สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์ ZSM-5 เมมเบรนจากเถ้าแกลบ

Synthesis of ZSM-5 Membrane from Rice Husk

โดย ดร. ภิเษก รุ่งโรจน์ชัยพร

ภาควิชาเคมี

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

RCH
TN
948
.Z44
ภ56ส ก

เลขหมู่ 116883
เลขทะเบียน
วัน เดือน ปี 16 ส.ค. 2554

b. 19292991x
i.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์เมมเบรนจากเถ้าแกลบ โดยทำการเปลี่ยนเถ้าแกลบให้เป็นซิลิกอนไดออกไซด์ด้วยวิธีการใช้กรดและเบสทำปฏิกิริยา โดยในการสังเคราะห์ให้ได้เป็นซิลิกาบริสุทธิ์นั้น เวลาในการสังเคราะห์ที่เหมาะสมคือ 1 วัน และสามารถให้ค่าเปอร์เซ็นต์ซิลิกามากที่สุด ในการวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ NaY เมมเบรน และ ZSM-5 เมมเบรนได้สำเร็จ และได้มีการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและสัณฐานวิทยาของซีโอไลต์เมมเบรนด้วยเครื่อง XRD SEM และ FESEM

คำสำคัญ : ซีโอไลต์เมมเบรน, NaY, ZSM-5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ABSTRACT

In this research, the zeolites membrane was prepared by hydrothermal method from rice husk ash (RHA). RHA was converted to silicon dioxide by a reaction acid and base and determined the optimum condition by various reaction times. The appropriate time to synthesis with high yield of silicon dioxide is 1 day. We have successfully synthesized zeolite NaY and ZSM-5 and characterized with XRD, SEM and FESEM.

Keywords : ซีโอไลต์เมมเบรน, NaY, ZSM-5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

ในการจัดทำโครงงานวิจัยนี้ทางผู้จัดสามารถทำงานวิจัยให้สำเร็จลุล่วงไปได้เป็นอย่างดี โดยได้รับการสนับสนุนจากทาง ภาควิชาเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และได้รับเงินทุนสนับสนุนงานวิจัยจากทางสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ นอกจากนี้ทางผู้ทำวิจัยต้องขอขอบคุณในความอนุเคราะห์ โดยได้มีการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือบางอย่างจากทางมหาลัยในสหรัฐอเมริกา คือที่ University of Houston

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	VIII
สารบัญรูป	X
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาของซีโอไลต์	2
1.2 สมบัติของซีโอไลต์	3
1.3 การสังเคราะห์ซีโอไลต์	4
1.4 โครงสร้างของซีโอไลต์	5
1.5 ประโยชน์ของซีโอไลต์	5
1.6 ซีโอไลต์ชนิด Y	6
1.7 โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด Y	7
1.8 ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5	8
1.9 โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด Y	9
1.10 ซีโอไลต์เมมเบรน	10
1.11 ขั้นตอนการทำวิจัย	10
บทที่ 2 วิธีการวิจัย	11
2.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด Y และ ZSM-5	11
บทที่ 3 และ4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	16
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	33
เอกสารอ้างอิง	34

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. บทนำ

ซีโอไลต์เป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate Compound) และส่วนใหญ่เป็นสาร อนินทรีย์จำพวกโลหะออกไซด์ของเตตราฮีดรา SiO_4 และ AlO_4 โดยโมเลกุลทั้งสองจะมีการแชร์ออกซิเจนระหว่างกันและประกอบกันเป็นโครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลต์ และมีองค์ประกอบทางเคมีดังนี้

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].zH_2O$$

โดย x และ y เป็นเลขจำนวนเต็ม อัตราส่วนของ y/x จะมีค่าเท่ากับหรือมากกว่า 1 ส่วน n นั้นเป็นจำนวนวาเลนซ์ของไอออนบวกของ M สำหรับ z นั้นจะเป็นจำนวนโมเลกุลของน้ำในแต่ละเซลหน่วยหรือที่เรียกว่า unit cell ที่ภายในโครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลต์จะมีความพรุนสูง ซึ่งจัดอยู่ในจำพวกที่มีความพรุนของโมเลกุลแบบไมโครพอรัส (microporous molecules) และมีความพรุนอยู่ในช่วงไม่เกิน 20 Å โดยทั่วไปโครงสร้างของซีโอไลต์มีขนาดของช่องว่างหรือโพรงที่สม่ำเสมอ ซึ่งจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสและสามารถคัดแยกโมเลกุลของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ได้ จึงนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมี เช่น ในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน การเกิดอะโรแมติก การเปลี่ยนไอโซเมอร์ เป็นต้น ซีโอไลต์มีทั้งที่พบตามธรรมชาติและที่สังเคราะห์ขึ้น ซึ่งสามารถทำได้โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล การทำปฏิกิริยาต้องใช้ระยะเวลา ความดัน และอุณหภูมิที่กำหนดภายใต้สภาพไอน้ำอิ่มตัว องค์ประกอบหลักในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ประกอบด้วย อะลูมิเนียม ซิลิกอน ไอออนบวก และสารเคมีอื่น ๆ เช่น สารกำหนดโครงสร้าง (template) ซึ่งช่วยในการเลือกเกิดของซีโอไลต์ที่ต้องการ [1]

ซีโอไลต์เมมเบรน (Zeolite Membrane) เริ่มพัฒนาในอเมริกาตั้งแต่ปี 1960 และได้เริ่มใช้ประโยชน์ในเชิงพาณิชย์และอุตสาหกรรม ในปี 1975 เป็นต้นมา เมืองไทยได้เริ่มรู้จักและนำมาใช้ประมาณต้นๆปี 1990 โดยมีการนำวัตถุดิบชนิดต่าง ๆ มาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ อย่างเช่น Rawtani และคณะ ได้สังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 โดยใช้ซิลิกาจากเถ้าแกลบ และใช้เตตระโพรพิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นสารกำหนดโครงสร้าง[2] Weitkamp และคณะ สังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-48 ใช้แกลบเป็นแหล่งซิลิก้าและเฮกซะไดเอมีน (1,6-hexanediamine, C_6DN) เป็นสารโครงสร้าง ธีระพงษ์ และคณะ สังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จากเถ้าลอยของถ่านหินลิกไนต์โดยใช้เตตระโพรพิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (TPABr) เป็นสารโครงสร้าง ได้ ZSM-5 [3] 23 – 43 % เกศณีย์ สังเคราะห์ ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จากเพอร์ไลต์ ได้ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 71% [4] มณี สังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จากแกลบ โดยเตรียมซิลิกาจากแกลบได้โดยนำแกลบมาทำความสะอาดด้วยกรดไฮโดรคลอริก 1 M จากนั้นนำไปเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจน 700 °C เป็นเวลา 60 นาที ได้ซิลิกาอสัณฐานบริสุทธิ์ 99% สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ คืออัตราส่วนโดยโมลของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

SiO_2/Al_2O_3 50 ,OH^-/SiO_2 0.3, TPABr/Al_2O_3 0.5 ,อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 220 °C ความดันเริ่มต้น 3 atm ระยะเวลา 4 ชั่วโมง [5]

เนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมมีความสามารถผลิตข้าวได้จำนวนมาก ในการสีข้าวเพื่อแยกเปลือกข้าวออกจากเมล็ด จะได้ข้าวสารที่ลอกเปลือกออกแล้วกับแกลบ ซึ่งแกลบก็คือผลผลิตพลอยได้จากการสีข้าวจำนวนมาก เนื่องจากแกลบมีความหนาแน่นต่ำทำให้เกิดปัญหาในการจัดเก็บเพราะต้องใช้เนื้อที่มาก การใช้ประโยชน์ของแกลบส่วนมากจะนำไปใช้ประโยชน์โดยตรง เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิง ใช้ในฟาร์มเลี้ยงสัตว์ เป็นแหล่งธาตุอาหารของพืช ใช้เป็นฉนวนความร้อน เป็นต้น ในแกลบมีองค์ประกอบทางเคมีที่สำคัญได้แก่ ซิลิกาในปริมาณสูง เมื่อเผาแกลบภายใต้สภาวะที่เหมาะสมจะได้เถ้าของแกลบที่มีซิลิกาประมาณ 95% wt. ซึ่งสามารถนำเอาแกลบไปเป็นสารตั้งต้นในในการสังเคราะห์ซิลิกา ซึ่งสามารถนำไปผลิตเป็นซีโอไลต์ได้ ดังนั้นโครงงานนี้จึงศึกษาการนำเถ้าแกลบมาสังเคราะห์ซิลิกาโดยใช้กรดไฮโดรคลอริก เพื่อลดต้นทุนจากการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากสารตั้นต้นทางการค้า [6]

จุดมุ่งหมายของโครงงานเพื่อสังเคราะห์ซีโอไลต์จากสารตั้งต้นทางการค้าและจากเถ้าแกลบที่ได้จากการเผาแกลบเป็นเชื้อเพลิง โดยทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตซิลิกา โดยการเปลี่ยนอัตราส่วนของสารตั้งต้น เวลา และอุณหภูมิ ที่เหมาะสม เพื่อให้ได้ผลการทดลองที่ดีที่สุด จากนั้นจึงนำไปสังเคราะห์เป็นซีโอไลต์เมมเบรนเพื่อแยกน้ำออกจากเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ทั้งนี้เนื่องจาก เอทานอลที่ผลิตขึ้นจากการหมักต้องผ่านกรรมวิธีเพื่อทำให้มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้นเป็น 99.5% หรือมากกว่าจึงจะสามารถนำมาผลิตน้ำมันแก๊สโซฮอลได้ ซึ่งสารประเภทซีโอไลต์ที่สังเคราะห์มีสมบัติพิเศษคือสามารถดูดน้ำในสภาวะที่เย็นและคายน้ำออกเมื่อได้รับความร้อน โดยใช้หลักการนี้ในการกำจัดน้ำออกจากเอทานอล โดยยอมให้โมเลกุลน้ำผ่านเข้าไปในโมเลกุล ขณะที่โมเลกุลของเอทานอลที่มีขนาดใหญ่กว่าจะผ่านไปไม่ได้ จึงทำให้เกิดการแยกขึ้น ทำให้ได้เอทานอลที่มีความบริสุทธิ์มากขึ้น เพื่อนำไปผลิตน้ำมันแก๊สโซฮอล

1.1 ที่มาของซีโอไลต์

ซีโอไลต์ นั้น มีรากศัพท์มาจากภาษากรีก *zeo* แปลว่า to boil และ *lithos* แปลว่า stone รวมความหมายแล้วก็คือ boiling stone หรือ หินเดือด [7, 8] ชื่อเรียกซีโอไลต์นั้นถูกใช้เป็นครั้งแรกโดยนักธรณีวิทยาชาวสวีเดนชื่อ ครอนสเต็ด (Cronstedt) ซึ่งเขาได้ใช้อธิบายแร่สทิลไบร์ท Stilbite (STI) ที่เขาพบในปี 1756 เกือบร้อยปีหลังจากนั้นจึงมีการบันทึกว่าซีโอไลต์นั้นมีสมบัติที่สามารถดูดและคายน้ำได้ (adsorption/desorption of water)[9] และอีกไม่กี่ปีต่อมาก็ได้มีรายงานเกี่ยวสมบัติของซีโอไลต์เกี่ยวกับการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange)[10] ในปี 1925 ได้มีรายงานเพิ่มเติมเกี่ยวกับสมบัติของซีโอไลต์ว่าสามารถคัดแยกสารอินทรีย์ที่มีขนาดโมเลกุลต่างกันได้ (shape selective)[11] จากนั้นในปี 1932 ได้มีคำเรียกแร่ประเภทที่เป็นซีโอไลต์ว่าเป็นสารจำพวกโมเลกุลาซีพ หรือ ตัวแยกโมเลกุล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(molecular sieve) [12] โดยซีโอไลต์เป็นของแข็งอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) ที่มีโครงสร้าง 3 มิติ หน่วยย่อยพื้นฐานคือ ศูนย์กลางทรงสี่หน้า (tetrahedral center) ซึ่งอาจเป็นอะตอมซิลิกอนหรืออะลูมิเนียม (เรียกว่าอะตอม T) โดยอะตอม T จะสร้างพันธะกับออกซิเจน 4 อะตอม ในทางกลับกันออกซิเจนแต่ละอะตอมก็จะสร้างพันธะกับอะตอม T 2 อะตอม เกิดเป็นพันธะเชื่อมโยง T-O-T

ซีโอไลต์สามารถแบ่งได้เป็น 2 กลุ่ม คือ ซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองในธรรมชาติ จากอุณหภูมิและความดันภายใต้พื้นโลก และซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นจากการสังเคราะห์ ซีโอไลต์ที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันนี้ส่วนใหญ่เป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิประมาณ 100-160 °C ภายใต้ระบบปิด ที่มีการควบคุมสภาวะ อุณหภูมิ ความดัน เวลา ชนิด และความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มีความเฉพาะเจาะจงกับซีโอไลต์แต่ละชนิด ซึ่งซีโอไลต์มีคุณสมบัติในการดูดซับน้ำ

ดังนั้นจึงศึกษาเพื่อทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Y และ ซีโอไลต์ ZSM-5 โดยเปรียบเทียบโดยการใช้ ซิลิกา (silica) ที่ทำการสังเคราะห์จากแกลบเปรียบเทียบกับ ซิลิกา (silica) ที่ได้จากสารเคมีทางการค้า

1.2 สมบัติของซีโอไลต์ [13]

แบ่งออกเป็น 3 ประเภท คือ

1. สมบัติการดูดซับน้ำ (Desiccant)

ซีโอไลต์ที่พบในธรรมชาติมักมี Si/Al ค่อนข้างต่ำ (~1-5) ทำให้มีความเป็นขั้วสูง ซึ่งซีโอไลต์ที่มีอลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบในปริมาณสูงนั้นสามารถดูดซับน้ำที่มีขั้ว เช่น น้ำ ได้ดี

การที่ซีโอไลต์ที่มี Si/Al ต่ำ สามารถดูดซับน้ำได้ดีนั้น เนื่องจากมี exchangeable cation ในโครงสร้างเป็นจำนวนมาก และ exchangeable cation ที่เกิดอันตรกิริยากับน้ำได้เป็นอย่างดี และการที่ซีโอไลต์มีรูพรุนระดับจุลภาค ทำให้โมเลกุลน้ำที่ถูกดูดซับมีอันตรกิริยา กับผนังรูพรุนซีโอไลต์ได้ดี และเกิดการควบแน่นในหลอดรูเล็กเป็นของเหลว ได้ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดในสภาวะปกติ เรียกการควบแน่นในรูพรุนขนาดเล็กนี้ว่า Capillary condensation

ซีโอไลต์ Y มีสมบัติของ Si/Al 1-2.5 ต่ำ แสดงว่ามีความสามารถในการดูดซับน้ำสูง ส่วนซีโอไลต์ ZSM-5 มีสมบัติของ Si/Al >15 แสดงว่ามีความสามารถในการดูดซับน้ำต่ำ

2. สมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนบวก

ระยะห่างของตำแหน่งที่แลกเปลี่ยน (Site Proximity) การแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่มีขนาดใหญ่ในโครงสร้างแบบโพรง (cage) ถ้ามี Si/Al ค่อนข้างต่ำทำให้มี exchangeable cation ในโครงสร้างเป็นจำนวนมาก หรือมีการแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่มีประจุมากกว่า 1 ในโครงสร้างที่มี Si/Al สูง โดยอาจพิจารณาเป็นระยะขจัดระหว่างอะลูมิเนียม 2 ตัวในโครงสร้าง ซึ่งขึ้นกับ Si/Al ของซีโอไลต์เป็นหลัก คือ ซีโอไลต์ที่มี Si/Al สูงจะมีโอกาสที่ประจุลบที่อยู่กับที่บริเวณตำแหน่งของอะลูมินา (negative framework charge) อยู่ห่างกันมากกว่าซีโอไลต์ที่มี Si/Al ต่ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซีโอไลต์ ZSM-5 มี Si/Al >15 จะมีระยะห่างของตำแหน่งที่แลกเปลี่ยน (Site Proximity) ที่ห่างกันมาก จนไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความสามารถในการให้โปรตอนของกันและกัน ซีโอไลต์ Y มี Si/Al ~1-2.5 จะมีระยะห่างของตำแหน่งที่แลกเปลี่ยน (Site Proximity) ที่ห่างกันไม่มากนัก จะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความสามารถในการให้โปรตอนของกันและกัน

3. สมบัติการคัดแยกโมเลกุล (Molecular Sieves)

จากการที่ซีโอไลต์มีรูพรุนระดับจุลภาค (Microporousity) เมื่อให้ความร้อนจนระเหยจากรูพรุนจนหมด รูพรุนจะมีสภาพว่างเปล่า (Space) ที่สะสมพลังงานไว้อย่างน้อยเท่ากับพลังงานที่ใช้ในการคายซับน้ำออกจากรูพรุน สมบัติของซีโอไลต์และโมเลกุลที่ถูกดูดซับ จะเป็นตัวกำหนดความสามารถในการคัดสรรการดูดซับ (Adsorption Selectivity) ของซีโอไลต์แล้ว สภาวะที่ใช้ในการดูดซับก็มีผลต่อ การคัดสรรในการแยก (Sieving Selectivity)

จากความรู้ที่ว่าสมบัติการเป็นตัวแยกโมเลกุล (molecular sieve) ของซีโอไลต์ขึ้นกับขนาดของช่องว่างที่อยู่ระหว่างโครงสร้างหน่วยย่อย และเราสามารถควบคุมขนาดของช่องนี้โดยควบคุมอุณหภูมิและประจุบวกที่อยู่ภายในหรืออยู่รอบๆ ช่องว่าง ทำให้บังช่องว่างนี้ไว้บางส่วน และนักเคมีสามารถเพิ่มหรือลดขนาดช่องว่างนี้ได้โดยการปรับปัจจัยสองประการดังกล่าว จึงมีการสังเคราะห์สารที่มีโครงสร้างคล้ายซีโอไลต์ และใช้สารกลุ่มนี้เป็นตัวแยกโมเลกุล และใช้สารดังกล่าวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซึ่งนอกจากจะเป็นการประหยัดพลังงานและลัดขั้นตอนเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาเคมีเร็วขึ้นแล้ว ยังสามารถสร้างมูลค่าของสารตั้งต้นให้เป็นออกมาเฉพาะผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เช่น เพิ่มค่าออคเทนของน้ำมัน โดยกำจัดองค์ประกอบที่เป็นสายตรง หรือแยกสารไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัวออกจากชนิดไม่อิ่มตัว เป็นต้น

ซึ่งซีโอไลต์ Y ที่มีขั้วสูง (Si/Al ต่ำ) จะสามารถดูดซับโมเลกุลที่มีขั้วสูง ส่วน ซีโอไลต์ ZSM-5 มีขั้วต่ำ (Si/Al สูง) จะสามารถดูดซับโมเลกุลที่มีขั้วต่ำได้ดี

1.3 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ (Zeolite Synthesis)

ปัจจุบันมีการพัฒนาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ เช่น การใช้ Microwave ในการให้ความร้อน[14] การใช้สารละลายที่มีฟลูออไรด์เป็นตัวกลาง หรือการสังเคราะห์โดยไม่ใช้น้ำ ซึ่งพัฒนามาจากการศึกษาสภาวะที่เกิดซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ทั้งที่พบในธรรมชาติ โดยใช้สารละลายเบสเป็นตัวกลางเท่านั้น ซึ่ง บาร์เรอร์ (Barrer) เป็นผู้ที่มีบทบาทในยุคแรก[15] เพื่อเป็นพื้นฐานในการจำแนกประเภทของซีโอไลต์ ทั้งจากธรรมชาติและจากการสังเคราะห์ ในช่วงแรกของการสังเคราะห์ อะลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicate gel) บางส่วนจะเกิดการ hydrolysis ให้อยู่ในรูปของสารละลาย ในสารละลายที่มีประจุสูงทำให้เกิดการละลายในน้ำได้ดีอะลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicate gel) จะมีความเสถียรในรูปของสารละลาย (Stable Solution)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.4 โครงสร้างของซีโอไลต์

การจัดเรียงตัวของโครงสร้างซีโอไลต์ในขั้นต้นเริ่มจากโครงสร้างปฐมภูมิ (Primary building unit) ซึ่งมีลักษณะเป็นทรงสี่หน้า (tetrahedral) ที่มีออกซิเจน 4 อะตอมล้อมรอบซิลิกอนหรืออะลูมิเนียม 1 อะตอม โครงสร้างปฐมภูมิจะมีการเชื่อมโยงกันโดยผ่านของออกซิเจนทั้งสี่อะตอมเพื่อจัดเรียงเป็นโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary building unit) โครงสร้างทุติยภูมิสามารถมีการสร้างพันธะเชื่อมต่อกันระหว่างโครงสร้างทุติยภูมิด้วยกันเอง เรียกว่า โครงสร้าง ตติยภูมิ (Tertiary building unit) โครงสร้าง ตติยภูมินี้สามารถเชื่อมต่อกันได้เป็นโครงร่างผลึกของซีโอไลต์ที่แตกต่างกัน

การเชื่อมต่อกันของโครงสร้างทุติยภูมิ ในลักษณะแตกต่างกันทำให้ได้ลักษณะของโครงสร้างโอไลต์ที่แตกต่างกันหลายๆชนิด เมื่อนำธาตุอื่นเข้าไปแทนที่ซิลิกอนอะตอมจะทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์มีความซับซ้อนมากยิ่งขึ้น เช่น การนำไทเทเนียมเข้าไปแทนที่ซิลิกอนอะตอม แต่การนำอะตอมอื่นเข้าไปแทนที่นี้จะมีข้อระวัง จะต้องไม่ทำให้เกิดความเค้นในโครงสร้างมากเกินไป ในกรณีที่ซิลิกอนอะตอม (Si^{4+}) ถูกแทนที่ด้วยอะลูมิเนียมอะตอม (Al^{3+}) จะส่งผลให้มีประจุลบเหลืออยู่ 1 ประจุในโครงร่างผลึก (Non framework cation) เช่น ไอออนบวกของโซเดียม (Sodium cation) หรือโพแทสเซียม (Potassium cation) หรือ ซีเซียม (Cesium cation) ซึ่งไอออนประจุซีบวกต่างๆเหล่านี้จะอยู่ในโพรงหรือช่องว่างรูพรุนของซีโอไลต์ ดังนั้นจึงเคลื่อนที่และสามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนประจุบวกอื่นๆได้

ในโครงผลึกของซีโอไลต์จะมีช่องว่างที่เชื่อมต่อกัน ซึ่งมีไอออนประจุบวกและโมเลกุลของน้ำจะอยู่ในโพรงช่องว่างนี้ ธรรมชาติของช่องว่างและโพรงที่เชื่อมต่อกันในซีโอไลต์ ในการแลกเปลี่ยนไอออนและดูดซับสาร ลักษณะของน้ำในผลึกของซีโอไลต์จะแปรผันกับขนาดของที่ว่างภายในโพรงของโครงร่างผลึก ซึ่งอาจมีน้ำมากถึง 50% ของปริมาตรผลึกทั้งหมด เมื่อทำการไล่น้ำออกจากผลึก ก็จะได้ช่องว่างที่สามารถบรรจุโมเลกุลของสารชนิดอื่นเข้าไปได้ สำหรับปริมาณและตำแหน่งของน้ำในโครงร่างผลึกซีโอไลต์จะขึ้นอยู่กับ

1. ลักษณะของโครงสร้างของโมเลกุลซีโอไลต์ เช่น
   - ขนาดของรูพรุนหรือโพรง
   - รูปร่างของรูพรุนหรือโพรง
2. จำนวนและธรรมชาติของไอออนประจุบวกที่อยู่ในโพรงของโครงร่างผลึกซีโอไลต์

1.5 ประโยชน์ของซีโอไลต์

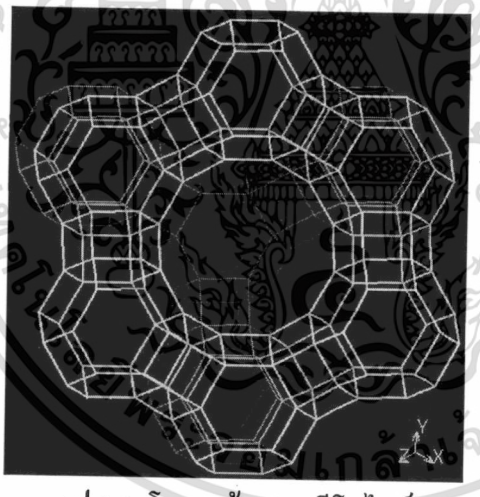
ลักษณะสำคัญที่ทำให้ซีโอไลต์กลายเป็นสารสารพัดประโยชน์ก็คือ โครงสร้างที่เป็นรูพรุนอย่างเป็นระเบียบของซีโอไลต์ ซึ่งอาจใช้เป็นตัวกรองสารที่ต้องการ โดยโมเลกุลที่เล็กกว่าขนาดโพรงซีโอไลต์ก็จะสามารถผ่านไปได้ ในขณะที่โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่จะไม่สามารถผ่านออกมา และโมเลกุลที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต้องการซึ่งมีขนาดพอดีกับโพรงซีโอไลต์จะถูกกักไว้ภายในโพรง แต่ในการประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ในการกลั่นปิโตรเลียมให้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงและผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมอื่นๆ นั้น ปัจจัยสำคัญมิใช่เรื่องขนาดของโพรงซีโอไลต์อย่างเดียว แต่ยังมีสมบัติทางเคมีของอะตอมที่อยู่รอบๆ โครงสร้างผลึกที่มีส่วนทำให้เกิดผลที่ต้องการด้วย เช่น ในบางกรณีที่เราต้องการทำให้สารไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่(ในกระบวนการปิโตรเคมี)แตกออกกลายเป็นโมเลกุลที่เล็กลง เพื่อให้สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้นั้น การแตกออกของโมเลกุลใหญ่ๆ ก็เกิดจากการที่โมเลกุลทำปฏิกิริยากับอะตอมที่อยู่รอบๆ โพรงซีโอไลต์นั่นเอง

1.6 ซีโอไลต์ชนิด Y

ซีโอไลต์ชนิด Y มีโครงสร้างเป็นรูพรุน 3 มิติ (Three-dimensional pore structure) ที่สามารถให้โมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดใหญ่เข้าไปในรูพรุนได้ ขนาด 7-8 อังสตรอม โครงสร้างของซีโอไลต์ Y มีลักษณะทรงกลมโครงสร้างแบบนี้ทำให้เกิดเป็นโพรงขนาดใหญ่ (Super cage) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.3 นาโนเมตร มีขนาดหน้าต่างของรูพรุนประมาณ 0.74 นาโนเมตร องค์ประกอบของซีโอไลต์ Y มีหน่วยเซลล์ทั่วไปดังนี้คือ $Na_j((AlO_2)(SiO_2)_{192-j})ZH_2O$ ดังรูป 1.1



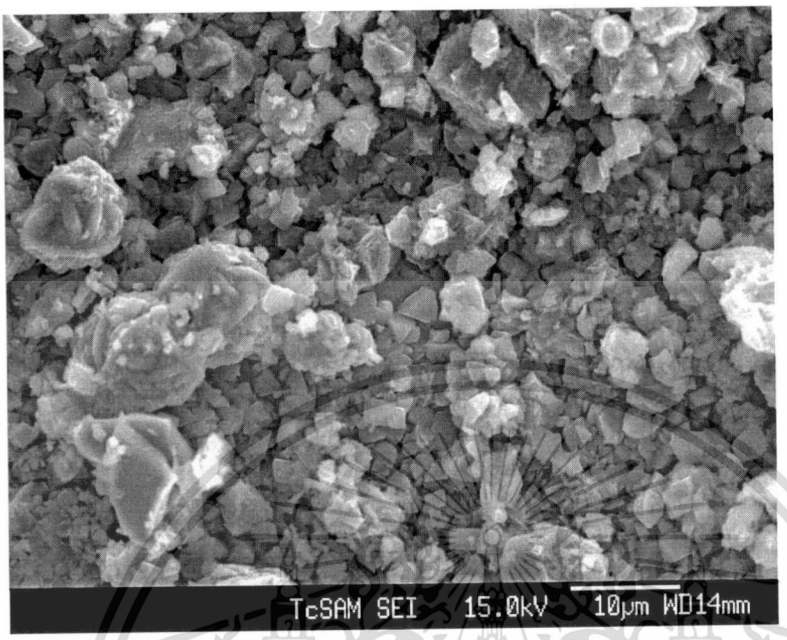
รูป 1.1 โครงสร้างของซีโอไลต์ Y

โครงร่าง (Framework) ของ Y มีลักษณะคล้ายคลึงกับซีโอไลต์ A แต่โพรงโซดาไลต์ (Sodalite cage) ใน Y ถูกจัดเรียงตัวในแนวที่มีระยะห่างมากกว่าในซีโอไลต์ A โดยโพรงโซดาไลต์แต่ละโพรงถูกต่อกับโพรงโซดาไลต์อื่นๆ อีก 4 โพรง ซึ่งหน่วยที่เชื่อมต่อระหว่างโพรงโซดาไลต์โซดาไลต์แต่ละโพรงเข้าด้วยกันมีลักษณะผิวเป็น 6 เหลี่ยม ที่มีอะตอมออกซิเจนต่ออยู่ 6 อะตอม

เมื่อ Z มีค่าประมาณ 260 และค่า j มีค่าในช่วง 48-76 สำหรับ ข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) สามารถใช้หาโครงสร้างของซีโอไลต์ Y ซึ่งขนาดของหน่วยเซลล์จะเล็กลงเล็กน้อย เมื่อ Si/Al มีค่าเพิ่มขึ้น อีกทั้งข้อมูลการเลี้ยวเบน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของรังสีเอ็กซ์ยังช่วยหาตำแหน่งของแคทไอออนที่ทำหน้าที่ดุลประจุลบภายในโครงผลึก ทำการส่อง SEM ดังรูป 2.



รูป 2.2 รูปผลึกของซีโอไลต์ Y บนอลูมินาซับสเตรทที่ได้จากการส่อง SEM

1.7 โครงสร้างของซีโอไลต์ ชนิด Y [16]

ประเภทของที่ว่าง (Space Group) : Fd-3m (origin choice 2)

ตัวแปร (Cell Parameters)

a = 24.345 Å b = 24.345 Å c = 24.345 Å

α = 90.000° α = 90.000° γ = 90.000°

Volume = 14428.77 $Å^3$ R_{DLS} = 0.0009

ความหนาแน่นของโครงสร้าง (Framework density FD_{Si}) : 13.3 T/1000 $Å^3$

ความหนาแน่นทางเรขาคณิต (Topological density) : TD_{10} = 579 TD = 0.476190

ขนาดของวง (Ring sizes # T-atoms) : 12 6 4

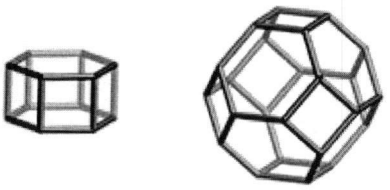
ชนิดของช่อง (Channel system) : 3 มิติ

หน่วยโครงสร้างที่ 2 (Secondary Building units)

: 6-6 หรือ 6-2 หรือ 6 หรือ 4-2 หรือ 1-4-1 หรือ 4

หน่วยโครงสร้างของส่วนประกอบ (Composite Building Units) :

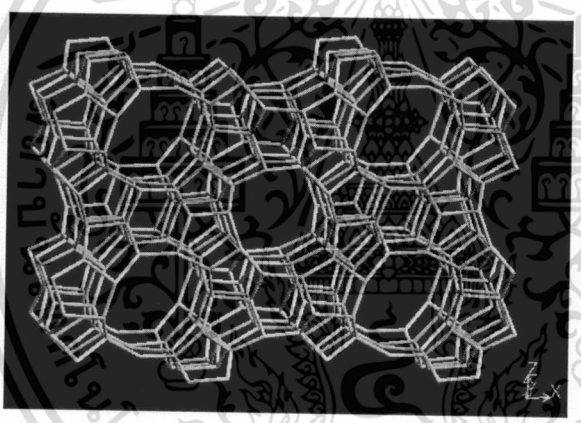
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



d6R *Sod*

1.8 ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5

ซีโอไลต์ ZSM-5 เป็นของแข็งอะลูมิโนซิลิเกต มีปริมาณอะลูมิเนียมต่ำและซิลิกาสูง มีโครงสร้างเป็น channel เป็นช่องตรงกัน ในส่วนของ aluminium sites นั้นมีความเป็นกรดสูง มีการแทนที่ของ Al^{3+} ทรงสี่หน้า (tetrahedral) Si^{4+} โดยซิลิกานั้นต้องการที่จะมีประจุบวกเพิ่ม จะมีความเป็นซีโอไลต์สูงเมื่อมีปริมาณกรดมาก โดยซีโอไลต์ ZSM-5 เป็นทั้งสารตั้งต้นและ ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังรูป 2.3

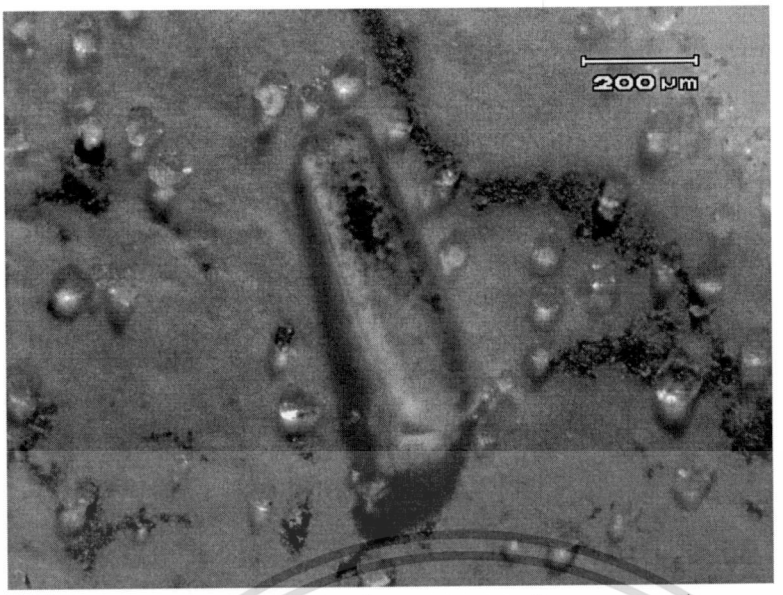


รูป 2.3 โครงสร้างของซีโอไลต์ ZSM-5

ตัวอย่างหนึ่งที่ใช้คือ การ isomerization ของ xylene จาก meta ถึง para-xylene ซีโอไลต์ที่มีความเป็นกรดจะทำให้เกิดคาร์โบแคทไอออนจากการ isomerization ซึ่งมีกลไกของปฏิกิริยาดังกล่าว 2 กลไก

สารละลายที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์นี้มีความเป็นประจุเป็นลบ จึงนำไปทำ electrical double layer effects โดยทำเมมเบรนด้วยการเหนี่ยวนำทางไฟฟ้า (electrophoretic deposition) ซึ่งจะได้ชั้นเคลือบของซีโอไลต์ ZSM-5 ที่บางบนแผ่นซับสเตรทอะลูมินา ความหนาของเมมเบรนสามารถควบคุมได้โดยการควบคุมความเข้มข้นของสาร ความต่างศักย์ และเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ ทำการส่อง SEM ดังรูป 2.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 2.4 ผลึกของซีโอไลต์ ZSM-5 จากกล้องจุลทรรศน์

โครงสร้างของซีโอไลต์ ชนิด ZSM-5 [17]

ประเภทของที่ว่าง (Space Group) : Pnma

ตัวแปร (Cell Parameters) :

a = 20.090 Å b = 19.738 Å c = 13.142 Å

α = 90.000° β = 90.000° γ = 90.000°

Volume = 5211.28 $Å^3$

ความหนาแน่นของโครงสร้าง (Framework density FD_{Si}) : 18.4 T/1000 $Å^3$

ความหนาแน่นทางเรขาคณิต (Topological density)

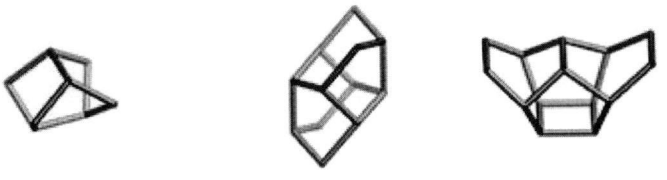
: TD_{10} = 960 TD = 0.825819

ขนาดของวง (Ring sizes # T-atoms) : 10 6 5 4

ชนิดของช่อง (Channel system) : 3 มิติ

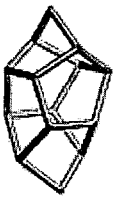
หน่วยโครงสร้างที่ 2 (Secondary Building units) : 5-1

หน่วยโครงสร้างของส่วนประกอบ (Composite Building Units) :



Mor *cas* *Mel*

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Mfi

1.10 ซีโอไลต์เมมเบรน [18, 19]

การสังเคราะห์ซีโอไลต์เมมเบรนมี 2 ขั้นตอน โดยขั้นแรกทำให้ซีโอไลต์มีความหนาแน่น ขั้นที่สองทำให้ซีโอไลต์เจริญเติบโต ซึ่งวิธีทั้ง 2 นี้จะทำให้ได้ซีโอไลต์เมมเบรนที่มีความหนาและมีคุณภาพ มีผิวที่เรียบและเป็นเนื้อเดียวกัน ผลสุดท้ายยังขึ้นอยู่กับความแข็งแรงของเมมเบรน ซึ่งต้องการให้ซับสเตรตปกคลุมรูของซีโอไลต์อย่างสมบูรณ์ ดังนั้นจึงมีการพัฒนาโดยการสังเคราะห์ซีโอไลต์ดังกล่าว

วิธีการสังเคราะห์ซีโอไลต์เมมเบรนในปัจจุบันได้มีการใช้ประโยชน์ของผลึกซีโอไลต์ขนาดเล็ก ทำ spin coating, electrostatic adsorption, electrophoretic deposition และ dip coating: ซึ่งวิธี dip coating เป็นวิธีที่ได้รับความสำเร็จมากที่สุด คือ อนุภาคของซีโอไลต์มีการกระจายตัวที่มีความเสถียร

ซีโอไลต์ Y มีรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่าซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ดังนั้น เมมเบรนซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จะทำให้มีการระเหยของไฮโดรคาร์บอนที่ต่างกันจึงมีผลกับการซึมผ่านของสารในอัตราส่วนที่ต่างกันในแต่ละช่อง

1.11 ขั้นตอนการวิจัย

1 .การสังเคราะห์ซีโอไลต์ Y และ ZSM – 5

ตอนที่ 1 การเตรียมซิลิกาบริสุทธิ์จากเถ้าแกลบ

ตอนที่ 2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ Y

ตอนที่ 3 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM - 5

ตอนที่ 4 การตรวจสอบซีโอไลต์ และเปรียบเทียบคุณสมบัติเพื่อนำไปใช้ในขั้นต่อไป

2. การเคลือบซีโอไลต์บนแผ่นซับสเตรท

ตอนที่ 1 การเคลือบซีโอไลต์บนแผ่นซับสเตรท ด้วยวิธี Dip coating

ตอนที่ 2 การเคลือบซีโอไลต์บนแผ่นซับสเตรท ด้วยวิธีการสังเคราะห์โดยตรง

ตอนที่ 3 การตรวจสอบลักษณะของการเคลือบซีโอไลต์บนแผ่นซับสเตรท

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. วิธีการวิจัย

2.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ Y และ ZSM – 5

ตอนที่ 1 การเตรียมซิลิกาบริสุทธิ์จากเถ้าแกลบ

ในงานวิจัยได้ใช้ซิลิกาบริสุทธิ์จากแหล่งที่จัดซื้อทางการค้า และการสังเคราะห์จากเถ้าแกลบซึ่ง การสังเคราะห์โดยเถ้าแกลบ โดยในงานวิจัยได้มีการทดลองทำการสังเคราะห์ซิลิกาบริสุทธิ์แบ่งได้เป็น 4 กระบวนการหรือแบบ ซึ่งสามารถเตรียมได้ดังนี้

แบบที่ 1. นำไปเผาด้วยอุณหภูมิสูง

ได้แบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ

- เปรียบเทียบอุณหภูมิโดยใช้เวลาเท่ากัน

1. 700 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง

1. นำแกลบมาทำความสะอาดด้วยน้ำเพื่อแยกเศษ หิน ดิน ทราย ออก
2. จากนั้นนำไปเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง
3. นำซิลิกาที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่องวัดโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเรืองแสงของรังสีเอ็กซ์ (XRF) และทำการตรวจวัดโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

2. 1000 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง

1. นำแกลบมาทำความสะอาดด้วยน้ำเพื่อแยกเศษ หิน ดิน ทราย ออก
2. จากนั้นนำไปเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง
3. นำซิลิกาที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่องวัดโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเรืองแสงของรังสีเอ็กซ์ (XRF) และทำการตรวจวัดโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

แบบที่ 2. ทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริกก่อนนำไปเผาด้วยอุณหภูมิสูง (700°C)

โดยใช้ความเข้มข้นของกรดไอโดรคลอริกที่แตกต่างกัน ดังนี้

1 โมลาร์, 2 โมลาร์, 6 โมลาร์, 12 โมลาร์ ตามลำดับ

1. นำแกลบมาทำความสะอาดด้วยน้ำเพื่อแยกเศษ หิน ดิน ทราย ออก
2. จากนั้นต้มด้วยกรดไฮโดรคลอริก 1 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อชำระล้างสารอินทรีย์บางส่วนออก
3. ล้างแกลบจนมี pH เป็นกลางแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. จากนั้นเผาแกลบในเตาเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 60 นาที

5. นำซิลิกาที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่องวัดโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเรืองแสงของรังสีเอ็กซ์(XRF)และทำการตรวจวัดโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

6. จากนั้นทำซ้ำในขั้นตอนที่ 1- 5โดยเปลี่ยนความเข้มข้นของกรดไอโดรคลอริกจาก1 เป็น 2, 6, 12 โมลาร์ ตามลำดับ นำผลการตรวจสอบมาเปรียบเทียบกัน

แบบที่ 3. ทำปฏิกิริยากับเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์และนำมาเผาที่อุณหภูมิสูง (700°C) **โดยใช้ความเข้มข้นของเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่แตกต่างกันดังนี้ 1, 6, 12 โมลาร์** จากนั้นนำผลการวิเคราะห์มาเปรียบเทียบกัน

ขั้นตอน

1. นำเถ้าแกลบจำนวน 5 กรัม ทำปฏิกิริยากันกับเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์ จำนวน 250 มิลลิลิตรในบีกเกอร์ คนเข้าด้วยกันเป็นเวลา 8 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส บนเครื่องปั่นกวนให้ความร้อน

2. จากนั้นนำมากรองด้วยกระดาษกรองแล้วนำไปไทเทรตด้วยกรดไนตริกความเข้มข้น 3 โมลาร์ในอัตราเร็ว 1 มิลลิลิตร ต่อ นาทีเพื่อความค่า pH ให้ได้เท่ากับ 5 แล้วทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.นำมากรองอีกครั้ง นำสิ่งที่ได้มาอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 18 ชั่วโมง ทำเช่นนี้อีกครั้ง คือ นำไปกรองและอบที่อุณหภูมิเท่าเดิม จะได้ซิลิกาไดออกไซด์ 1 โมลาร์

4. นำซิลิกาที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่องวัดโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเรืองแสงของรังสีเอ็กซ์(XRF)และทำการตรวจวัดโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

5. ทำซ้ำจากขั้นตอนที่ 1 – 3 โดยเปลี่ยนความเข้มข้นของเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์จาก 1 เป็น 6 และ 12 โมลาร์ ตามลำดับ

แบบที่ 4. ใช้กรดและเบสในการทำปฏิกิริยา

โดยใช้เวลาในการสังเคราะห์สารโซเดียมเมทาซิลิเกตที่แตกต่างกัน คือ 1, 3 และ 7 วัน

1. เตรียมสารละลายโซเดียมเมทาซิลิเกตโดยอาศัยปฏิกิริยาต่อไปนี้

$$SiO_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. บดให้ละเอียดแล้วร่อนผ่านตะแกรงขนาด 200 เมชล้างแกลบที่ร่อนได้ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.1 โมลาร์ โดยการแช่ คนด้วยแท่งแม่เหล็กและเครื่องช่วยกวน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3. นำไปกรองด้วยกรวยกรองบุชเนอร์ ล้างด้วยน้ำกลั่นจนค่า pH เป็นกลาง นำเถ้าแกลบไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

4. ชั่งเถ้าแกลบ จดบันทึกน้ำหนักที่แน่นอนนำไปต้มกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 80 – 85 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยปริมาตรของน้ำกลั่นที่ใช้คำนวณจากความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

5. เมื่อได้สารละลายสีน้ำตาลอ่อน ปล่อยสารละลายที่ได้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องกรองสารละลายด้วยกรวยกรองบุชเนอร์ จะได้สารละลายใสของโซเดียมเมทาซิลิเกต

6. ปรับค่า pH ของสารละลายโซเดียมเมทาซิลิเกตด้วยสารละลายไฮโดรคลอริก 15 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรให้เป็น 10.00 จะได้เจลเกิดขึ้น

7. แล้วปรับค่า pH ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 15 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ให้ลดลงเป็น 1.00 เพื่อทำให้เจลเกิดการกระจายตัว

8. เก็บสารละลายทิ้งไว้ เป็นเวลา 1 วัน ในขั้นตอนนี้ที่จะใช้ระยะเวลาที่แตกต่างกันเพื่อศึกษาถึงความแตกต่างกันของผลของระยะเวลาที่มีต่อซิลิกาไดออกไซด์ที่ได้ จึงเพิ่มระยะเวลาจาก 1 วันเป็น 3 และ 7 วัน ตามลำดับ

9. ปรับค่า pH ด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรให้เป็น 7.00

10. นำซิลิกาที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่องวัดโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเรืองแสงของรังสีเอ็กซ์(XRF)และทำการตรวจวัดโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

ตอนที่ 3 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM – 5

1) นำเตตระเอทิลออโธซิลิเกต (TEOS), โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH), อะลูมิเนียมซัลเฟต ($Al_2(SO_4)_3$) และน้ำปราศจากไอออนมาทำการผสมเข้าด้วยกันในอัตราส่วน $80SiO_2$:15NaOH:$3000H_2O$
2) จากนั้นนำไปปั่นกวนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อเสร็จแล้วนำไปใส่ในภาชนะความดันสูง (Autoclave) โดยตั้งเวลา และ อุณหภูมิ เป็นช่วงๆ เพื่อให้ของผสมที่ได้นั้นรวมตัวกันจนเกิดเป็นผลึก
3) เมื่อนำสารตัวอย่างที่ได้ออกจากภาชนะความดันสูงแล้ว นำมาล้างด้วยน้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปราศจากไอออน และนำไปอบแห้งในตู้อบ ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 8 ชั่วโมง โดยแสดงอัตราส่วนของสารและเงื่อนไขในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ไว้ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 อัตราส่วนของสารและเงื่อนไขในการสังเคราะห์ซีโอไลต์

ซีโอไลต์	ส่วนประกอบโมเลกุลของสาร				เงื่อนไขในการสังเคราะห์	
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	H_2O	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (h)
ZSM-5	80	1	10	1500	180	4

การเคลือบซีโอไลต์บนแผ่นโลหะออกไซด์ของอลูมินา

นำซีโอไลต์ทั้งสองชนิดมาเคลือบบนแผ่นโลหะซึ่งมี 2 ประเภทคือ 1. ด้วยวิธี Dip coating และ 2. การสังเคราะห์โดยตรง ส่วนโลหะที่ใช้ในการวิจัย คือ แผ่นอะลูมินา

ตอนที่ 1 การเคลือบซีโอไลต์บนแผ่นโลหะด้วยวิธี Dip coating

ก. การ Dip coating ซีโอไลต์ Y บนแผ่นอะลูมินา

1) นำซีโอไลต์ Y มา 17 มิลลิกรัมและสารละลาย Polyvinyl pyrrolidone (PVP) 0.2 % โดยน้ำหนัก ปริมาณ 20 มิลลิลิตร
2) ทำการผสมกันด้วยเครื่องช่วยผสมคลื่นอุลตราโซนิค โดยใช้กำลัง 130 วัตต์ เป็นเวลา 3.5 ชั่วโมง และใส่น้ำแข็งเพื่อควบคุมอุณหภูมิระหว่างกระบวนการที่ 23 องศาเซลเซียส
3) ทำการ dip coating โดยการนำแผ่นอะลูมินามาชุบกับสารละลายที่ได้
4) จากนั้นนำแผ่นอะลูมินาที่ทำการชุบสารแล้วไปอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 24 ชั่วโมง
5) แล้วอบต่อที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมงเพื่อกำจัดสารอินทรีย์และทำให้พันธะที่เชื่อมกันระหว่างแผ่นอะลูมินาและซีโอไลต์ที่เคลือบนั้นแข็งแรงยิ่งขึ้น

ข. การ Dip coating ซีโอไลต์ ZSM-5 บนแผ่นซิลิกา

1) ทำการสังเคราะห์สารซีโอไลต์ ZSM-5 มาถึงในขั้นตอนที่ 2 ช่วงที่อบเป็นช่วงๆ นั้น ให้นำส่วนหนึ่งซึ่งยังคงมีสภาพเป็นของเหลว
2) จากนั้นนำแผ่นอะลูมินามาจุ่มกับสารละลายข้างต้นเมื่อเคลือบเสร็จ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แล้วมาอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ตอนที่ 2 การเคลือบซีโอไลต์บนแผ่นโลหะด้วยวิธีการสังเคราะห์โดยตรง

ก. การสังเคราะห์ซีโอไลต์เมมเบรนโดยตรงของซีโอไลต์ Y บนแผ่นอะลูมินา

1) นำแผ่นอะลูมินามาล้างด้วยน้ำและต้มเพื่อทำความสะอาดหลังจากนั้นนำไปใส่ในภาชนะความดันสูง (Autoclaves)
2) สังเคราะห์สารละลายด้วยการเตรียม โซเดียมอะลูมิเนต,โซเดียมไฮดรอกไซด์ และน้ำปราศจากไอออน นำสารทั้งหมดมาปั่นกวนเป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้สารซึ่งมีองค์ประกอบ Al_2O_3:12.8SiO_2:17Na_2O:975H_2O
3) นำของเหลวที่ได้ใส่ในภาชนะความดันสูง ติดตั้งอุณหภูมิที่ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงจากนั้นนำมาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

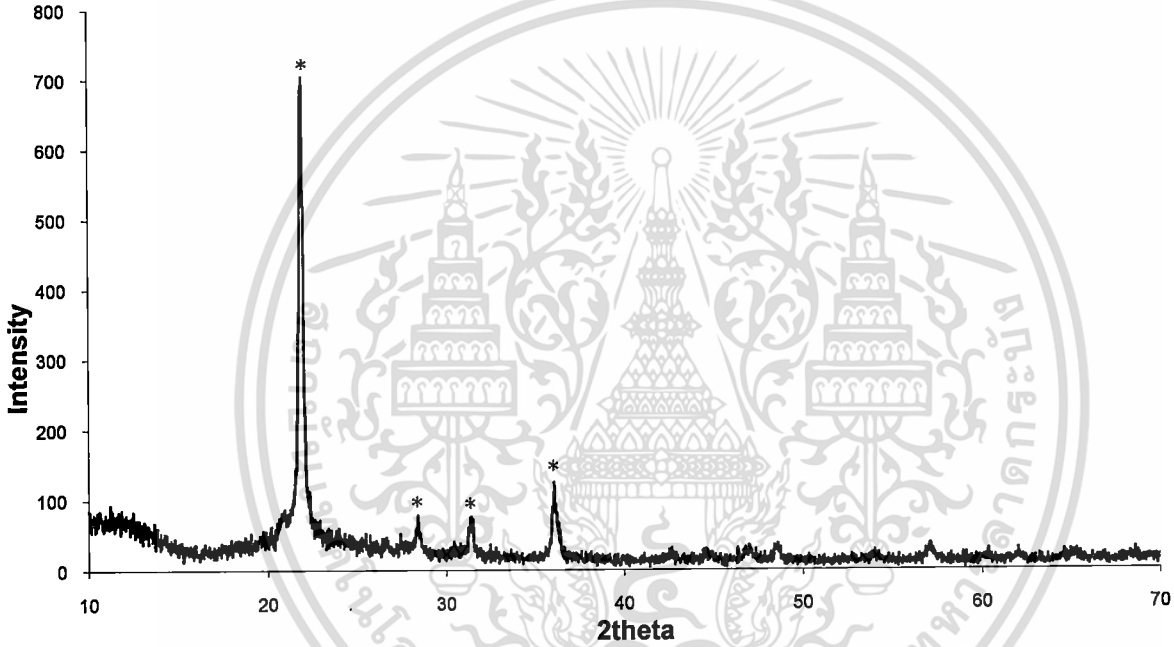
ข. การสังเคราะห์ซีโอไลต์เมมเบรนโดยตรงของซีโอไลต์ ZSM-5 บนแผ่นอะลูมินา

1) ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 ตามขั้นตอนในตอนที่ 3 การสังเคราะห์ ZSM-5 ในสภาพที่อยู่ในรูปสารละลาย
2) อะลูมินาไปต้มน้ำให้ความร้อนเพื่อทำความสะอาด จากนั้นนำไปวางใส่ในภาชนะความดันสูง (60 ml Teflon-lines steel autoclaves)
3) นำสารที่สังเคราะห์มา 15 กรัมมาใส่ในภาชนะความดันสูงในส่วนบนของตัวอะลูมินา โดยตั้งค่าของเครื่องที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส นาน 48 ชั่วโมง
4) จากนั้นนำมานำมาล้างด้วยเอทานอล ตามด้วยน้ำปราศจากไอออนและอบให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 12 ชั่วโมง

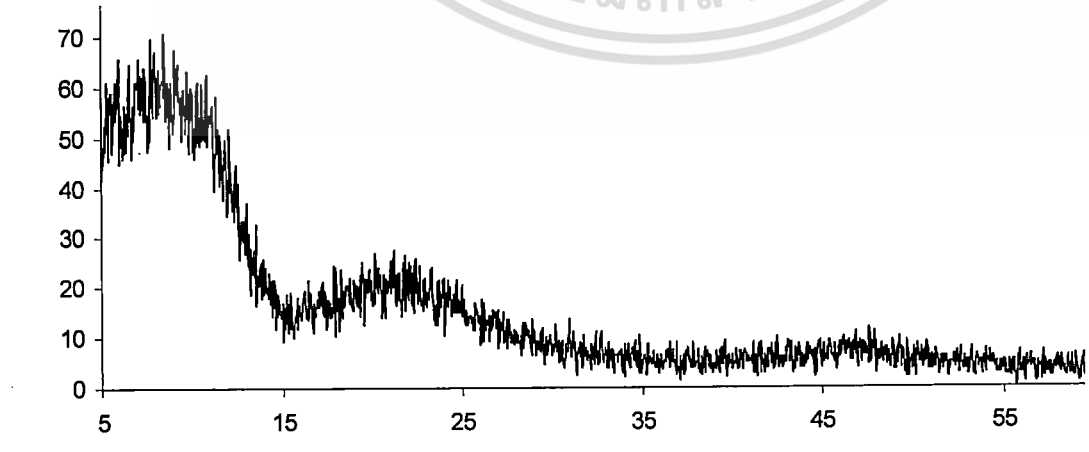
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

จากภาพที่ 3.1 แสดงกราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ XRD ของเถ้าแกลบก่อนนำมาทำการแยกซิลิกา โดยเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับ XRD ของซิลิกามาตรฐาน ดังแสดงในภาพที่ 3.2 พบว่าในเถ้าแกลบนั้นประกอบไปด้วยพีคของอสัญฐานของซิลิกาในช่วงพีค 2θ ตั้งแต่ 5-15 และ15 – 30 ซึ่งใกล้เคียงกับซิลิกามาตรฐานในกราฟที่ 3.2 นอกจากนั้นในเถ้าแกลบยังน่าจะประกอบไปด้วยผลึกของแข็งอื่นๆ ซึ่งจะเห็นว่ามีพีคอื่นๆประกอบอยู่ในกราฟนี้ ผลึกของแข็งในเถ้าแกลบอาจจะเป็นผลึกของ cristobalite และ tridymite ซึ่งตรงกับตำแหน่งของ XRD ดังแสดงในภาพที่ 3.1 ตรงตำแหน่งพีคที่เป็นเครื่องหมายดอกจันทร



รูปที่ 3.1 XRD ของเถ้าแกลบ



รูปที่ 3.2 XRD ของซิลิกามาตรฐาน

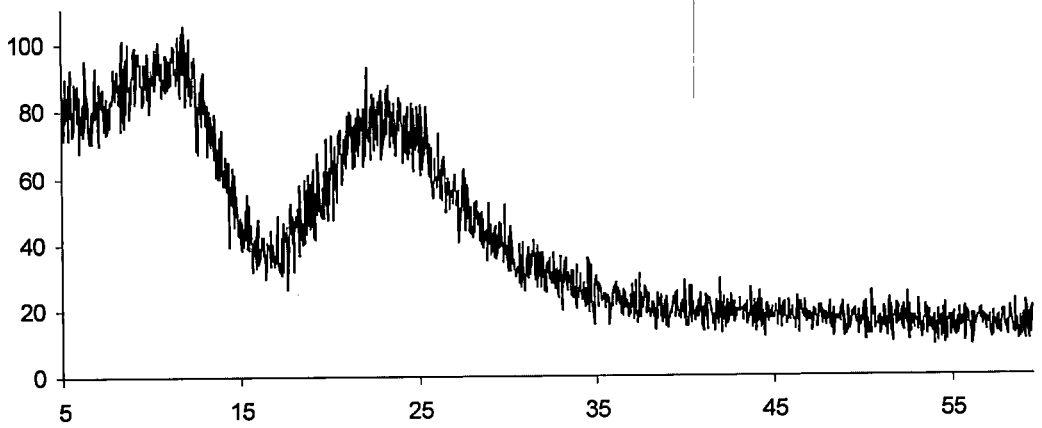
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

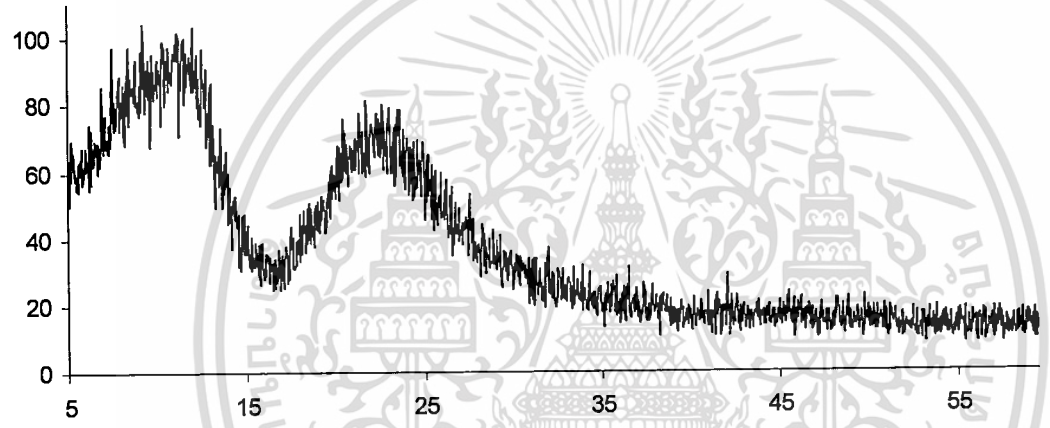
เราทราบว่ามีหลายวิธีที่จะสามารถนำมาใช้ในการสังเคราะห์ซิลิกอนไดออกไซด์บริสุทธิจากเถ้าแกลบได้ ซึ่งจากผลการทดลองโดยใช้ XRD ในการตรวจวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ พบว่าในการสังเคราะห์ซิลิกอนไดออกไซด์บริสุทธิจากเถ้าแกลบนั้นการสังเคราะห์ตามแบบที่ 1, 2 และ 4 สามารถใช้สังเคราะห์ซิลิกอนไดออกไซด์บริสุทธิจากเถ้าแกลบได้ แต่ในแบบที่ 3 ซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยากับเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์และนำมาเผาที่อุณหภูมิสูง (700°C) ไม่สามารถใช้สังเคราะห์ซิลิกอนไดออกไซด์บริสุทธิ์จากเถ้าแกลบได้ สาเหตุอาจเกิดจากซิลิกอนไดออกไซด์ที่ได้ ถูกทำให้ละลายไปกับเบสหรือในที่นี้คือโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้และสารละลายไม่ได้ถูกทำให้ตกตะกอน จึงทำให้ในการสังเคราะห์ซิลิกอนไดออกไซด์ตามแบบที่ 3 ไม่ได้ผลิตภัณฑ์ของซิลิกอนไดออกไซด์ ข้อดีและข้อเสียของการสังเคราะห์ซิลิกอนไดออกไซด์บริสุทธิ์จากเถ้าแกลบด้วยวิธีการสังเคราะห์ในแบบต่าง ๆ นั้น มีดังนี้ ในแบบแรกนั้นเป็นการเผาเพื่อให้ได้ซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแกลบด้วยอุณหภูมิต่างๆ เช่น 700°C และ 1000°C ซึ่งจากผลการทดลองปรากฏว่า เมื่อนำสารที่ผ่านการเผาด้วยอุณหภูมิต่างๆแล้วมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD พบว่าในการเผาด้วยเตาเผาแบบกล่องที่อุณหภูมิ 700°C ไม่สามารถเผาคาร์บอนที่เหลือในเถ้าแกลบให้หมดไปได้แต่เมื่อเปลี่ยนมาใช้อุณหภูมิการเผาที่สูงขึ้นคือ 1000°C โดยต้องใช้เวลาในการเผาไม่น้อยกว่า 24 ชั่วโมงขึ้นไป พบว่าเราสามารถเปลี่ยนเถ้าแกลบให้เป็นซิลิกอนไดออกไซด์ได้สำเร็จ จะเห็นว่าในวิธีนี้จะต้องใช้เวลานานและอุณหภูมิที่สูงมากในการเปลี่ยนเถ้าแกลบให้เป็นซิลิกอนไดออก-ไซด์ ซึ่งทำให้วิธีนี้เป็นวิธีที่มีความสิ้นเปลืองเวลาและพลังงานมาก โดยที่ผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังมีโลหะหนักอื่นเป็นองค์ประกอบรวมอยู่ในซิลิกอนไดออกไซด์(เมื่อทำการตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EDX) สำหรับการสังเคราะห์ซิลิกอนไดออกไซด์ตามแบบที่ 2 นั้นเป็นการสังเคราะห์ด้วยการนำเถ้าแกลบไปทำปฏิกิริยากับกรดจากนั้นจึงนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง วิธีนี้มีข้องดีคือสามารถลดปริมาณของโลหะหนักที่ปนอยู่ในเถ้าแกลบแต่ถึงกระนั้น วิธียังต้องทำการเผาเถ้าแกลบด้วยอุณหภูมิที่สูงมากคือ 1000°C และใช้เวลาในการเผาเท่ากับวิธีแรก สำหรับวิธีสุดท้ายหรือการสังเคราะห์ซิลิกอนไดออกไซด์ตามแบบที่ 4 นั้นเป็นเพียงการนำเถ้าแกลบมาทำปฏิกิริยากับกรดและเบสตามลำดับ ซึ่งในวิธีนี้ไม่จำเป็นต้องนำเถ้าแกลบไปเผาด้วยอุณหภูมิที่สูงมาก จึงเป็นวิธีประหยัดพลังงานและลดปริมาณโลหะหนักที่ปนอยู่ในเถ้าแกลบอีกด้วย ดังนั้นในการทดลองเราเลือกวิธีการสังเคราะห์ซิลิกอนไดออกไซด์จากเถ้าแกลบด้วยวิธีสังเคราะห์แบบที่ 4

สำหรับซิลิกาที่สังเคราะห์ได้จากเถ้าแกลบด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบต่างๆนั้น เมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD จะได้กราฟดังแสดงในภาพที่ 3.3, 3.4 และ 3.5 ซึ่งพบว่าซิลิกาที่สังเคราะห์ได้จากเถ้าแกลบในกราฟที่ 3.3 - 3.5 นั้นประกอบด้วยพีคของอสัณฐานของซิลิกาในช่วงพีค 2θ ตั้งแต่ 5-15 และ15 – 30 ซึ่งตรงกับซิลิกามาตรฐานในกราฟที่ 3.2

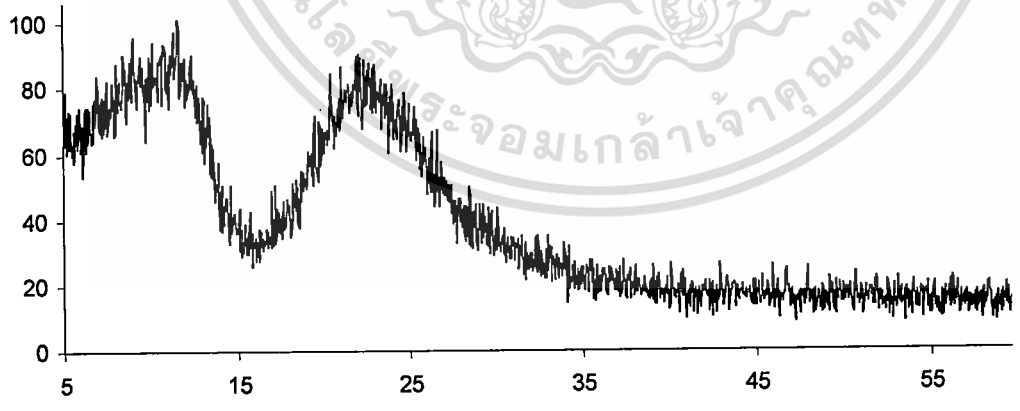
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
116883



รูปที่ 3.3 XRD ของซิลิกาที่สังเคราะห์ได้จากแกลบแบบที่ 1 เผาที่อุณหภูมิ 1000 C



รูปที่ 3.4 XRD ของซิลิกาที่สังเคราะห์ได้จากแกลบแบบที่ 2 ทำปฏิกิริยากับกรดและเผาที่ 700 C



รูปที่ 3.5 XRD ของซิลิกาที่สังเคราะห์ได้จากแกลบแบบที่ 4 ทำปฏิกิริยากับกรดและเบส

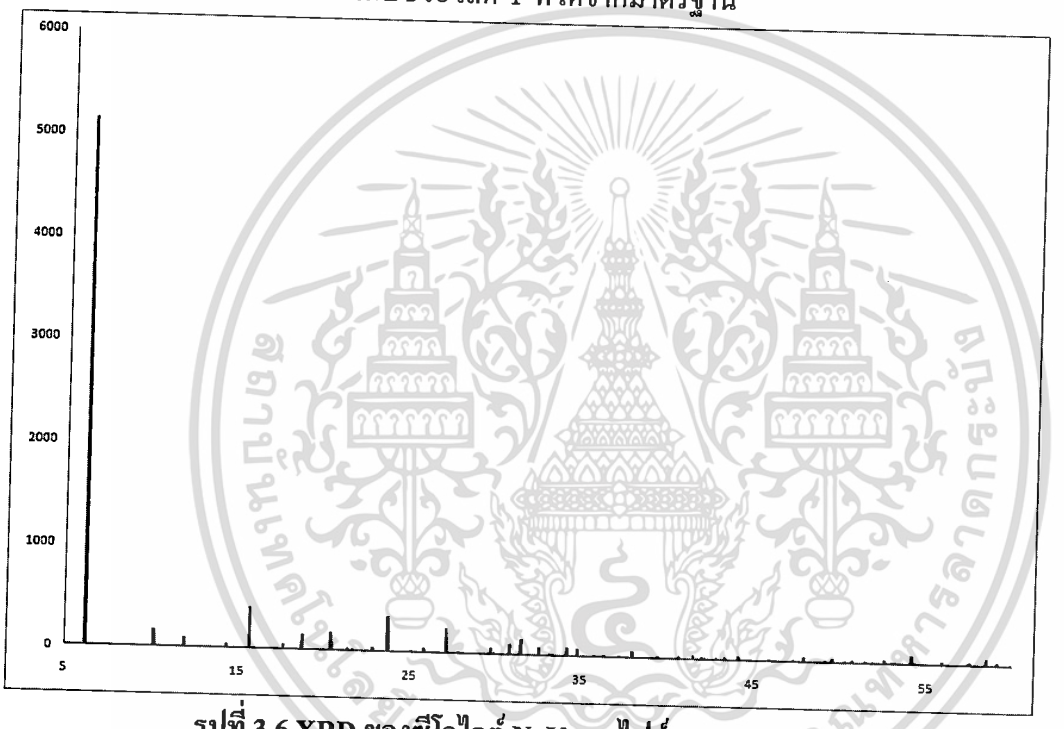
กราฟที่ 3.2 - 3.5 มีลักษณะ เป็น Broad peak แสดงถึงความเป็นอสัณฐานของซิลิกา ซึ่งมีขนาดอนุภาคขนาดใหญ่เมื่อนำมาสังเคราะห์ในกระบวนการนั้น อาจจำเป็นต้องทำให้มีขนาดเล็กลงจึงจะสามารถสังเคราะห์เป็นซีโอไลต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

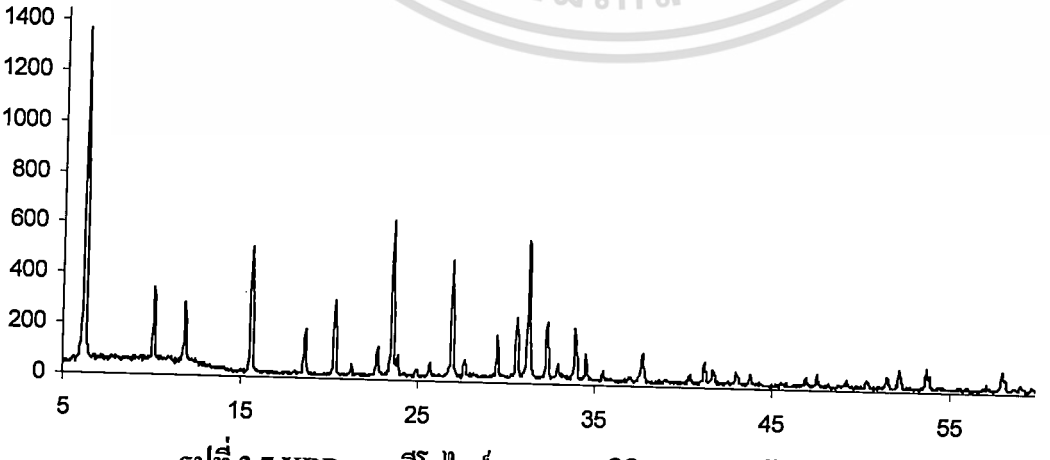
- โครงสร้างผลึกซีโอไลต์ NaY

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ Y ที่ได้จากสารมาตรฐานดังแสดงในรูปที่ 3.6 พบว่าซีโอไลต์ Y ที่ได้จากสารมาตรฐานโดยใช้ข้อมูลใน JCPDFนั้น มีตำแหน่งของพีคที่เห็นได้ชัดเจนที่ค่า 2θ ประมาณ 6° 10° 12° 16° 18° 20° 24° 27° และ 32°

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โดยเริ่มสแกนจาก 2θ เท่ากับ 5 ถึง 60 พบว่า XRD ของซีโอไลต์ Y ที่สังเคราะห์โดยมีซิลิกาจากทางการค้าเป็นองค์ประกอบ ดังแสดงในรูปที่ 3.7 พบว่าซีโอไลต์ Y ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยมีซิลิกาจากทางการค้าเป็นองค์ประกอบนั้น มีตำแหน่งของพีคที่เห็นได้ชัดเจนที่ค่า 2θ ประมาณ 6° 10° 12° 16° 18° 21° 24° 27° และ 32° ซึ่งมีตำแหน่งของพีคโดยภาพรวมตรงกันกับซีโอไลต์ Y ที่ได้จากมาตรฐาน



รูปที่ 3.6 XRD ของซีโอไลต์ NaY จากไฟล์มาตรฐาน

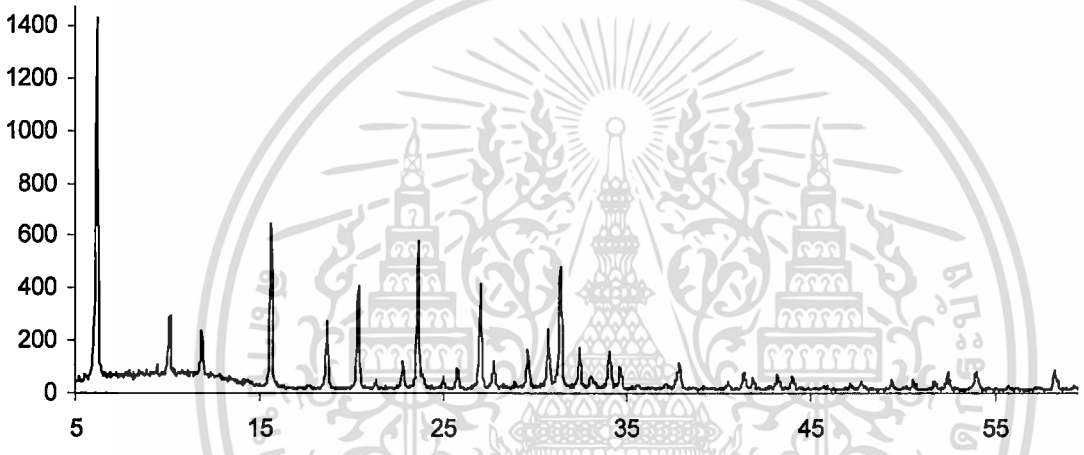


รูปที่ 3.7 XRD ของซีโอไลต์ NaY จากซิลิกาทางการค้า

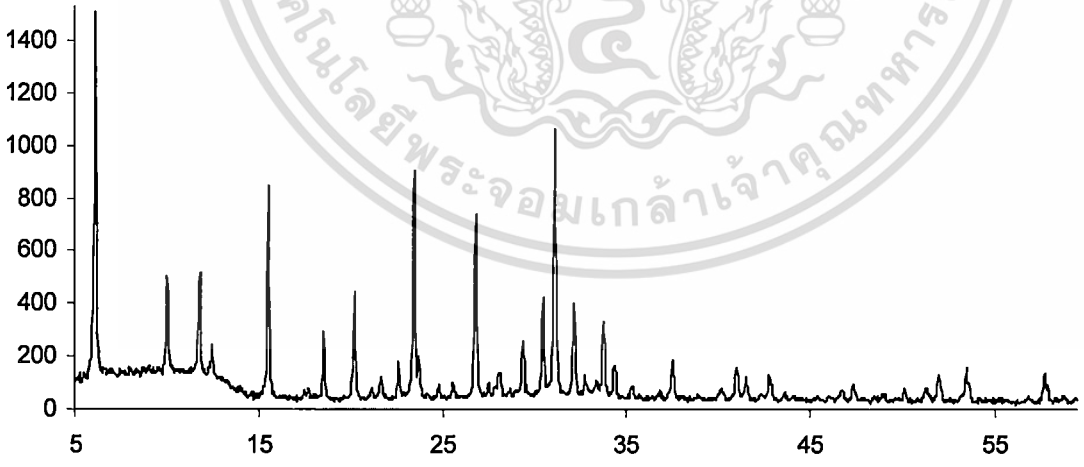
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ Y ที่ได้จากซิลิกาที่สังเคราะห์จากแกลบเป็นองค์ประกอบดังรูปที่ 3.8 พบว่าซีโอไลต์ Y ที่ได้จากซิลิกาที่สังเคราะห์จากแกลบเป็นองค์ประกอบนั้น มีตำแหน่งของพีคที่เห็นได้ชัดเจนที่ค่า 2θ ประมาณ 6° 10° 12° 16° 18° 20° 24° 27° และ 32° ซึ่งมีตำแหน่งของพีคโดยภาพรวมตรงกันกับซีโอไลต์ Y ที่ได้จากมาตรฐาน

จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ NaY ที่สังเคราะห์โดยมีซิลิกาจากทางการค้าเป็นองค์ประกอบ และ ซีโอไลต์ Y ที่ได้จากซิลิกาที่สังเคราะห์จากแกลบเป็นองค์ประกอบ พบว่ามีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นซิลิกาที่สังเคราะห์ได้จากเถ้าแกลบ สามารถใช้แทนซิลิกาที่ได้จากทางการค้าเป็นการลดต้นทุนในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ NaY ได้



รูปที่ 3.8 XRD ของซีโอไลต์ NaY จากแกลบ

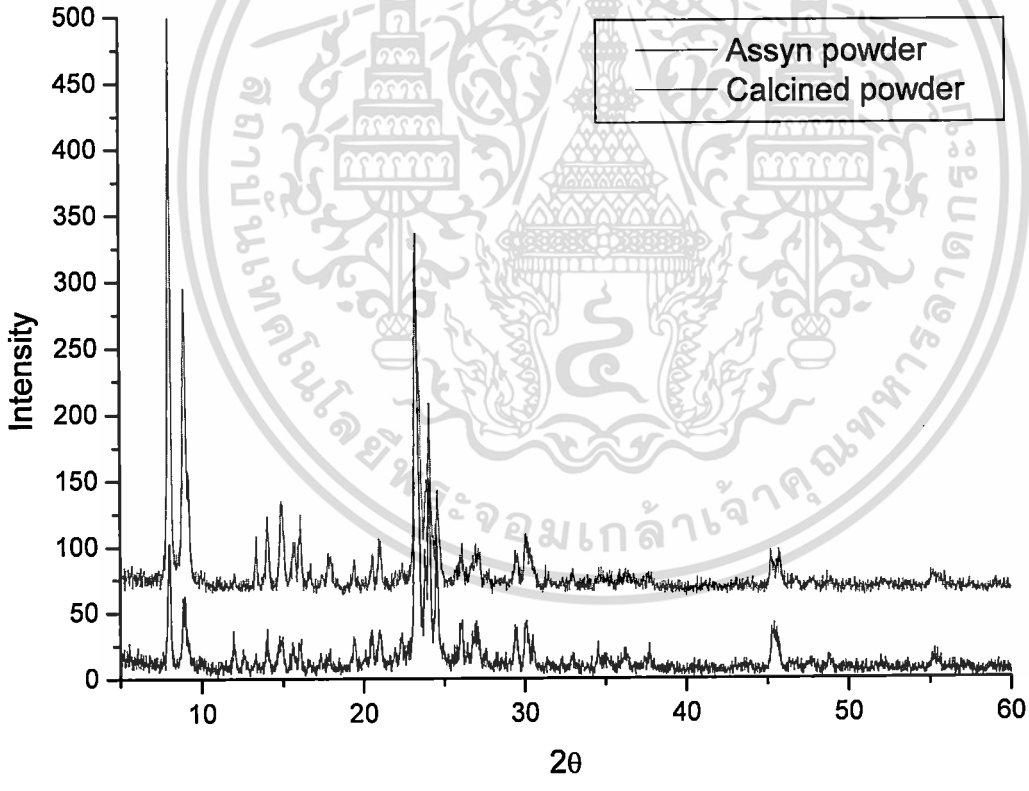


รูปที่ 3.9 XRD ของซีโอไลต์ NaY จากซิลิกาที่สังเคราะห์จากเถ้าแกลบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- โครงสร้างผลึกซีโอไลต์ ZSM-5

จากผลการทดลองการสังเคราะห์ของผลึกซีโอไลต์ ZSM-5 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เมื่อนำผงของผลึกซีโอไลต์ ZSM-5ที่สังเคราะห์ได้ มาตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD โดยเริ่มสแกนจาก 2θ เท่ากับ 5 ถึง 60 พบว่า XRD ของผลึกซีโอไลต์ก่อนการเผาแคลไซด์หรือเรียกว่า as-syn powder ดังปรากฏในรูปที่ 3.10 โดยในกราฟใช้เส้นกราฟสีดำ และของผลึกซีโอไลต์หลังการเผาแคลไซด์หรือเรียกว่า calcined powder ดังปรากฏในรูปที่ 3.10 แต่ใช้เส้นกราฟสีแดง ซึ่งจาก XRD ที่แสดงนั้นมีตำแหน่งตรงกันกับของผลึกซีโอไลต์ ZSM-5 จากฐานข้อมูลใน JCPDF ไฟล์ และพบว่า XRD ของผลึกซีโอไลต์ก่อนการเผาแคลไซด์หรือเรียกว่า as-syn powder นั้นมีความสูงของพีคน้อยกว่าใน XRD ของผลึกซีโอไลต์หลังการเผาแคลไซด์หรือเรียกว่า calcined powder เนื่องมาจากหลังการเผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิสูงเป็นเหตุให้สารอินทรีย์ที่อยู่ในโพรงของผลึกของซีโอไลต์ ZSM-5 หลุดหรือสลายตัวออกมาจากโพรง จึงทำให้ความเป็นผลึกของซีโอไลต์หลังการเผาแคลไซด์หรือเรียกว่า calcined powder และ XRD พีคของผลึกซีโอไลต์หลังการเผาแคลไซด์มีค่าสูงกว่า XRD ของผลึกซีโอไลต์ก่อนการเผาแคลไซด์

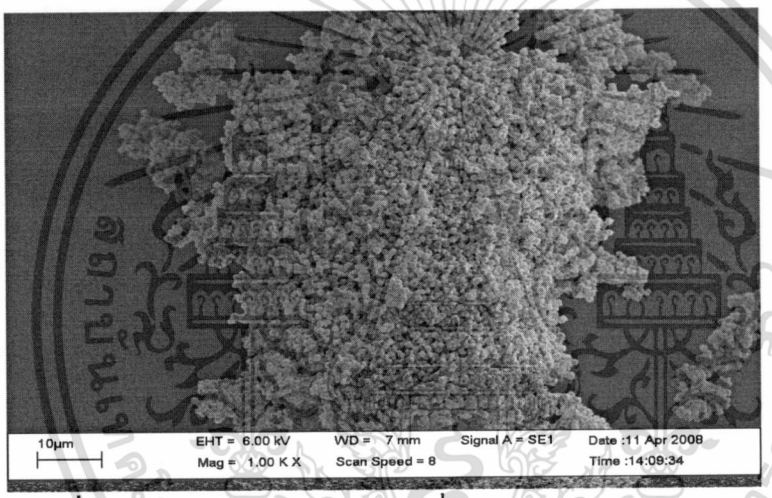


รูปที่ 3.10 XRD ของผลึกซีโอไลต์ก่อนการเผาแคลไซด์หรือเรียกว่า as-syn powder และของผลึกซีโอไลต์หลังการเผาแคลไซด์หรือเรียกว่า calcined powder

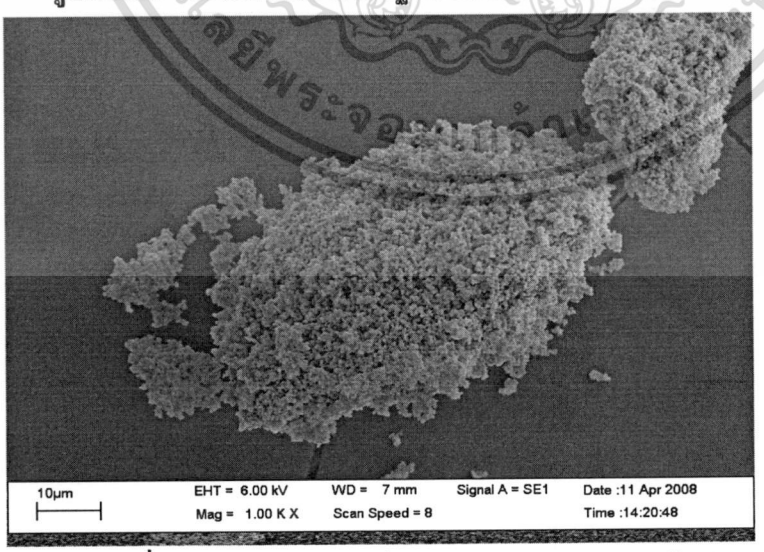
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ผลของการทดลองจากเครื่องอิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราดหรือ Scanning Electron Microscope; SEM

จากผลการทดลองการสังเคราะห์ซีโอไลต์ NaY จากซิลิกาที่สังเคราะห์จากเถ้าแกลบ เมื่อนำผงของผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำการวิเคราะห์ด้วย SEM ที่กำลังขยาย 1000 และ 5000 เท่า โดยภาพ SEM ที่ได้แสดงสัณฐานของผลึกของสารหรือผลึกของซีโอไลต์ NaY ที่มีผลึกเป็นทรงสี่เหลี่ยมด้านเท่า ดังแสดงในรูปที่ 3.11 - 3.16 เมื่อมองจากภาพที่มีกำลังขยายมากขึ้นคือ 5000 เท่า จะเห็นสัณฐานของซีโอไลต์ NaY ได้เด่นชัดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.14 - 3.16 และสามารถบอกขนาดโดยประมาณของผลึกของซีโอไลต์ NaY มาตรฐานว่ามีขนาดประมาณ 1ไมครอนดังแสดงในรูปที่ 3.14 ส่วนผลึกของซีโอไลต์ NaY ที่สังเคราะห์ได้จากซิลิกอนไดออกไซด์ที่มาจากทางการค้าและจากเถ้าแกลบนั้น พบว่ามีขนาดใกล้เคียงกันกับผลึกของซีโอไลต์ NaY มาตรฐาน ที่มีค่าประมาณ 1ไมครอน ดังแสดงในรูปที่ 3.15 และ 3.16 ตามลำดับ ส่วนสำหรับในผนึกที่มีขนาดเล็กมากผลึกที่พบจะเป็นแบบทรงกลม

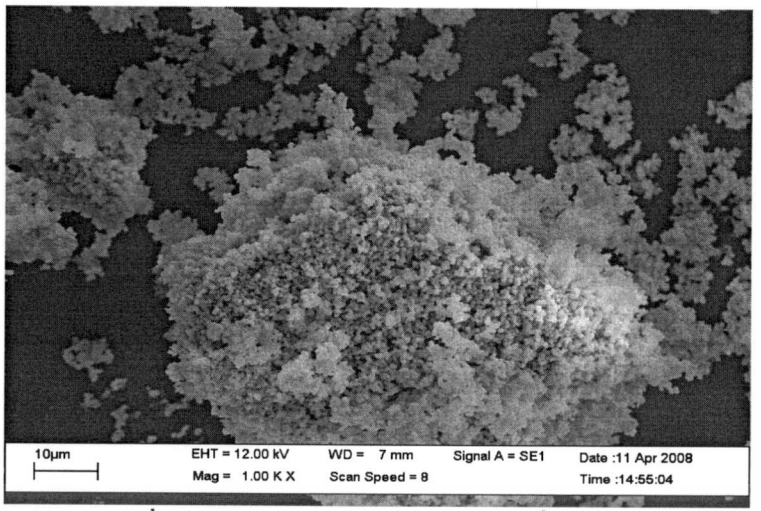


รูปที่ 3.11 ซีโอไลต์ NaY มาตรฐาน ที่กำลังขยาย 1000 เท่า

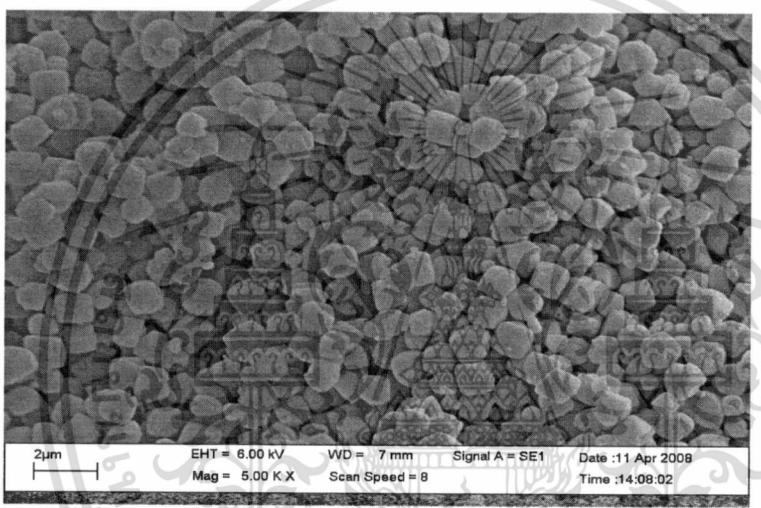


รูปที่ 3.12 ซีโอไลต์ NaY ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ซิลิกาจากทางการค้าเป็นองค์ประกอบ ที่กำลังขยาย 1000 เท่า

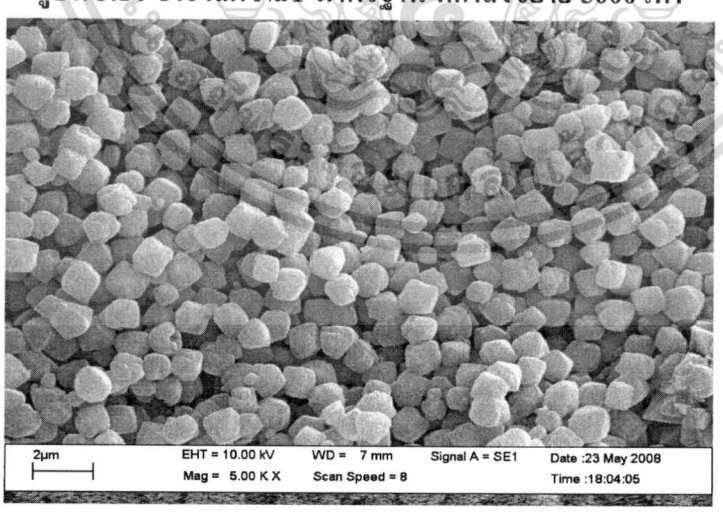
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.13 ซีโอไลต์ NaY ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้จากเถ้าแกลบเป็นองค์ประกอบ ที่กำลังขยาย 1000 เท่า

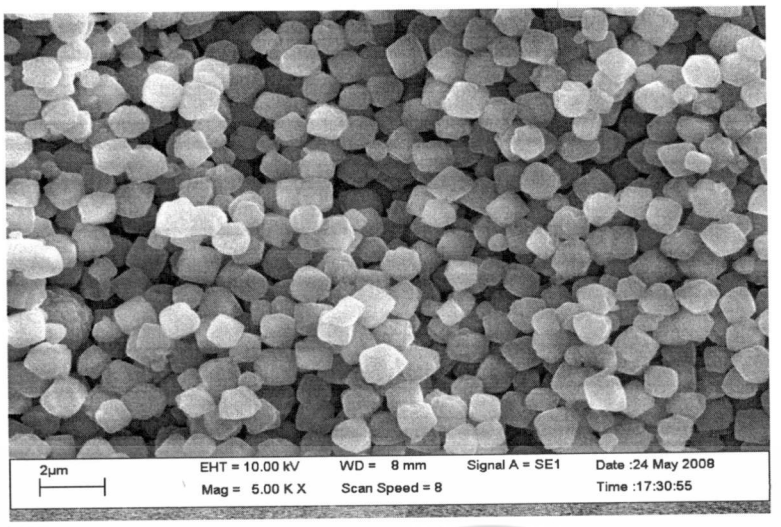


รูปที่ 3.14 ซีโอไลต์ NaY มาตรฐาน ที่กำลังขยาย 5000 เท่า



รูปที่ 3.15 ซีโอไลต์ NaY ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ซิลิกาจากทางการค้าเป็นองค์ประกอบ ที่กำลังขยาย 5000 เท่า

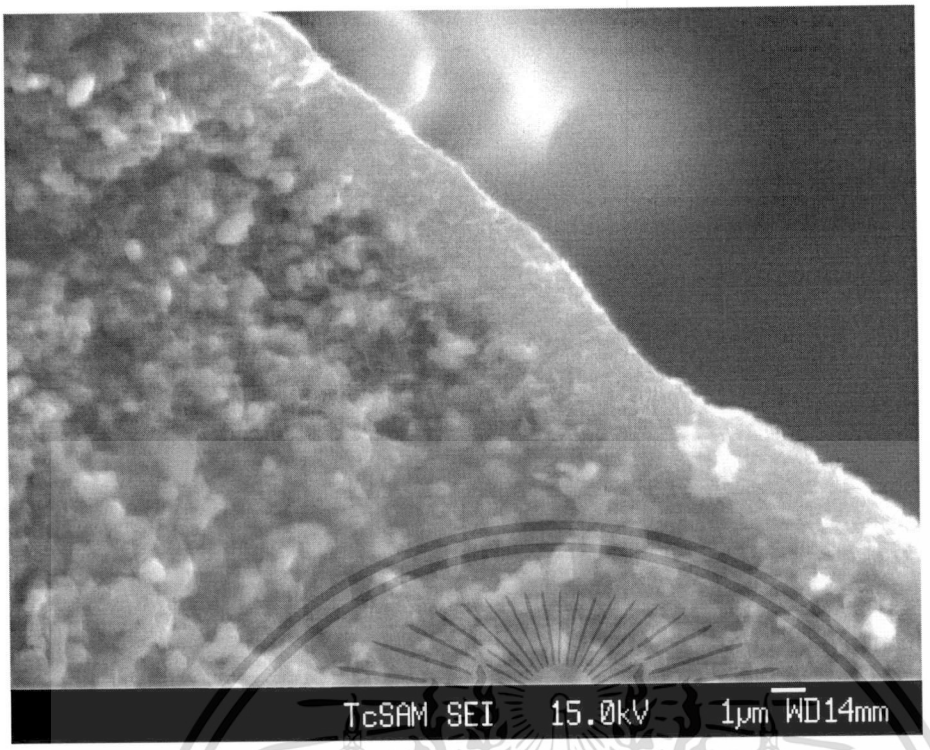
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



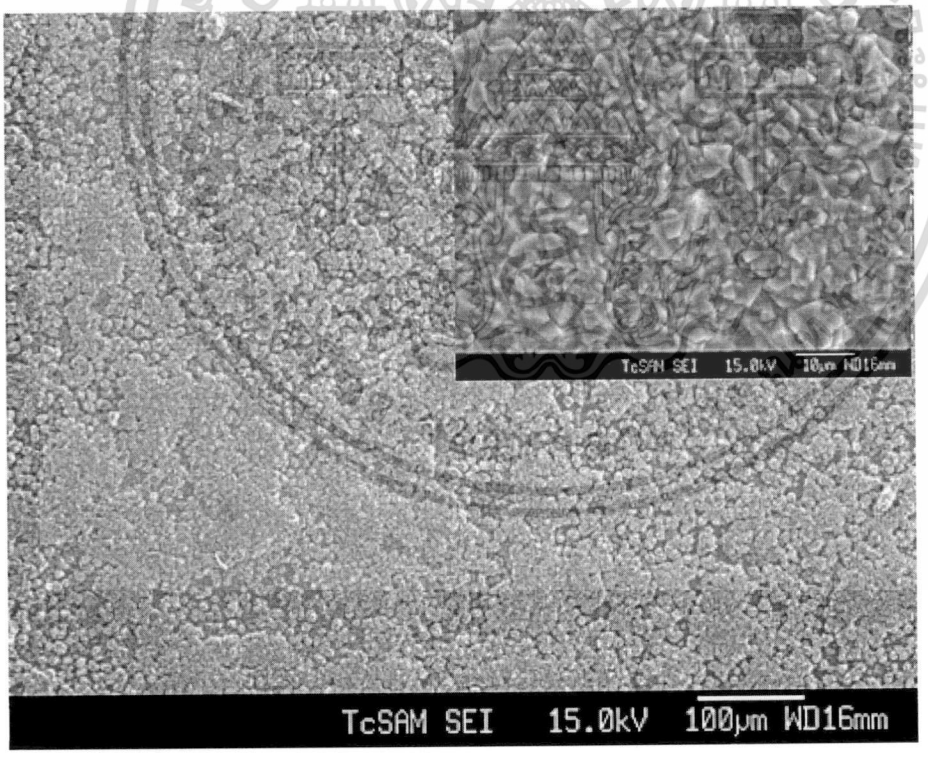
รูปที่ 3.16 ซีโอไลต์ NaY ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ซิลิกาที่สังเคราะห์จากเถ้าแกลบเป็นองค์ประกอบ ที่กำลังขยาย 5000 เท่าการทดสอบสัณฐานวิทยา

จากผลการส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าที่กำลังขยาย 1000 และ 5000 เท่า ที่ได้จาก ซีโอไลต์ NaY ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ซิลิกาจากทางการค้าเป็นองค์ประกอบ และ ซีโอไลต์ NaY ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้จากเถ้าแกลบเป็นองค์ประกอบ มีขนาดใกล้เคียงกันกับซีโอไลต์ NaY มาตรฐาน และเมื่อพิจารณาจาก SEM ในส่วนของซีโอไลต์ Y เมมเบรนที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Dip coating จะได้ผลดังแสดงในภาพที่ 3.17 และ 3.18 ซึ่งในภาพที่ 3.17 แสดงถึงภาพตัดขวางของซีโอไลต์ Y เมมเบรนที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Dip coating โดยที่ในภาพด้านบนจะเป็นส่วนของซีโอไลต์ Y เมมเบรน และในด้านล่างจะเป็นส่วนของซับสเตรทที่ใช้รองรับตัวเมมเบรนที่เราสังเคราะห์ได้ ส่วนในภาพที่ 3.18 แสดงถึงภาพด้านบนของผลึกของซีโอไลต์ Y เมมเบรน ที่เกาะอยู่บนซับสเตรท จากการภาพด้านบนแสดงให้ว่าเมมเบรนของซีโอไลต์ Y เมมเบรนได้มีการยึดเกาะอยู่โดยครอบคลุมทั่วบริเวณของผิวหน้าของซับสเตรท และจากภาพ SEM ทั้งสองภาพแสดงให้เห็นชัดเจนว่าเราได้ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์หรือเรียกอีกอย่างว่าการปลูกเมมเบรนบนแผ่นซับสเตรทได้ ซึ่งจะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานสำหรับการแยกสารอินทรีย์ต่างๆได้ เนื่องจากคุณสมบัติเด่นที่สำคัญคือการเป็น โมเลกุล่าซีพ หรือตัวคัดแยก และยังเป็นตัวดูดซับที่ดีอีกด้วย และในโพรงของซีโอไลต์ Y เมมเบรน ยังสามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวกได้อีกด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



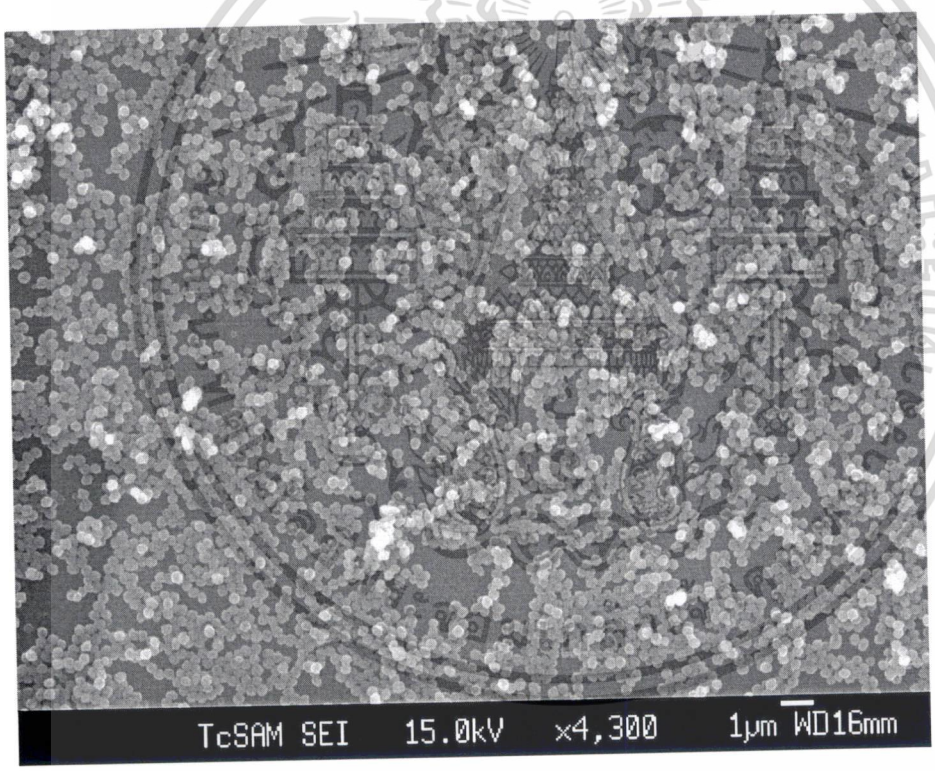
รูปที่ 3.17 SEM ของซีโอไลต์ NaY ที่เป็นแบบภาพตัดขวางของตัวเมมเบรนและซับสเตรท



รูปที่ 3.18 SEM ของซีโอไลต์ NaY ที่เป็นส่วนบนของพื้นผิวของตัวเมมเบรนที่เคลือบบนซับสเตรท

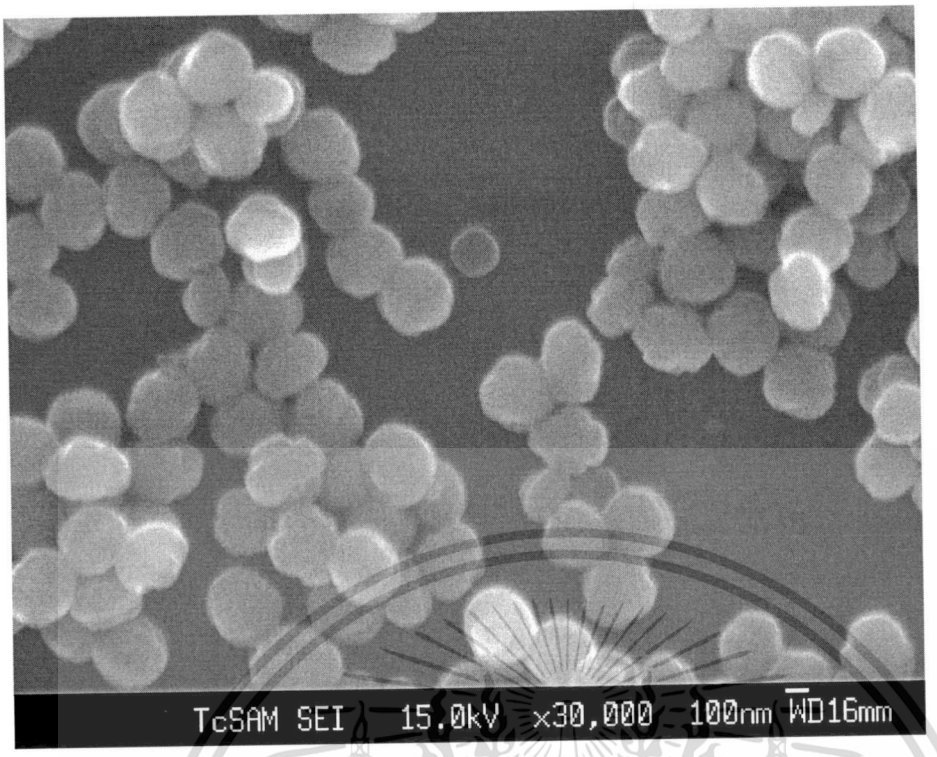
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าที่กำลังขยาย 1000 และ 5000 เท่า ที่ได้จากซีโอไลต์ ZSM-5 ซึ่งได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ซิลิกาจากทางการค้าเป็นองค์ประกอบเพื่อนำมาใช้เป็น Seed สำหรับการทำ Seeding ด้วยวิธี Dip coating จะได้ผลดังแสดงในภาพที่ 3.19 a และ b ซึ่งในภาพที่ 3.19 a เป็นภาพ SEM ของซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์ขึ้นเพื่อเป็น Seed และพบว่าขนาดอนุภาคเมื่อส่องด้วย SEM โดยใช้กำลังขยาย 30000 เท่า มีขนาดโดยประมาณเท่ากับ 200 นาโนเมตร ซึ่งอนุภาคที่ได้มีขนาดเป็นอนุภาคกลมและเล็กมากถึงขนาด 200 นาโนเมตร หรือเล็กกว่า ซึ่งจะขึ้นอยู่กับปัจจัยทางด้านอุณหภูมิและเวลาที่เราใช้ในการสังเคราะห์ และอนุภาคที่ได้นี้น่าจะเป็นอนุภาคที่มีขนาดที่เล็กเพียงพอต่อการนำไปใช้เป็น Seed เพื่อให้สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 เมมเบรนได้ดี เราจะนำ seed ที่ได้สังเคราะห์เรียบร้อยแล้วมาทำการเริ่มต้นในขบวนการสังเคราะห์ ซีโอไลต์ ZSM-5 เมมเบรนต่อไป วิธีการสังเคราะห์ ZSM-5 เมมเบรนเริ่มจากการนาโน seed ซีโอไลต์ ZSM-5 มากระจายในสารละลายเอทานอล และจากนั้น sonicate ด้วยเครื่อง sonicator



a).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



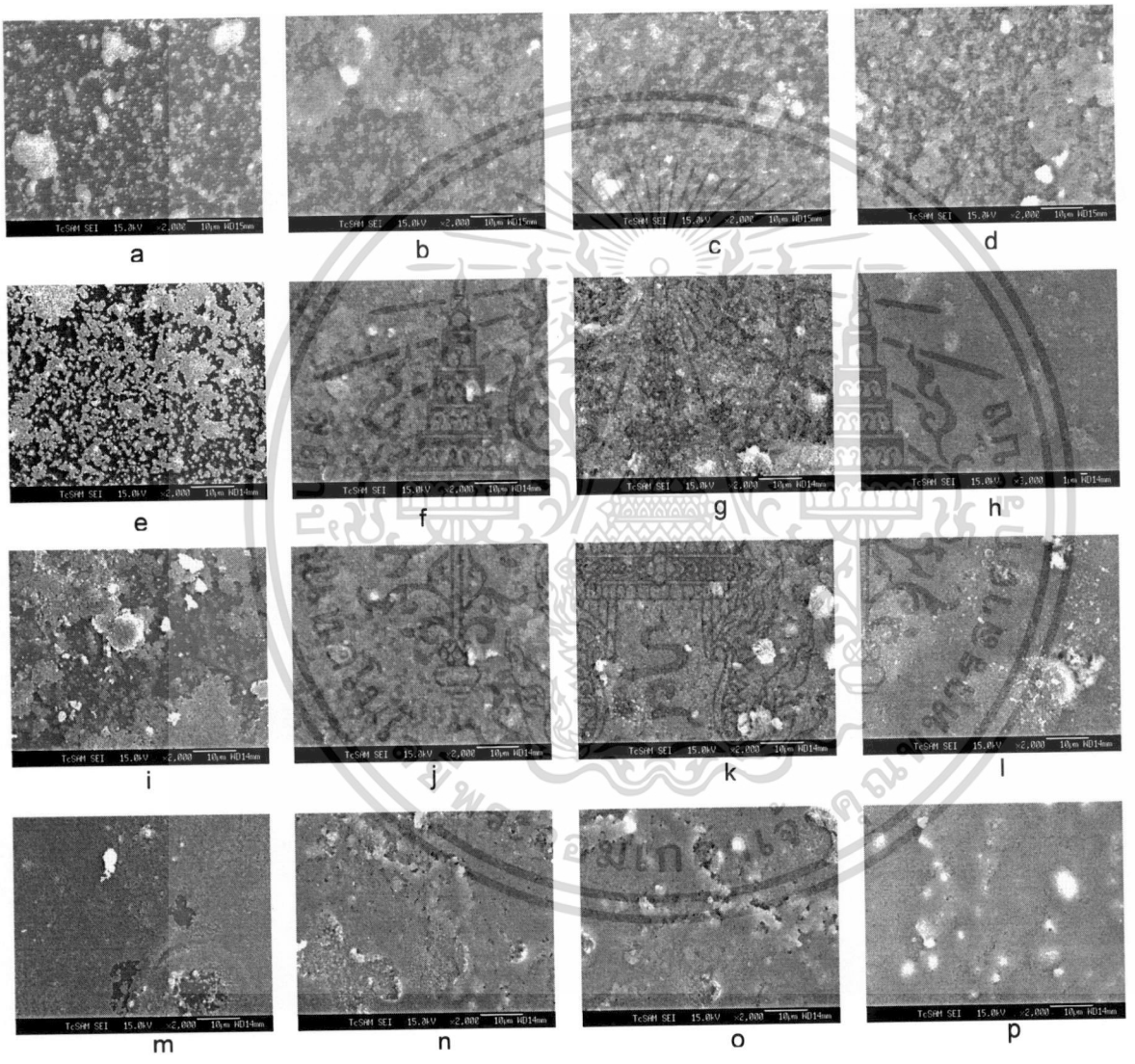
b).

รูปที่ 3.19 แสดง SEM ของ seed ZSM-5 ที่ (a). low magnification (b). high magnification

ในการทำ Seeding นั้นจะมีการแปรผันจำนวนครั้งของการ Dip coating และปริมาณของ Seed ดังแสดงด้วยการใช้ภาพจาก SEM ในรูปที่ 3.20 สำหรับการ Seeding และ Dip coating ด้วย 1 wt% seed ZSM-5, 1 wt% CTABr และใช้ 20mL ของ ETOH ด้วยการแปรผันการ Dip coating จาก 1 ครั้งเพิ่มเป็น 3 ครั้ง 5 ครั้ง และ 7 ครั้งตามลำดับดังแสดงในรูปที่ 3.20 a-d จะเห็นว่าเมื่อเราทำการ Seeding และ Dip coating ด้วย 1 wt% seed ZSM-5, 1 wt% CTABr และใช้ 20mL ของ ETOH ด้วยการแปรผันการ Dip coating จาก 1 ครั้ง ดังแสดงในรูปที่ 3.20 a. พบว่าปริมาณของ Seed ของ ZSM-5 นั้นยังไม่สามารถครอบคลุมเต็มบนพื้นที่ของซับสเตรท เมื่อมีการเพิ่มจำนวนครั้งในการ Dip coating จาก 1 ครั้งเป็น 3 ครั้งพบว่าปริมาณของ Seed ของ ZSM-5 มีปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นดังแสดงในรูปที่ 3.20 b. เมื่อมีการเพิ่มจำนวนครั้งในการ Dip coating จาก 3 ครั้งเป็น 5 ครั้งพบว่าปริมาณของ Seed ของ ZSM-5 มีปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นจนทำให้ Seed ของ ZSM-5 เริ่มมีการจับตัวเป็นกลุ่มก้อนที่ใหญ่มากขึ้น ดังแสดงในรูปที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.20 c. และเมื่อมีการเพิ่มจำนวนครั้งในการ Dip coating จาก 5 ครั้งเป็น 7 ครั้งพบว่าปริมาณของ Seed ของ ZSM-5 มีปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นจนทำให้ Seed ของ ZSM-5 มีการจับตัวเป็นกลุ่มก้อนที่ใหญ่มากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.20 d. ซึ่งในวิธีนี้ดังแสดงในภาพ 3.20 a-d ไม่น่าจะเป็นวิธีการที่เหมาะสมในการนำมาเริ่มใช้สังเคราะห์ซีโอไลต์เมมเบรน เนื่องจากว่าเมื่อเราสังเกตจากรูป SEM ที่ได้นั้นพบว่ายังมีช่องว่างเหลืออยู่ระหว่างขบวนการ Seeding และ Dip coating



รูปที่ 3.20 SEM image ของ seed ZSM-5 บน silicon substrate ด้วยปริมาณของ colloidal seed ต่างๆ และจำนวนครั้งของการ dip coating (a-d) 1 wt% seed ZSM-5, 1 wt% CTABr and 20mL ETOH with coating for 1, 3, 5, 7 times (e-h) 2 wt% seed ZSM-5, 1 wt% CTBAr and 20mL ETOH with coating for

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1, 3, 5, 7 times (i-l) 4 wt% seed ZSM-5, 1 wt% CTBAr and 20mL ETOH with coating for 1, 3, 5, 7 times (m-p) 4 wt% seed ZSM-5and 20mL ETOH with coating for 3, 5, 7, 9 times, respectively.

สำหรับการ Seeding และ Dip coating ในแบบถัดมาคือการใช้ 2 wt% seed ZSM-5, 1 wt% CTBAr และ 20mL ETOH โดยใช้การ Dip coating จำนวน 1, 3, 5, 7 ครั้งตามลำดับ และได้แสดงในภาพถัดมาคือในรูปที่ 3.20 e-h ซึ่งจากรูป SEM แสดงการ Seeding และ Dip coating ด้วยปริมาณของ seed ZSM-5 ที่เพิ่มปริมาณมากขึ้นจาก 1 wt% seed ZSM-5 เป็น 2 wt% seed ZSM-5 เมื่อทำการ Dip coating จำนวน 1 ครั้ง ดังแสดงในรูปที่ 3.20 e. พบว่าปริมาณ seed ZSM-5 ที่เพิ่มมากขึ้นส่งผลต่อการเคลือบของ seed ZSM-5 ที่มีมากขึ้นบนซับสเตรท โดยสามารถเปรียบเทียบกับในรูปที่ 3.20 a. และเมื่อมีการเพิ่มจำนวนครั้งของการ Dip coating ปริมาณของ seed ZSM-5 ก็เริ่มมีเพิ่มมากขึ้นตามลำดับดังแสดงในรูปที่ 3.20 f., 3.20 g. และ 3.20 h. ซึ่งจากภาพโดย SEM นั้นแสดงให้เห็นว่าการ Seeding และ Dip coating ด้วยปริมาณของ 2 wt% seed ZSM-5, 1 wt% CTBAr และ 20mL ETOH โดยใช้การ Dip coating จำนวน 1, 3, 5, 7 ครั้ง นั้นพบว่าทั้งแบบที่ทำการ Seeding และ Dip coating ด้วยวิธีดังแสดงในรูปที่ 3.20 e., 3.20 f. 3.20 g. และ 3.20 h. นั้นยังเป็นการ Seeding และ Dip coating ที่ไม่สมบูรณ์นัก เนื่องจากว่าบนซับสเตรทยังมีช่องว่างเหลืออยู่อีก และเมื่อมีการเพิ่มจำนวนครั้งของการ Dip coating เพิ่มมากขึ้น ก็พบว่าปริมาณของseed ZSM-5 ก็เริ่มมีเพิ่มมากขึ้นตามลำดับและเริ่มมีการเกาะรวมกันเป็นกลุ่มก้อนและมีความหนาของชั้น seed ZSM-5 layer ที่หนาเกินไป ซึ่งจะไม่เหมาะสำหรับนำมาทำการสังเคราะห์ให้เป็นเมมเบรนที่ดีได้

สำหรับการ Seeding และ Dip coating ในแบบถัดมาคือการใช้ 4 wt% seed ZSM-5, 1 wt% CTBAr และ 20mL ETOH โดยใช้การ Dip coating จำนวน 1, 3, 5, 7 ครั้งตามลำดับ และได้แสดงในภาพถัดมาคือในรูปที่ 3.20 i-l ซึ่งจากรูป SEM แสดงการ Seeding และ Dip coating ด้วยปริมาณของ seed ZSM-5 ที่เพิ่มปริมาณมากขึ้นจาก 2 wt% seed ZSM-5 เป็น 4 wt% seed ZSM-5 เมื่อทำการ Dip coating

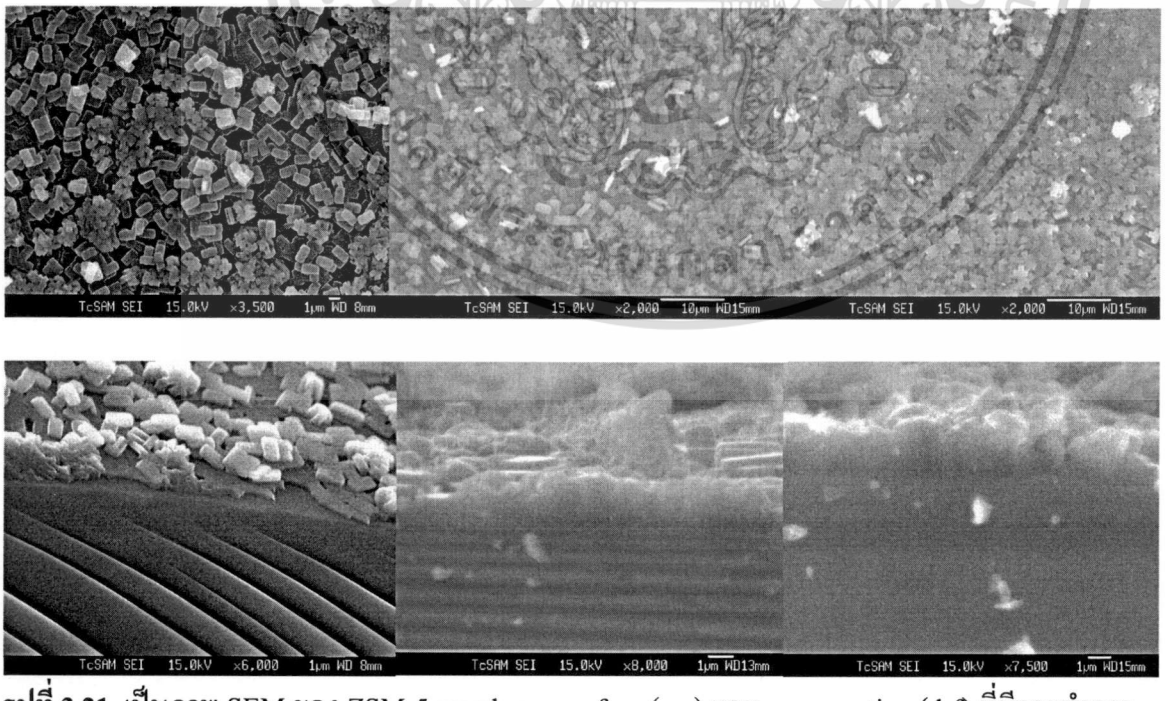
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพียงจำนวน 1 ครั้ง ดังแสดงในรูปที่ 3.20 i. พบว่าปริมาณ seed ZSM-5 ที่เพิ่มมากขึ้นส่งผลต่อการเคลือบของ seed ZSM-5 ที่มีมากขึ้นบนซับสเตรทเป็นอย่างมากจนพบว่าปริมาณ seed ZSM-5 เกือบจะครอบคลุมโดยทั่วบนซับสเตรท โดยสามารถเปรียบเทียบกับในรูปที่ 3.20 e. และเมื่อมีการเพิ่มจำนวนครั้งของการ Dip coating ปริมาณของ seed ZSM-5 ก็เริ่มมีเพิ่มมากขึ้นตามลำดับดังแสดงในรูปที่ 3.20 j., 3.20 k. และ 3.20 l. ซึ่งจากภาพโดย SEM นั้นแสดงให้เห็นว่าการ Seeding และ Dip coating ด้วยปริมาณของ 2 wt% seed ZSM-5, 1 wt% CTBAr และ 20mL ETOH โดยใช้การ Dip coating จำนวน 1, 3, 5, 7 ครั้ง นั้นพบว่าทั้งแบบที่ทำการ Seeding และ Dip coating ด้วยวิธีดังแสดงในรูปที่ 3.20 i., 3.20 j., 3.20 k. และ 3.20 l. นั้นยังเป็นการ Seeding และ Dip coating ที่ไม่สมบูรณ์นัก เนื่องจากว่าบนซับสเตรทยังมีช่องว่างเหลืออยู่อีก และเมื่อมีการเพิ่มจำนวนครั้งของการ Dip coating เพิ่มมากขึ้น ก็พบว่าปริมาณของ seed ZSM-5 ก็เริ่มมีเพิ่มมากขึ้นตามลำดับและเริ่มมีการเกาะรวมกันเป็นกลุ่มก้อนและมีความหนาของชั้น seed ZSM-5 layer ที่หนาเกินไป ซึ่งจะไม่เหมาะสำหรับนำมาทำการสังเคราะห์ให้เป็นเมมเบรนที่ดีได้ โดยวิธีที่ทำนี้ก็ยังมีความไม่สมบูรณ์อยู่ดังนั้นเราจึงได้มีการทดลองแบบสุดท้าย

ด้วยวิธีการ Seeding และ Dip coating ในแบบถัดมาคือการใช้ 4 wt% seed ZSM-5 และ 20mL ETOH โดยใช้การ Dip coating จำนวน 1, 3, 5, 7 ครั้งตามลำดับ ซึ่งในแบบนี้จะไม่มีการเติมสาร CTBAr ผสมลงในสารละลายสำหรับการ Seeding และ Dip coating และได้แสดงในภาพถัดมาคือในรูปที่ 3.20 m-p ซึ่งจากรูป SEM แสดงการ Seeding และ Dip coating ด้วยปริมาณของ seed ZSM-5 ที่เพิ่มปริมาณมากขึ้นจาก 2 wt% seed ZSM-5 เป็น 4 wt% seed ZSM-5 เมื่อทำการ Dip coating เพียงจำนวน 1 ครั้ง พบว่าในการ Dip coating เพียงจำนวน 1 ครั้งนั้นยังไม่เป็นการเพียงพอ เราจึงได้เริ่มจากการทำ Dip coating ตั้งแต่ 3 ครั้งขึ้นไป ดังแสดงในรูปที่ 3.20 m. พบว่าปริมาณ seed ZSM-5 ที่เพิ่มมากขึ้นส่งผลต่อการเคลือบของ seed ZSM-5 ที่มีมากขึ้นบนซับสเตรทเป็นอย่างมากจนพบว่าปริมาณ seed ZSM-5 เกือบจะครอบคลุมโดยทั่วบนซับสเตรทและการทำการ Dip coating โดยใช้ 3 ครั้งขึ้นไปนั้นมีผลทำให้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริมาณของ seed ZSM-5 ครอบคลุมเกือบเต็มบริเวณของซับสเตรท สามารถเปรียบเทียบกับในรูปที่ 3.20 i. และเมื่อมีการเพิ่มจำนวนครั้งของการ Dip coating ปริมาณของ seed ZSM-5 ก็เริ่มมีเพิ่มมากขึ้นตามลำดับดังแสดงในรูปที่ 3.20 n., 3.20 o. และ 3.20 p. ซึ่งจากภาพโดย SEM นั้นแสดงให้เห็นว่าการ Seeding และ Dip coating ด้วยปริมาณของ 4 wt% seed ZSM-5 และ 20mL ETOH โดยใช้การ Dip coating จำนวน 3, 5, 7 และ 9 ครั้ง นั้นพบว่าทั้งแบบที่ทำการ Seeding และ Dip coating ด้วยวิธีดังแสดงในรูปที่ 3.20 m., 3.20 n., 3.20 o. และ 3.20 p. นั้นยังเป็นการ Seeding และ Dip coating ที่ดีขึ้นมาก ดังนั้นการ Seeding และ Dip coating ด้วยวิธีการนี้จึงน่าจะสามารถนำมาใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์เมมเบรนต่อไปได้ เพราะจากภาพของ SEM พบว่าบนซับสเตรทยังมีช่องว่างเหลืออยู่น้อยมาก และเมื่อมีการเพิ่มจำนวนครั้งของการ Dip coating เพิ่มมากขึ้น ก็พบว่าปริมาณของ seed ZSM-5 ก็เริ่มมีเพิ่มมากขึ้นตามลำดับและแต่ไม่มีการเกาะรวมกันเป็นกลุ่มก้อนและมีความหนาของชั้น seed ZSM-5 layer ที่ไม่หนาเกินไป ซึ่งจะเหมาะสำหรับนำมาทำการสังเคราะห์ให้เป็นเมมเบรนที่ดีได้



รูปที่ 3.21 เป็นภาพ SEM ของ ZSM-5 membrane surface (a-c) และ cross section (d-f) ที่มีการทำการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 100°C ด้วยเวลาตั้งแต่ 1 วัน (a and d), 3 วัน (b and e) และ 5 วัน (c and f) ของการ crystallization.

เมื่อเราได้ทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการ Seeding และ Dip coating และได้นำมาทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์เมมเบรนต่อไปได้ ดังแสดงในรูปที่ 3.21 เป็นภาพ SEM ของ ZSM-5 membrane surface (a-c) and cross section (d-f) ที่มีการทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 100°C ด้วยเวลาตั้งแต่ 1 วัน (a and d), 3 วัน (b and e), and 5 วัน (c and f) ของการ crystallization โดยในภาพรูปที่ 3.21 a และ d เป็นการสังเคราะห์ ZSM-5 membrane ด้วยเวลาเพียง 1 วัน จะเห็นว่าเริ่มมีการปลูก ZSM-5 membrane บนซับสเตรทได้สำเร็จ โดยดูได้จากภาพ SEM ทั้งด้านบนและด้านที่เป็นภาคตัดขวาง ส่วนด้านบนเป็นภาพที่ 3.21 a แสดงให้เห็นถึงการปลูก ZSM-5 membrane บนซับสเตรทที่ครอบคลุมทั่วบริเวณของซับสเตรทจนเริ่มเกิดการปลูกZSM-5 membrane เป็น layer ที่สองขึ้น และเมื่อเรามองจากภาคตัดขวางของ ZSM-5 membrane จะพบรอยที่แบ่งระหว่าง ZSM-5 membrane บนซับสเตรทอย่างชัดเจน ซึ่งนี่จึงเป็นข้อมูลที่สำคัญและแสดงว่าได้มีการปลูก ZSM-5 membrane บนซับสเตรทอย่างชัดเจน

เมื่อเราทำการเพิ่มเวลาในการ ZSM-5 membrane บนซับสเตรทจาก 1 วัน เป็น 3 วัน และ 5 วัน ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 3.21 1 วัน (a and d), 3 วัน (b and e) และ 5 วัน (c and f) เมื่อเราสังเกตจากภาพ SEM ในการที่มีการเพิ่มเวลาของการ crystallization ส่งผลทำให้ความหนาของเมมเบรนมีความหนาที่เพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 3.21 d, e และ f โดยที่ในภาพที่ 3.21 f ZSM-5 membrane จะมีความหนามากที่สุด และในภาพที่ 3.21 d. ZSM-5 membrane จะมีความหนาน้อยที่สุดซึ่งจะมีความหนาน้อยกว่า 1 ไมครอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

5.1 การสังเคราะห์ซิลิกาจากเถ้าแกลบ

แบ่งเป็น 4 ขั้นตอนหลัก คือ

1. เผาที่อุณหภูมิสูง ซึ่งใช้ข้อเปรียบเทียบ 2 ตัว คือ

1.1 เปรียบเทียบอุณหภูมิ โดยใช้เวลาเท่ากัน ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส และ 700 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมงเท่ากัน

1.2 เปรียบเทียบเวลาโดยใช้อุณหภูมิเท่ากัน ใช้ระยะเวลา 5 ชั่วโมง และ 24ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

ทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริก ที่ความเข้มข้น 1, 2 , 6 และ 12 โมลาร์ ทำปฏิกิริยากับปฏิกิริยากับเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 1, 6 และ 12 โมลาร์

จากผลการทดลองโดยวิธีที่ 1-3 เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงเป็นระยะเวลานานตามข้างต้น เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก และ เพิ่มความเข้มข้นของเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ ยังไม่สามารถสังเคราะห์ซิลิกาได้ เนื่องจากมีสารประกอบอินทรีย์คงเหลือในปริมาณมาก

การใช้กรดและเบสทำปฏิกิริยา โดยเปรียบเวลาในการทำปฏิกิริยาของสารละลาย โซเดียมเมททาครีเลท โดยใช้ ระยะเวลา 1, 3, และ 7 วัน สามารถสังเคราะห์ซิลิกาบริสุทธิ์ได้ แต่ระยะเวลาที่เหมาะสมคือ 1 วัน ที่สามารถให้ค่าเปอร์เซ็นต์ซิลิกามากที่สุด

5.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ NaY และ ซีโอไลต์ NaY เมมเบรน แบ่งออกเป็น 3 สูตร

สูตรที่ 1 นั้นไม่สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ NaY ได้ ส่วนสูตรที่ 2 และสูตรที่ 3 สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ NaY ได้สำเร็จ และเราได้ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ NaY เมมเบรน

5.3 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 และ ซีโอไลต์ ZSM-5 เมมเบรน

ในการปลูกซีโอไลต์ ZSM-5 เมมเบรนขึ้นมานั้น เราต้องทำการสังเคราะห์ Seed ของซีโอไลต์ ZSM-5 ที่มีขนาดเล็กมากๆในระดับนาโนเมตร จากนั้นใช้วิธีการ Seeding และ Dip coating ตามวิธีในการทดลอง และจากผลการทดลองพบว่าเราสามารถใช้วิธีการ Seeding และ Dip coating ด้วยปริมาณของ 4 wt% seed ZSM-5 และ 20mL ETOH และใช้จำนวนครั้งของการ Dip coating ที่ 3 ครั้ง ซึ่งจากขบวนการดังกล่าวนี้เราสามารถนำมาสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 เมมเบรนได้และสามารถกำหนดความหนาของซีโอไลต์ ZSM-5 เมมเบรนได้จากการใช้เวลาในการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

1. Shang S., Zhongmin L., Peng T., Ziyu L., Lihong Q. and Yangyang Z. "Synthesis of small crystals zeolite NaY." Materials Letters, Volume 60, Issues 9-10, May **2006**, Pages 1131-1133

2. Rawtani, A. V. and M.S. Rao. **1989**. Synthesis of ZSM-5 Using Silica from Rice Husk Ash. Ind. Eng. Chem. Res. 28(9) :1411-1414

3. Weitkamp, J. Karge, H.G., Pfeifer, H. and Holderich, W. (Eds.). **1994**. Zeolite ZSM-5 Synthesis in the Extremely Dense System. Zeolites and Related Microporous Materials : State of the Art-Study in Surface Science and Catalysis. 84 : 195-202.

4. เกศณีย์ อมดวง. **2545**. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จากเพอร์ไลต์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 108 น. 38

5. มณี สำราญ. **2545**. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จากแกลบ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 177 น.

6. ไพศาล คงคาฉุยฉาย, สิรินทร์รักษ์ จำปาน้อย, การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จากเพอร์ ไลต์และเถ้าแกลบ, การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 13 , 30-31 ตุลาคม **2546**.

7. Ir. G. Sumelius, *Molecular Sieves*, M.L. Occelli, H. Robson, eds, Van Nostrand Reinhold, New York, **1992.**

8. A. Damour, Ann, *Mines*, **1940**,17, 191,

9 H. Eichhorn, *Poggendorf Ann. Phys. Chem.*, **1858**, **105**, 126,

10. G. Friedel, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **1896**, **19**, 94,

11. F. Grandjean, *Compt. Rend.*, **1909**, **149**, 866,

12. J.W. McBain, *The Sorption of Gases and Vapors by Solids,* Rutledge and Sons, London, Chapter 5, **1932.**

13. ตะวัน สุขน้อย เอกสารประกอบการสอนเรื่อง ซีโอไลต์และสารมีรูพรุนที่เกี่ยวข้อง ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

14. Wm. Curtis Conner* and Geoffrey Tompsett, Kyo-Ho Lee and K. Sigfrid Yngvesson Microwave Synthesis of Zeolites: 1. Reactor Engineering *J. Phys. Chem. B* **2004,** *108,* 13913-13920

15. R.M. Barrer, Pure Appl. Chem., **1979,** 51, 1091,

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

16. http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&-lay=fw&max=25&STC=FAU&-find

17 . http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&lay=fw&max=25&STC=MFI&-find

18 . S. P. Nunes and K.-V. Peinemann *Membrane Technology in the Chemical Industry.* Wiley-VCH Verlag GmbH 2001.

19 . a). Yasuhisa Hasegawa, Katsuki Kusakabe and Shigeharu Morooka."Effect of temperature on the gas permeation properties of NaY-type zeolite formed on the inner surface of a porous support tube." Chemical Engineering Science, **2001**, 56, 14.

b). G.T.P. Mabande, G. Pradhan, W. Schwieger, M. Hanebuth, R. Dittmeyer, T. Selvam, A. Zampieri, H. Baser and R. Herrmann. "A study of Silicalite-1 and Al- ZSM-5 membrane synthesis on stainless steel supports." Microporous and Mesoporous Materials, **2004**, 75, 3. c). Shuang Li, Xin Wang, Derek Beving, Zhongwei Chen, and Yushan Yan "Molecular Sieving in a Nanoporous b-Oriented Pure-Silica-Zeolite MFI Monocrystal Film" *J. AM. CHEM. SOC.* **2004**, 126, 4122-4123.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้