ตอบสนองต่อของฟอร์มัลดีไฮด์ แล้วนำพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากตัววัดสัญญาณชนิด FID มาเทียบกับพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากตัววัดสัญญาณชนิด TCD ทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟของไคเมทิลอีเทอร์ได้

3.2.3.3 การตรวจวัดความเข้มข้นของเมทานอลก่อนการทดลอง

- 1) เปิดเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟและระบบบันทึกข้อมูล เพื่อรอให้ baseline ของเครื่องคงที่
- 2) เปิดแก๊สไนโตรเจนซึ่งเป็นแก๊สพา
- 3) วัดอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนด้วยเครื่องวัดอัตราการไหล และปรับอัตราการไหลจนได้อัตราการไหลที่คงที่ประมาณ 52 มิลลิลิตรต่อนาที
- 4) เปิดเครื่องเปลี่ยนสถานะของเมทานอล โดยกำหนดให้มีอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เพื่อให้เมทานอลจากสถานะของเหลวให้กลายเป็นไอก่อนเข้าสู่ระบบการทดลอง
- 5) บรรจุเมทานอลที่เป็นสารตั้งต้นใน syringe pump ปริมาตร 20 มิลลิลิตร
- 6) ปรับตั้งค่าของ syringe pump ให้มีอัตราการไหลคงที่ที่ 1.3 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง
- 7) เปิด syringe pump เพื่อป้อนเมทานอลเข้าสู่เครื่องเปลี่ยนสถานะของเมทานอลและเปลี่ยนวาล์วให้กระแสของเมทานอลไหลออกจากระบบการทดลองโดยไม่ผ่านเครื่องปฏิกรณ์
- 8) วิเคราะห์ความเข้มข้นของเมทานอลที่มีอยู่ในแก๊สพา รอจนกระทั่งความเข้มข้นที่ได้มีค่าประมาณร้อยละ 20 โดยโมลจึงเริ่มทดลองในขั้นต่อไป

3.2.3.4 การทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์

- 1) บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาแล้วลงในท่อแก้วสำหรับทำปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 กรัม โดยบรรจุเส้นใยคอตทอนก่อนบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นนำบรรจุเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เพื่อเริ่มการทดลอง
- 2) ตั้งอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ที่ต้องการใช้ในการทำปฏิกิริยา รอจนอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์คงที่ ณ อุณหภูมิที่ต้องการ โดยอ่านค่าอุณหภูมิจากตัวควบคุม สำหรับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาคือ 150, 200, 250 และ 275 องศาเซลเซียส ทุกอุณหภูมิทำปฏิกิริยา 3 ครั้ง
- 3) เมื่อความเข้มข้นของเมทานอลในสายป้อน และอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์คงที่แล้วเปลี่ยนวาล์วให้กระแสเมทานอลเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ เพื่อให้เมทานอลทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา
- 4) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์บางส่วน จะถูกส่งไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟ ส่วนที่เหลือจะไหลผ่านอุปกรณ์ดักจับไอ และปล่อยทิ้งสู่บรรยากาศ

3.2.3.5 การวิเคราะห์ผลการทดลอง

การวิเคราะห์ผลการทดลองนำผลที่ได้จากเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟทำการคำนวณหาค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์และค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์โดยมีสูตรการคำนวณดังนี้

$$\text{ค่าร้อยละการแปลงผัน} = \frac{\frac{\text{จำนวนโมลขาเข้า} - \text{จำนวนโมลขาออก}}{\text{ของเมทานอล}}}{\text{จำนวนโมลขาเข้าของเมทานอล}} \times 100 \quad (3.3)$$

$$\text{ค่าร้อยละการเลือกเกิด} = \frac{\text{จำนวนโมลอะตอมของคาร์บอนในไดเมทิลอีเทอร์}}{\text{จำนวนโมลอะตอมของคาร์บอนในเมทานอลที่ถูกใช้ในปฏิกิริยา}} \times 100 \quad (3.4)$$

$$\text{ค่าร้อยละผลได้} = \frac{\text{ค่าร้อยละการแปลงผัน} \times \text{ค่าร้อยละการเลือกเกิด}}{100} \quad (3.5)$$

ค่าต่างๆ นั้นโดยวัดเทียบจากพื้นที่ใต้กราฟจากเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟ โดยจำนวนโมลขาเข้าของเมทานอลคิดจากความเข้มข้นของเมทานอลในสายป้อนก่อนทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนค่าอื่นๆ นั้นคำนวณจากผลิตภัณฑ์ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์

ผลการทดลองและอภิปรายผล

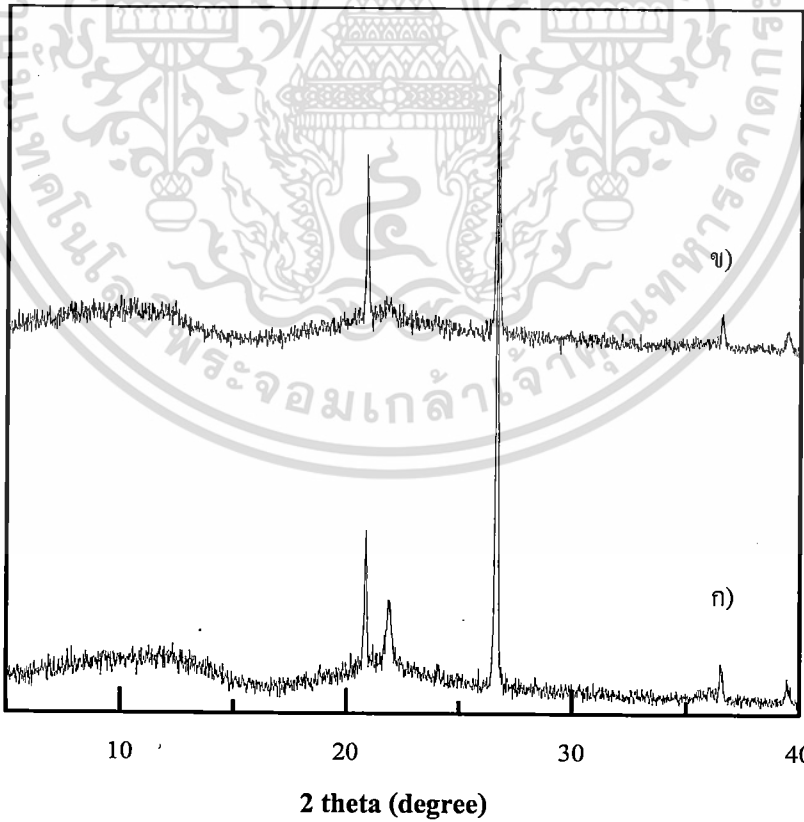
การทดลองนี้ได้ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้า ได้แก่ ผลของเวลาต่อปริมาณซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อยเท่ากับ 1, 3, 6, 9, 12 และ 24 ชม. อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 5, 15, 25 และ 35 โดยใช้เวลาในการตกผลึกสารผลิตภัณฑ์เป็น 24, 48, 72 และ 96 ชั่วโมง โดยขั้นตอนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีตานั้น เริ่มจากการสกัดแยกซิลิกาออกจากเถ้าลอยของขานอ้อยด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จากนั้นทำให้สารละลายของซิลิกาตกผลึกด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก และอบให้แห้ง ล้างผลิตภัณฑ์ได้ด้วยน้ำกลั่นเพื่อขจัดเกลือจากผลึกของซิลิกาและอบให้แห้งอีกครั้ง ได้เป็นซิลิกาบริสุทธิ์ที่สามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและใช้เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นสารเคมีกำหนดโครงสร้าง วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่อง XRF (X-Ray Fluorescence Spectroscopy) วิเคราะห์โครงสร้างของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่อง XRD (X-Ray Diffraction Spectroscopy) และศึกษาลักษณะรูปร่างของผลึกด้วยเครื่อง SEM (Scanning Electron Microscopy) วิเคราะห์พื้นที่ผิวและการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีบีอีที (BET) และ Mastersizer S ตามลำดับ รวมทั้งศึกษาปฏิกิริยาการเปลี่ยนของเมทานอล โดยเปรียบเทียบผลิตภัณฑ์ที่ได้ระหว่างซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยของขานอ้อยกับซีโอไลต์ชนิดบีต้าจากแหล่งซิลิกาในเชิงพาณิชย์ (Ludox)

4.1 คุณสมบัติทางเคมีของเถ้าลอยของขานอ้อย

องค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างเถ้าลอยของขานอ้อยทั้งก่อนและหลังปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริก วิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRF แสดงในตารางที่ 4.1 โดยองค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอยของขานอ้อยมีปริมาณซิลิกาประมาณร้อยละ 87.8 โดยน้ำหนัก และมีโลหะอื่นเพียงเล็กน้อย เมื่อวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของเถ้าลอยของขานอ้อยทั้งก่อนและหลังผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริกด้วยเครื่อง XRD สำหรับเถ้าลอยของขานอ้อยที่ไม่ผ่านการปรับสภาพปรากฏพีคหลักที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 20.6 และ 21.8 องศา ซึ่งเป็นตำแหน่งของผลึกควอร์ตซ์ (SiO_2) ชนิดไตรไคไมท์และแอลฟาคริสโตบาไลต์ตามลำดับ แสดงผลดังรูปที่ 4.1 ก) หลังจากผ่านการปรับสภาพแล้วปรากฏพีคหลักที่ตำแหน่งเดิม แต่มีความเป็นผลึกของผลึกควอร์ตซ์ชนิดแอลฟาคริสโตบาไลต์ลดลง แสดงผลดังรูปที่ 4.1 ข)

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอยจากขานอ้อย

องค์ประกอบ	ก่อนปรับสภาพ (wt%)	หลังปรับสภาพ (wt%)
MgO	2.98	2.45
Al ₂ O ₃	1.97	1.72
SiO ₂	77.2	87.8
P ₂ O ₅	2.89	-
SO ₃	0.44	-
K ₂ O	4.09	3.84
CaO	6.47	1.95
TiO ₂	0.24	-
MnO	0.42	-
Fe ₂ O ₃	2.05	2.09
CuO	0.19	-
WO ₃	0.37	-

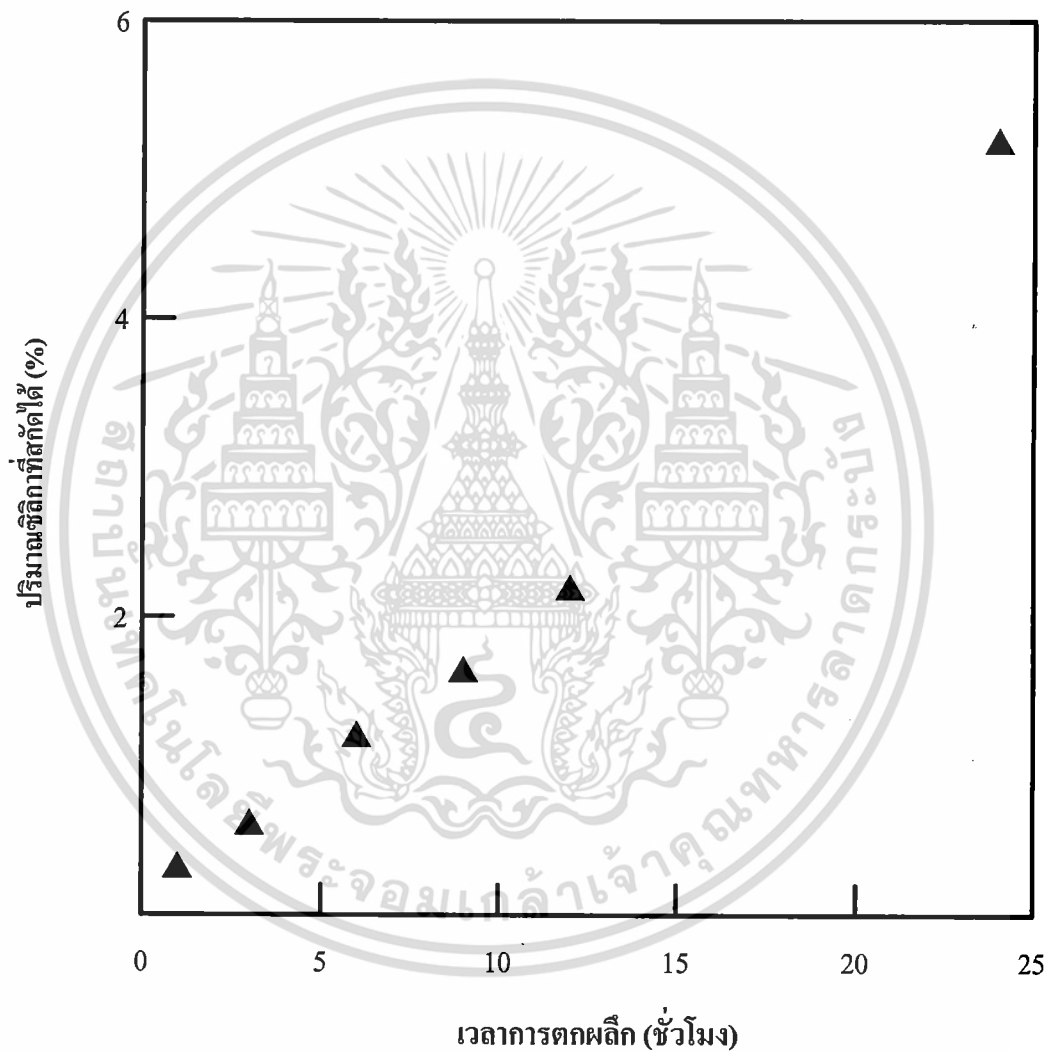


รูปที่ 4.1 XRD ของเถ้าลอยของขานอ้อย ก) ก่อนการปรับสภาพ และ ข) หลังผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 ผลของเวลาต่อปริมาณซัลฟิดาที่สกัดได้

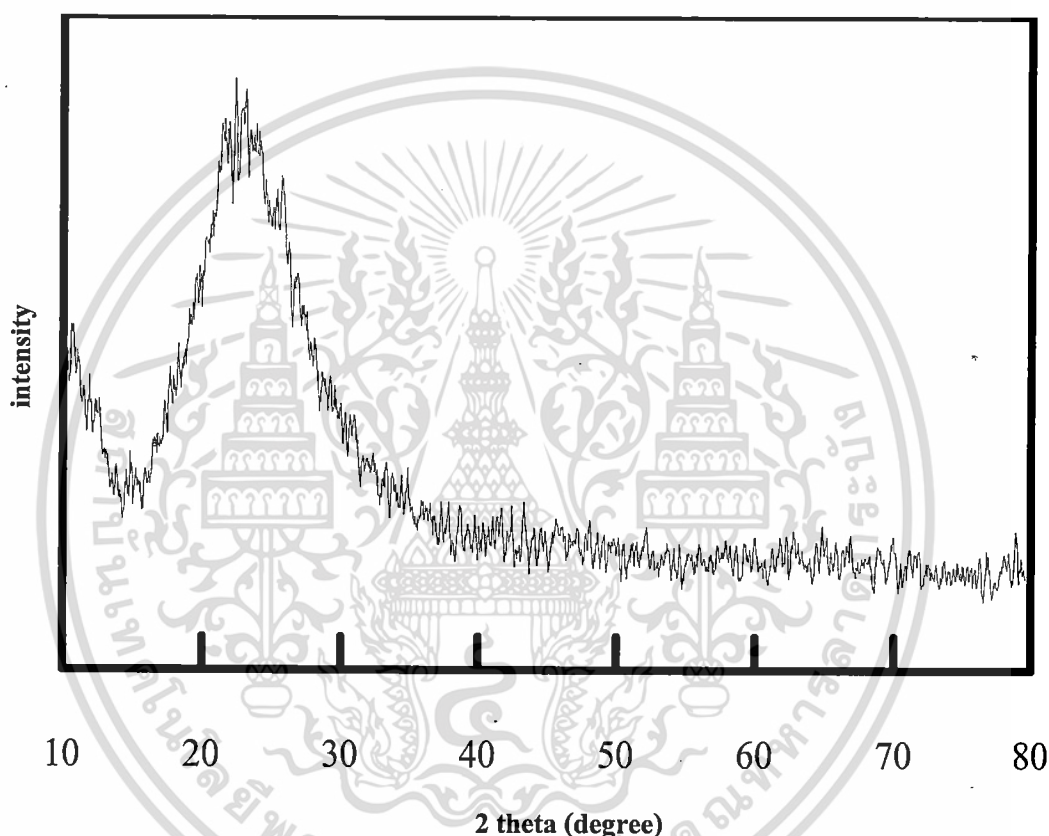
การสกัดซัลฟิดาจากเถ้าลอยของขานอ้อยด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ให้ความร้อนประมาณ 80 องศาเซลเซียสและปั่นกววน จากนั้นตกผลึกซัลฟิดาด้วยกรดไฮโดรคลอริก พบว่าปริมาณซัลฟิดาที่สกัดได้เพิ่มขึ้นตามเวลาของการละลายในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยได้ปริมาณซัลฟิดาเท่ากับ 2.2 กรัม ที่เวลาปั่นกววน 12 ชั่วโมง เมื่อเพิ่มเวลาปั่นกววนเป็น 24 ชั่วโมง มีปริมาณซัลฟิดาสูงสุดเท่ากับ 5.2 กรัม ร้อยละผลได้เท่ากับ 42 แสดงดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 ผลของเวลาต่อปริมาณซัลฟิดาที่สกัดได้

4.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของซิลิกาอสัณฐานที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อย

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างซิลิกาอสัณฐานที่เตรียมจากเถ้าลอยของขานอ้อยด้วยเครื่อง XRD แสดงดังรูปที่ 4.3 ปรากฏจุดสูงสุดที่ 2θ เท่ากับ 22.16 องศา สอดคล้องกับงานวิจัยของ Praseyoko และคณะ [5] ที่ปรากฏตำแหน่งของจุดสูงสุดที่เกิดขึ้นตรงกับตำแหน่งฟลักของซิลิกาอสัณฐานซึ่งมีลักษณะชัดเจนที่ 2θ เท่ากับ 22.16 องศา เมื่อวิเคราะห์ห่อหุ้มประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง XRF พบว่ามีปริมาณซิลิการ้อยละ 90.4 โดยน้ำหนัก



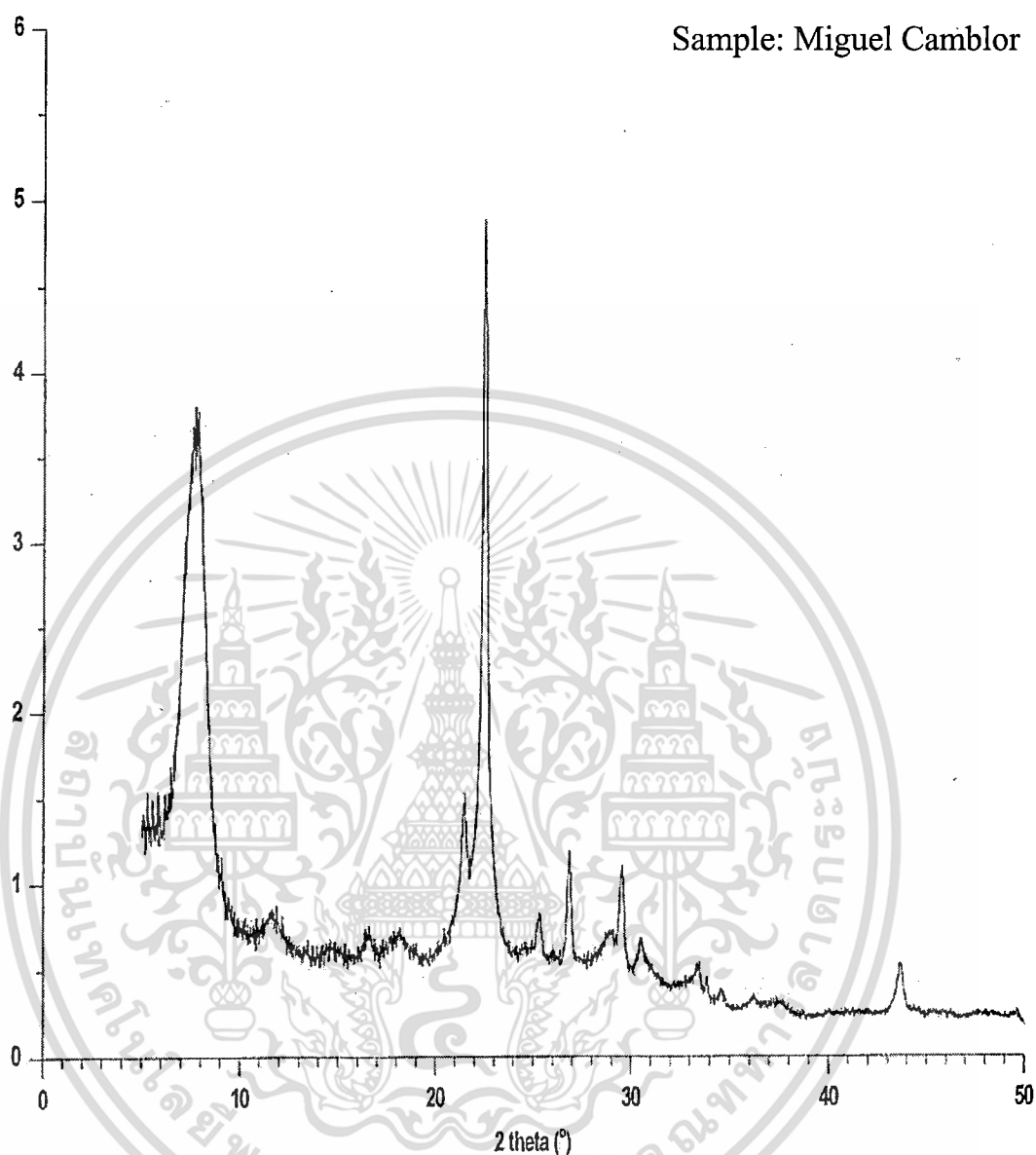
รูปที่ 4.3 XRD ของซิลิกาอสัณฐานที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อย

4.4 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์ได้

4.4.1 ผลของเวลาต่อการตกผลึกของซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์จากซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อย

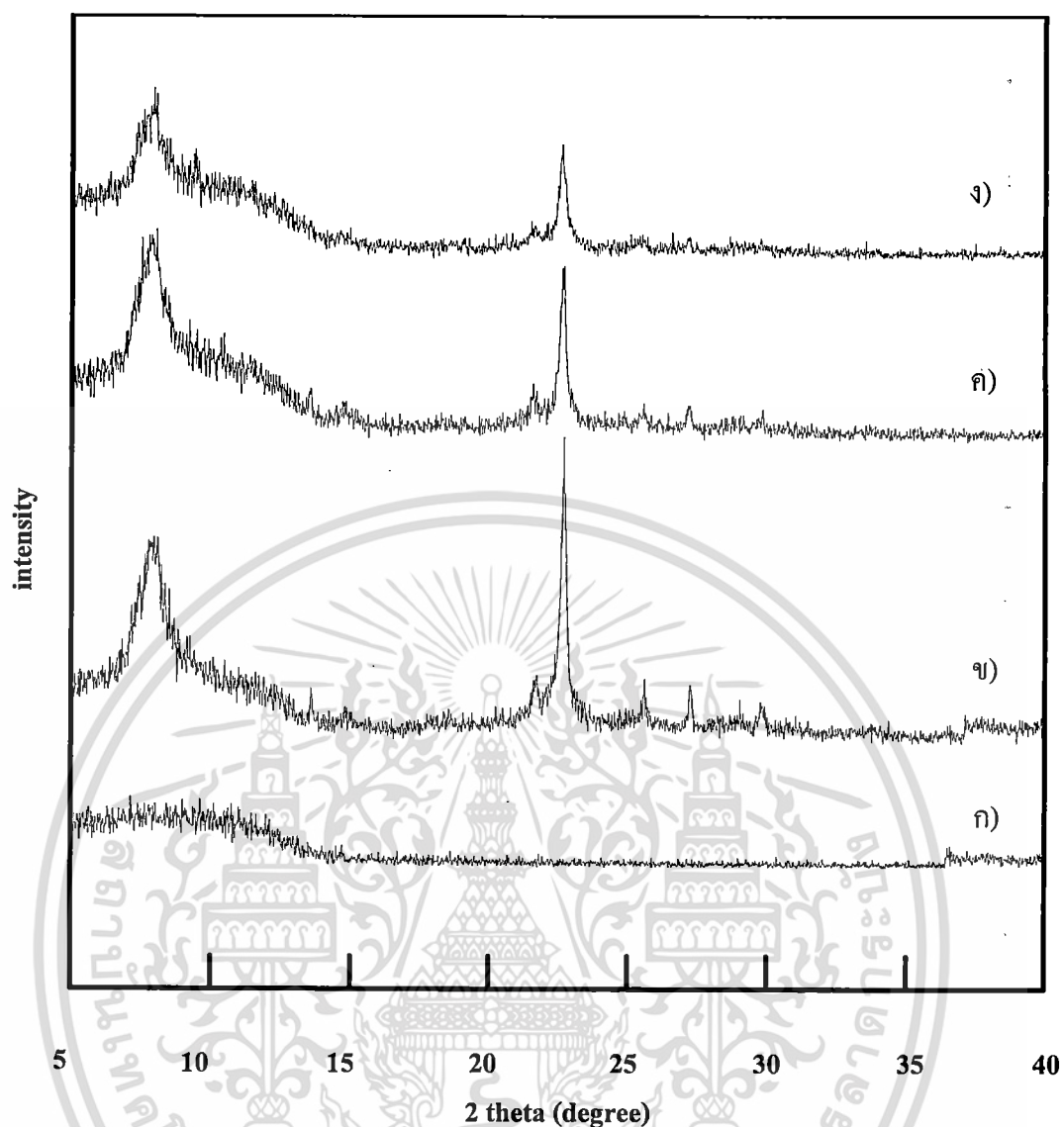
ศึกษาผลของเวลาต่อการตกผลึกของซีโอไลต์ชนิดบีต้า โดยใช้ซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อยเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ใช้สภาวะคงที่ที่ความดัน 3 บาร์ของไนโตรเจน อุณหภูมิในการตกผลึก 135 องศาเซลเซียส และมีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาในสารละลายเริ่มต้นเท่ากับ 15 โดยใช้เวลาในการตกผลึกที่

แตกต่างกันคือ 24, 48, 72 และ 96 ชั่วโมง แสดงผลการทดลองดังตารางที่ 4.2 จากการศึกษาพบว่า ระยะเวลาในการตกผลึกเป็นปัจจัยสำคัญที่เป็นตัวกำหนดความสมบูรณ์ของตกผลึกของซีโอไลต์ [10] รูปแบบพิกมาตรฐานของซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์ด้วยแหล่งซิลิกาในเชิงพาณิชย์ ปรากฏพิกหลักที่ตำแหน่ง 2 θ เท่ากับ 7.8 และ 22.5 องศา แสดงดังรูปที่ 4.4 [23] เมื่อวิเคราะห์ความเป็นผลึกของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วย XRD แสดงดังรูปที่ 4.5 เมื่อพิจารณารูปที่ 4.5 ก) XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์โดยใช้เวลาในการตกผลึก 24 ชั่วโมง ไม่ปรากฏพิกของซีโอไลต์ชนิดบีต้า คาดว่าใช้เวลาในการตกผลึกสั้นเกินไป ทำให้ช่วงเวลาในการเหนี่ยวนำให้เกิดนิวเคลียสน้อยเกินไป จึงไม่มีการเติบโตของผลึกซีโอไลต์ชนิดบีต้า แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการตกผลึกเป็น 48 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.5 ข) ปรากฏพิกหลักของซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่ตำแหน่งหลัก 2 θ เท่ากับ 7.8 และ 22.5 องศา และเมื่อวิเคราะห์ห้วงค์ประกอบทางเคมีพบว่ามียอดส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 15.81 พิกของซีโอไลต์ชนิดบีต้ามีความเป็นผลึกลดลง เมื่อเพิ่มเวลาในการตกผลึกเป็น 72 ชั่วโมง มียอดส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 18 แสดงดังรูปที่ 4.5 ค) และเมื่อเพิ่มเวลาในการตกผลึกเป็น 96 ชั่วโมง พิกของซีโอไลต์ชนิดบีต้ามีความเป็นผลึกน้อยที่สุด และมีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 15.95 แสดงดังรูปที่ 4.5 ง) ดังนั้นขั้นริเริ่มการเกิดผลึกจะลดลงเมื่อเวลาผ่านไป แม้ว่าจะมียอดส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากัน ซึ่งคาดว่าเมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์นานเกินไปอาจเกิดการสลายตัวของผลึกเก่า เป็นผลให้มีความเป็นผลึกลดลง รวมทั้งขนาดผลึกที่ได้มีขนาดไม่เท่ากันเนื่องจากเกิดขั้นริเริ่มการเกิดผลึกใหม่ไปพร้อมกับขั้นการเติบโตของผลึก ลักษณะการเกิดผลึกลดลงตามเวลาที่เพิ่มขึ้นเช่นนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Mintova และคณะ [16] ที่กล่าวว่าเวลาในการตกผลึกที่นานเกินไปไม่มีผลต่อความเป็นผลึกของผลิตภัณฑ์ที่ได้



รูปที่ 4.4 XRD ของซีโอไลต์บีต้าที่สังเคราะห์จากแหล่งซิลิกาในเชิงพาณิชย์ [23]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.5 XRD ของซีโอไลต์บีดำที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยของขานอ้อยที่ใช้เวลาในการตกผลึก ก) 24, ข) 48, ค) 72 และ ง) 96 ชั่วโมง ตามลำดับ (อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 135 องศาเซลเซียส)

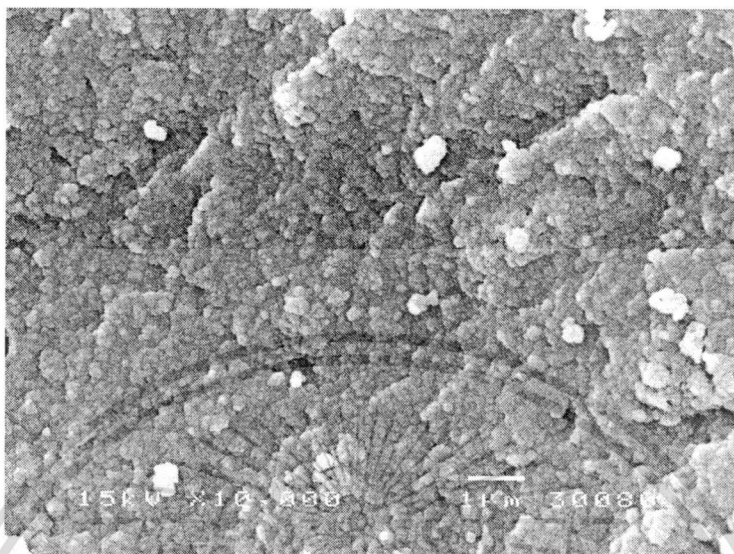
ตารางที่ 4.2 ผลการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าจากแหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อยที่ใช้เวลาในการตกผลึก 24, 48, 72 และ 96 ชั่วโมง ตามลำดับ อัตราส่วนซิลิกอนต่อ อะลูมิเนียมของที (Si/Al) เท่ากับ 15 อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 135 องศาเซลเซียส

เวลาในการตกผลึก		ขนาดผลึก (ไมโครเมตร)			ผลการสังเคราะห์
(ชม.)	Si/Al ^a ผลึกแห้ง	SEM	สมการเซอร์เรอร์ ^b	Mastersizer ^c	
24	-	อสังฐาน			ไม่เกิดซีโอไลต์ชนิดบีต้า
48	15.81	0.1-1.4	0.45	0.51	เกิดซีโอไลต์ชนิดบีต้า
72	18.00	0.2-0.9	0.45	0.49	เกิดซีโอไลต์ชนิดบีต้า
96	15.95	0.6-1.5	0.60	0.76	เกิดซีโอไลต์ชนิดบีต้า

^a XRF วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี
^b คำนวณหาขนาดผลึกด้วยผลจาก XRD จากสมการเซอร์เรอร์
^c Mastersizer เป็นเครื่องมือวัดขนาดอนุภาค

เมื่อวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่อง SEM ผลึกซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์จากซิลิกาสกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อยที่ใช้เวลาในการตกผลึก 24, 48, 72 และ 96 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.6, 4.7, 4.8 และ 4.9 ตามลำดับนั้น พบว่า การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่ใช้เวลาดตกผลึก 24 ชั่วโมง ไม่ปรากฏผลึกของซีโอไลต์ชนิดบีต้า แสดงดังรูปที่ 4.6 สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วย XRD แสดงดังรูปที่ 4.5 ก) เมื่อเพิ่มเวลาในการตกผลึกเป็น 48 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.7 ผลึกมีขนาดสม่ำเสมอ โดยมีขนาดประมาณ 0.1-1.4 ไมโครเมตรและมีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 0.51 ไมโครเมตร ขณะที่เวลาในการตกผลึก 72 ชั่วโมง ผลึกมีขนาดค่อนข้างสม่ำเสมอประมาณ 0.2-0.9 ไมโครเมตรและมีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 0.49 ไมโครเมตร แสดงดังรูปที่ 4.8 แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการตกผลึกเป็น 96 ชั่วโมง ผลึกมีขนาดค่อนข้างสม่ำเสมอ โดยมีขนาดประมาณ 0.6-1.5 ไมโครเมตรและมีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 0.76 ไมโครเมตร แสดงดังรูปที่ 4.9 จากผลการทดลองดังกล่าวจะเห็นได้ว่า เมื่อเพิ่มเวลาในการตกผลึก ขนาดผลึกโตขึ้นแต่มีความเป็นผลึกลดลง ซึ่งสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าจากแหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อยที่มีอัตราส่วนซิลิกอน

ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 15.81 คือใช้เวลาในการตกผลึก 48 ชั่วโมงโดยให้ความเป็นผลึกที่สมบูรณ์ที่สุด โดยละมียขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 0.51 ไมโครเมตร

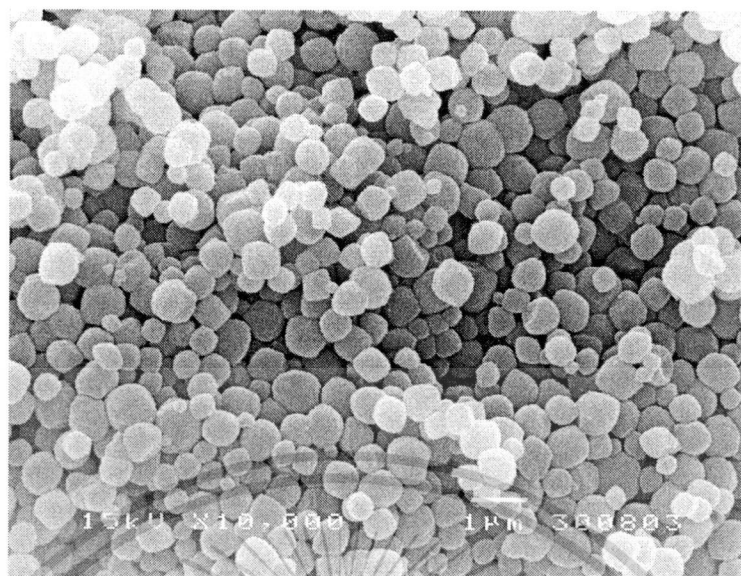


รูปที่ 4.6 SEM ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อยที่เวลาในการตกผลึก 24 ชั่วโมง อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 135 องศาเซลเซียส

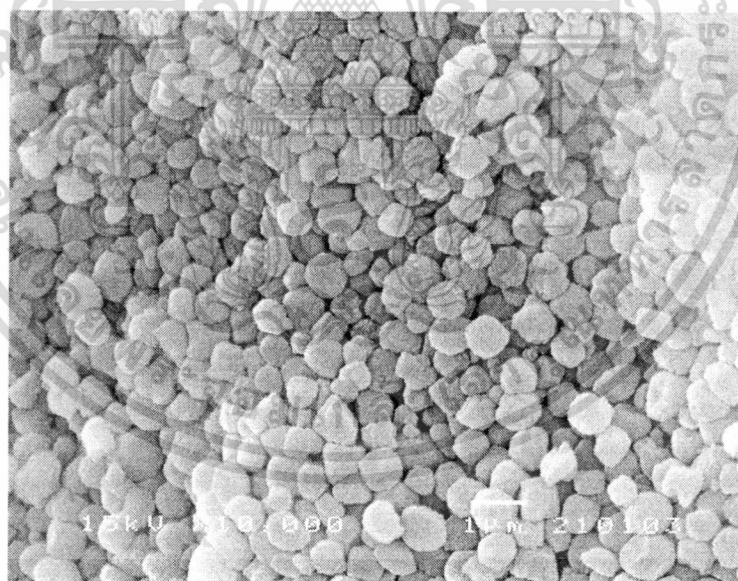


รูปที่ 4.7 SEM ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อยที่เวลาการตกผลึก 48 ชั่วโมง ($\text{Si/Al} = 15.81$) อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 135 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



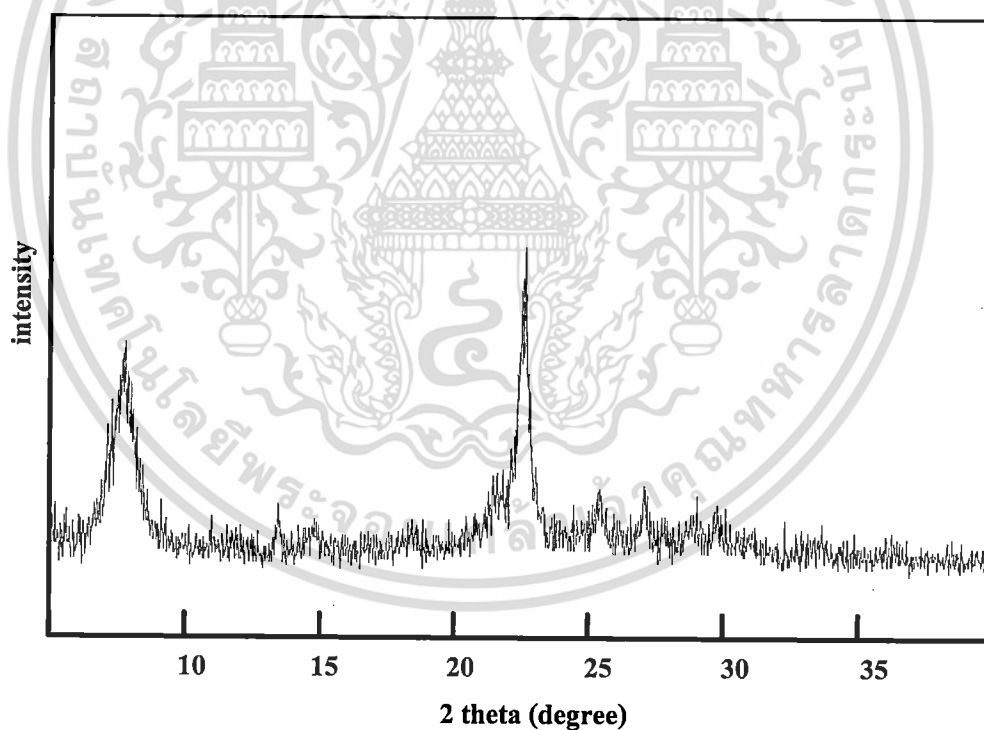
รูปที่ 4.8 SEM ของซีโอไลต์ปิด้าที่สังเคราะห์จากซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อยที่เวลาการตกผลึก 72 ชั่วโมง ($\text{Si}/\text{Al} = 18$) อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 135 องศาเซลเซียส



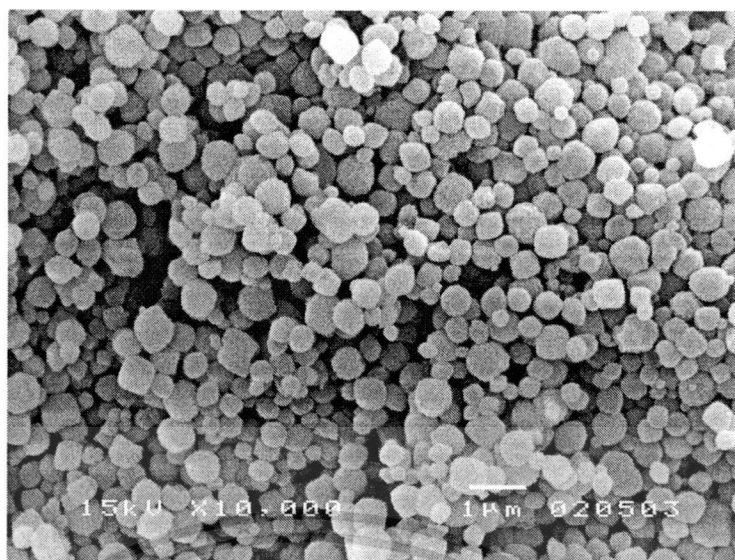
รูปที่ 4.9 SEM ของซีโอไลต์ปิด้าที่สังเคราะห์จากซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อยที่เวลาการตกผลึก 96 ชั่วโมง ($\text{Si}/\text{Al} = 15.95$) อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 135 องศาเซลเซียส

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าจากแหล่งซิลิกาในเชิงพาณิชย์ (Ludox) ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลใช้สภาวะคงที่ที่ความดัน 3 บาร์ของไนโตรเจน อุณหภูมิในการตกผลึก 135 องศาเซลเซียส และมีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมในสารละลายเริ่มต้นเท่ากับ 50 ใช้เวลาในการตกผลึก 40 ชั่วโมง ซึ่งเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง [8, 24] โดยเกิดผลึกสมบูรณ์ที่สุด มีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมของซีโอไลต์ชนิดบีต้าเท่ากับ 21.95 วิเคราะห์ความเป็นผลึกของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วย XRD แสดงดังรูปที่ 4.10 ปรากฏพีกหลักของซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่ตำแหน่งหลัก 20 เท่ากับ 7.8 และ 22.5 องศา เช่นเดียวกับการสังเคราะห์โดยใช้แหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของชานอ้อย

เมื่อวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่อง SEM ผลึกซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์จาก Ludox ที่ใช้เวลาในการตกผลึก 40 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.11 พบว่าเกิดผลึกที่สมบูรณ์และสม่ำเสมอ มีขนาดประมาณ 0.2-0.8 ไมโครเมตรและมีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 0.4 ไมโครเมตร แสดงดังรูปที่ 4.10 จึงคาดว่าแหล่งซิลิกาที่แตกต่างกันส่งผลต่อระยะเวลาที่ใช้ในการตกผลึกที่สมบูรณ์ของซีโอไลต์ชนิดบีต้า



รูปที่ 4.10 XRD ของซีโอไลต์บีต้าที่สังเคราะห์จากแหล่งซิลิกาเชิงพาณิชย์ (Ludox) ที่ใช้เวลาการตกผลึก 40 ชั่วโมง ($\text{Si}/\text{Al} = 21.95$) อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 135 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.11 SEM ของซีโอไลต์บีต้าที่สังเคราะห์จากแหล่งซิลิกาเชิงพาณิชย์ (Ludox) ที่ใช้เวลาในการตกผลึก 40 ชั่วโมง ($\text{Si}/\text{Al} = 21.95$) อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 135 องศาเซลเซียส

4.4.2 ผลของอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมต่อผลึกซีโอไลต์ชนิดบีต้า

ศึกษาผลของอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมต่อลักษณะการตกผลึกของซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์จากซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อย ทำการสังเคราะห์โดยใช้สภาวะคงที่ที่ความดัน 3 บาร์ของไนโตรเจน อุณหภูมิในการตกผลึก 135 องศาเซลเซียส ใช้เวลาตกผลึก 48 ชั่วโมง และใช้อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมที่แตกต่างกัน คือ 5, 15, 25 และ 35 แสดงผลการทดลองดังตารางที่ 4.3 จากผลการทดลองเมื่อวิเคราะห์ความเป็นผลึกของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ด้วย XRD แสดงดังรูปที่ 4.12 เมื่อพิจารณารูปที่ 4.12 ก) XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมของสารละลายเริ่มต้นเท่ากับ 5 ไม่ปรากฏฟีกของซีโอไลต์ชนิดบีต้า เนื่องจากมีปริมาณซิลิกอนไม่เพียงพอที่จะทำปฏิกิริยาและมีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 2.35 เมื่อเพิ่มอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมของสารละลายเริ่มต้นเป็น 15 ให้ผลที่ดีที่สุด แสดงดังรูปที่ 4.12 ข) เนื่องจากซิลิกอนมีปริมาณมากพอที่จะทำปฏิกิริยาและเกิดเป็นผลึกซีโอไลต์ชนิดบีต้าได้ และมีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 15.81 และความเป็นผลึกของซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมของสารละลายเริ่มต้นเป็น 25 อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 24.63 แสดงดังรูปที่ 4.12 ค) จากผลการดำเนินการวิจัยที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมของสารละลายเริ่มต้นเท่ากับ 35 อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 24.30 แสดงดังรูปที่ 4.12 ง) ไม่สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าได้ เนื่องจากความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) จาก

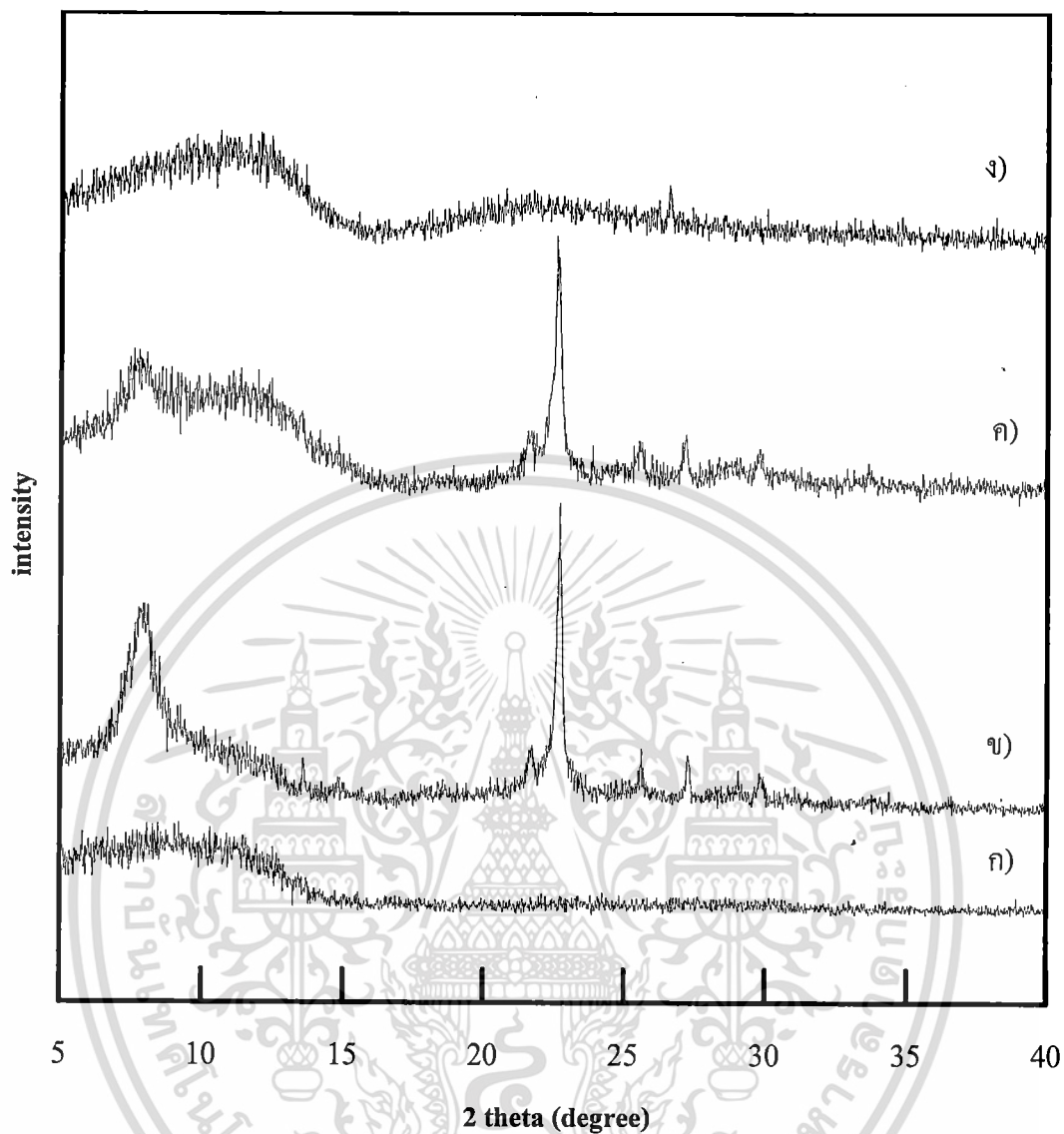
เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์มีไม่มากพอที่จะละลายซิลิกอนที่สกัดจากเถ้าลอยของชานอ้อยได้ ซึ่งในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ องค์ประกอบทุกตัวต้องละลายเป็นเนื้อเดียวกันในเฟสของเหลวที่มีลักษณะคล้ายเจล หากสารตั้งต้นไม่สามารถละลายได้หมดจะไม่สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นผลึกของซีโอไลต์ต่อไปได้ [9] จึงคาดว่าเป็นสถานะที่ไม่เหมาะสม ซึ่งอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมที่สูงมาก อาจเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นซีโอไลต์ชนิดอื่นๆ เช่น ZSM-12 และ ZSM-5 [10] แต่ในการทดลองนี้ไม่พบซีโอไลต์ชนิดอื่น คาดว่าปัจจัยหนึ่งที่สำคัญที่ทำให้ไม่สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าจากแหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของชานอ้อยได้คือ ปริมาณเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้เป็นสารเคมีกำหนดโครงสร้าง สอดคล้องกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง [8, 17] ที่กล่าวว่าอัตราส่วนของเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ต่อซิลิกอน ($\text{TEAOH}/\text{SiO}_2$) มีผลต่อผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ โดย $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2$ เท่ากับ 0.5 ให้ความเป็นผลึกของซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่ดีที่สุด ซึ่งอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมของสารละลายเริ่มต้นเท่ากับ 35 จะมี $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2$ เท่ากับ 0.27 ดังนั้นจึงไม่สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สถานะนี้ได้

เมื่อวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่อง SEM ผลึกซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์จากซิลิกาสกัดจากเถ้าลอยของชานอ้อยที่ใช้อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 5, 15, 25 และ 35 แสดงดังรูปที่ 4.13, 4.14, 4.15 และ 4.16 ตามลำดับนั้น พบว่าการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 5 ไม่ปรากฏผลึกของซีโอไลต์ชนิดบีต้า สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วย XRD แสดงดังรูปที่ 4.12 ก) เมื่อเพิ่มอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเป็น 15 แสดงดังรูปที่ 4.14 ผลึกมีขนาดสม่ำเสมอ โดยมีขนาดประมาณ 0.1-1.4 ไมโครเมตรและมีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 0.51 ไมโครเมตร แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 25 ผลึกมีขนาดสม่ำเสมอ โดยมีขนาดประมาณ 0.1-0.7 ไมโครเมตรและมีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 0.35 ไมโครเมตร แสดงดังรูปที่ 4.15 ขณะที่อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 35 ไม่ปรากฏผลึกของซีโอไลต์ชนิดบีต้า แสดงดังรูปที่ 4.16 จากผลการทดลองดังกล่าวจะเห็นได้ว่าสถานะที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าจากแหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของชานอ้อยที่ใช้เวลาในการตกผลึก 48 ชั่วโมง อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 15.81 โดยให้ความเป็นผลึกที่สมบูรณ์ที่สุด มีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 0.51 ไมโครเมตร

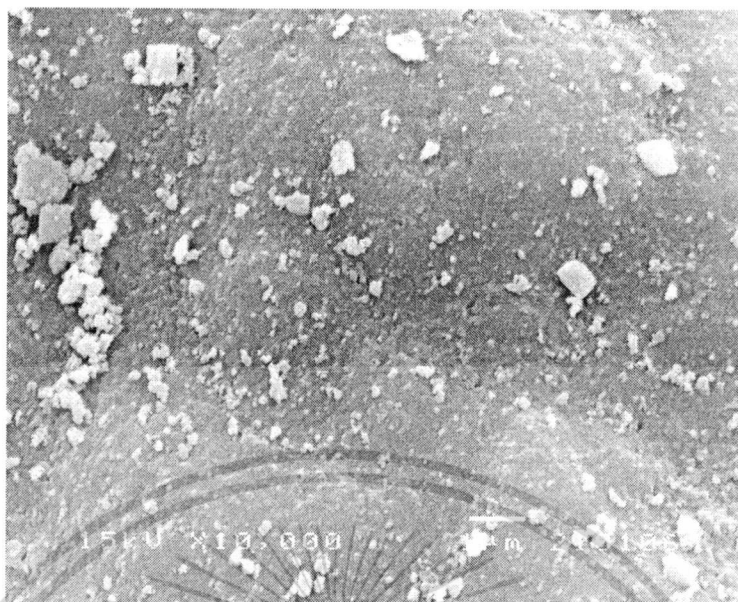
ตารางที่ 4.3 ผลการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าจากแหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของชานอ้อย ที่มีอัตราส่วนซิลิก่อนต่ออะลูมิเนียม (Si/Al) เท่ากับ 5, 15, 25 และ 35 ตามลำดับ (อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 135 องศาเซลเซียส)

Si/Al		TEAOH/SiO ₂	ขนาดผลึก (ไมโครเมตร)			ผลการสังเคราะห์
เริ่มต้น	ผลิตภัณฑ์ ^a		SEM	สมการเชอร์เรอร์ ^b	Mastersizer ^c	
5	2.35	1.95	อสังฐาน			ไม่เกิดซีโอไลต์ชนิดบีต้า
15	15.81	0.64	0.1-1.4	0.45	0.51	เกิดซีโอไลต์ชนิดบีต้า
25	24.63	0.39	0.1-0.7	0.30	0.35	เกิดซีโอไลต์ชนิดบีต้า
35	24.30	0.27	อสังฐาน			ไม่เกิดซีโอไลต์ชนิดบีต้า

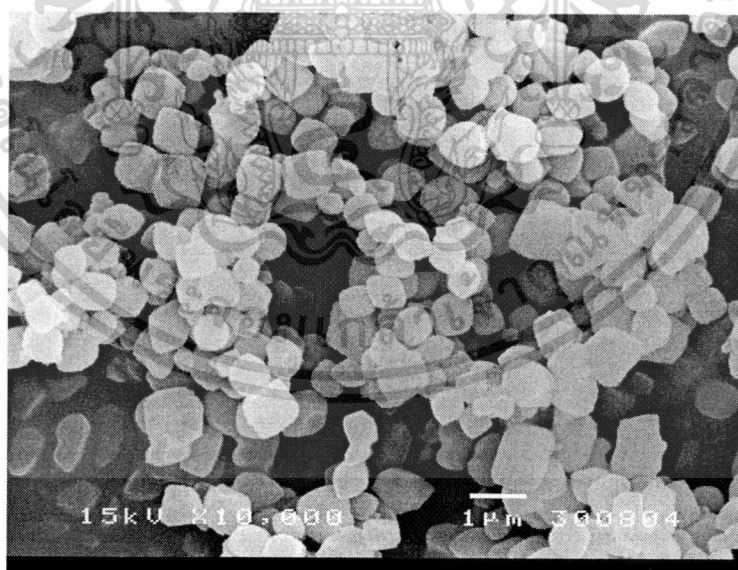
^a XRF วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี
^b คำนวณขนาดของผลึกด้วยผลจาก XRD จากสมการเชอร์เรอร์
^c Mastersizer เป็นเครื่องมือวัดขนาดอนุภาค



รูปที่ 4.12 XRD ของซีโอไลต์มีด้าที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยของขาน้อยที่ใช้อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ ก) 5, ข) 15, ค) 25 และ ง) 35 ตามลำดับ อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 135 องศาเซลเซียส

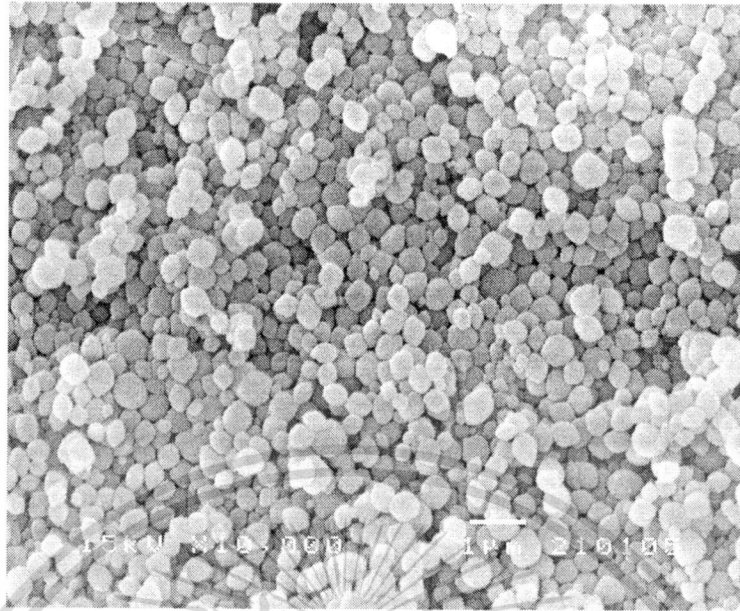


รูปที่ 4.13 SEM ของซีโอไลต์บีค้ำที่สังเคราะห์จากซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขาน้อย
อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 5 เวลาในการตกผลึก 48 ชั่วโมง
อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 135 องศาเซลเซียส

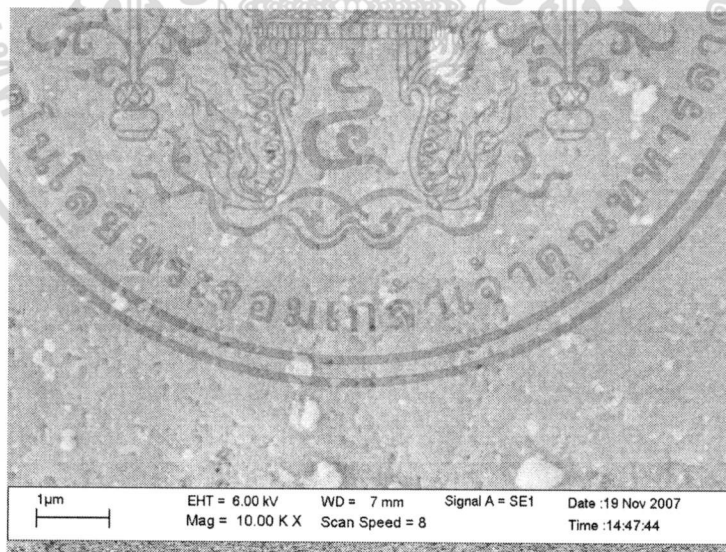


รูปที่ 4.14 SEM ของซีโอไลต์บีค้ำที่สังเคราะห์จากซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขาน้อย
อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 15 เวลาในการตกผลึก 48 ชั่วโมง
อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 135 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.15 SEM ของซีโอไลต์บีด้าที่สังเคราะห์จากซิลิกาที่สกัดจากเถาวัลย์ของชานอ้อย อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 25 เวลาในการตกผลึก 48 ชั่วโมง อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 135 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.16 SEM ของซีโอไลต์บีด้าที่สังเคราะห์จากซิลิกาที่สกัดจากเถาวัลย์ของชานอ้อย อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 35 เวลาในการตกผลึก 48 ชั่วโมง อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 135 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.5 การทดสอบปฏิกิริยา

การทดสอบปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็น ไคเมทิลอีเทอร์ ใช้ซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์จากแหล่งซิลิกาที่แตกต่างกันคือ ซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อยที่มีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 15.81, 24.63 และซิลิกาเชิงพาณิชย์ (Ludox) ที่มีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 21.95 ใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาประมาณ 150, 200, 250 และ 275 องศาเซลเซียส โดยเปรียบเทียบผลิตภัณฑ์ที่ได้ระหว่างซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์จากแหล่งซิลิกาทั้งสองแหล่งหลังจากผ่านการปรับสภาพให้อยู่ในรูปไฮโดรเจนแล้ว

จากผลการศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าจากแหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อย ใช้เวลาในการตกผลึก 48 ชั่วโมง มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 15.81 ซึ่งเป็นสภาวะที่ดีที่สุด รวมทั้งซีโอไลต์ชนิดบีต้าจากแหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อยมีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 24.63 และสภาวะที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าจากแหล่งซิลิกา Ludox ใช้เวลาในการตกผลึก 40 ชั่วโมง มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 21.95 แสดงองค์ประกอบทางเคมีดังตารางที่ 4.4 วิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน (pore volume, V_p) ด้วยวิธีบีอีที แสดงดังตารางที่ 4.5 โดยผลึกของซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์ได้จะถูกแลกเปลี่ยนไอออนด้วยแอมโมเนียมในเตรทและเผาที่อุณหภูมิสูงจนได้เป็นซีโอไลต์ชนิดบีต้าในรูปของไฮโดรเจนซึ่งถูกใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็น ไคเมทิลอีเทอร์

ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์จากแหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อย Si/Al=15.81 (BEA-1), Si/Al=24.63 (BEA-2) และซิลิกาจาก Ludox Si/Al=21.95 (BEA-3)

องค์ประกอบ	BEA-1 (wt%)	BEA-2 (wt%)	BEA-3 (wt%)
MgO	-	-	0.72
Al ₂ O ₃	4.61	3.38	3.69
SiO ₂	82.5	94.4	91.5
K ₂ O	0.83	0.68	0.62
TiO ₂	-	-	0.26
Fe ₂ O ₃	1.25	0.41	0.17
CuO	1.91	0.57	0.19
Na ₂ O	-	-	2.39

ตารางที่ 4.5 สมบัติของซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่ใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอล (BEA-1, BEA-2 และ BEA-3 ตามลำดับ)

ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	สถานะใน การตกผลึก	S_{BET}^a (m^2/g)	V_p^a (ml/g)	ขนาดผลึก (ไมโครเมตร)		
				SEM	สมการ เซอร์เรอร์ ^b	Mastersizer ^c
BEA-1	135°C, 48 ชม.	844	0.19	0.1-1.4	0.45	0.51
BEA-2	135°C, 48 ชม.	953	0.22	0.1-0.7	0.30	0.35
BEA-3	135°C, 40 ชม.	636	0.08	0.2-0.8	0.35	0.4

^a S_{BET} วิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน

^b คำนวณขนาดของผลึกด้วยผลจาก XRD จากสมการเซอร์เรอร์

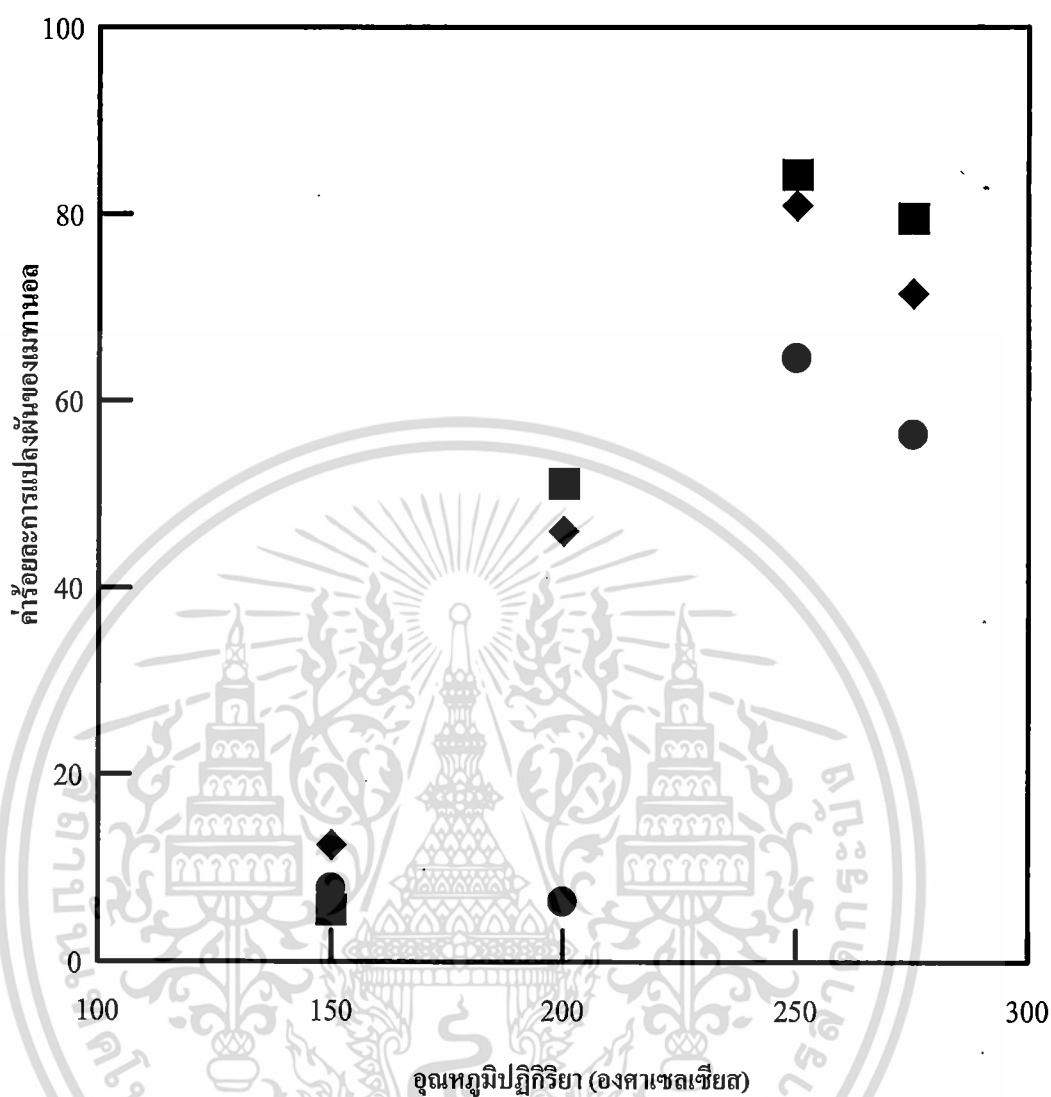
^c Mastersizer เป็นเครื่องมือวัดขนาดอนุภาค

เมื่อทดสอบปฏิกิริยาการจัดน้ำของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิด ที่อุณหภูมิ 150, 200, 250 และ 275 องศาเซลเซียส แสดงค่าร้อยละการแปลงผัน (percent conversion) ของเมทานอลกับอุณหภูมิปฏิกิริยาดังรูปที่ 4.17 พบว่าค่าการแปลงผันของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดมีค่าเพิ่มขึ้น และมีค่าสูงที่สุดที่อุณหภูมิปฏิกิริยาเท่ากับ 250 องศาเซลเซียส โดยตัวเร่งซีโอไลต์ชนิดบีต้าจากแหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขาน้อยชนิด BEA-1 และจากแหล่งซิลิกา Ludox ชนิด BEA-3 ให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลใกล้เคียงกัน เท่ากับร้อยละ 84 และ 81 ตามลำดับ สำหรับซีโอไลต์ชนิดบีต้าจากแหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขาน้อยชนิด BEA-2 ให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลเท่ากับ 64.54 แต่ค่าการแปลงผันของเมทานอลลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นคาดว่าตัวเร่งที่ใช้เกิดการเสื่อมสภาพจากการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดลดลง

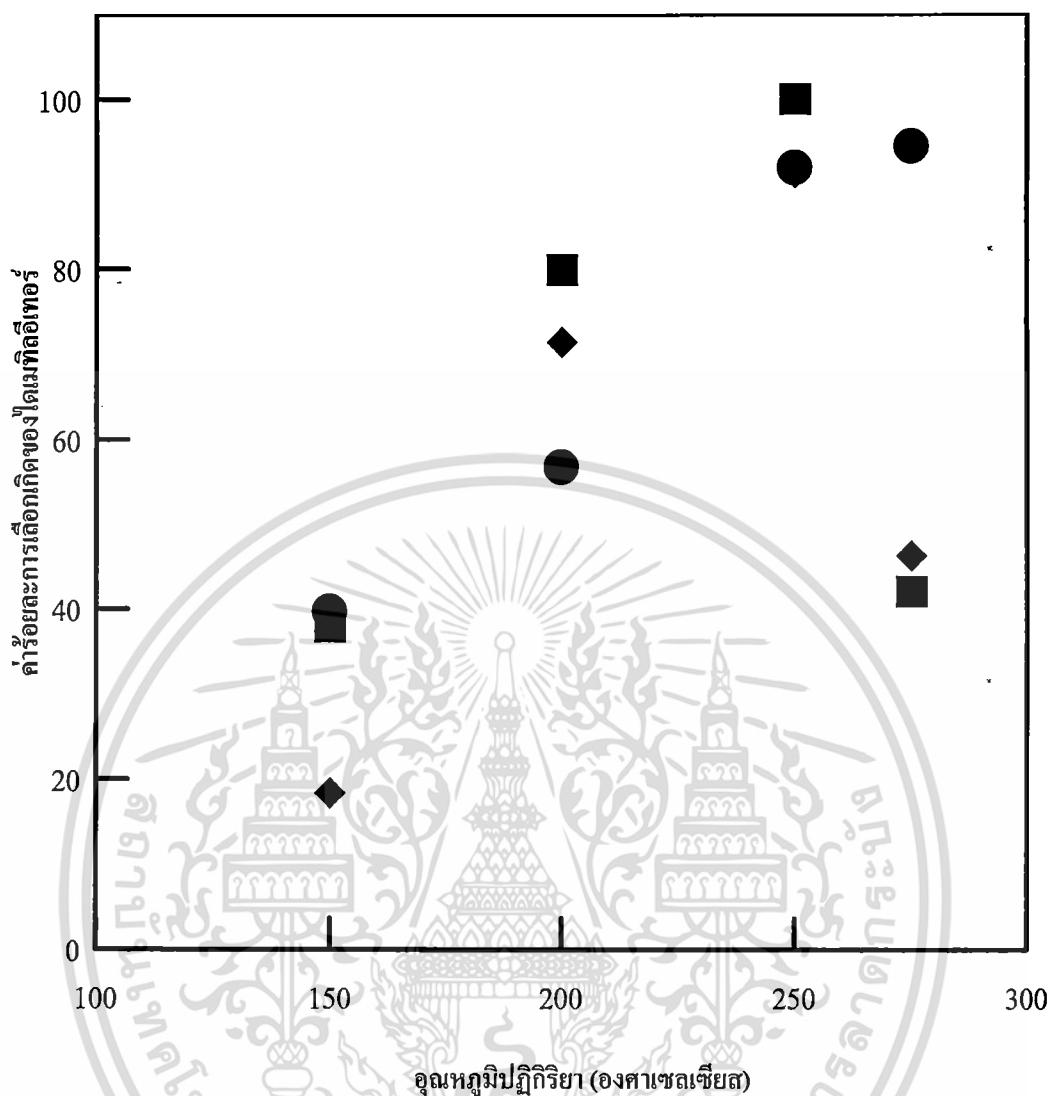
สำหรับค่าการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์นั้นจะเกิดผลิตภัณฑ์เป็นไดเมทิลอีเทอร์ โดยค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์จะมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์จากแหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขาน้อย (BEA-1, BEA-2) และ Ludox (BEA-3) มีค่าร้อยละการเลือกเกิดเท่ากับ 100, 91.36 และ 91.84 ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.18 และพบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์จากแหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขาน้อยที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 15.81 จะมีประสิทธิภาพสูงกว่าซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์จากแหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขาน้อย

ที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 24.63 และแหล่งซิลิกาจาก Ludox ที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 21.95 ในช่วงอุณหภูมิ 150-250 องศาเซลเซียส แล้วลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นที่ 275 องศาเซลเซียส โดยการที่ค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์มีค่าไม่คงที่ เกิดจากการที่มีสารผลิตภัณฑ์ร่วมเกิดขึ้นหลายชนิดและมีปริมาณมาก ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าจะเป็นสารจำพวกสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (C_2-C_3) โดยซีโอไลต์ชนิดบีด้ามีรูขนาดกว้างที่มีฤทธิ์เป็นกรดแบบบรอนสเตดที่แรงและสามารถเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนของเมทานอลไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่นระหว่างการเร่งปฏิกิริยา [21]

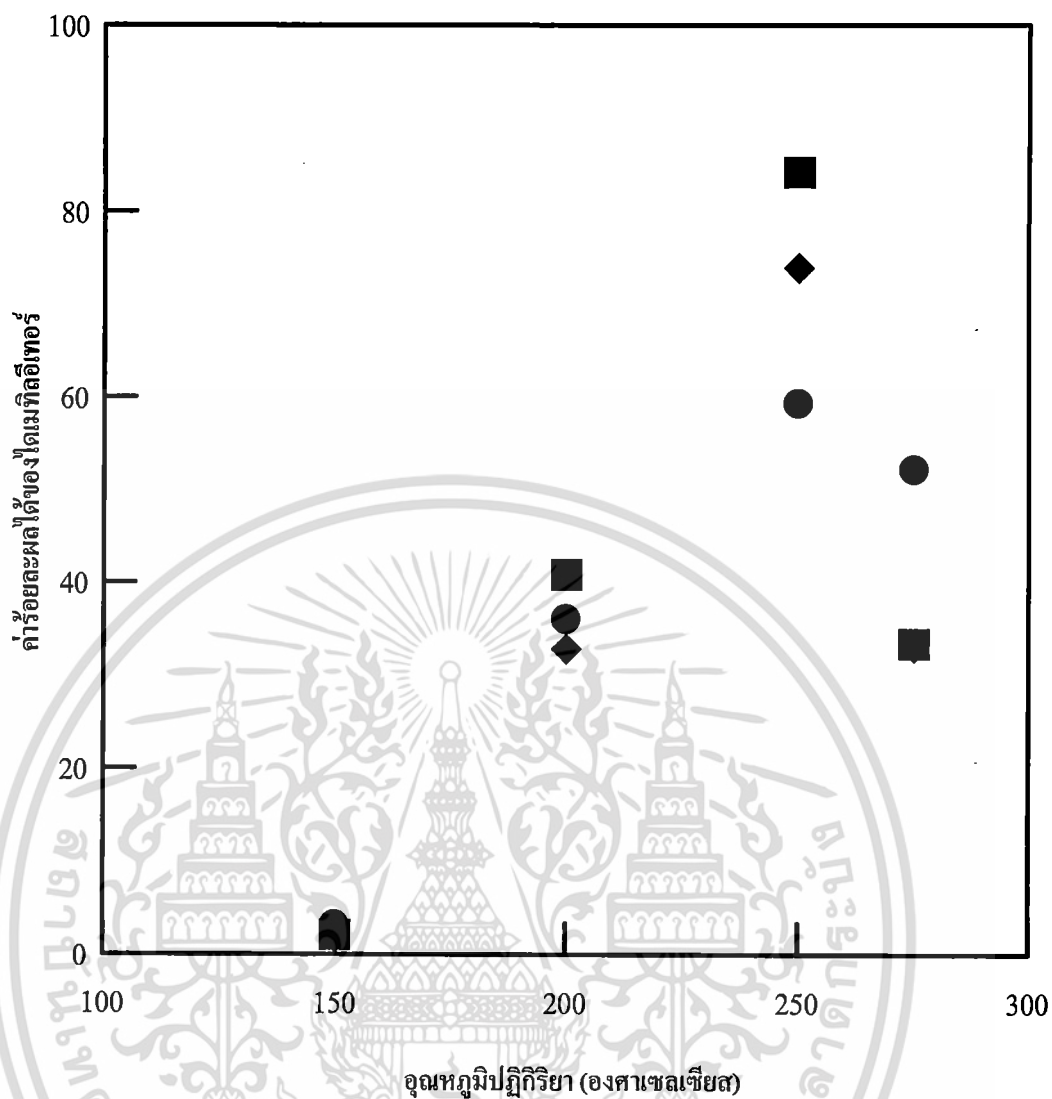




รูปที่ 4.17 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล เมื่อ $WSHV = 10.27 \text{ h}^{-1}$ โดยซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์จาก (■) แหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อย ($Si/Al=15.81$), (●) แหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อย ($Si/Al=24.63$), และ (◆) แหล่งซิลิกาจาก Ludox ($Si/Al=21.95$)



รูปที่ 4.18 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ เมื่อ $WSHV = 10.27 \text{ h}^{-1}$ โดยซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์จาก (■) แหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อย ($Si/Al=15.81$), (●) แหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อย ($Si/Al=24.63$), และ (◆) แหล่งซิลิกาจาก Ludox ($Si/Al=21.95$)



รูปที่ 4.19 ผลของอุณหภูมิและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ เมื่อ $WSHV = 10.27 \text{ h}^{-1}$ โดยซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์จาก (■) แหล่งซีลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อย ($\text{Si}/\text{Al}=15.81$), (●) แหล่งซีลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อย ($\text{Si}/\text{Al}=24.63$), และ (◆) แหล่งซีลิกาจาก Ludox ($\text{Si}/\text{Al}=21.95$)

นอกจากการพิจารณาจากค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ จำเป็นต้องพิจารณาค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ แสดงดังรูปที่ 4.19 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดมีแนวโน้มค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ใกล้เคียงกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์จากแหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อย ชนิด BEA-1, BEA-2 และ BEA-3 มีค่าร้อยละผลได้ที่สูงที่สุดคือร้อยละ 84, 59.27 และ 73 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

จากผลการทดสอบปฏิกิริยาการเปลี่ยนของเมทานอลไปเป็นไดเมทิลอีเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์จากแหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อยที่มีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 15.81 (BEA-1) จะมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์สูงกว่าซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์จากแหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อยที่มีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 24.63 (BEA-2) และจากแหล่งซิลิกา Ludox ที่มีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 21.95 (BEA-3) ซึ่งคาดว่าซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมที่ต่ำกว่าจะมีความเป็นกรดสูง และได้ค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ที่สูง จึงน่าจะเป็นกรดแบบบรอนสเตดมากกว่าความเป็นกรดแบบ ลิวอิส เนื่องจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนของเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์จะเกิดปฏิกิริยาได้ดีบนตัวเร่งที่มีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดมากกว่าความเป็นกรดแบบลิวอิส [22] ดังนั้น ซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์จากแหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อยและจากแหล่งซิลิกา Ludox ที่มีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 24.63 และ 21.95 จึงมีความเป็นกรดแบบบรอนสเตดต่ำกว่าซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์จากแหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของขานอ้อยที่มีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 15.81 เมื่อพิจารณาจากค่าร้อยละผลได้ของไดเมทิลอีเทอร์ที่ลดลงของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัว สังเกตได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวจะมีประสิทธิภาพลดลงที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส คาดว่าเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่ง อันเนื่องมาจากการเกิดโค้ก ทำให้จุดกัมมันต์ลดลง สอดคล้องกับค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลที่ลดลง แสดงดังรูปที่ 4.17 และจากค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ที่ลดลง แสดงดังรูปที่ 4.18 คาดว่าเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (C_2-C_4) เพิ่มขึ้น

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

5.1 สรุปผลการวิจัย

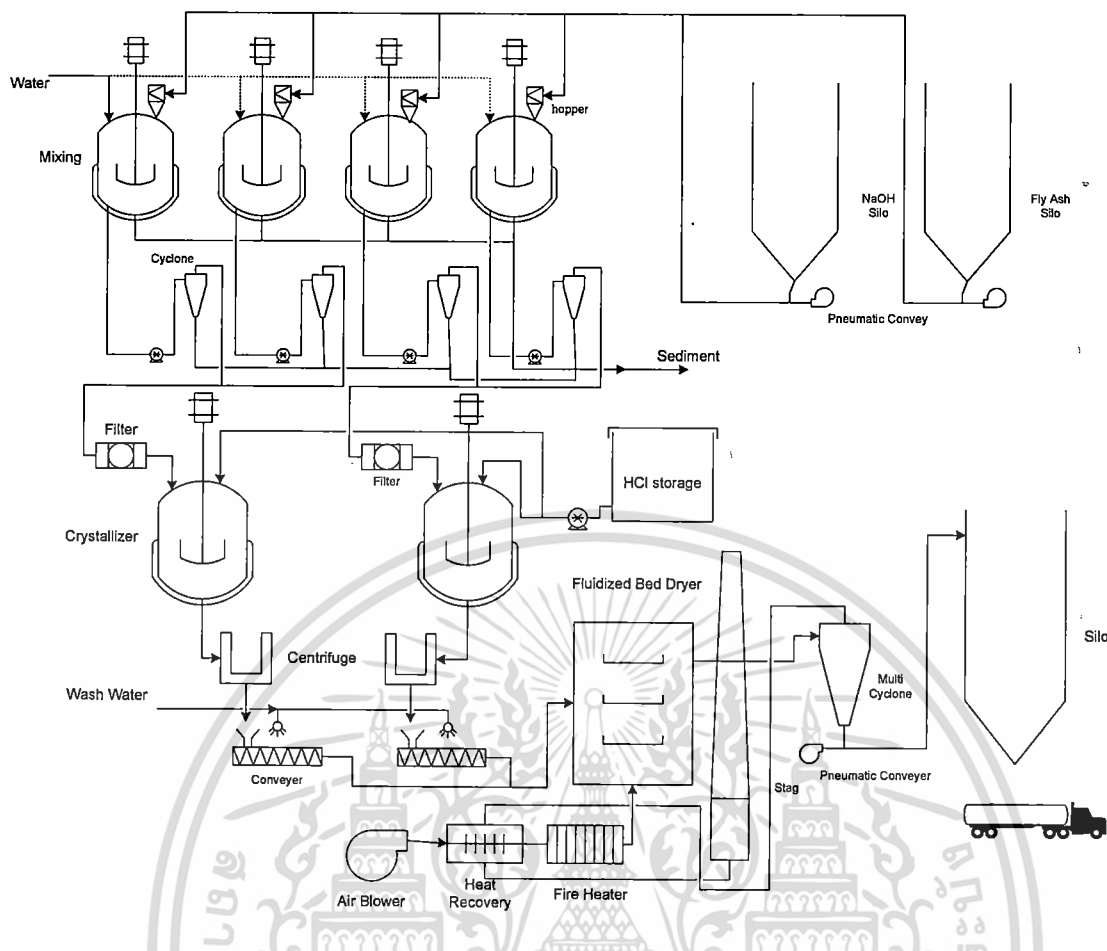
ซีโอไลต์ชนิดบีต้าสามารถสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ใช้เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) เป็นสารเคมีกำหนดโครงสร้าง โดยสถานะในการสังเคราะห์ใช้อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลและความดันคงที่เท่ากับ 135 องศาเซลเซียสและ 3 บาร์ของไนโตรเจนตามลำดับ โดยเปรียบเทียบซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์ด้วยแหล่งซิลิกาที่แตกต่างกัน คือ แหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของชานอ้อยและแหล่งซิลิกาจาก Ludox พบว่าเวลาในการตกผลึกมีอิทธิพลต่อผลึกของซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยของชานอ้อย ซึ่งใช้เวลาในการตกผลึกที่สมบูรณ์ที่สุดภายใน 48 ชั่วโมง มีขนาดผลึกประมาณ 0.1-1.4 ไมโครเมตรและมีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 0.51 ไมโครเมตร โดยพบว่าอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมที่ทำให้ความเป็นผลึกที่ดีที่สุดคือ 15.81 วิเคราะห์ด้วย BET มีพื้นที่ผิวประมาณ 844 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อเปรียบเทียบกับซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์จากแหล่งซิลิกา Ludox ที่ใช้เวลาในการตกผลึก 40 ชั่วโมง มีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 21.95 ขนาดผลึกประมาณ 0.2-0.8 ไมโครเมตรและมีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 0.4 ไมโครเมตร มีพื้นที่ผิวประมาณ 636 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากแหล่งซิลิกาทั้งสองแหล่งมีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย เมื่อทดสอบประสิทธิภาพของซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่สังเคราะห์ได้ในการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ โดยค่าการแปลงผันของ เมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมีค่าเพิ่มขึ้น และมีค่าสูงที่สุดที่อุณหภูมิปฏิกิริยาเท่ากับ 250 องศาเซลเซียส โดยตัวเร่งซีโอไลต์ชนิดบีต้าจากแหล่งซิลิกาที่สกัดจากเถ้าลอยของชานอ้อยและจาก Ludox ให้ค่าการแปลงผันของเมทานอลใกล้เคียงกัน ซึ่งปรากฏผลของปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลไม่แตกต่างกัน ซึ่งประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์ไม่ได้ขึ้นอยู่กับแหล่งซิลิกาของซีโอไลต์ชนิดบีต้าที่ถูกสังเคราะห์ขึ้น แต่ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมของซีโอไลต์ชนิดบีต้าเป็นหลัก

5.2 การออกแบบโรงงานผลิตซิลิกาเจลและซีโอไลต์บีต้า

ในการออกแบบโรงงานผลิตซิลิกาเจลและซีโอไลต์ ได้แบ่งหน่วยผลิตย่อยๆต่างๆดังนี้

5.2.1 ขั้นตอนการผลิตซิลิกาเจล

นำเถ้าลอย และ โซดาไฟ (NaOH) จากไซโคลงในถังปฏิกรณ์ ผสมน้ำ และทำการปั่นกวนที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ของผสมที่ได้จะทำการแยกส่วนที่ไม่ละลาย ออกโดยใช้ ไซโคลน ส่วนที่เป็นของแข็งจะถูกนำไปฟุ้งกลบ ในขณะที่ซิลิกาที่ละลาย จะทำการกรองอีกครั้งด้วยชุดเครื่องกรอง และจะทำการตกตะกอนซิลิกาที่ละลายอยู่โดยการปรับค่าความเป็นกรด่างโดยใช้ กรดเกลือ (HCl) ในเครื่องก่อผลึก (Crystallizer) เป็นเวลา 18 ชั่วโมง ตะกอนซิลิกาที่เกิดขึ้นจะถูกแยกออกโดยใช้เครื่องแยกเหวี่ยง (Centrifuge) และถูกล้างด้วยระบบสายพาน และล้างด้วยน้ำในขณะล้าง ซิลิกาที่ผ่านการล้างด้วยน้ำแล้วจะทำการส่งไปยังระบบอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 °C ซิลิกาเจลที่อบแห้งแล้ว จะถูกส่งไปยังไซโคลนเพื่อแยกส่วนที่เป็นของแข็ง และนำไปเก็บไว้ยังไซโล ในขณะทำการผลิตซีโอไลต์จะนำซิลิกาเจลไปละลายอีกครั้งโดยใช้ โซดาไฟ และนำไปผสมกับโซเดียมอะลูมิเนตตามสัดส่วนที่ต้องการ หลังจากนั้นจะทิ้งให้ตกผลึกที่ 80 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นจะถูกแยกโดยเครื่องแยกเหวี่ยง และล้างด้วยน้ำจากนั้นจะทำการ นำไปอบแห้งที่ 120 °C และนำไปเก็บไว้ยังไซโล แผนภาพอุปกรณ์กระบวนการผลิตซิลิกาเจลแสดงดังรูปที่ 5.1



รูปที่ 5.1 แผนผังอุปกรณ์การผลิตในหน่วยผลิตซิลิกาเจล

5.2.2 ขั้นตอนการผลิตซีโอไลต์บีต้า

นำซิลิกาเจล และ โซดาไฟ (NaOH) จากไซโลลงในถังปฏิกรณ์ ผสมน้ำ และทำการปั่นกวนที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ของผสมที่ได้จะทำการแยกส่วนที่ไม่ละลาย ออกโดยใช้ โซโคลน ซิลิกาที่ละลาย จะทำการกรองอีกครั้งด้วยชุดเครื่องกรอง จากนั้นทำการผสมกับโพแทสเซียมคลอไรด์ โซเดียมคลอไรด์ โซเดียมอะลูมินेट และ TEAOH ตามสัดส่วนที่กำหนด โดยทำการผสมในเครื่องก่อกผลึกโดยทำการปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นจะทิ้งไว้ให้ก่อกผลึกโดยไม่มีการกวนเป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 135°C ที่ความดันเริ่มต้น 3 บรรยากาศ หลังจากนั้นผลึกที่เกิดขึ้นจะถูกแยกออกโดยใช้เครื่องแยกเหวี่ยง และถูกถาล้างโดยระบบสายพาน และล้างด้วยน้ำในขณะที่ถาล้าง ซีโอไลต์ที่ผ่านการล้างด้วยน้ำแล้วจะทำการส่งไปยังระบบอบแห้งที่อุณหภูมิ 120°C จากนั้นทำการเผาที่อุณหภูมิ 540 °C ซีโอไลต์ที่อบและเผาแล้ว จะถูกส่งไปยังไซโคลนเพื่อแยกส่วนที่เป็นของแข็ง และนำไปเก็บไว้ยังไซโล แผนผังอุปกรณ์การผลิตในหน่วยผลิตซีโอไลต์แสดงดังรูปที่ 5.2

เอกสารอ้างอิง

- [1] ปรีชา สุริย์พันธุ์, กรมวิชาการเกษตร “การใช้ประโยชน์ผลิตภัณฑ์ต่างๆจากอ้อย”
www.sugarzone.in.th
- [2] Kuprianov, V.I., Janvijitsakul, K. and Perchart, W. (2006), **Co-firing of sugarcane bagasse with rice husk in a conical fluidized-bed combustion**, Fuel, 85, 434-442.
- [3] Singh, N.B., Singh V.D. and Rai, S. (2000), **Hydration of bagasse ash-blended portland cement**, Cement and Concrete Research., 30, 1485-1488.
- [4] Hernandez, J.F., Middendorft, B., Gehrke, M. and Budelmann, H. (1998), **Use of waste of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: Study of the reaction**, Cement and Concrete Research., 28, 1525-1536.
- [5] Prasetyoko, D., Ramli, Z., Endud, S., Hamdan, H. and Sulikowski, B. (2006), **Conversion of rice husk ash to zeolite beta**, Waste Management., 26, 1173-1179.
- [6] Hagen, J., **Industrial catalysis**, Wiley-VCH: A practical approach, 1999.
- [7] Ding, L., Zheng, Y., Zhang, Z., Ring, Z. and Chen, J. (2006), **Effect of agitation on the synthesis of zeolite beta and its synthesis mechanism in absence of alkali cations**, Microporous and Mesoporous Materials., 94, 1-8.
- [8] ภาณุสิทธิ์ ฐระท่า “การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดบีต้าจากเถ้าลอยถ่านลิกไนต์” ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2544
- [9] King, R.B. **Encyclopedia of inorganic chemistry**, Chichester: John Wiley, 1994, 4365-4391.
- [10] Szoztak, R. **Molecular Sieve Principles of Synthesis and Identification**, New York: Van Nostrand Reingold, 1989, 1-50.
- [11] Chen William, N.Y., Garwood, E. and Dwyer, F.G. “**Shape selective catalysis in industrial applications**, 2nd, New York: Marcel Dekker, 1996.
- [12] Mrier, W.M. and Olson, D.H., **Atlas of zeolite structure types**, 3rd revised ed., int. zeolite Assoc. Boston: Butterworth-Heiemann, 1992.
- [13] Auerbach, S.M., Carrado, K.A and Dutta, P.K., **Handbook of zeolite science and technology**, New York: Marcel Dekker, 2003.
- [14] Inada, M., Eguchi, Y. , Enomoto, N. and Hojo, J. (2005), **Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica-alumina composition**, Fuel, 84, 293-304.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [15] Matsukata, M., Osaki, T., Ogura, M. and Kikuchi, E. (2002), **Crystallization behavior of zeolite beta during steam-assisted crystallization of dry gel**, Microporous and Mesoporous Materials., 56, 561-10.
- [16] Mintova, S., Valtchev, V., Onfroy, T., Marichal, C., Knozinger, H. and Bein, T. (2006), **Variation of the Si/Al ratio in nanosized zeolite Beta crystals**, Microporous and Mesoporous Materials., 90, 237-245.
- [17] Schmidt, W., Toktarev, A., Schuth, F., Lone J.G.K. and Unger, K.K., **The influence of different silica sources on the crystallization kinetics of zeolites beta.**
- [18] Zaiku, X., Quigling, C., Bo, C. and Chengfang, Z. (2001), **Influence of alkalinity on particle size distribution and crystalline structure in synthesis of zeolite beta**, Crystal Engineering., 4, 359-372.
- [19] US Patent 6039864 (2000).
- [20] Fu, Y., Hong, T., Chen, J., Auroux, A. and Shen, J. (2005), **Surface acidity and the dehydration of methanol to dimethyl ether**, Thermochemica acta, 43, 422-26.
- [21] Dimitrova, R., Gunduz, G., Dimitrova, L., Tsonchera, T., Yilmaz, S. and Urquiza Gonzalez, E.A. (2004), **Acidic sites in beta zeolites in dependence of the preparation methods**, Journal of molecular catalysis, 214, 265-268.
- [22] Tsoncheva, T. and Dimitrova, R. (2002), **Methanol conversion to hydrocarbons on porous aluminosilicates**, Applied Catalysis A: General, 22, 5101-107.
- [23] Robson, H. and Petter, K., **Verified syntheses of zeolitic materials**, 2nd revised ed., pp 115-116 Elsevier, 2001.
- [24] อุทัย ฐปหอม “ผลของขนาดอนุภาคและอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมต่อความเสถียรทางความร้อนและความชื้นของซีโอไลต์บีต้า พอลิคริสตัลไลน์” ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545
- [25] คลิตา ตั้งคนานุรักษ์. 2542. เทคนิคการแยกสารเคมี. กรุงเทพฯ : สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [26] Kim, D.S., Chang, J.S., Hwang, J. S., Park, S.E. and Kim, J. M. (2004), **Synthesis of zeolite beta in fluoride media under microwave irradiation**, Microporous and Mesoporous materials, 68, 77-82.

- [27] Jon, H., Lu, B., Oumi, Y., Itabashi, K. And Sano, T. (2006), **Synthesis and thermal stability of beta zeolite using ammonium fluoride**, Microporous and Mesoporous materials, 89, 88-95.
- [28] Wittayakun, J., Grisdanurak, N., Nuntaitawegon, B., Kinge, G. and Vinek, H. (2005), **NO reduction by carbonmonoxide by cobalt on zeolite beta.**, ASEAN Journal of chemical Engineering, 5, 147.
- [29] จตุพร วิทยาคุณ และนุรักษ์ กฤษดาณุรักษ์. 2547. การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.

