

การสังเคราะห์ตัวดูดซับซีโอไลต์พีจากดินขาวธรรมชาติด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

SYNTHESIS OF ZEOLITE P ADSORBENT FROM NATURAL KAOLIN VIA
HYDROTHERMAL METHOD



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิศวกรรมวัสดุนาโน

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2560

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

SYNTHESIS OF ZEOLITE P ADSORBENT FROM NATURAL KAOLIN
VIA HYDROTHERMAL METHOD



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
BACHELOR OF ENGINEERING IN NANOMATERIAL ENGINEERING
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2017

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2017

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาควิชาเทคโนโลยีและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
โครงการพิเศษ

หัวข้อโครงการพิเศษ การสังเคราะห์ตัวดูดซับซีโอไลต์พีจากดินขาวธรรมชาติด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล
Special Project Title SYNTHESIS OF ZEOLITE P ADSORBENT FROM NATURAL KAOLIN VIA HYDROTHERMAL METHOD
นักศึกษา นางสาวณัฐนิชา ฤทธิหมุ่น และ นางสาวพิมพ์เพชร กรองกระจ่าง
รหัสประจำตัว 57110015 และ 57110032
ปริญญา วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
ภาควิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุนาโน
ปีการศึกษา 2560
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.อภิรักษ์ณ เอียดเอื้อ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผศ.ดร.นงลักษณ์ หวงกำแหง

| คณะกรรมการสอบโครงการพิเศษ | ลายมือชื่อ |
|----------------------------|------------|
| ผศ.ดร.กนกนันทน์ ภาชีรักษ์ | |
| ผศ.ดร.นวพันธ์ ชัยนิกิจ | |
| ผศ.ดร.อภิรักษ์ณ เอียดเอื้อ | |
| ผศ.ดร.นงลักษณ์ หวงกำแหง | |

ภาควิชาเทคโนโลยีและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังอนุมัติให้
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมวัสดุนาโน
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ดารินี พรหมโยธิน)
หัวหน้าภาควิชาเทคโนโลยีและนาโนเทคโนโลยี
วันที่.....15..... เดือน.....ม.ย.....พ.ศ. 2561

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

| | |
|----------------------|--|
| โครงการพิเศษเรื่อง | การสังเคราะห์ตัวดูดซับซีโอไลต์ชนิดพีจากดินขาวธรรมชาติด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล |
| นักศึกษา | นางสาวณัฐนิชา ฤทธิหมุน นางสาวพิมพ์เพชร กรองกระจ่าง |
| รหัสประจำตัว | 57110015 57110032 |
| ปริญญา | วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต |
| สาขาวิชา | วิศวกรรมวัสดุนาโน |
| พ.ศ. | 2560 |
| อาจารย์ที่ปรึกษา | ผศ.ดร.อภิรักษ์ณ์ เอียดเอื้อ |
| อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม | ผศ.ดร.นงลักษณ์ หวงกำแหง |

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาและพัฒนาการสังเคราะห์ตัวดูดซับซีโอไลต์พีจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของดินขาวธรรมชาติผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลแบบ 2 ครั้งตามเงื่อนไขที่ต้องการศึกษา การสังเคราะห์ซีโอไลต์มีปัจจัยมากมายที่ส่งผลต่อผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ ยกตัวอย่างตัวแปรที่สำคัญดังนี้ อุณหภูมิ ระยะเวลา ชนิดและความเข้มข้นของกรด - เบส ปริมาณ Si/Al ในวัสดุตั้งต้น ฯลฯ โดยได้ทำการศึกษาที่เงื่อนไขต่างๆ ดังนี้ ชนิดของสารละลายเบสในกระบวนการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน 4 ชนิด ได้แก่ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมคาร์บอเนต และโพแทสเซียมคาร์บอเนต รวมทั้งหาความเข้มข้นของสารละลายเบสที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ตั้งแต่ 1 – 4 โมลาร์ ชนิดของกรดในกระบวนการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน 5 ชนิด ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก กรดเปอร์คลอริก กรดไนตริก กรดซัลฟิวริก และกรดฟอสฟอริก ระยะเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 1 ตั้งแต่ 4 - 9 ชั่วโมง ความแตกต่างของดินขาวแต่ละจังหวัด ได้แก่ ลำปาง रणอง ราชบุรี ปราจีนบุรี นราธิวาส และอุดรดิตถ์ นอกจากนี้ยังมีความพยายามในการสังเคราะห์ซีโอไลต์วาย และเอ็กซ์ ในกลุ่มฟลูจาไซต์ด้วยกระบวนการเดียวกันนี้ผ่านการเติมสารประกอบซิลิกา ร่วมกับเทคนิคการเอจิง (Aging) และกระบวนการก่อผลึก (Seeding) ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดจะถูกนำไปตรวจวัดโครงสร้างความเป็นผลึกผ่านเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์ฟอรัมอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

คำสำคัญ : ซีโอไลต์, ดินขาว, ไฮโดรเทอร์มัล, ตัวดูดซับ, ตัวเร่งปฏิกิริยา

| | |
|----------------------------|--|
| Special Project Title | SYNTHESIS OF ZEOLITE P ADSORBENT FROM NATURAL KAOLIN VIA HYDROTHERMAL METHOD |
| Student | MISS NATNICHA RITMUN MISS PIMPETCH KRONGKRACHANG |
| Student ID | 57110015 57110032 |
| Degree | BACHELOR OF ENGINEERING |
| Program | NANOMATERIAL ENGINEERING |
| Year | 2017 |
| Special Project Advisor | ASST. PROF. DR. APILUCK EIAD-UA |
| Special Project Co-Advisor | ASST. PROF. DR. NONGLUCK HOUNGKAMHANG |

ABSTRACT

The conversion of natural kaolin into a crystalline aluminosilicate compound structure is the main focus in this work. Zeolite P adsorbent was synthesized via 2-steps hydrothermal process, of which, various parameter effecting chemical and physical properties of the synthetic zeolite was investigated. The process consist of 3 steps including hydrothermal alkaline activation of kaolin, amorphous aluminosilicate gel formations and hydrothermal crystalline activations, respectively. The synthesis of zeolite P was carried out in 4 different types of basis solutions and 5 different types of acid solution, 7 different sodium hydroxide (basis) and hydrochloric acid concentration ranging from 1 – 4 M, and 4 different hydrothermal reaction time from 4 – 9 hours. Also, a difference between various source of kaolin (Lampang, Narathiwat, Prajeenburi, Ratchaburi, Ranong and Uttaradit) and its effects on the synthetic products has also been investigated. Furthermore, in an attempt to synthesized Zeolite X and Zeolite Y, the effects of seeding and ageing has also been investigated along with the effects of Si/Al ratio from the additional of silica. Finally, the product was characterized by X - ray diffraction spectroscopy (XRD) to identify type and crystalline structure, scanning electron microscopy (SEM) for morphology analysis, and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) to identify its functional group.

KEYWORD : Zeolite, Kaolin, Hydrothermal, Adsorbent, Catalyst

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จผลลุล่วงได้ด้วยความอนุเคราะห์จากอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ. ดร.อภิสิทธิ์ชัย เอียดเอื้อ และอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ผศ.ดร.นงลักษณ์ หวงกำแหง ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำ ช่วยเหลือ ตรวจสอบแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ จนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้อย่างสมบูรณ์ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งในความกรุณาและขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง ขอขอบคุณวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อาจารย์และนักวิจัยทุกท่านที่ให้ความรู้ตลอดการศึกษา 4 ปีที่ผ่านมา

ขอขอบพระคุณบิดา มารดา ครอบครัว และเพื่อน ผู้ที่อยู่เบื้องหลังคอยสนับสนุนช่วยเหลือ และให้กำลังใจตลอดงานวิจัยและตลอดการเรียนการศึกษา คุณค่าและประโยชน์อันพึงมีจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบแด่ผู้มีพระคุณทุกท่านด้วยความเคารพยั้งและผู้ที่น่าไปใช้เป็นแนวทางในงานวิจัยหากมีข้อผิดพลาดประการใด ผู้วิจัยขออภัยมา ณ ที่นี้ด้วย

ณัฐนิชา ฤทธิหมุน
พิมพ์เพชร กรองกระจ่าง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

| | หน้า |
|--|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย..... | I |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... | II |
| กิตติกรรมประกาศ..... | III |
| สารบัญ..... | IV |
| สารบัญตาราง..... | VI |
| สารบัญรูปภาพ..... | VII |
| คำย่อและสัญลักษณ์..... | XIII |
| | |
| บทที่ 1 บทนำ..... | 1 |
| 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย..... | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ..... | 4 |
| 1.3 สมมติฐานงานวิจัย..... | 5 |
| 1.4 ขอบเขตการดำเนินงาน..... | 5 |
| 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ..... | 6 |
| | |
| บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ..... | 7 |
| 2.1 ดิน..... | 7 |
| 2.2 ซีโอไลต์..... | 17 |
| 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 41 |
| 2.4 ตัวดูดซับ..... | 47 |
| 2.5 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล..... | 55 |
| 2.6 กระบวนการโซลเจล..... | 56 |
| 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... | 57 |
| 2.8 เทคนิคและเครื่องมือวัด..... | 65 |
| | |
| บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย..... | 72 |
| 3.1 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้..... | 72 |
| 3.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากดินขาวด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล..... | 78 |
| 3.3 การตรวจวัดและวิเคราะห์สมบัติต่างๆ..... | 87 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|--|------|
| บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปรายผล..... | 90 |
| 4.1 การศึกษาเวลาในการทำปฏิกิริยาในกระบวนการ Alkaline Activation ที่แตกต่างกัน (ไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 1)..... | 90 |
| 4.2 การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในกระบวนการ สังเคราะห์ซีโอไลต์พี (การไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 2)..... | 93 |
| 4.3 การศึกษาดินขาวในพื้นที่ที่แตกต่างกันที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์พี..... | 95 |
| 4.4 การศึกษาผลของการเพิ่มปริมาณดินขาวในการสังเคราะห์ซีโอไลต์พี (Mass Production)..... | 98 |
| 4.5 การศึกษาอิทธิพลของชนิดของเบสต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์พีจากดินขาว แบบเติม ซิลิกาเพิ่ม..... | 100 |
| 4.6 การศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นสารละลายเบส (โซเดียมไฮดรอกไซด์) ต่อการ สังเคราะห์ซีโอไลต์จากดินขาวแบบเติมซิลิกา..... | 106 |
| 4.7 การศึกษาอิทธิพลของชนิดของกรดต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากดินขาว..... | 110 |
| 4.8 การศึกษาอิทธิพลของแหล่งให้ซิลิกาเพิ่มเติมต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากดินขาว..... | 114 |
| 4.9 การศึกษาอิทธิพลของเทคนิคการพักสารและก่อผลึกแรกเริ่มต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ จากดินขาว..... | 116 |
| บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ..... | 120 |
| 5.1 สรุปผลการดำเนินงาน..... | 120 |
| 5.2 ปัญหาและแนวทางการแก้ไข..... | 121 |
| 5.3 ข้อเสนอแนะ..... | 121 |
| บรรณานุกรม..... | 122 |
| ภาคผนวก..... | 130 |
| ประวัติผู้เขียน..... | 142 |

สารบัญภาพ

| ภาพที่ | หน้า |
|---|------|
| 2.1 ดินขาว..... | 8 |
| 2.2 โครงสร้างของแร่คาโอไลไนต์ : (ซ้าย) ชั้นซิลิกา, (ขวา) ชั้นกิบไซต์..... | 9 |
| 2.3 โครงสร้างของแร่คาโอไลไนต์ที่มีการเรียงซ้อนกันของชั้นซิลิกาและชั้นกิบไซต์..... | 9 |
| 2.4 กระบวนการดีลามิเนชัน (Delamination)..... | 12 |
| 2.5 แหล่งแร่ดินขาวที่กระจายตัวอยู่ในประเทศไทย..... | 13 |
| 2.6 โครงสร้างปฐมภูมิทรงสี่หน้าของซีโอไลต์ของ a). อะลูมินา b). ซิลิกา..... | 19 |
| 2.7 โครงสร้างวงแหวนในซีโอไลต์ที่เกิดจากการจับตัวกันของโครงสร้างปฐมภูมิทรงสี่หน้าที่ จำนวนต่างๆกัน..... | 20 |
| 2.8 โครงสร้างเคจแบบต่างๆที่พบได้บ่อยในซีโอไลต์..... | 20 |
| 2.9 โครงร่างแบบสายโซ่ที่พบได้มากในหน่วย CUBs ของซีโอไลต์ ZSM-5 และซีโอไลต์ L | 21 |
| 2.10 การฟอร์มโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิดต่างๆ..... | 22 |
| 2.11 ระบบรุกรุนแบบพื้นฐานของซีโอไลต์ที่มีความสำคัญ..... | 23 |
| 2.12 โครงสร้างของซีโอไลต์ที่เป็นที่รู้จักอย่างแพร่หลาย..... | 25 |
| 2.13 ปัจจัยที่ส่งผลต่อความเป็นกรดของซีโอไลต์..... | 28 |
| 2.14 โครงสร้างซีโอไลต์เอ..... | 34 |
| 2.15 โครงสร้างซีโอไลต์เอ็กซ์..... | 35 |
| 2.16 โครงสร้างซีโอไลต์วาย..... | 36 |
| 2.17 ความจำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยาแบบต่างๆเนื่องมาจากขนาดและโครงสร้างของซีโอไลต์..... | 37 |
| 2.18 การดำเนินไปของการเกิดปฏิกิริยา..... | 41 |
| 2.19 โครงสร้างแสดงความเป็นกรดในสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต a) กรดลิวอิส b) กรด บรอนสเตด..... | 44 |
| 2.20 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของซิลิกา-อะลูมินาส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสมบัติ กรดบรอนสเตด และลิวอิส..... | 46 |
| 2.21 การทำปฏิกิริยาของตำแหน่งกรดบรอนสเตด (บน) และกรดลิวอิส (ล่าง)..... | 46 |
| 2.22 กลไกการดูดซับบนพื้นผิว..... | 50 |
| 2.23 ประเภทไอโซเทอมการดูดซับพื้นฐาน 5 ชนิด (Wang et al.,2012)..... | 51 |
| 2.24 ประเภทไอโซเทอมของการดูดซับของ IUPAC..... | 51 |
| 2.25 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในโครงสร้างผลึก..... | 65 |
| 2.26 การสั่นของโมเลกุลในรูปแบบต่างๆ..... | 66 |
| 2.27 ระบบ Michelson Interferometer ใน FTIR สเปกโตรมิเตอร์..... | 67 |
| 2.28 องค์ประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด..... | 68 |
| 2.29 แรงอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างอิเล็กตรอนกับพื้นผิวหน้าของชิ้นงาน..... | 69 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|--|------|
| 2.30 การดูดซับแบบชั้นเดียวและหลายชั้น..... | 69 |
| 2.31 ไอโซเทอมของการดูดซับแบบต่างๆ..... | 71 |
| 3.1 กระบวนการคัดแยกขนาดดินขาว..... | 72 |
| 3.2 โซเดียมไฮดรอกไซด์..... | 73 |
| 3.3 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์..... | 73 |
| 3.4 โซเดียมคาร์บอเนต..... | 74 |
| 3.5 โพแทสเซียมคาร์บอเนต..... | 74 |
| 3.6 สารละลายโซเดียมซิลิเกต..... | 75 |
| 3.7 กรดไฮโดรคลอริก..... | 75 |
| 3.8 กรดเปอร์คลอริก..... | 76 |
| 3.9 กรดไนตริก..... | 76 |
| 3.10 กรดซัลฟูริก..... | 77 |
| 3.11 กรดฟอสฟอริก..... | 77 |
| 3.12 a) ออโต้เคลปขนาด 100 ml b) ออโต้เคลปขนาด 500 ml..... | 78 |
| 3.13 a) เทฟลอนไลน์ขนาด 100 ml b) เทฟลอนไลน์ขนาด 500 ml..... | 78 |
| 3.14 ตู้อบลมร้อนแบบมีพัดลม (Oven)..... | 79 |
| 3.15 ชุดกรองสารระบบสุญญากาศ..... | 79 |
| 3.16 เยื่อกรองไนลอน..... | 80 |
| 3.17 เครื่องเขย่าคัดแยกอนุภาคด้วยตะแกรง..... | 80 |
| 3.18 บีมสุญญากาศ..... | 80 |
| 3.19 เครื่อง Homogenizer (30,000 รอบ/วินาที)..... | 81 |
| 3.20 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ซีโอไลต์พี แบบไม่มีการเติมซิลิเกตเพิ่ม..... | 82 |
| 3.21 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ซีโอไลต์พี แบบมีการเติมซิลิเกตเพิ่ม..... | 83 |
| 3.22 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวดูดซับซีโอไลต์พีจากดินขาว แบบไม่เติมซิลิเกต..... | 85 |
| 3.23 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวดูดซับซีโอไลต์พีจากดิน แบบเติมซิลิเกต..... | 86 |
| 3.24 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด..... | 87 |
| 3.25 เครื่องวิเคราะห์โครงสร้างผลึกผ่านการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์..... | 88 |
| 3.26 เครื่องวิเคราะห์หมู่พันธะฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี..... | 89 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|---|------|
| 4.1 ภาพ SEM กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้เวลา Alkaline activation ต่างกันที่เวลา 4, 5, 6, 7, 8 และ 9 ชั่วโมง ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 1.25 M..... | 90 |
| 4.2 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้เวลา Alkaline activation ต่างกัน ที่เวลา 4, 5, 6, 7, 8 และ 9 ชั่วโมง ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 1.25 M..... | 91 |
| 4.3 กราฟ FTIR ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้เวลา Alkaline activation ต่างกัน ที่เวลา 4, 5, 6, 7, 8 และ 9 ชั่วโมง ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 1.25 M..... | 92 |
| 4.4 ภาพ SEM กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติผ่านวิธีการไฮโดรเทอร์มัล Alkaline activation ที่ 8 M เป็นเวลา 8 ชั่วโมง แล้วนำมาไฮโดรเทอร์มัลต่อในโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่างๆที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 3 วัน..... | 93 |
| 4.5 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติผ่านวิธีการไฮโดรเทอร์มัล Alkaline Activation ที่ 8 M เป็นเวลา 8 ชั่วโมง แล้วไฮโดรเทอร์มัลในโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่างๆที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 3 วัน..... | 94 |
| 4.6 กราฟ FTIR ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติผ่านวิธีการไฮโดรเทอร์มัล Alkaline activation ที่ 8 M เป็นเวลา 8 ชั่วโมง แล้วไฮโดรเทอร์มัลต่อในโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่างๆที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 3 วัน..... | 95 |
| 4.7 ภาพ SEM กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติ 6 จังหวัด ก) ดินขาวจังหวัดลำปาง ข) ดินขาวจังหวัดนราธิวาส ค) ดินขาวจังหวัดระนอง ง) ดินขาวจังหวัดราชบุรี จ) ดินขาวจังหวัดปราจีนบุรี และ ฉ) ดินขาวจังหวัดอุดรดิตถ์..... | 96 |
| 4.8 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติ 6 จังหวัด..... | 97 |
| 4.9 กราฟ FTIR ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติ 6 จังหวัด..... | 97 |
| 4.10 ภาพ SEM กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลโดย Alkaline activation ด้วย NaOH ความเข้มข้น 8 M ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 3 M โดยเพิ่มปริมาณดินขาวเป็น 3 g, 6 g, 9 g, 15 g และ 30 g..... | 98 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|--|------|
| 4.11 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล เมื่อเพิ่มปริมาณดินขาวในการทดลอง..... | 99 |
| 4.12 กราฟ FTIR ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติวิธีการไฮโดรเทอร์มัล เมื่อเพิ่มปริมาณดินขาวในการทดลอง..... | 100 |
| 4.13 ภาพถ่ายตัวอย่างดินขาวที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 1 ในสารละลาย Na_2CO_3 และ K_2CO_3 ที่มีสามารถสังเคราะห์เป็นซีโอไลต์ได้ ก) ภายหลังการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 1 ล้าง และกรองจนมีค่า pH เป็นกลาง ข) ส่วนของดินที่หลงเหลืออยู่บนกระดาษกรอง ภายหลังการทำละลายด้วยกรด และกรองเอาสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตออกมา ค) สารละลายอะลูมิเนียมซิลิเกตที่กรองได้ ง) สารละลายอะลูมิเนียมซิลิเกตที่ผ่านการผสม กับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เก็บไว้จากขั้นตอนการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 1 ที่ผ่านการปรับ pH จนเป็นกลาง..... | 102 |
| 4.14 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล ในสารละลายเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์..... | 103 |
| 4.15 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลในสารละลายเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์..... | 104 |
| 4.16 กราฟ FTIR ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล ในสารละลายเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH)..... | 105 |
| 4.17 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล ในสารละลายเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นตั้งแต่ 1 - 4 M..... | 106 |
| 4.18 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลในสารละลายเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 - 4 M กรดเปอร์คลอริก กรดไนตริก กรดซัลฟูริก และกรดฟอสฟอริก..... | 107 |
| 4.19 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1, 1.25, 1.5, 1.75 และ 2 M ตามลำดับ.... | 108 |
| 4.20 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลในสารละลายเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1, 1.25, 1.5, 1.75 และ 2 M..... | 109 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|--------|--|
| 4.21 | กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการ Acid dissolution ด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl) กรดเปอร์คลอริก (HClO ₄) กรดไนตริก (HNO ₃) กรดซัลฟูริก (H ₂ SO ₄) และกรดฟอสฟอริก (H ₃ PO ₄).....111 |
| 4.22 | ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการ Acid dissolution ด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl) กรดเปอร์คลอริก (HClO ₄) กรดไนตริก (HNO ₃) กรดซัลฟูริก (H ₂ SO ₄) และกรดฟอสฟอริก (H ₃ PO ₄) แล้วไฮโดรเทอร์มัลจนกลายเป็นผลึกในสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1.25 M เป็นเวลา 2 วัน.....112 |
| 4.23 | กราฟ FTIR ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการ Acid dissolution ด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl) กรดเปอร์คลอริก (HClO ₄) กรดไนตริก (HNO ₃) กรดซัลฟูริก (H ₂ SO ₄) และกรดฟอสฟอริก (H ₃ PO ₄) แล้วไฮโดรเทอร์มัลจนกลายเป็นผลึก ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1.25 M เป็นเวลา 2 วัน.....113 |
| 4.24 | กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการ ไฮโดรเทอร์มัลแบบ 2 ขั้นตอนโดยมีการเติม TEOS และโซเดียมซิลิเกต (Sodium silicate : Na ₂ SiO ₃) เข้ามาในขั้นตอนการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 1.....114 |
| 4.25 | ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลแบบ 2 ขั้นตอนโดยมีการเติมสาร Tetraethyl orthosilicate (TEOS) และโซเดียมซิลิเกต (Sodium silicate : Na ₂ SiO ₃) เข้ามาในขั้นตอนการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 1.....115 |
| 4.26 | กราฟ FTIR ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการ ไฮโดรเทอร์มัลแบบ 2 ขั้นตอนโดยมีการเติมสาร Tetraethyl orthosilicate (TEOS).....116 |
| 4.27 | กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการ ไฮโดรเทอร์มัลแบบ 2 ขั้นตอน ร่วมกับกระบวนการ Ageing และ Seeding ทั้งใน อุณหภูมิห้องและในตู้เย็น.....117 |
| 4.28 | ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล แบบ 2 ขั้นตอนโดยมีการเติมสาร Tetraethyl orthosilicate (TEOS) และโซเดียมซิลิเกต (Sodium silicate : Na ₂ SiO ₃) เข้ามาในขั้นตอนการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 1.....118 |

4.29 กราฟ FTIR ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลแบบ 2 ขั้นตอน โดยมีการเติมสาร Tetraethyl orthosilicate (TEOS) และโซเดียมซิลิเกต (Sodium silicate : Na_2SiO_3) เข้ามาในขั้นตอนการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 1.....119



สารบัญตาราง

| ตารางที่ | หน้า |
|--|------|
| 2.1 สมบัติของดินขาวที่ใช้ในอุตสาหกรรมกระดาษแบบตัวเต็มและตัวเคลือบ..... | 16 |
| 2.2 สมบัติของดินขาวที่ใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิกและวัตถุทนไฟ..... | 16 |
| 2.3 การจำแนกชนิดของซีโอไลต์ตามขนาดรูพรุน..... | 23 |
| 2.4 การจำแนกซีโอไลต์ตามอัตราส่วนซิลิกาต่ออลูมินาและตัวอย่าง..... | 26 |
| 2.5 แสดงการประยุกต์ใช้ตัวดูดซับทางการค้าของตัวคัดกรองโมเลกุลซีโอไลต์..... | 38 |
| 2.6 การใช้งานซีโอไลต์ในด้านการเร่งปฏิกิริยา..... | 39 |
| 2.7 การใช้งานและข้อดีของซีโอไลต์ในงานด้านการแลกเปลี่ยนประจุ..... | 40 |
| 2.8 การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์..... | 42 |
| 2.9 สมบัติของการดูดซับทางเคมีและทางกายภาพ..... | 49 |
| 3.1 เงื่อนไขในการวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด..... | 87 |
| 3.2 เงื่อนไขในการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์..... | 88 |
| 3.3 เงื่อนไขการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี..... | 88 |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

วัสดุพอรุนทุกชนิดไม่ว่าจะประกอบขึ้นจากลักษณะและสมบัติทางเคมีอย่างไร เป็นกรดหรือเบสเฉื่อยหรือว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา นำไฟฟ้า ฉนวน หรือเป็นสารกึ่งตัวนำก็ตาม ล้วนมีความสำคัญเป็นอย่างมากต่อการพัฒนาในด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ซึ่งเป็นผลมาจากพอรุนภายในโครงสร้างที่สามารถควบคุมให้มีขนาดในระดับของอะตอม โมเลกุล หรือนาโนเมตรได้ วัสดุพอรุนถูกนำไปใช้ในงานที่หลากหลายไม่ว่าจะเป็นงานในทางปิโตรเคมีและการกลั่นน้ำมัน ผงซักฟอก ยา หรือในกระบวนการแยกสารให้บริสุทธิ์ การแบ่งประเภทของวัสดุพอรุนสามารถทำได้หลากหลาย อย่างไรก็ตามในที่นี้จะอ้างอิงตาม The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) โดยใช้ขนาดของพอรุนเป็นเกณฑ์ และแบ่งวัสดุพอรุนออกเป็น 3 ประเภท ได้แก่ วัสดุที่มีขนาดของพอรุนต่ำกว่า 2 นาโนเมตรจะถูกจัดอยู่ในกลุ่ม “ไมโครพอรึส” ขณะที่วัสดุที่มีขนาดของพอรุนระหว่าง 2 ถึง 50 นาโนเมตรจะถูกจัดอยู่ในกลุ่ม “เมโซพอรึส” และสุดท้าย “มาโครพอรึส” คือ วัสดุที่มีขนาดของพอรุนตั้งแต่ 50 นาโนเมตรเป็นต้นไป จนถึง 100 นาโนเมตร สมบัติและความสามารถในการนำไปใช้งานจะขึ้นอยู่กับลักษณะของพอรุนภายในโครงสร้าง (ขนาด รูปร่าง และการเชื่อมต่อกัน) การกระจายตัวของพอรุนรวมไปถึงลักษณะทางเคมีของพื้นผิวภายในพอรุน

เป็นที่ยอมรับกันอย่างกว้างขวางในเวลาปัจจุบันว่าวัสดุพอรุนในกลุ่มไมโครพอรึสเป็นวัสดุพอรุนที่มีความสำคัญที่สุด ณ เวลาปัจจุบัน หรือกล่าวอย่างเฉพาะเจาะจง คือ ซีโอไลต์เป็นวัสดุพอรุนที่มีความสำคัญที่สุดในทางอุตสาหกรรม ณ เวลาปัจจุบัน อย่างไรก็ตามขนาดที่เล็กมากของพอรุนภายในโครงสร้างก็สามารถทำให้เกิดเป็นข้อเสียให้แก่ซีโอไลต์เช่นเดียวกัน ปัญหาที่พบได้บ่อยๆ คือ ปัญหาในการถ่ายเทมวลสาร ซึ่งมีผลเป็นอย่างมากต่อความสามารถในการแพร่ของสารตั้งต้นไปยังตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยา และการแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ในบางปฏิกิริยา เช่น ในกระบวนการแตกสลายน้ำมันดีเซลและน้ำมันที่มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนต่อกันยาวๆ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Cracking) ปัญหาการแพร่ของสารจะส่งผลต่อการเกิดโค้กที่เพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์มีค่าต่ำลง เนื่องจากสารที่มีโครงสร้างขนาดใหญ่ไม่สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาและใช้ประโยชน์จากพื้นที่ภายในพอรุนซึ่งเป็นพื้นที่ส่วนใหญ่ได้ ซึ่งเป็นเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อจำกัดที่สำคัญมากต่อการใช้งานของซีโอไลต์ในกระบวนการทางเคมีต่างๆ มีความพยายามในการแก้ไขข้อจำกัดนี้มากมาย และหนึ่งในวิธีการเหล่านั้นคือ การสังเคราะห์วัสดุใหม่ที่มีรูพรุนในขนาดใหญ่ขึ้น โดยเฉพาะรูพรุนในขนาดเมโซพอร์สจากการริเริ่มของกลุ่มนักวิจัยนำโดย Beck และ Kuroda

อ้างอิงตาม the International Zeolite Association (IZA) ในปัจจุบันมีโครงสร้างของซีโอไลต์มากกว่าสองร้อยชนิด โครงสร้างถูกค้นพบ และได้รับการพัฒนาเพื่อตอบสนองต่อการใช้งานในด้านต่างๆ มีเพียง 40 กว่าชนิดโครงสร้างเท่านั้นที่เป็นซีโอไลต์ตามธรรมชาติ ซึ่งเป็นผลมาจากความสามารถของซีโอไลต์สังเคราะห์ที่สามารถถูกสังเคราะห์ให้มีขนาด รูปร่าง โครงสร้างและสมบัติตามความต้องการใช้งานในทางอุตสาหกรรม ตัวอย่างของซีโอไลต์ที่เป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลาย คือ ซีโอไลต์ A, X, Y, L, ZSM-5, beta, Mordenite ฯลฯ

ซีโอไลต์ที่เป็นซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์จากซีโอไลต์ GIS (Gobbinsite-NaP1) มีระบบรูพรุนแบบสองมิติประกอบขึ้นจากช่องวงแหวน 8 วง โดยมีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 1 ขณะที่ซีโอไลต์วายเป็นหนึ่งในซีโอไลต์ที่เป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายและถือได้ว่าเป็นโครงสร้างหนึ่งของซีโอไลต์ที่มีมูลค่าในทางการค้า ถูกค้นพบครั้งแรกตั้งแต่ปี ค.ศ. 1954 [1] ในปัจจุบันถูกนำมาประยุกต์ใช้งานในทางอุตสาหกรรมมากมาย โดยเฉพาะในงานด้านการเป็นตัวคัดกรองโมเลกุลและตัวเร่งปฏิกิริยา ซีโอไลต์วายเป็นซีโอไลต์ในกลุ่มฟลูจายด์ โดยปรกติมีขนาดของรูพรุนและโพรงภายในโครงสร้างอยู่ที่ 0.74 นาโนเมตร และ 1.3 นาโนเมตร [2] ซีโอไลต์ทั้งสองชนิดสามารถสังเคราะห์ได้จากหลากหลายเทคนิคและวิธีการไม่ว่าจะเป็นการใช้เทมเพลตแม่แบบทั้งแบบอ่อนและแบบแข็งซึ่งจะทำให้ได้ซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างรูพรุนในขนาดที่สม่ำเสมอแน่นอน แต่จะประสบปัญหาในเรื่องของการนำสารแม่แบบออกจากโครงสร้างของซีโอไลต์และปัญหาการแยกตัวของสารตั้งต้นและสารแม่แบบระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ [3] การเผาด้วยอุณหภูมิสูงในอากาศเพื่อให้ได้สารประกอบออกไซด์ที่เรียกว่าการ “แคลซิเนชัน” (Calcination) หรือกำจัดอลูมิเนียมและซิลิกาในโครงสร้างซีโอไลต์ต้นแบบ (Dealumination และ Desilication) วิธีนี้ส่งผลให้ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นผลึกลดลง มีการทำลายล้างของโครงสร้างส่งผลให้ในบางครั้งเกิดเป็นซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างไม่สมบูรณ์ [4] รวมไปถึงการกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลในสารละลายเบส [5] อย่างไรก็ตามพบว่าการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลร่วมกับกระบวนการโซล-เจลทำให้ได้โครงสร้างของซีโอไลต์ที่เสถียร และมีขนาดสม่ำเสมอขึ้นที่ได้รับการยอมรับมากที่สุด

ซีโอไลต์สามารถสังเคราะห์ได้จากวัสดุหรือสารตั้งต้นที่หลากหลายไม่ว่าจะเป็นสารเคมี แร่ธาตุในธรรมชาติ ของเหลือใช้ทางการเกษตรและอุตสาหกรรม รวมไปถึงสารชีวมวลต่างๆ ไม่ว่าจะเป็น แกลบ ถ่าน ชีวเถ้า หรือสารใดๆที่มีองค์ประกอบจำพวกอะลูมิเนียมซิลิเกตในปริมาณสูง รวมไปถึงดินขาว [4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดินขาว (Kaolin) ประกอบขึ้นจากแร่คาโอลินไนต์ (Kaolinite) ในกลุ่มไฮเดรตอะลูมิเนียมซิลิเกต มีโครงสร้างแบบไตรคลีนิกจากการจับตัวกันของโครงสร้างทรงสี่หน้าของแผ่นซิลิกาและโครงสร้างทรงแปดหน้าของแผ่นอะลูมินาแบบทับซ้อนกันที่อัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยมากมักมีลักษณะเป็นผลึกสีขาว เกิดจากการกักต่อนทางเคมีโดยสภาพแวดล้อมและอากาศของแร่ธาตุในกลุ่มอะลูมิเนียมซิลิเกต เช่น แร่ฟันม้า อย่างไรก็ตามในบางพื้นที่อาจพบแร่ชนิดนี้ได้ในสีชมพู ส้ม และแดงจากการปนเปื้อนของเหล็ก ออกไซด์ จากผลการนำไปวัดธาตุและสารประกอบพบว่ามีในดินขาวประกอบด้วยอัตราส่วนของซิลิกาถึง 46 % และอะลูมินาถึง 43 % นอกเหนือจากนั้นคือแร่ธาตุอื่นๆที่เจือปนอยู่ [6] โดยดินขาวแต่ละแหล่งอาจมีปริมาณของแร่ธาตุและสารประกอบที่แตกต่างกันไปตามสภาพแวดล้อมและกระบวนการ การถือกำเนิด ดินขาวสามารถพบได้ในหลากหลายพื้นที่ทั่วโลก ยกตัวอย่างคือ ประเทศจีน ซึ่งเป็นประเทศแรกที่ค้นพบดินขาว นอกจากนี้ยังพบในบราซิล ฝรั่งเศส อินเดีย เยอรมนี อินเดีย มาเลเซีย เวียดนาม อิหร่าน สหรัฐอเมริกา [7] รวมทั้งในหลากหลายพื้นที่ของประเทศไทย เช่น อ.แจ้ห่ม จ.ลำปาง, บริเวณโดยรอบต๋อยสุเทพ จ.เชียงใหม่, อ.เมือง จ.ปราจีนบุรี, อ.แกลง จ.ระยอง, อ.บางละมุง และ อ. สัตหีบ จ.ระยอง, อ.นาสาร จ.สุราษฎร์ธานีรวมถึงในพื้นที่จังหวัดระนอง จังหวัดอุดรดิตถ์ และจังหวัดราชบุรี เป็นต้น [8]

ดินขาวถูกนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ มากมาย อาทิเช่น ใช้ผสมในเซรามิกเพื่อช่วยเพิ่มความแข็งแรง ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตกระดาษโดยการเป็นตัวเติม (Filler) เพื่อเพิ่มความทึบแสง เพิ่มน้ำหนัก และทดแทนเยื่อกระดาษที่มีราคาแพง รวมทั้งเป็นตัวเติมในอุตสาหกรรมยาง อุตสาหกรรมสี อุตสาหกรรมปุ๋ยและยาฆ่าแมลง [9] จากที่ได้กล่าวมาจะพบว่าดินขาวจะถูกนำไปใช้งานในสถานะพื้น (Inactive phase) หรือในงานเชิงโครงสร้างเป็นหลัก เนื่องจากมีราคาถูก พบในปริมาณมาก และพบได้ง่าย ส่งผลให้ดินขาวมีมูลค่าทางการค้าที่ต่ำ อย่างไรก็ตามการปรับปรุงเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของดินขาวสามารถทำได้ ยกตัวอย่างคือ นำมาพอร์มโครงสร้างขึ้นมาใหม่ในรูปของซีโอไลต์ ซึ่งจะทำให้ดินขาวสามารถนำไปใช้ในงานที่หลากหลายในทางอุตสาหกรรมมากขึ้น เนื่องจากความเป็นระเบียบของโครงสร้างใหม่ที่เกิดขึ้น เป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับดินขาวเป็นอย่างมาก

จากปริมาณของสารในกลุ่มอะลูมิเนียมซิลิเกตที่ค่อนข้างสูงมากในดินขาว ราคาที่ต่ำ และพบได้ในหลายพื้นที่ในประเทศไทย ทำให้ดินขาวเป็นวัสดุตั้งต้นที่น่าสนใจและถูกเลือกมาใช้ในงานวิจัยการสังเคราะห์ตัวดูดซับแก๊สซีโอไลต์พีฉบับนี้ การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของดินขาวเป็นซีโอไลต์จำเป็นต้องทำลายพันธะและความเป็นผลึกของดินขาวเสียก่อนเพื่อลดเสถียรภาพในการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของดินขาวลง ในทางอุตสาหกรรมนิยมนำดินขาวไปผ่านกระบวนการเผาเพื่อเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นอสัณฐานซิลิกา (Amorphous silica) ก่อนนำไปสังเคราะห์เป็นซีโอไลต์ชนิดต่างๆต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อย่างไรก็ตามการเผาจะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้มีการปนเปื้อนจากแร่ธาตุในกลุ่มอะลูมิโนซิลิเกตในเฟสที่มีความเสถียรภาพทางความร้อนที่สูงกว่า งานวิจัยฉบับนี้จึงเลือกใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลแบบ 2 ขั้นตอนร่วมกับกระบวนการสังเคราะห์แบบโซล-เจลมาใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่สนใจเพื่อให้ได้มาซึ่งซีโอไลต์ที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยกระบวนการเผาจะถูกแทนที่ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลในสารละลายเบส จากนั้นจะถูกทำละลายด้วยกรดจนกลายเป็นสารละลายซิลิเกตอสถุฐาน แล้วจึงนำไปฟอร์มตัวเป็นเจลอะลูมิโนซิลิเกตก่อนตกผลึกผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 2 จนกลายเป็นซีโอไลต์ต่อไป ด้วยวิธีการสังเคราะห์เช่นนี้ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ไม่เกิดการปนเปื้อนของซีโอไลต์หรือสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตชนิดอื่นๆที่ไม่ต้องการ ซึ่งสามารถนำไปใช้งานในด้านการดูดซับ แลกเปลี่ยนประจุ และเร่งปฏิกิริยาที่มีมูลค่าและความสำคัญเป็นอย่างมากในทางอุตสาหกรรม

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1.2.1 เพื่อศึกษาการนำดินขาวที่มีโครงสร้างเป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตมาเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นซีโอไลต์ชนิดพี
- 1.2.2 เพื่อศึกษาดินขาวแต่ละพื้นที่ที่ส่งผลต่อผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์พีที่สังเคราะห์จากดินขาว
- 1.2.3 เพื่อศึกษาผลของชนิดและความเข้มข้นของสารละลายเบสที่แตกต่างกันต่อผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาว
- 1.2.4 เพื่อศึกษาผลของชนิดและความเข้มข้นของสารละลายกรดที่แตกต่างกันต่อผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากดินขาว
- 1.2.5 เพื่อศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 1 ที่มีต่อผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากดินขาว
- 1.2.6 เพื่อศึกษาความแตกต่างของแหล่งให้ซิลิเกตเพิ่มเติมต่อผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาว
- 1.2.7 เพื่อศึกษาหาเทคนิคและเงื่อนไขที่เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ในกลุ่มฟลูจาไซด์ เช่น ซีโอไลต์เอ็กซ์และวาย จากซีโอไลต์พี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.3 สมมติฐานงานวิจัย

คาดการณ์ว่าการเปลี่ยนแหล่งที่มาของดินขาว ชนิด และความเข้มข้นของกรดและเบสที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์น่าจะส่งผลต่อการฟอร์มตัวของโครงสร้างซีโอไลต์ในขั้นตอนการไฮโดรเทอร์มัล และการกำจัดสารปนเปื้อนที่แฝงอยู่ในวัสดุตั้งต้น เนื่องจากดินขาวในแต่ละพื้นที่มีองค์ประกอบของธาตุที่แตกต่างกันส่งผลให้มีสิ่งเจือปนที่แตกต่างกัน การเปลี่ยนที่มาของดินขาวจะส่งผลให้อัตราส่วนของซิลิกาและอะลูมินาของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้แตกต่างกัน ทำให้โครงสร้างและคุณสมบัติของซีโอไลต์แตกต่างกันตามไปด้วย การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นและสารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาส่งผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งมีผลต่อโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ ยกตัวอย่างคือ หากใช้กรดที่ความเข้มข้นไม่มากพออาจมีผลให้ไม่สามารถกำจัดสิ่งปนเปื้อนในวัสดุตั้งต้นได้หมด ส่งผลให้ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้มีการปนเปื้อนของธาตุหรือสารประกอบชนิดอื่นภายในโครงสร้าง นอกจากนี้ความเข้มข้นของกรดและเบสที่เปลี่ยนแปลงไป หมายถึงปริมาณของ H^+ และ OH^- ในระบบที่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งมีผลต่อการจับพันธะกันของสาร อาจส่งผลให้การแตกตัวหรือฟอร์มตัวของโครงสร้างเปลี่ยนแปลงไป ในขณะเดียวกันเวลาที่ใช้ในการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่สองน่าจะส่งผลต่อขนาดและความเป็นผลึกของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ เนื่องจากเป็นช่วงที่สารละลายตกผลึกกลายเป็นซีโอไลต์

1.4 ขอบเขตการดำเนินงาน

โครงการวิจัยนี้จำกัดขอบเขตของงานอยู่เพียงในส่วนของการวิจัยและพัฒนาการทดลอง เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ตัวดูดซับแก๊สเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการชะลอการสุกของผลไม้ และเทคนิคที่เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์ซีโอไลต์วาย และซีโอไลต์เอ็กซ์ โดยกรรมวิธีไฮโดรเทอร์มัลแบบ 2 ขั้นตอนในสารละลายเบส ซึ่งสารละลายเบสที่ถูกนำมาใช้ในที่นี้คือสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ($NaOH$) มีการนำดินขาวในแต่ละพื้นที่ในประเทศไทย ได้แก่ ดินขาวจังหวัดลำปาง ปราจีนบุรี นราธิวาส ราชบุรี อุตรดิตถ์มาศึกษาผลต่อการสังเคราะห์ตัวดูดซับซีโอไลต์ชนิดพี รวมทั้งทำการศึกษามูลของการเปลี่ยนชนิดและความเข้มข้นของสารละลายเบสในกระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.5.1 สามารถสังเคราะห์ตัวดูดซับและตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ซีโอไลต์ชนิดพี และซีโอไลต์ชนิดวาย หรือเอ็กซ์ ตามลำดับ
- 1.5.2 ทราบอิทธิพลของชนิด และความเข้มข้นของกรด-เบสในกระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์
- 1.5.3 เข้าใจถึงกลไกในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ และเงื่อนไขในการสังเคราะห์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 ดิน (Soil)

ดิน หมายถึงวัตถุที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติที่มีลักษณะเป็นเนื้อละเอียด มีขนาดเล็กกว่า 2 μm เมื่อเปียกน้ำจะมีความเหนียวตอนแห้งจะแข็ง ดินจะประกอบไปด้วย

1. แร่ดิน เป็นกลุ่มแร่ที่มีองค์ประกอบของอนุมูลไฮโดรอะลูมิเนียมซิลิเกต (Hydrous aluminum silicates) มีโครงสร้างพื้นฐานจากการรวมตัวของโครงสร้างอะตอมสองรูปแบบ คือ ซิลิกาทรงสี่หน้า (Silica tetrahedron) และ อะลูมินาแมกนีเซียทรงแปดหน้า (Alumina-magnesia octahedron)

2. สารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ เช่น แร่ฟันม้า (Feldspar) ควอตซ์ ซีโอไลต์ โดโลไมต์ แคลไซต์ ไททาเนียมไดออกไซด์แมงกานีสไดออกไซด์เหล็กออกไซด์

การจำแนกดินตามลักษณะการเกิดทางธรณีวิทยา

ดินสามารถจำแนกแบ่งตามลักษณะกระบวนการเกิดทางธรณีวิทยา ได้ 3 ชนิด ดังนี้

1. ดินที่เกิดอยู่กับที่ (Residual deposit) เป็นแหล่งแร่ดินที่เกิดจากการแปรสภาพของแร่และหินเดิมด้วยการผุพังและกระบวนการเคมี ที่เป็นผลมาจากความร้อนภายในโลก หรือสภาพอากาศที่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งหินเดิมต้องประกอบด้วยแร่ที่เหมาะสมจึงสามารถเปลี่ยนไปเป็นดินได้ เช่น การผุพังของแร่ฟันม้าที่แปรสภาพไปเป็นดินขาว (Kaolinization) มีขั้นตอนดังนี้



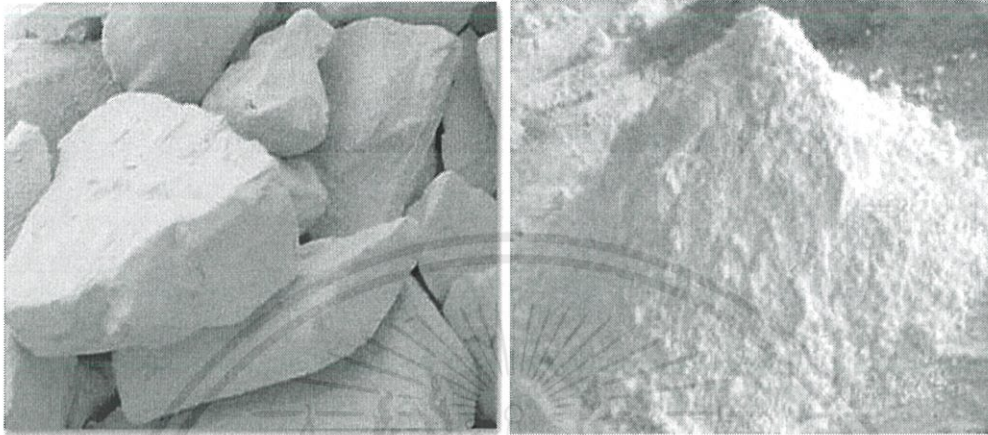
2. ดินขาวที่สะสมตัวแบบตะกอน (Sedimentary deposit) เกิดจากการสลายตัวของหินและแร่จนกลายเป็นดิน ถูกกระบวนการพัดพาโดยตัวกลาง ได้แก่ ลม น้ำ น้ำแข็ง คลื่น พัดพาไปสะสมยังพื้นที่ใหม่ ดินขาวอาจจะเกิดมาตั้งแต่สมัยโบราณ ทำให้แข็งตัวเป็นชั้นหินดินดานหรือเกิดร่วมกับชั้นถ่านหิน โดยแหล่งดินขาวบางแหล่งยังสะสมตัวเป็นเพียงชั้นดินเท่านั้น

3. เกิดแบบแทนที่ในเนื้อดิน (Hydrothermal replacement) คล้ายกับกระบวนการ Hydrothermal alteration ต่างกันที่อนุมูลที่ปนอยู่ในน้ำร้อนจะเข้าไปแทนที่อนุมูลที่มีอยู่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในเนื้อหิน เกิดปฏิกิริยากันแล้วตกตะกอนได้แร่ชนิดใหม่แบบสายแร่ เช่น การเกิดแร่ดิคไคต์ (Dickite) หรือกระบวนการเกิดแร่ดินในหินแปรต่างๆ [21]

2.1.1 ดินขาว (Kaolin, China clay)



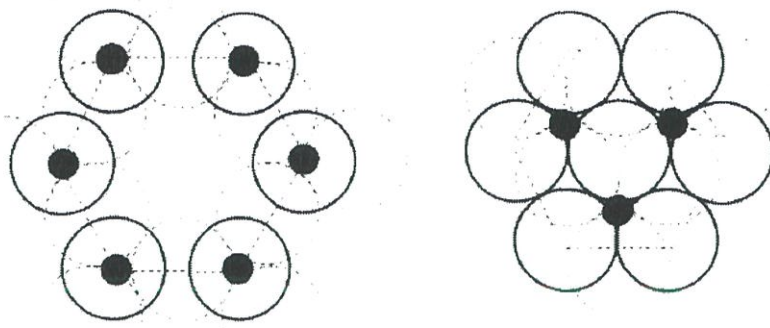
ภาพที่ 2.1 ดินขาว [22]

ดินขาว หรือที่เรียกว่า เคาลิง หรือคาโอลิน (Kaolin) เป็นชื่อที่ได้มาจากภาษาจีนที่ ซึ่งหมายถึง สันเขาสูง มีประวัติถูกค้นพบเมื่อศตวรรษที่แล้ว สำหรับในการนำมาใช้ด้านงานเซรามิก โดยดินขาวจะมีส่วนประกอบหลักด้วยกลุ่มแร่คาโอลินด์ซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรอะลูมิเนียมซิลิเกต (Hydrous aluminum silicate) มีองค์ประกอบทางเคมี ดังนี้

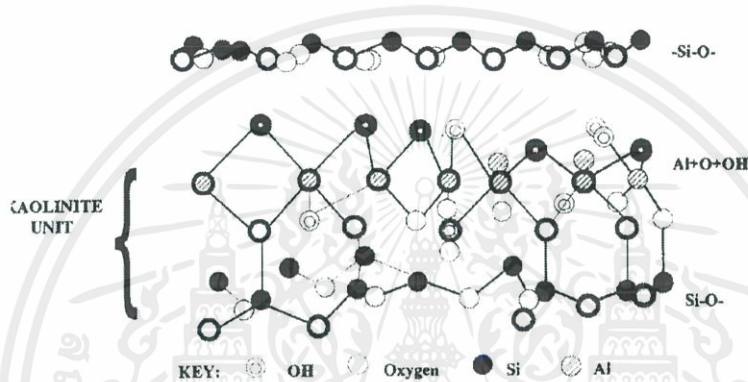


โครงสร้างของคาโอลินด์ประกอบด้วยแผ่นอะลูมินาทรงแปดหน้า (Alumina octahedral sheets) และแผ่นซิลิกาทรงสี่หน้า (Silica tetrahedral sheets) วางตัวซ้อนทับกันในอัตรา 1 : 1 มีสูตรทางเคมี คือ $(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}$ ประกอบไปด้วย SiO_2 46.5% : Al_2O_3 39.5 % : H_2O 13.96 % ลักษณะรูปร่างผลึกของแร่คาโอลินด์เป็นแบบผลึกซูดเฮกซะโกนอล (Pseudo-hexagonal) ซึ่งการบิดเบี้ยวของชั้นโครงสร้างชั้นใดๆอาจก่อให้เกิดผลึกของรูปร่างอย่างไม่เป็นมิติ โดยการจัดเรียงอะตอมในแร่คาโอลินด์ที่แสดงไว้ในภาพที่ 2.2 (ซ้าย) จะแสดงถึงชั้นของซิลิกา อะตอมของซิลิกากับอะตอมของออกซิเจนเกิดการเชื่อมกันเพื่อที่จะฟอร์มตัวเป็นพันธะหกเหลี่ยม ขณะที่ในภาพ 2.2 (ขวา) แสดงถึงชั้นกิบไซต์ (Gibbsite) ที่อะตอมของอะลูมิเนียมเกิดการโคออดิเนต (Coordinate) กับอะตอมออกซิเจน หรืออะตอม OH โดยแต่ละอะตอมออกซิเจนจากวงแหวนทรงหกเหลี่ยมจะมีขนาดเท่ากับวงแหวนทรงหกเหลี่ยมของ Si-O เกิดเป็นชั้นของสารประกอบผ่านการใช้อะตอมของออกซิเจนเป็นตัวเชื่อมระหว่างชั้นซิลิกากับชั้นกิบไซด์ดังกล่าว ที่แสดงในเห็นภาพ 2.3 [23,25]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.2 โครงสร้างของแร่คาโอลิไนต์ : (ซ้าย) = ชั้นซิลิกา, (ขวา) = ชั้นกิบไซต์ [23]



ภาพที่ 2.3 โครงสร้างของแร่คาโอลิไนต์ที่มีการจัดเรียงซ้อนกันของชั้นซิลิกาและชั้นกิบไซต์ [23]

แร่ดินขาวมีความหลายอย่างแตกต่างกันออกไปตามสูตรโครงสร้างและสูตรทางเคมี โดยนักธรณีมีการจัดแบ่งกลุ่มของแร่ดินขาว ดังนี้

- แร่คาโอลิไนต์ (Kaolinite) เป็นส่วนประกอบของดินขาวที่พบมากที่สุด มีโครงสร้างเป็นชั้นๆ ที่ประกอบด้วยแผ่นซิลิกาทรงสี่หน้า จับตัวโดยใช้ออกซิเจนรวมกันกับชั้นอะลูมินาทรงแปดเหลี่ยม ซึ่งเป็นโครงสร้างเป็นแบบไตรคลินิก (Triclinic)
- แร่ดิกไคต์ (Dickite) เป็นแร่ดินที่พบได้บ้าง ในหนึ่งหน่วยเซลล์มีโครงสร้างเป็นแบบสองชั้น และมีโครงสร้างเป็นแบบโมโนคลินิก (Monoclinic)
- แร่เนโครต์ (Nacrite) เป็นแร่ดินที่หาได้ค่อนข้างยาก โดยในหนึ่งหน่วยเซลล์มีโครงสร้างแบบหกชั้น และมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic)
- แร่ฮาลลอยไซต์ (Halloysite) เป็นแร่ดินที่มีลักษณะเป็นแผ่นม้วนเป็นหลอดเล็กๆ มีสูตรโครงสร้างทางเคมี คือ $(OH)_4Al_2(SiO_2O_5)_2H_2O$ ที่อุณหภูมิ $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ น้ำจะถูกขจัดออกไปซึ่งทำให้เปลี่ยนกลายเป็น เมตาฮาลลอยไซต์ (Meta-halloysite) ซึ่งมีโครงสร้างคล้ายกับแร่คาโอลิไนต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- แร่อะน็อกไซด์ (Anauxite) แร่ดินชนิดนี้เหมือนแร่คาโอลินต์ แต่มีอัตราส่วนระหว่าง $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ มีมากกว่า 2 แสดงว่าแร่อะน็อกไซด์อาจจะเกิดจากแผ่นซิลิกาเข้าไปแทรก ระหว่างชั้นคาโอลินต์ หรืออาจเกิดจากไอออนของซิลิกาเข้าไปแทนที่ของอะตอม อะลูมิเนียมในแร่คาโอลินต์

2.1.1 คุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพ

สูตรดินขาว $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Kaolin) (2.4)

ส่วนประกอบ 39.5% : 46.5% : 14%

สมบัติทางเคมีของดินขาว

คาโอลินมีปฏิกิริยาแตกตัวในขั้นตอนการเผา ดังนี้

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Kaolin) (2.4)

↓
เผา 450 °C

$3/2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Metakaolin) (2.5)

↓
เผา 890 – 900 °C

$3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ (Spinel) (2.6)

↓
เผา 1150 – 1500 °C

$3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Mulite) (2.7)

สมบัติทางกายภาพของดินขาว

– ขนาดของอนุภาค (Particle size)

สมบัตินี้บ่งได้ว่ามีความสำคัญมากเนื่องจากเกี่ยวข้องกับสมบัติด้านความเหนียว (Plasticity) และการหดตัวเมื่อแห้ง (Drying Shrinkage) โดยดินเม็ดละเอียดจะมีความเหนียวและการหดตัวเมื่อแห้งมากกว่าดินเม็ดหยาบ

– รูปร่างของอนุภาค (Plasticity shape)

รูปร่างของแร่คาโอลินต์ทั่วไปจะเป็นแผ่นหกเหลี่ยม (Hexagonal plates) มีขนาดเส้นผ่าน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ศูนย์กลางตั้งแต่ 0.05-10.0 μm

— คุณสมบัติในการแลกเปลี่ยนประจุ (Base exchange capacity)

โดยปกติแร่คาโอลิไนต์จะเกิดการแลกเปลี่ยนประจุหรือเกิดการแทนที่กันของประจุบวก หรือ แคลทไอออน ภายในโครงสร้างที่น้อยมาก แต่ผลึกคาโอลิไนต์ที่มีความบริสุทธิ์จะไม่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนได้เลย จะแลกเปลี่ยนได้เมื่อเป็นผลึกที่ไม่สมบูรณ์

— ความแข็งแรงของเนื้อดินเมื่อแห้ง (Green strength)

ดินขาวมีความแข็งแรงน้อย เพราะแตกได้ง่ายเมื่อแห้งเนื่องจากมีความเหนียวน้อย

— สมบัติหลังจากการเผา (Firing properties)

ดินขาวมีค่าการหดตัวสูงหลังจากการเผา โดยจะหดตัวประมาณ 20 % ดินขาวหลังการเผามักมี สีขาว หากมีสีน้ำตาลอ่อนหรือสีครีมแสดงว่ามีการเจือปนของแร่ธาตุอื่น [24]

2.1.2 กระบวนการที่เกี่ยวข้องกับดินขาว

กระบวนการดีลามิเนชัน (Delamination)

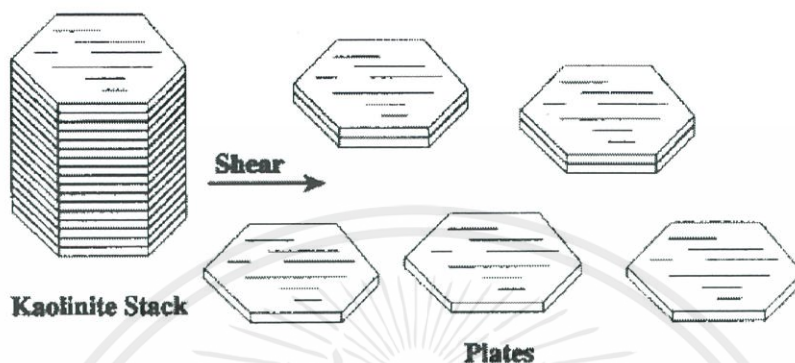
ดินขาวเป็นวัสดุธรรมชาติที่มีขนาดอนุภาคเล็กละเอียด โดยปกติจะมีขนาดอนุภาคต่ำกว่า 2 μm ลักษณะของแร่คาโอลิไนต์จะมีการเรียงตัวของแผ่นทกเหลี่ยมที่วางซ้อนทับกันเป็นชั้นสูง เชื่อมต่อกัน ด้วยแรงยึดเหนี่ยว (Cohesive force) หากมีแรงยึดเหนี่ยวเกิดขึ้นในปริมาณสูงจะส่งผลให้อนุภาคของ ดินขาวหยาบกระด้าง โดยกระบวนการดีลามิเนชันเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการให้แรงเฉือนลง ไปให้กับดินขาวเพื่อทำให้แผ่นที่ซ้อนทับกันหลุดออกมาเป็นแผ่นเดี่ยว ดังที่แสดงไว้ในภาพ 2.4 โดย กระบวนการนี้มักจะทำให้ดินขาวมีความขาวเพิ่มขึ้น นิยมนำไปใช้ในกระบวนการเคลือบกระดาช ในอุตสาหกรรมกระดาช

กระบวนการเผา (Calcination)

กระบวนการเผาเป็นกระบวนการที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในการปรับปรุงคุณสมบัติ ของดินขาว อุณหภูมิของการเผาจะอยู่ในช่วง 650 – 700 °C ซึ่งการเผาที่ความร้อนเท่านี้จะเป็นการ ไล่ไอน้ำในดินและเป็นการไล่หมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) ภายในโครงสร้างเคมีออก โดยจะเปลี่ยน โครงสร้างจากคาโอลิไนต์ไปเป็นเมตาคาโอลิไนต์ เป็นการช่วยเพิ่มความยืดหยุ่นและความทึบแสงของดิน ขาว นิยมนำไปประยุกต์ใช้ในการเคลือบกระดาชในอุตสาหกรรมกระดาช และการเผาดินที่อุณหภูมิ ในช่วง 1000 – 1050 °C จะช่วยเพิ่มความสว่างของดินถึง 92 – 95 % แต่จะทำให้ดินขาวมีความ แข็งแรงที่ต่ำลง

กระบวนการปรับปรุงพื้นผิว (Surface treatment)

พื้นผิวของดินขาวสามารถปรับปรุงโดยกระบวนการทางเคมีให้มีคุณสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) หรือ ออกาโนฟิลิก (Organophilic) โดยนิยมเติมสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) ลงไปเพื่อปรับปรุงพื้นผิวดินขาว [22]



ภาพที่ 2.4 กระบวนการตีลามิเนชัน (Delamination) [23]

2.1.3 ประเภทของดินขาว

ดินขาวถูกจัดจำแนกตามแหล่งกำเนิดออกเป็น 2 ประเภท คือ แบบปฐมภูมิ (Primary deposits) และแบบทุติยภูมิ (Secondary deposits)

ดินขาวปฐมภูมิ (Primary deposits) เกิดจากการแปรสภาพและการผุพังของหินภูเขาตามธรรมชาติที่ประกอบด้วยแร่ฟันม้า (Feldspar) ซึ่งถูกทับถมอยู่กับที่ ไม่ถูกพัดพาไปไกลจากแหล่งเดิม โดยดินขาวปฐมภูมิจะมีสารประกอบจำพวกเหล็กออกไซด์น้อยกว่าดินขาวทุติยภูมิ โดยมีกระบวนการเกิดดินขาว (Kaolinization) ดังนี้



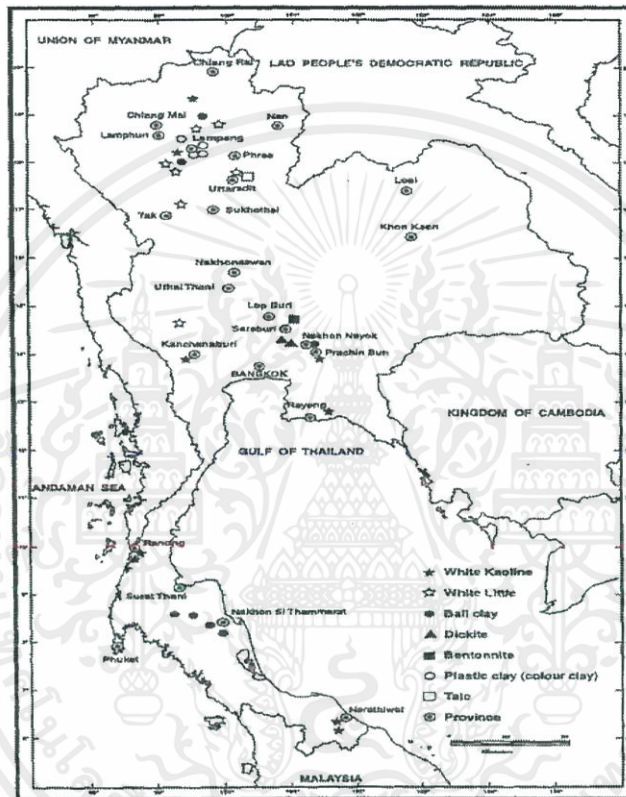
โดย KAlSi_3O_8 และ $(\text{OH})_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ คือ แร่ฟันม้า และ แร่ค่าโอลิไนต์ตามลำดับ

ดินขาวทุติยภูมิ (Secondary deposits) เป็นแหล่งแร่ดินขาวที่เกิดจากการสะสมตามธรรมชาติของดินขาวปฐมภูมิที่ถูกกัดเซาะ ผุพัง และพัดพามาด้วยกระแสน้ำ กระแสลม จนทับถมกลายเป็นดินขาวทุติยภูมิ [21,24,26]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.4 แหล่งแร่ดินขาวที่สำคัญของประเทศไทย

ดินขาวถูกพบได้ในทุกภูมิภาคของประเทศไทย ดังแสดงในภาพ 2.5 มีปริมาณดินขาวทั้งหมดประมาณ 275 ล้านเมตริกตัน โดยภาคเหนือพบที่จังหวัดลำปาง อุตรดิตถ์ เชียงใหม่ เชียงราย และอุทัยธานี ภาคกลางพบที่จังหวัดปราจีนบุรี กาญจนบุรี ราชบุรี และเพชรบุรี ภาคตะวันออกพบที่จังหวัดระยอง ภาคตะวันออกเฉียงเหนือพบที่จังหวัดอุดรธานี และภาคใต้ที่จังหวัดนราธิวาส สุราษฎร์ธานี และนครศรีธรรมราช [21,29]



ภาพที่ 2.5 แหล่งแร่ดินขาวที่กระจายตัวอยู่ในประเทศไทย [21]

ดินขาวจังหวัดลำปาง

จังหวัดลำปางเป็นจังหวัดแรกของประเทศไทยที่มีการค้นพบและผลิตดินขาว เมื่อก่อนปี พ.ศ 2500 ดินขาวที่พบเกิดจากการผุพังของหินไรโอไลต์ สลายตัวเป็นแร่ดินขาวเนื่องจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลอัล-เตอร์เรชั่น (Hydrothermal alteration) กระจายตัวอยู่ที่บริเวณ อำเภอแจ้ห่ม คือ บริเวณบ้านปางค่า และบ้านห้วยแป้น ตำบลเมืองมาย โดยมีเนื้อดินที่ละเอียดมากกว่า 200 เมช

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดินขาวจังหวัดอุตรดิตถ์

เป็นแหล่งดินขาวชนิดปฐมภูมิ เกิดจากการผุพังของหินไรโอไบต์แร่ทัพฟ์ เนื้อไรโอไลต์จัดเป็นดินขาวอิลไลต์ ซึ่งประกอบด้วยแร่อิลไลต์และรองมาเป็นแร่คาโอลิไนต์ มีลักษณะคล้ายดินลำปาง แตกต่างเพียงดินขาวอุตรดิตถ์ประกอบด้วยปริมาณเหล็กออกไซด์อยู่ประมาณ 2 - 3 %

ดินขาวจังหวัดปราจีนบุรี

พบดินขาวบริเวณบ้านสามโคกไม้ลาย ตำบลโคกไม้ลาย อำเภอเมือง จังหวัดปราจีนบุรี ซึ่งเป็นแหล่งแร่ดินขาวที่เกิดเป็นแบบทุติยภูมิ ที่สันนิษฐานว่าเป็นดินบริเวณเขาใหญ่ที่เป็นภูเขาไฟ สลายตัวให้แร่ดินขาวแล้วถูกพัดพาสะสมตัวตามที่ราบน้ำท่วมถึง

ดินขาวจังหวัดราชบุรี

พบแหล่งดินขาวในบริเวณภาคตะวันตกของจังหวัดกาญจนบุรี ภาคกลางของจังหวัดราชบุรี และเพชรบุรี เป็นแหล่งแร่ดินขาวแบบทุติยภูมิชนิดดินตะกอน ปัจจุบันแหล่งผลิตแร่ดินขาวในจังหวัดราชบุรีพบได้ที่บ้านโป่งแก ตำบลด่านทับตะโก อำเภอจอมบึง จังหวัดราชบุรี

ดินขาวจังหวัดระนอง

ดินขาวที่พบเป็นดินขาวปฐมภูมิ เกิดจากการผุพังของหินแกรนิต ประกอบด้วยด้วยแร่ดินชนิดฮา ลอยไซด์และคาโอลิไนต์เป็นส่วนใหญ่ การผุพังของหินแกรนิตให้แร่ดินขาวชนิดไบโอไทต์แกรนิตที่มี เนื้อหยาบและเป็นดอก ต่อมาถูกเปลี่ยนแปลงโดยความร้อนใต้ดิน ทำให้ได้แกรนิตผสมซิลิโคไลต์ทัวร์ มาสึน มีลักษณะเป็นแกรนิตเนื้อปานกลาง และมีส่วนประกอบของอะลูมิเนียมสูง แหล่งผลิตดินที่สำคัญได้แก่ แหล่งหาดส้มแป้นทุ่งคาร์รีนหงาว และแหล่งบางพระเหนือ

ดินขาวจังหวัดนครราชสีมา

แหล่งดินขาวนี้เกิดจากการผุพังของหินแกรนิตชนิดเดียวกับแร่ดินขาวของจังหวัดระนอง มีสีขาว เนื้อหยาบปานกลาง แหล่งดินขาวที่สำคัญ ได้แก่ บ้านรายอบาตุ อำเภอเจาะไอร้อง [21]

2.1.5 ประโยชน์ของดินขาว

อุตสาหกรรมกระดาษ

เป็นอุตสาหกรรมที่ใช้ดินขาวมากที่สุด ในการผลิตกระดาษจะมีการเติมดินขาวเข้าไป โดยดินขาวจะเข้าไปแทรกอยู่ในช่องว่างระหว่างเยื่อกระดาษ ส่งผลให้กระดาษมีสมบัติทางกายภาพที่ดีขึ้น มีความขาวเรียบและทึบแสง ทำให้ไม่เห็นตัวหนังสือหรือลายพิมพ์อื่นๆในหน้าตรงข้าม เนื่องจากดินขาวจะช่วยดูดซึมหมึกไว้ นอกจากนี้ยังช่วยเพิ่มน้ำหนักของกระดาษอีกด้วย ดินขาวที่ใช้เป็นตัวเติม (Filler) ในกระดาษ จัดเป็นดินขาวที่มีคุณภาพสูง กล่าวคือ มีการขัดสีหรือความคมต่ำ มีความละเอียดของอนุภาคและความสว่างสูง โดยสมบัติตามที่กล่าวมานี้จะต้องเป็นไปตามมาตรฐาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมกำหนดไว้ ซึ่งการนำดินขาวมาใช้เป็นตัวเติมในกระดาษสามารถช่วยเพิ่มราคาให้แก่ดินขาวมากกว่าการนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิกถึง 2-3 เท่าตัว นอกจากนี้ยังมีกระดาษที่เรียกว่ากระดาษปอนด์หรือกระดาษอาร์ต ซึ่งมีความขาวเรียบและเป็นมันมากๆ กระดาษชนิดนี้จะใช้ดินขาวเคลือบบนกระดาษอีกชั้นหนึ่ง ดินขาวที่ใช้เคลือบกระดาษ (Coating grade) เป็นดินขาวที่มีความละเอียดและความสว่างสูงกว่าชนิดที่เติมเข้าไปในเนื้อกระดาษ (Filler grade)

อุตสาหกรรมเซรามิกส์และวัสดุทนไฟ

ดินขาวที่นำไปประยุกต์ในอุตสาหกรรมเซรามิกจะถูกแบ่งออกเป็นสองกลุ่มใหญ่ โดยกลุ่มแรกประกอบด้วยผลิตภัณฑ์ประเภทโซนาแวร์ สโตนแวร์ เครื่องสุขภัณฑ์ กระเบื้องคุณภาพสูง พอร์ซเลน ส่วนกลุ่มที่สองประกอบด้วยผลิตภัณฑ์ที่ใช้ในการก่อสร้าง ได้แก่ อิฐก่อสร้าง อิฐปูพื้น ท่อระบายน้ำ กระเบื้องมุงหลังคา และอื่นๆ เนื่องจากดินขาวที่ผ่านการเผาแล้วจะมีสีขาว มีความเหนียว และแข็งแรง มีค่าหดตัวเชิงเส้นต่ำ มีค่าการนำความร้อนที่ต่ำ โดยส่วนประกอบและสมบัติของดินขาวที่ใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิกถูกรูปลงและแสดงไว้ดังตารางที่ 2.2

อุตสาหกรรมสี

ในเนื้อสีทาบ้านจะมีการเติมดินขาวเข้าไปทดแทนการผสมไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีราคาแพง การเติมดินขาวเข้าไปจะช่วยเพิ่มน้ำหนักของสี ทำให้สีมีราคาถูกลง นอกจากนี้ยังช่วยให้เนื้อสีและน้ำสีผสมเข้ากันเป็นอย่างดี เมื่อทิ้งไว้สีจะเกิดการตกตะกอนช้า การนำดินขาวมาใช้ในอุตสาหกรรมสีจำเป็นจะต้องพิจารณาสมบัติของดินขาวในหลากหลายด้าน เช่น ความละเอียด-หยาบของดิน โดยต้องมีขนาดอนุภาคเล็กกว่า $20\ \mu\text{m}$ ในปริมาณไม่น้อยกว่า 90 %, อนุภาคเล็กกว่า $10\ \mu\text{m}$ ในปริมาณไม่น้อยกว่า 70 %, และอนุภาคขนาดเล็กกว่า $2\ \mu\text{m}$ ปริมาณไม่น้อยกว่า 15 % มีส่วนผสมของกากที่ค้างบนตัวร่งขนาด $45\ \mu\text{m}$ ไม่น้อยกว่า 70 % มีค่าความขาวสว่างไม่น้อยกว่า 75 % และมีค่าการดูดซึมน้ำมันอยู่ระหว่าง 30 – 55 g ต่อดินขาว 100 g และมีค่าความเป็นกรดต่างเมื่อทำเป็นสารละลายที่ 10 % โดยน้ำหนักประมาณ 40.5 - 9.5

อุตสาหกรรมยาง

การเติมดินขาวลงไปในยางจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของผลิตภัณฑ์ยาง โดยช่วยเสริมความแข็งแรงให้กับยาง ลดความเปราะของยาง ทำให้ยางมีความทนทานต่อการขีดสี ดินขาวที่ใช้ต้องมีเนื้อละเอียดเล็กกว่า $10\ \mu\text{m}$ ปริมาณไม่น้อยกว่า 75 %, ความละเอียดของเนื้อดินไม่ต่ำกว่า $2\ \mu\text{m}$ ที่ปริมาณไม่ต่ำกว่า 20 %, กากที่ค้างบนตัวร่งขนาด $125\ \mu\text{m}$ ปริมาณไม่เกิน 0.01 %, และขนาดไม่เกิน $45\ \mu\text{m}$ ไม่เกิน 0.1 % ค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ในช่วง 4.5 ถึง 5.5 และต้องมีธาตุแมงกานีสต่ำ

อุตสาหกรรมพลาสติก

สามารถนำดินขาวไปใช้เป็นตัวเติมในเนื้อพลาสติกหุ้มสายเคเบิลเนื่องจากมีราคาถูก ช่วยทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีผิวราบเรียบ ลตรอยร้าวและการหดตัวระหว่างการอบ ช่วยลดบั้งริ้วรอยเส้นในเนื้อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พลาสติกด้วย นอกจากนี้ยังสามารถใส่ดินขาวใน Polythene film เพื่อช่วยเพิ่มคุณสมบัติในการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ช่วยเก็บรักษาความร้อนไว้ภายในเรือนกระจกให้กับพืชผลทางการเกษตรกรรมได้อีกด้วย

ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติของดินขาวที่ใช้ในอุตสาหกรรมกระดาษแบบตัวเต็มและตัวเคลือบ

| Properties | Coating | Filler |
|--------------------------------------|-----------|-----------|
| Mineralogical composition (%) | | |
| Kaolinite | 93-99 | 95-90 |
| Mica | 7-10 | 5-10 |
| Others | Trace | 3-Trace |
| Chemical composition (%) | | |
| SiO ₂ | 45-47 | 46-48 |
| Al ₂ O ₃ | 37-38 | 37-38 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.5-1.0 | 0.5-1.0 |
| TiO ₂ | 0.5-1.3 | 0.04-1.5 |
| LOI | 13.9-14.3 | 12.3-13.7 |
| Physical properties | | |
| Particle sizes | | |
| Less than 10µm | 100 | 85-97 |
| Less than 2µm | 89-92 | 60-80 |
| Brightness (%) | 90-92 | 82-85 |
| Viscosity (cps) | 74 | - |

ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติของดินขาวที่ใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิกและวัตถุดิบไฟ.

| Properties | % |
|---------------------------------|-----------|
| Chemical composition (%) | |
| SiO ₂ | 48-49 |
| Al ₂ O ₃ | 36.1-37 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.6-1.0 |
| TiO ₂ | 0.02-0.10 |
| LOI | 11.2-12.5 |
| Physical properties | |
| Particle size | |
| Less than 10 µm | 40-70 |
| Less than 2 µm | 80-96 |
| Less than 53 µm | 100 |
| Brightness (%) | 75-90 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุตสาหกรรมปุ๋ยและยาฆ่าแมลง

ดินขาวมีคุณสมบัติการดูดซึมที่ดีจึงสามารถนำไปใช้ทำหน้าที่เป็นตัวพาและตัวเจือจางในยาฆ่าแมลงและปุ๋ยที่มีความเข้มข้นสูง ดินขาวมีความเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยากับสารเคมีและไม่เป็นฝุ่นง่าย กระจายตัวได้ดี และเนื่องจากอนุภาคดินขาวมีลักษณะเป็นทรงแบนหกเหลี่ยมทำให้มีสมบัติในการเพิ่มการยึดติดระหว่างยาฆ่าแมลงและพืชอีกด้วย

อุตสาหกรรมเภสัชกรรมและเครื่องสำอาง

มีการนำดินขาวมาใช้ผสมเป็นยารักษาโรคกระเพาะและลำไส้เนื่องจากดินขาวสามารถดูดซับเชื้อโรคและสิ่งมีพิษได้ นอกจากนี้ยังเป็นส่วนผสมในยาที่ใช้ภายนอกสำหรับบรรเทาอาการระคายเคืองจากไฟไหม้ น้ำร้อนลวก ขณะที่ในเครื่องสำอางนั้นมีการผสมดินขาวลงไปเพื่อทำให้เกิดความละเอียดนุ่มเนียนของผลิตภัณฑ์ สามารถผสมกลมกลืนกับสารเคมีอื่นในเครื่องสำอางได้เป็นอย่างดี [23,27,29]

2.2 ซีโอไลต์ (Zeolite)

ซีโอไลต์ (Zeolite) เป็นวัสดุรูพรุนไมโครพอร์ส ประกอบขึ้นจากผลึกของสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตที่มีการจับตัวกันอย่างเป็นระเบียบของโครงสร้างปฐมภูมิทรงสี่หน้า TO_4 ($T = Si, Al$) โดยมีการใช้อะตอมของออกซิเจนร่วมกัน การมีอยู่ของอะลูมินาภายในโครงสร้างเฟรมเวิร์คซิลิกาทำให้เกิดประจุ +3 เพิ่มเข้ามาซึ่งส่งผลทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์มีค่าประจุทางไฟฟ้าเป็นลบ ต้องมีไอออนบวกจากภายนอกโครงสร้าง (Extraframework cations) เข้ามาจับพันธะเพื่อให้โครงสร้างเกิดความสมดุล สามารถอธิบายโครงสร้างของซีโอไลต์ได้โดยแยกองค์ประกอบออกเป็น 3 ส่วน ดังนี้



ตามที่ได้กล่าวไป Extraframework cations คือ ประจุบวกจากภายนอกที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนประจุกับอะตอมของโครงสร้างได้ เกิดเป็นสมบัติการแลกเปลี่ยนประจุ นอกเหนือจากนี้ยังมีรูพรุนในขนาดไมโครพอร์ส และมีลักษณะการจับตัวกันของโครงสร้างเฟรมเวิร์คที่เป็นระเบียบ มีรูพรุน โพรง และช่องเปิดในขนาดสม่ำเสมอต่อกันแบบ 3 มิติตลอดทั้งโครงสร้าง ทั้งหมดนี้ส่งผลให้ซีโอไลต์เป็นวัสดุที่มีความน่าสนใจเป็นอย่างมากวัสดุหนึ่ง

ปริมาณของอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาในโครงสร้างสามารถมีได้ตั้งแต่ 1 ไปจนไม่มีที่สิ้นสุด โดยอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาภายในโครงสร้างจะส่งผลต่อเสถียรภาพทางความร้อนและสมบัติความชอบน้ำหรือไม่ชอบน้ำบนพื้นผิว ส่งผลให้สามารถมีอะลูมินาที่อัตราส่วนสูงสุดเท่ากับ 1 เท่านั้น เนื่องจากที่อัตราส่วนสูงกว่านี้โครงสร้างจะมีความเสถียรต่ำมากและสามารถเกิดการพังทลายของโครงสร้างได้ง่าย ซึ่งอัตราส่วนดังกล่าวสามารถควบคุมได้ผ่านกระบวนการและเงื่อนไขในการเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สังเคราะห์ รวมถึงกระบวนการปรับปรุงโครงสร้างผ่านการเติม หรือการกำจัด Si และ Al ในโครงสร้าง (Desilication และ Dealumination) ได้

ตามปรกติซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์จะเกิดการดูดซับของน้ำภายในรูพรุนซึ่งจะเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ โดยน้ำ ไอออน และสารอื่นๆที่ถูกดูดซับอยู่สามารถถูกกำจัดออกไปได้ผ่านการให้ความร้อนและกระบวนการออกซิเดชัน ส่งผลให้เกิดเป็นช่องว่าง หรือโพรงภายในผลึกโครงสร้างโดยไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึกแต่อย่างใด ด้วยธรรมชาติของผลึกที่สามารถคงตัวอยู่ได้อย่างมั่นคงนี้เองที่ทำให้ซีโอไลต์ขึ้นชื่อในเรื่องการเป็นตัวคัดกรองโมเลกุล (Molecular sieve) ที่ดีมากที่สุดตัวหนึ่งในโลก [29]

อย่างไรก็ตามการแทนที่ของ Si หรือ Al ภายในโครงสร้างด้วยธาตุ เช่น B, Ge, Zn, P หรือ ไอออนของโลหะและโลหะทรานซิชัน เช่น Co Fe Mn Zn ฯลฯ สามารถทำได้ และโครงสร้างใหม่ที่ได้จะถูกเรียกว่า “Crystalline Molecular Sieve” ซึ่งนำไปสู่การค้นพบและพัฒนาโครงสร้างใหม่ๆได้อีกมากมายในปัจจุบัน

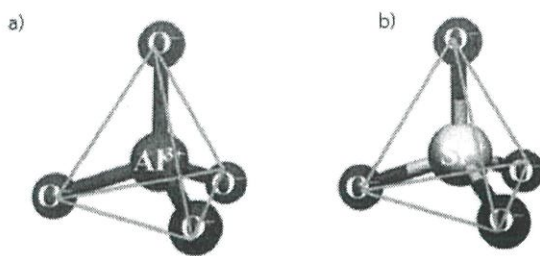
2.2.1 โครงสร้างของซีโอไลต์

การจำแนกชนิดของซีโอไลต์นั้นอาศัยขนาดและรูปร่างของโพรงซีโอไลต์เป็นหลัก ซึ่งจะส่งผลต่อการนำซีโอไลต์ไปใช้ประโยชน์ในงานที่แตกต่างกันไป อ้างอิงตามฐานข้อมูลโครงสร้างซีโอไลต์ของ International Zeolite Association (IZA) ณ วันที่ 19 กันยายน ค.ศ. 2017 มี 232 เฟรมเวิร์คของโครงสร้างซีโอไลต์ถูกค้นพบ โดย 40 โครงสร้างเป็นโครงสร้างที่เกิดขึ้นได้เองในธรรมชาติ [5] การระบุโครงสร้างของซีโอไลต์ให้เขียนแทนโครงสร้างด้วยตัวอักษรภาษาอังกฤษ 3 ตัว ยกตัวอย่างคือ โครงสร้างฟลูจาไซด์ (Faujasite) ที่ประกอบไปด้วยซีโอไลต์เอ็กซ์และวาย เขียนแทนเป็น FAU โครงสร้างเบต้า (Beta) เขียนแทนด้วย BEA และโครงสร้างมอร์ดินไนต์ (Mordenite) เขียนแทนด้วย MOR เป็นต้น

2.2.1.1 เฟรมเวิร์ค

โครงสร้างปฐมภูมิ/พื้นฐาน (Basic building: tetrahedral)

โครงสร้างเฟรมเวิร์คของซีโอไลต์แทบทุกชนิดถูกสร้างขึ้นจากการจับพันธะกันเป็นแพทเทินของหน่วยโครงสร้างพื้นฐาน หรือ Basic Building Unit แบบทรงสี่หน้า โดยมีอะตอมกลางเป็นอะตอมของธาตุที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity) ต่ำที่สุด เช่น Si, Al, P, Zn เป็นต้น ล้อมรอบด้วยอะตอมขอบหรืออะตอมมุม คือออกซิเจน ดังแสดงในภาพ 2.6 การผสมรวมกันของโครงสร้างแบบนี้ สามารถเขียนได้ในรูป $[\text{SiO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$, $[\text{PO}_4]$, และอื่นๆ ซึ่งในที่นี้จะเขียนในรูป TO_4 เพื่อแทนโครงสร้างทรงสี่หน้าต่างๆ โดยกำหนดให้ T คืออะตอมกลางของโครงสร้าง นอกจากนี้อาจเขียนอยู่ในรูป $[\text{TO}_{4/2}]$ เพื่อบอกว่าอะตอมของออกซิเจนแต่ละตัวจะจับกับอะตอมของ T 2 ตัว



ภาพที่ 2.6 โครงสร้างปฐมภูมิทรงสี่หน้าของซีโอไลต์ของ a). อะลูมินา b). ซิลิกา [30]

ความยาวพันธะ T-O มีค่าขึ้นอยู่กับโลหะไอออนบวกตรงกลาง ในโครงสร้างทรงสี่หน้า $[\text{SiO}_4]$ ค่าความยาวพันธะจะมีค่าอยู่ที่ $\approx 1.59 - 1.64 \text{ \AA}$ และ $[\text{AlO}_4]$ มีค่าความยาวพันธะอยู่ที่ประมาณ 1.73 \AA [31,32]

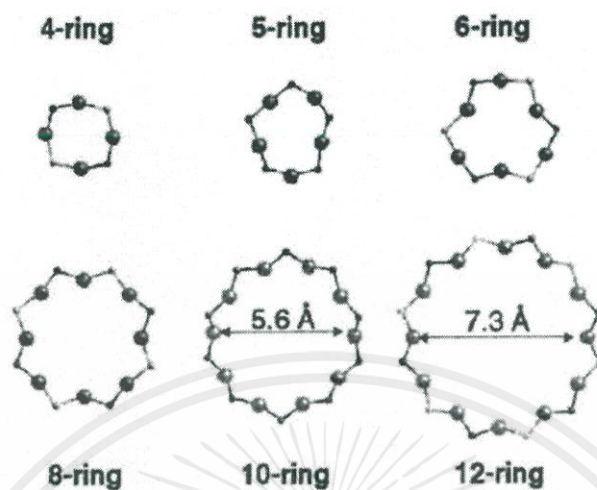
ในการสร้างเฟรมเวิร์คซีโอไลต์จากการต่อกันของโครงสร้างปฐมภูมิผ่านการใช้อะตอมออกซิเจนร่วมกัน T-O-T องค์การจับกันของพันธะสามารถยืดหยุ่นได้ [32, 33] ตรงข้ามกับการจับตัวแบบ O-T-O ซึ่งจะมีค่าคงที่ อย่างไรก็ตามส่วนมากมักพบที่องศาพันธะประมาณ $140-165^\circ$ ความยืดหยุ่นขององค์การจับตัวของพันธะมีความสำคัญเป็นอย่างมากต่อการนำไปสร้างเป็นโครงสร้างเฟรมเวิร์คขนาดใหญ่ โครงสร้างวงแหวนและโครงสร้างที่ซับซ้อนอื่นๆ เนื่องจากจะส่งผลต่อค่า Degree of Freedom ของการฟอร์มตัว [35]

Composite Building Units (CBUs)

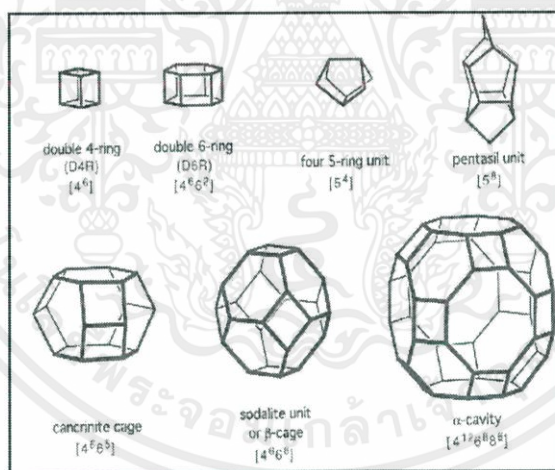
โครงสร้าง CBU เกิดขึ้นจากการต่อกันของโครงสร้างพื้นฐานทรงสี่หน้า BBU's โดยโครงสร้างที่ง่ายที่สุดที่พบได้ คือ โครงสร้างวงแหวน (Rings) ส่งผลให้ในบางครั้งการศึกษาโครงสร้างของซีโอไลต์จะดูจากการจับตัวกันเป็นวงแหวนของโครงสร้างทรงสี่หน้าที่มีขนาดต่างๆกัน และเรียกชื่อวงแหวนตามจำนวนโครงสร้างทรงสี่หน้าที่จับกัน (n-ring) วงแหวนในขนาด 4, 5, 6, 8, 10 และ 12 โครงสร้างทรงสี่หน้าสามารถพบได้มากที่สุด อย่างไรก็ตามโครงสร้างที่เกิดจากการจับตัวกันของวงแหวนที่ขนาดใหญ่กว่านี้ เช่น 14, 18 ไปจนถึง 20 โครงสร้างก็สามารถเกิดขึ้นได้ โครงสร้างวงแหวนที่เกิดขึ้นนี้สามารถนำมาใช้เพื่ออธิบายโครงสร้างทรงหลายเหลี่ยมได้ ในรูปของ Window หรือช่องเปิดของวงแหวน ดังแสดงในภาพที่ 2.7

โครงสร้างที่ใหญ่และซับซ้อนขึ้นของ CBUs เกิดจากการต่อกันของวงแหวนหลายๆวง จนกลายเป็นโครงสร้างที่มีความหลากหลายและน่าสนใจ ยกตัวอย่างคือ เคจ (Cages) ซึ่งเป็นโครงสร้างทรงหลายเหลี่ยมที่มีขนาดของวงแหวนที่ใหญ่ที่สุดไม่ใหญ่พอให้โมเลกุลของสารที่มีขนาดใหญ่กว่าน้ำแพร่ผ่านได้ โครงสร้างที่เล็กที่สุดของเคจประกอบจากวงแหวนของ 6 โครงสร้างปฐมภูมิ ตามที่แสดงในภาพที่ 2.8 โครงสร้างเคจสามารถเกิดได้หลากหลายรูปร่างจากการต่อกันของวงแหวนที่ขนาด

ต่างกัน ในกรณีของซีโอไลต์และโซดาไลต์จะเกิดจากการต่อกันของวงแหวนแบบ 4 และ 6 โครงสร้างที่การเรียงตัวต่างกัน



ภาพที่ 2.7 โครงสร้างวงแหวนในซีโอไลต์ที่เกิดจากการจับตัวกันของโครงสร้างปฐมภูมิทรงหน้าี่จำนวนต่าง ๆ กัน [34]

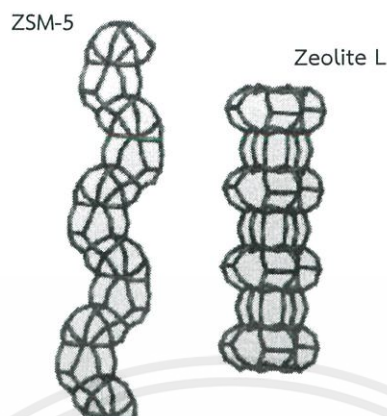


ภาพที่ 2.8 โครงสร้างเคจแบบต่างๆที่พบได้บ่อยในซีโอไลต์ โดยโครงสร้างที่พบมากที่สุดคือแคนคริไนต์และโซดาไลต์ [35]

โซ่ก็เป็นอีกตัวอย่างหนึ่งของโครงสร้าง CBU's ทรงหลายหน้าในแบบมิติเดียวที่พบได้ในโครงสร้างซีโอไลต์ส่วนมาก จากภาพที่ 2.9 แสดงตัวอย่างสายโซ่ของโครงสร้างซีโอไลต์ ZSM-5 และ L ซึ่งเป็นที่สังเกตได้ว่าสายโซ่ทั้งสองมีลักษณะที่แตกต่างกันเป็นอย่างมาก ในกรณีสายโซ่ของซีโอไลต์ ZSM-5 จะเกิดจากการฟอร์มตัวของวงแหวนของ 5 โครงสร้างต่อกัน ขณะที่ซีโอไลต์ L สายโซ่จะประกอบด้วยวงแหวนของ 4 6 และ 8 โครงสร้างปฐมภูมิ ในความเป็นจริงภายในสายโซ่เองก็อาจมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างเคจประกอบอยู่ได้ ยกตัวอย่างจากซีโอไลต์วาย ที่เกิดโครงสร้างเคจเพิ่มเข้ามาอยู่ภายในซึ่งส่งผลให้สามารถเก็บกักไอออนบวกของโพแทสเซียมไวภายในได้เป็นต้น



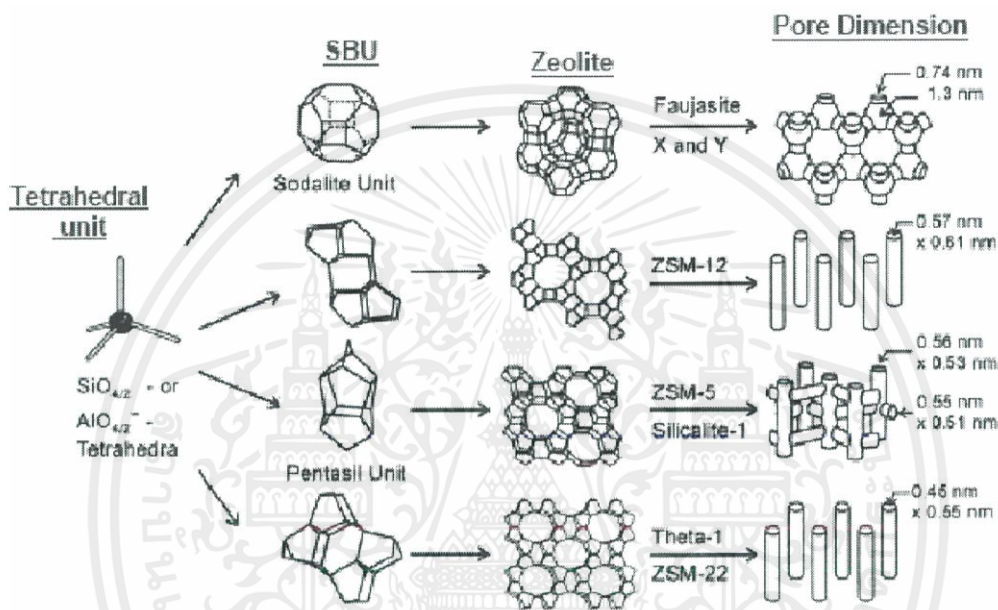
ภาพที่ 2.9 โครงร่างแบบสายโซ่ที่พบได้มากในหน่วย CBU's ของซีโอไลต์ ZSM-5 และซีโอไลต์ L

ช่องว่าง โพรง หรือ CBU's ที่มีขนาดใหญ่

Cavities หรือโพรง เป็นหน่วยในทรงหลายหน้าที่มีความแตกต่างจากของโครงสร้างของเคจ [33] เนื่องจากมีช่องเปิด (Window) ภายในโครงสร้างที่เป็นช่องให้โมเลกุลเกิดการเคลื่อนที่ผ่านเข้าออกได้ ในทางทฤษฎีควรมีขนาดที่จำกัดและแยกประเภทออกจากหน่วยอื่นๆ เช่น รูพรุน และช่องว่างได้อย่างชัดเจน ในกรณีของโพรงของซีโอไลต์เองจะประกอบขึ้นจาก 6 วงแหวนของ 8 โครงสร้างปฐมภูมิ (6 8-rings) ซึ่งโมเลกุลของน้ำ อัลเคน และโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น CO_2 และ N_2 สามารถถูกดูดซับอยู่ภายใน โพรงแต่ละโพรงมีการเชื่อมต่อกันผ่านวงแหวนของ 8 โครงสร้าง ร่วมกับช่องเปิดในระนาบผลึก $\langle 100 \rangle$ ส่งผลให้การแพร่ของโมเลกุลสามารถเกิดได้ในทั้ง 3 มิติ โครงสร้างที่สองที่จะพูดถึงในที่นี้คือ โครงสร้าง X และ Y ในกลุ่มฟลูจาไซด์ โพรงของโครงสร้างชนิดนี้มีลักษณะเป็นทรงสี่หน้าอย่างสมมาตรที่มี 4 ช่องเปิดจากวงแหวนของ 12 โครงสร้าง (4 12-rings window) ที่ระนาบผลึก $\langle 111 \rangle$ ทำให้โมเลกุลของสารที่มีขนาดใหญ่ขึ้นสามารถเคลื่อนที่ผ่านเข้าออกจากโครงสร้างได้ ยกตัวอย่าง คือ Neopentane, Trimethylbenzene ฯลฯ

Channels หรือช่อง คือรูพรุนที่สามารถขยายขนาดออกไปได้อย่างไม่จำกัดใน 1 มิติเป็นอย่างไร้ค่า ซึ่งโมเลกุลของสารสามารถแพร่ผ่านเข้าออกช่องเปิดที่มีขนาดเล็กที่สุดได้ (นับจากจำนวนโครงสร้างปฐมภูมิที่ฟอร์มขึ้นเป็นวงแหวน) ในซีโอไลต์เกือบทุกประเภทช่องเปิดจะเกิดการเชื่อมต่อโดยการตัดผ่านกันและกัน กลายเป็นระบบช่องเปิดแบบ 2 – 3 มิติ รูปทรงและความมีมิติของรูพรุนเป็นหนึ่งในสมบัติที่สำคัญของซีโอไลต์ เนื่องจากเป็นตัวบ่งบอกขนาดโมเลกุลที่ใหญ่ที่สุดที่สามารถแพร่เข้ามาภายในโครงสร้างไปจนถึงรูพรุนในขนาดไมโครของซีโอไลต์ความมีมิติของโพรงในช่องเปิดเป็นตัวบ่งชี้ถึงปริมาณของอะตอม T (หรืออะตอมออกซิเจน) ของวงแหวนจำนวน n โครงสร้างที่กลายมาเป็นโพรงเปิด โครงสร้างโพรงเปิดที่ประกอบด้วยวงแหวนของ 8, 10, หรือ 12 โครงสร้างเป็นขนาดที่พบเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เห็นได้บ่อยที่สุด นอกเหนือจากการอธิบายซีโอไลต์จากลักษณะโครงข่ายทางกายภาพแล้ว ยังสามารถกล่าวถึงได้ในแง่ของเส้นผ่านศูนย์กลางช่องว่าง (Free diameter) หรือการอธิบายขนาดรูพรุนที่เกี่ยวข้องกับการวัด ซึ่งเส้นผ่านศูนย์กลางรูปร่างนี้จะนำไปใช้เพื่อบ่งชี้ขนาดโดยประมาณของโมเลกุลที่แทรกซึมอยู่ การเคลื่อนที่ผ่านเข้าออกช่องเปิดและโพรงภายในโครงสร้างของโมเลกุลจะทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวแบบแวนเดอร์วาลส์ (Van de Waal) กับอะตอมของออกซิเจนที่อยู่ภายในเฟรมเวิร์คเท่านั้น ไม่สามารถเกิดแรงยึดเหนี่ยวกับอะตอมของ T ตัวกลางของโครงสร้างปฐมภูมิทรงสี่หน้าได้ [35]

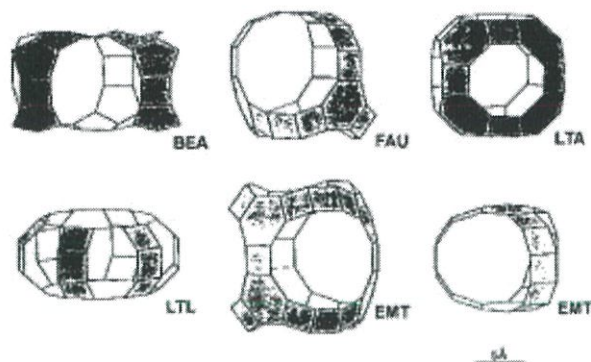


ภาพที่ 2.10 การฟอร์มโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิดต่างๆ [36]

2.2.1.2 ความเป็นรูพรุน

การเข้าถึงรูพรุนหรือช่องว่างภายในผลึกของซีโอไลต์เกิดขึ้นผ่านวงแหวนจากการจับกันของอะตอม T (T = Si, Al) และออกซิเจน ในวงแหวนที่ประกอบขึ้นจาก T จำนวน 6 อะตอม (Six-membered rings หรือ 6MR) ช่องเปิดของวงแหวนมีขนาดที่ประมาณ 2 Å และการเคลื่อนไหวของอนุภาคภายในช่องเปิดจะถูกจำกัดเป็นอย่างมาก ประจุหรือโมเลกุลที่หลุดเข้าไปส่วนมากจะถูกกักขังไว้ยากที่จะหลุดออกมาได้ (โครงสร้างแคจ) อย่างไรก็ตามในซีโอไลต์ที่มีขนาดของวงแหวนใหญ่กว่านั้นสามารถเกิดการเคลื่อนที่ของไอออน หรือโมเลกุลเข้าไปภายในโครงสร้างได้ โดยวงแหวนขนาดเล็กที่สุดที่ไอออนหรือโมเลกุลสามารถแพร่ผ่านได้จะต้องประกอบไปด้วย T อย่างต่ำ 8 อะตอม แสดงในภาพที่ 2.11 [36] คือตัวอย่างระบบรูพรุนของซีโอไลต์ที่พบได้ทั่วไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.11 ระบบรูพรุนแบบพื้นฐานของซีโอไลต์ที่มีความสำคัญ โดยพันธะ T-O-T จะถูกเขียนอยู่ในรูปเส้นตรงที่สเกลตามขนาดจริง [37]

เนื่องจากซีโอไลต์นิยมถูกนำไปใช้ในกระบวนการดูดซับ และเร่งปฏิกิริยา ซึ่งอาศัยหลักการแพร่ของสารในรูพรุนซีโอไลต์ ขนาดโครงสร้างรูพรุนจึงส่งผลเป็นอย่างมากต่อประสิทธิภาพของซีโอไลต์ การประเมินขนาดรูพรุนของโครงสร้างจะพิจารณาจากโพรงเปิด (Aperture) ที่เกิดขึ้นจากการเชื่อมต่อกันของโครงสร้างปฐมภูมิทรงสี่หน้า โดยสามารถจำแนกซีโอไลต์ตามขนาดรูพรุนได้ 3 ชนิด ตามที่แสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 การจำแนกชนิดของซีโอไลต์ตามขนาดรูพรุน (Guisnet and Gilson, 2002)

| Small pore zeolites | Middle pore zeolites | Large pore zeolites |
|---------------------|----------------------|---------------------|
| 8-membered ring | 10- membered ring | 12- membered ring |
| 3.0 – 4.5 Å | 4.5 – 6.0 Å | 6.0 – 8.0 Å |
| Zeolite A | Zeolite ZSM-5 | Zeolite L |
| Erionite | ZSM-11 | Faujasite (X,Y) |
| Chabazite | Ferriete | Mordenite |
| Gismonite | Stilbite | ZSM-12 |
| Phillipsite | ZSM-23 | Zeolite Beta |

อย่างไรก็ตามซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่มากเป็นพิเศษก็สามารถเกิดขึ้นได้ เช่น โคลเวอร์ไรต์ เป็นต้น

ปริมาตรภายในซีโอไลต์เกิดขึ้นจากการเชื่อมต่อกันของโพรงภายในโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งสามารถเกิดได้ทั้งแบบ 1 มิติ ไปจนถึง 3 มิติ ที่ขนาดรูพรุนตั้งแต่ 0.2 - 0.8 nm และปริมาตรรูพรุนที่ 0.10 - 0.35 cm³/g เฟรมเวิร์คของโครงสร้างมีความยืดหยุ่นสามารถเปลี่ยนแปลงได้ตามอุณหภูมิ และปฏิสัมพันธ์กับโมเลกุลที่เข้ามาภายในโครงสร้าง การศึกษาโครงสร้างรูพรุนสามารถทำได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างความเป็นผลึก ขณะที่การศึกษาความสามารถในการดูดซับจะให้ข้อมูลของระบบรูพรุนตามพื้นฐานของขนาดโมเลกุลที่ถูกดูดซับอยู่ภายใน [38]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.2 ชนิดของซีโอไลต์

2.2.2.1. ซีโอไลต์ตามธรรมชาติ

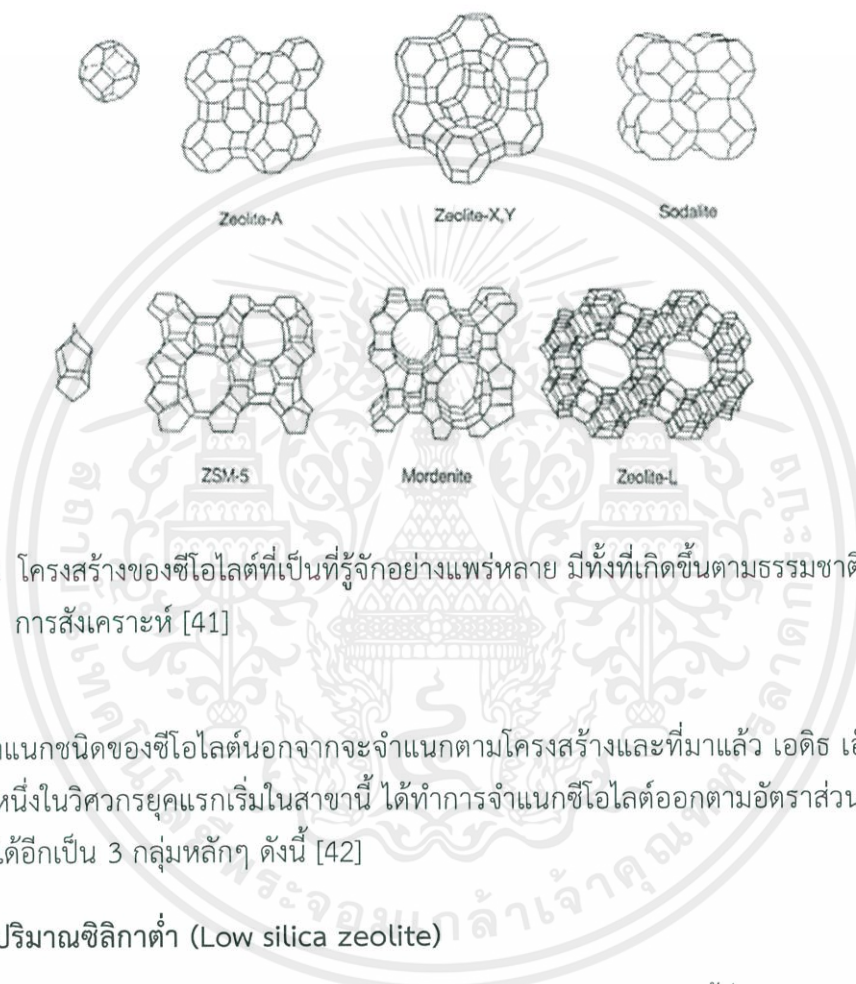
ซีโอไลต์สามารถเกิดขึ้นเองได้ในธรรมชาติจากการทับถมกันของซีเถ้าภูเขาไฟที่ทำปฏิกิริยากับน้ำใต้ดินที่เป็นด่าง หรือน้ำทะเล ที่ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยายาวนานตั้งแต่ 50 ถึง 50,000 ปี โดยมากแล้วซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติมักมีพบปนเปื้อนของแร่ธาตุอื่นๆ โลหะ คิวทซ์ หรือซีโอไลต์ชนิดอื่นๆ ถูกค้นพบเป็นครั้งแรกในรูปของแร่สตีลไบท์โดยนักแร่วิทยาชาวสวีเดนนามว่า A.F. Cronstedt. ในปี ค.ศ. 1756 [38] ที่มาของชื่อซีโอไลต์มาจากการรวมกันของคำว่า *zeo* และ *lithos* ในภาษากรีก ซึ่งมีความหมายว่า “เดือด” และ “หิน” รวมกันเป็น “หินเดือด” เนื่องมาจากลักษณะของซีโอไลต์ที่เมื่อได้รับความร้อนจะปลดปล่อยน้ำออกมา และสามารถดูดซับน้ำกลับเข้าไปได้โดยง่าย ซีโอไลต์ที่พบในธรรมชาติมีลักษณะเป็นกลุ่มของผลึกอะลูมิโนซิลิเกตแบบโมโนหรือไดวาเลนต์เบส (Mono and Divalent bases) โดยมากแล้วจะเป็นซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนของ Si/Al ต่ำๆ ในบางครั้งอาจพบในรูปของผลึกเดี่ยวขนาดใหญ่หรือโครงสร้างที่มีความเป็นรูพรุนสูงๆ ซึ่งสังเคราะห์ได้ยากมากในห้องทดลองดั้งเดิมแล้วซีโอไลต์ถูกนำมาใช้ประโยชน์ในทางการก่อสร้างโดยผสมอยู่ในคอนกรีตและปอซโซลานิกซีเมนต์นอกจากนี้ยังถูกนำมาใช้เป็นตัวเติมหรือฟิลเลอร์ (Filler) ในอุตสาหกรรมกระดาษ ใช้ปรับปรุงคุณภาพดินให้มีความอุดมสมบูรณ์มากขึ้น และผสมเป็นอาหารเสริมในอาหารสัตว์ได้อีกด้วย ซีโอไลต์ในธรรมชาติที่ถูกนำมาใช้เป็นตัวดูดซับในทางการค้า ได้แก่ ซาบาไซด์, เอร์โอไนต์, มอร์ติไนต์, ไคโนฟติโลท์ [39] โดยโครงสร้างที่ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายมากที่สุดคือ ไคโนฟติโลท์ (HEU) และ มอร์ติไนต์ (MOR) ขณะที่ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติไม่มากนัก เนื่องมาจากการปนเปื้อนและปริมาตรพื้นที่ผิวที่ต่ำ

2.2.2.2 ซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์

ซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ได้รับความนิยมและถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในปัจจุบันมากกว่าซีโอไลต์ที่พบได้ตามธรรมชาติ มีความสำคัญเป็นอย่างมากในทางอุตสาหกรรมเนื่องจากมีความบริสุทธิ์สูง มีขนาดสม่ำเสมอใกล้เคียงกัน และสามารถควบคุมขนาดและโครงสร้างให้เป็นไปตามความต้องการได้ผ่านการควบคุมกระบวนการสังเคราะห์ ส่งผลให้สามารถสังเคราะห์ให้มีโครงสร้างที่ซับซ้อนและหลากหลายซึ่งไม่สามารถเกิดขึ้นเองได้ในธรรมชาติ โดยความแตกต่างของโครงสร้างขนาด และองค์ประกอบของซีโอไลต์ส่งผลให้เกิดสมบัติที่แตกต่างกัน วิธีการในการสังเคราะห์ซีโอไลต์มีมากมายหลากหลายแตกต่างกันไปแต่โดยพื้นฐานแล้วจะประกอบไปด้วยการให้ความร้อนแก่สารละลายซิลิเกตและอะลูมิเนต เช่น โซเดียมซิลิเกต โซเดียมอะลูมิเนต เป็นต้น

เนื่องจากสารตั้งต้นในการผลิตเป็นซิลิกาและอะลูมินาที่มีมากมายในธรรมชาติส่งผลให้ศักยภาพในการพัฒนาของซีโอไลต์แทบจะไร้ซึ่งขีดจำกัด ซีโอไลต์ในปัจจุบันถูกสังเคราะห์มาจากกระบวนการเผาในอากาศเพื่อให้ได้สารประกอบออกไซด์หรือที่เรียกว่า แคลซิเนชัน (Calcination) ที่ความร้อนสูงๆ และกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล อย่างไรก็ตามด้วยเทคโนโลยีใหม่ๆ ในปัจจุบันทำให้สามารถ

สังเคราะห์โครงสร้างใหม่ๆจากเทคนิคทางเลือกอื่นๆได้ ไม่ว่าจะโดยการใช้คลื่นไมโครเวฟ เติมสารแม่แบบ (เทมเพลต) หรือการปรับปรุงโครงสร้างภายหลังการสังเคราะห์ ฯลฯ ปัจจัยหลักที่ทำให้เกิดความแตกต่างของโครงสร้างซีโอไลต์นอกจากจะอยู่ที่อัตราส่วนของสารองค์ประกอบแล้ว ยังขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ ระยะเวลา และค่าความเป็นกรดและด่างของปฏิกิริยาในการสังเคราะห์อีกด้วย ความแตกต่างเพียงเล็กน้อยระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ส่งผลให้ซีโอไลต์มีโครงสร้างที่ความแตกต่างกันนำไปสู่สมบัติที่แตกต่างกันซึ่งจะถูกนำมากล่าวถึงต่อไป



ภาพที่ 2.12 โครงสร้างของซีโอไลต์ที่เป็นที่รู้จักอย่างแพร่หลาย มีทั้งที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ และจากการสังเคราะห์ [41]

การจำแนกชนิดของซีโอไลต์นอกจากจะจำแนกตามโครงสร้างและที่มาแล้ว เอ็ดริช เอ็ม. ฟลานีเกน ซึ่งเป็นหนึ่งในวิศวกรยุคแรกเริ่มในสาขานี้ ได้ทำการจำแนกซีโอไลต์ออกตามอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาได้อีกเป็น 3 กลุ่มหลักๆ ดังนี้ [42]

ซีโอไลต์ที่มีปริมาณซิลิกาต่ำ (Low silica zeolite)

อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินามีค่า 1 - 1.5 ตัวอย่างซีโอไลต์ในกลุ่มนี้ที่ได้รับความสนใจมากที่สุด คือ ซีโอไลต์เอและเอ็กซ์ เนื่องมาจากปริมาณไอออนบวกมีค่ามากที่สุด มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุและเป็นตัวดูดซับที่ดีเยี่ยมทั้งในแง่ของความจุ ขนาดของรูพรุน การเชื่อมต่อของโพรงในโครงสร้างผลึกแบบสามมิติ และคุณสมบัติการชอบน้ำ (Hydrophilic) ของพื้นผิว และมีความเป็นกรดที่สูงมาก

ซีโอไลต์ที่มีปริมาณซิลิกาปานกลาง (Intermediate silica zeolite)

อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินามีค่า 2 - 5 โดยซีโอไลต์วายเป็นหนึ่งในซีโอไลต์กลุ่มนี้ที่ได้รับความสนใจนำมาใช้อย่างแพร่หลายมากที่สุดชนิดหนึ่ง เนื่องจากการลดลงของปริมาณอะลูมินาใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างเมื่อเปรียบเทียบกับในกลุ่มก่อนหน้านี้ส่งผลให้มีเสถียรภาพทางความร้อนและความเป็นกรดที่ดีขึ้น ในขณะที่ปริมาณไอออนบวก ความสามารถในการแลกเปลี่ยนและกักเก็บประจุ รวมไปถึงสมบัติความชอบน้ำมีค่าลดน้อยลง

ซีโอไลต์ที่มีซิลิกาสูง (High silica zeolite)

มีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาตั้งแต่ 10 - 100 เนื่องจากมีปริมาณซิลิกาต่ออะลูมินาที่สูงส่งผลให้ซีโอไลต์ชนิดนี้มีสมบัติการไม่ชอบน้ำ นอกจากนี้ยังมีเสถียรภาพทางความร้อนและความแรงของกรดที่ค่อนข้างสูง แต่มีตำแหน่งกรดบนพื้นผิวดำ ซีโอไลต์ในกลุ่มนี้ไม่สามารถเกิดขึ้นเองได้ตามธรรมชาติ โดยจะเกิดจากกระบวนการสังเคราะห์แทบทั้งสิ้น ไม่ว่าจะเป็นการปรับปรุงเฟรมเวิร์คของโครงสร้างซีโอไลต์เดิมที่มีอยู่แล้วและจากการสังเคราะห์โดยตรงก็ตาม ตัวอย่างของซีโอไลต์ที่นิยมนำมาใช้ในทางการค้าในกลุ่มนี้คือ ซีโอไลต์ ZSM-5

นอกจากนี้ซีโอไลต์ที่มีปริมาณซิลิกาสูงมากๆ ที่อัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินามากกว่า 100 ก็สามารถถูกสังเคราะห์ขึ้นได้ จากปริมาณอะลูมินาในโครงสร้างที่มีน้อยมากไปจนถึงไม่มีเลยส่งผลให้ความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุต่ำมาก เสถียรภาพทางความร้อนมีค่าสูงมาก สามารถทนความร้อนได้ถึง 1300 °C มีสมบัติการไม่ชอบน้ำอย่างรุนแรง และในบางชนิดปรากฏสมบัติ Organophilic หรือสมบัติการชอบสารอินทรีย์ของพื้นผิว นิยมนำมาใช้ในงานด้านการคัดกรองโมเลกุลเป็นหลัก ตัวอย่างซีโอไลต์ในกลุ่มนี้คือ ซิลิกาไลต์

ตารางที่ 2.4 การจำแนกซีโอไลต์ตามอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาและตัวอย่าง (E.M. Flanigen, 1980)

Composition and examples

“Low” Si/Al zeolite (1 to 1.5) : A, X

“Intermediate” Si/Al zeolites (2 to 5):

- A. Natural zeolites: erionite, clinoptilolite, mordenite
- B. Synthetic zeolites: Y, L, large pore mordenite, omega

“High” Si/Al zeolites (10 to 100):

- A. By thermochemical framework modification

Highly siliceous variants of Y, mordenite, erionite

- B. By direct synthesis: ZSM-5, beta

Silica molecular sieves (Si/Al > 100)

Silicalite

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.3 คุณสมบัติของซีโอไลต์

สมบัติทางกายภาพ

สมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญของซีโอไลต์ คือ ปริมาตรพื้นที่ผิวจำเพาะ ซึ่งมีค่าขึ้นอยู่กับ ปริมาตรความเป็นรูพรุนของซีโอไลต์ รูปร่างและขนาดของรูพรุน ลักษณะและขนาดของโครงสร้างผลึก รวมไปถึงขนาดและความสม่ำเสมอของอนุภาคที่ในปัจจุบันสามารถควบคุมได้ผ่านกระบวนการสังเคราะห์ให้มีค่าเป็นไปตามต้องการ และความเหมาะสมต่อการนำไปใช้งานต่างๆ โดยปริมาตรพื้นที่ผิวจะบ่งบอกถึงปริมาณพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีต่างๆ อย่างไรก็ตามค่าที่ได้จะขึ้นอยู่กับขนาดและรูปร่างพื้นที่ผิวของผลึกและรูพรุนด้วยเช่นกัน หากมีขนาดเล็กมากเกินไปหรือมีรูปร่างที่ไม่เหมาะสมก็อาจเป็นตัวบดบังทำให้สารจากภายนอกไม่สามารถเข้าไปเกิดปฏิกิริยาบนพื้นที่ผิวภายในได้ ยกตัวอย่างคือโมเลกุลของสารมีขนาดใหญ่กว่าขนาดรูพรุนบนพื้นผิว เป็นต้น

— พื้นผิว

สมบัติทางพื้นผิวมีความพิเศษเป็นอย่างมาก เนื่องจากพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาส่วนใหญ่มาจากพื้นที่ภายในโครงสร้างที่เข้าถึงได้ง่าย และคิดเป็น 98 % ของพื้นที่ผิวทั้งหมด โดยมีสมบัติทางพื้นผิวที่สำคัญ ดังนี้ ความสามารถในการดึงดูดโมเลกุลและอะตอมของสารข้างเคียงซึ่งเป็นผลมาจากประจุลบบนพื้นผิวที่เกิดขึ้นจากหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ ส่งผลให้ซีโอไลต์มีความสามารถที่ดีมากในการดึงดูดให้เกิดการแพร่และการดูดซับของน้ำ และไอออนบวก ขณะที่สมบัติความชอบน้ำและไม่ชอบน้ำจะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของซิลิกาและอะลูมินาภายในโครงสร้าง โดยปริมาณอะตอมอะลูมินาที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity; EN) ของโครงสร้างเพิ่มมากขึ้น กล่าวง่ายก็คือ ปริมาณอัตราส่วนอะลูมินาที่เพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้ความชอบน้ำของพื้นผิวมีค่าเพิ่มมากขึ้น ซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาต่ำๆ จึงมีสมบัติความชอบน้ำในทางกลับกันซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาสูงๆ (มากกว่า 10) จะมีสมบัติความไม่ชอบน้ำ นอกจากนี้ความสม่ำเสมอและเป็นระเบียบของโครงสร้างโพรง รูพรุน และโพรงเปิดบนพื้นผิวจะทำหน้าที่เป็นตัวคัดกรองโมเลกุล เฉพาะสารที่มีขนาดและรูปร่างที่จำเพาะและเล็กกว่าขนาดของรูพรุนเท่านั้นที่สามารถผ่านเข้ามาได้ เกิดเป็นความสามารถในการคัดกรองสาร หรือสมบัติความจำเพาะต่อขนาดและโมเลกุลของสาร

อย่างไรก็ตามสมบัติของพื้นผิวสามารถปรับปรุงได้ผ่านการเติมสารเพิ่ม-ลดแรงดึงดูด และกระบวนการปรับปรุงคุณภาพอื่นๆ เช่น กระบวนการกำจัดซิลิกา และอะลูมินาในโครงสร้าง ซึ่งจะถูกกล่าวถึงต่อไป

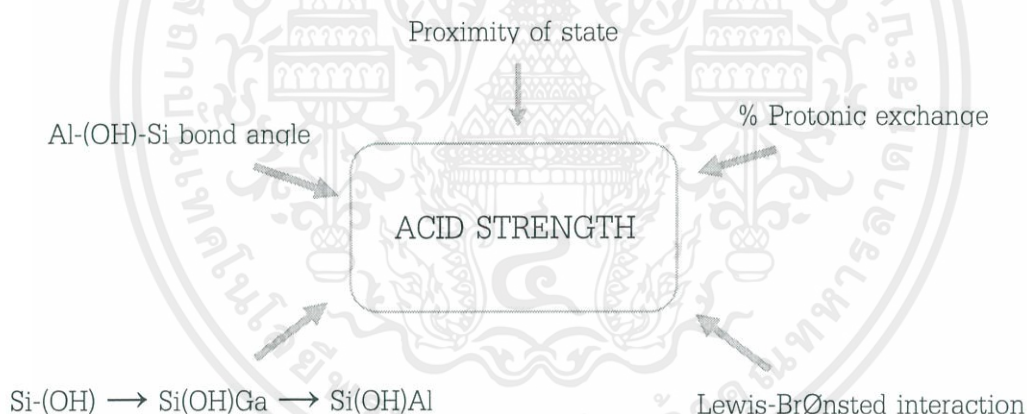
สมบัติทางเคมี

ค่าความจุการแลกเปลี่ยนประจุ (CEC) ความสามารถในการดูดซับ ค่าความเป็นกรด และเสถียรภาพที่สภาวะต่างๆ คือ สมบัติทางเคมีพื้นฐานของซีโอไลต์ที่ทำให้ซีโอไลต์ได้รับความนิยมนำไปใช้งานเป็นอย่างมาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

— ความเป็นกรด

ตามที่ได้กล่าวไปก่อนหน้านี้แล้วว่าการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนอะลูมินาจะส่งผลความเป็นกรดของวัสดุมีค่าลดลง ทั้งนี้เป็นผลมาจากความเป็นกรดของซีโอไลต์มีค่าขึ้นอยู่กับหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl, -OH) บนพื้นผิว โดยตำแหน่งที่มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่สามารถเรียกอีกชื่อหนึ่งได้ว่า “ตำแหน่งกรดบรอนสเตด” (Brønsted acid site) หรือ “ตำแหน่งกรดโปรตอน” (Protonic site) การเกิดปฏิกิริยาเคมีหรือการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะเกิดที่ตำแหน่งนี้เท่านั้น นอกจากนี้ยังเป็นตำแหน่งเดียวกันกับตำแหน่งที่อะตอมออกซิเจนเชื่อมต่อกับโครงสร้างทรงสี่หน้าปฐมภูมิของซีโอไลต์ ตามทฤษฎีแล้วจำนวนตำแหน่งกรดจะมีค่ามากที่สุดเท่ากับจำนวนหน่วยปฐมภูมิตรงสี่หน้าของอะลูมินา อย่างไรก็ตามตำแหน่งกรดตามความเป็นจริงจะมีค่าน้อยกว่านี้เนื่องมาจากการแลกเปลี่ยนไอออน การหายไปของอะตอมอะลูมินาระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ และปฏิกิริยาการกำจัดหมู่ไฮดรอกซิลจากการให้ความร้อน ดังนั้นนอกจากอัตราส่วนของซิลิกาและอะลูมินาภายในสารตั้งต้นแล้วค่าความเป็นกรดของซีโอไลต์จะขึ้นอยู่กับกระบวนการสังเคราะห์และกระบวนการปรับปรุงโครงสร้างภายหลังการสังเคราะห์อีกด้วย [44] จากการศึกษาของ Guisnet และ Gilson ในปี ค.ศ. 2002 ความเป็นกรดของซีโอไลต์ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลัก 5 ปัจจัยดังแสดงในภาพที่ 2.13 โดยกลไกของการเกิดความเป็นกรดบนพื้นผิวจะถูกอธิบายในหัวข้อถัดไปเรื่องตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 2.13 ปัจจัยที่ส่งผลต่อความเป็นกรดของซีโอไลต์ (Guisnet and Gilson, 2002)

— การแลกเปลี่ยนประจุและการดูดซับ

โดยปรกติซีโอไลต์จะได้รับประจุบวกในระหว่างกระบวนการผลิตหรือจากปฏิสัมพันธ์ระหว่างพื้นผิวและสารตัวกลางผ่านการแลกเปลี่ยนประจุและกระบวนการดูดซับ โดยประจุบวกจะเข้ามาทำหน้าที่สร้างสมดุลประจุบนพื้นที่ผิวรูพรุนของซีโอไลต์ นอกจากนี้ประจุบวกที่อยู่บนพื้นผิวจะทำหน้าที่ดึงดูดให้เกิดการดูดซับและแลกเปลี่ยนไอออนบนพื้นผิวโดยมีแรงยึดเหนี่ยวแบบแวนเดอร์วาลส์ (Van de Waals) โดยกลไกการดูดซับและแลกเปลี่ยนไอออนบนพื้นผิวจะถูกอธิบายอยู่ในหัวข้อถัดไปเรื่องตัวดูดซับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

– เสถียรภาพ

ความมีเสถียรภาพของซีโอไลต์จะมีค่าผกผันกับปริมาณของอะลูมินาในโครงสร้าง โดยมีค่าขึ้นอยู่กับจำนวนตำแหน่งกรดบนพื้นผิว ยังมีตำแหน่งกรดบนพื้นผิวมากการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดได้มากและรวดเร็ว หมายความว่าเสถียรภาพของวัสดุมีค่าต่ำ โดยโครงสร้างที่มีเสถียรภาพทางความร้อนและทางเคมีสูงสุดคือโครงสร้างที่ประกอบไปด้วยโครงสร้างปฐมภูมิของซิลิกาทั้งหมด ซึ่งโดยมากจะถูกสร้างขึ้นมาจากการปรับปรุงซีโอไลต์ด้วยกระบวนการกำจัดอะลูมินัม (Dealumination) อย่างไรก็ตามในโครงสร้างนี้ซีโอไลต์จะมีสภาพเป็นกลาง ยากมากที่จะเกิดการดูดซับ หรือเกิดปฏิกิริยาเคมีกับโมเลกุลสาร หรือไอออนชนิดใดเลย ซึ่งโครงสร้างซีโอไลต์ชนิดนี้มีชื่อว่า “ซิลิกาไลต์” การมีเสถียรภาพทางความร้อน และเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยามีความจำเป็นอย่างมากในการนำไปใช้งานในปฏิกิริยาเคมีและส่งผลกระทบต่อความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ โดยพบว่าหากตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์มีเสถียรภาพต่ำจะส่งผลกระทบต่อผลของการเกิดของโค้กซึ่งเป็นผลพลอยได้ที่ไม่ต้องการจากปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในกระบวนการกลั่นและพัฒนาคุณภาพน้ำมันให้มีความเพิ่มขึ้นในทางกลับกันที่เสถียรภาพที่พอเหมาะรวมกับความเป็นกรดและสมบัติด้านการคัดกรองโมเลกุลจะส่งผลให้การเกิดโค้ก (Coke) ลดลง และได้ผลิตภัณฑ์ในปริมาณมากขึ้น

2.2.4 การสังเคราะห์ซีโอไลต์

ตามที่ได้กล่าวไปแล้วในข้างต้นว่าซีโอไลต์มีความหลากหลายมากมายทั้งในแง่ของชนิด โครงสร้างสมบัติ และการนำไปใช้ ซึ่งเป็นผลมาจากสารตั้งต้นและกระบวนการในการผลิตที่หลากหลาย [45]

อย่างไรก็ตามในที่นี้จะสนใจเพียงกระบวนการสังเคราะห์ที่เกี่ยวข้องและถูกนำมาใช้ในงานวิจัยฉบับนี้เท่านั้น ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์นิยมใช้สารตั้งต้นที่เป็นสารเคมี เช่น สารละลายโซเดียมซิลิเกต สารละลายโซเดียมอะลูมิเนต หรือสารละลายที่ประกอบไปด้วยซิลิกาและอะลูมินาอื่น ๆ มาทำปฏิกิริยากันผ่านการให้ความร้อนและความดัน แต่ในงานวิจัยฉบับนี้มีสารตั้งต้นเป็นดินขาว ซึ่งมีความเฉื่อยในการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีสูง จำเป็นจะต้องนำไปเปลี่ยนแปลงโครงสร้างก่อนนำไปสังเคราะห์ซีโอไลต์เสียก่อน

กระบวนการแคลซิเนชัน (Calcination process)

จากที่ได้กล่าวไปแล้วในบทนำว่าตามปกติการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของดินขาวจะกระทำผ่านกระบวนการเผาที่เรียกว่า “แคลซิเนชัน” ที่อุณหภูมิสูงๆระหว่าง 550 - 900 °C จนได้ผลิตภัณฑ์ซิลิกาอสัณฐานในเฟสเมตาควาโอลิน [46] วิธีนี้เป็นวิธีการเตรียมดินขาวสำหรับนำไปใช้ในการสังเคราะห์เป็นซีโอไลต์ที่ใช้งานอย่างแพร่หลายเป็นอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากมีกรรมวิธีที่ง่าย ไม่ซับซ้อน และใช้เวลาไม่นานเมื่อนำมาเทียบกับวิธีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอื่นๆ แล้วนำไปผสมกับสารตั้งต้นอื่นๆเพื่อฟอร์มโครงสร้างเป็นซีโอไลต์ต่อไป อย่างไรก็ตามวิธีการนี้มีข้อเสียอยู่หนึ่งประการซึ่งส่งผลเป็นอย่างมากต่อผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ คือ การเผาที่อุณหภูมิดังกล่าวยังไม่มีความสามารถพอที่จะทำลายโครงสร้างของดินขาวให้เป็นเมตาควาโอลินทั้งหมดได้อย่างสมบูรณ์ ส่งผล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ให้เกิดการปนเปื้อนของควอทซ์ มัสโคไวท์ และแร่ฟันม้าซึ่งมีเสถียรภาพทางความร้อนและทางเคมีสูงกว่า โดยการปนเปื้อนเหล่านี้จะยังคงอยู่ภายหลังจากฟอร์มตัวเป็นซีโอไลต์ ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์มีความบริสุทธิ์ต่ำลงจากการปนเปื้อนของแร่ดังกล่าว ซึ่งจะส่งผลต่อสมบัติและประสิทธิภาพการนำไปใช้งาน [47, 48]

กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal process)

เป็นวิธีการในการสังเคราะห์ที่นิยมมากที่สุด มีการนำมาใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ตั้งแต่ในยุคบุกเบิกทางอุตสาหกรรม หรือตั้งแต่ในช่วง ค.ศ. 1940 [49] โดยซีโอไลต์เอ เอ็กซ์ และวายที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นเป็นครั้งแรกก็ถูกสังเคราะห์มาจากวิธีการนี้ และยังคงใช้อยู่ในปัจจุบันแม้เทคโนโลยีจะพัฒนาก้าวหน้าขึ้นไปมากก็ตาม การพัฒนาของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจะเน้นไปที่การพัฒนาตัวเตาปฏิกรณ์ หรือ รีแอกเตอร์ (Reactor) และอโต้เคลป (Autoclave) หรือภาชนะบรรจุสารในการเกิดปฏิกิริยาเป็นหลัก มีหลักการ คือ สารละลายหรือสารแขวนลอยจะถูกทำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะโดยการให้ความร้อนและความดันภายในเทฟลอนไลน์อโต้เคลป (Teflon-line autoclave) ที่ทำจากเหล็กกล้าหรือสแตนเลสที่อยู่ในบรรจุด้วยเทฟลอนไลน์ซึ่งเป็นภาชนะที่ใช้บรรจุสารอีกที ซึ่งจะก่อให้เกิดความต่างของความร้อนและความดันภายในภาชนะ ส่งผลให้สารเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ส่งผลให้เกิดการตกผลึกเป็นซีโอไลต์ สำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์ในงานวิจัยฉบับนี้จะใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่สภาวะใต้วิกฤติ โดยมากจะเกิดปฏิกิริยาในสารละลายเบส เช่น สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นต้น ในงานวิจัยฉบับนี้มีการใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างสาร 2 ครั้ง ครั้งแรกเป็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของดินขาวด้วยกระบวนการกระตุ้นในสารละลายเบส (Alkaline activation) และครั้งที่สองเพื่อทำให้เจลอะลูมิเนียมซิลิเกตอสัญฐานเกิดการตกผลึกและฟอร์มตัวเป็นซีโอไลต์

— Alkaline Activation

เป็นส่วนหนึ่งของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยเป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของดินขาวที่มีความเป็นผลึกสูงให้เป็นซิลิกาแบบอสัญฐานซึ่งมีความเฉื่อยในการเกิดปฏิกิริยาต่ำ มีความเหมาะสมและสามารถนำมาฟอร์มเป็นซีโอไลต์เช่นเดียวกับกระบวนการแคลซิเนชัน และเป็นกระบวนการที่ถูกเลือกมาใช้ทดแทนการแคลซิเนชันเพื่อลดการปนเปื้อนของแร่ในกลุ่มอะลูมิโนซิลิเกตที่มีเสถียรภาพทางความร้อนและทางเคมีสูงๆ ในผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ผ่านการให้ความร้อนและความดันในสารละลายเบส อ้างอิงตามงานวิจัยของ Jing-Quan Wang และคณะ ในปี ค.ศ. 2016 ซิลิกาที่ได้จากกระบวนการนี้จะอยู่ในรูปของซิลิกาอสัญฐานในเฟสไฮดรอกซีแคนครินด์ อย่างไรก็ตามซิลิกาที่เฟสอื่นๆก็สามารถเกิดขึ้นได้ผ่านการปรับเปลี่ยนเงื่อนไขของกระบวนการ เช่น อุณหภูมิ ชนิดและความเข้มข้นของสารละลายเบส ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา เป็นต้น ยกตัวอย่าง คือ จากรายงานการศึกษาของ S. Wang และ A. Tomita ในปีค.ศ. 1992 พบว่าดินขาว ควอทซ์ และมัสโคไวท์เกิดปฏิกิริยาด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลได้ดีภายใต้สภาวะที่เป็นต่าง ที่อุณหภูมิ 150 - 300 °C โดยสารจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างให้อยู่ในรูปไฮดรตซิลิเกต และไฮดรตอะลูมิโนซิลิเกต เช่น โทเบอร์มอร์ไรต์ และฮิสบาไซด์ซึ่งสามารถละลายได้ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเช่นเดียวกับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไฮดรอกซีแคนครินด์ [50] จนในเวลาต่อมาวิธีการกระตุ้น หรือแอคติเวชัน (Activation) แบบเดียวกันนี้ได้ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดเอได้สำเร็จ [51]

กระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process)

กระบวนการโซล-เจลเป็นหนึ่งในเทคนิคหนึ่งในการสังเคราะห์วัสดุของแข็งความบริสุทธิ์สูงจากโมเลกุลขนาดเล็ก ผ่านการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ “โซล” ซึ่งเป็นสารแขวนลอยด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และปฏิกิริยาการควบแน่น (Hydrolysis and Condensation Reaction) กลายเป็น “เจล” ของแข็งจากการเชื่อมต่อกันเป็นโครงร่างตาข่ายของอนุภาค ในงานวิจัยฉบับนี้นำกระบวนการโซล-เจลมาใช้เพื่อเปลี่ยนสารละลายซิลิกาออสันฐานที่ได้จากการทำละลายด้วยกรดไฮโดรคลอริกของซิลิกาจากกระบวนการกระตุ้นด้วยเบสให้กลายเป็นเจลอะลูมิโนซิลิเกตอสันฐานก่อนนำไปผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอีกครั้งเป็นซีโอไลต์ การฟอร์มตัวเป็นเจลก่อนส่งผลให้ปฏิกิริยาการฟอร์มตัวเกิดได้ดีและเกิดอย่างพร้อมๆกันที่อัตราเร็วเดียวกัน ส่งผลให้ได้ซีโอไลต์ที่มีความสม่ำเสมอของอนุภาคและโครงผลึกมากกว่าการไฮโดรเทอร์มัลของสารละลาย นิยมนำมาใช้ร่วมกับกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

กระบวนการปรับปรุงคุณภาพภายหลังการสังเคราะห์ (Post Synthesis Modification)

สำหรับซีโอไลต์ การปรับปรุงโครงสร้างและสมบัติจะกระทำผ่านกระบวนการ Dealumination และ Desilication หรือ กระบวนการกำจัดอะลูมินาและซิลิกาออกจากเฟรมเวิร์คของโครงสร้าง เพื่อปรับปรุงสมบัติต่างๆ เช่น เพิ่มเสถียรภาพ เพิ่มความเป็นกรด ปรับปรุงสมบัติทางพื้นผิว ฯลฯ เนื่องจากในบางครั้งการสังเคราะห์ซีโอไลต์ให้มีทั้งขนาด โครงสร้างและสมบัติตามต้องการในทันทีเป็นเรื่องยากมาก มีขั้นตอนซับซ้อนยากแก่การควบคุม รวมไปถึงมีต้นทุนที่สูง การปรับปรุงโครงสร้างที่หลังสามารถแก้ปัญหาเหล่านี้ได้ โดยกระบวนการกำจัดซิลิกาและอะลูมินา (Desilication และ Dealumination) สามารถกระทำได้หลายวิธี แต่โดยหลักการแล้วคือ การทำปฏิกิริยาโดยให้ความร้อน และโดยส่วนมากจะกระทำคู่ไปในสารละลายกรดหรือเบส วิธีการนี้มีข้อเสียคือจะส่งผลให้ความเป็นผลึกของซีโอไลต์มีค่าลดลง นอกจากนี้ยังไม่สามารถกระทำได้กับซีโอไลต์ในทุกโครงสร้าง เนื่องจากอาจส่งผลให้เกิดการพังทลายของโครงสร้างได้ถ้ากระทำในเงื่อนไขที่ไม่เหมาะสม หรือในบางครั้งอาจปรับปรุงสมบัติผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนประจุ (Ion-exchange) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับและเร่งปฏิกิริยา เช่น เปลี่ยนซีโอไลต์ชนิด NaY ให้เป็น HY

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ให้มีลักษณะและสมบัติตามความต้องการถือเป็นศาสตร์ศิลป์อย่างหนึ่งของวิศวกรและนักวิทยาศาสตร์ด้านวัสดุอย่างหนึ่ง มีปัจจัยมากมายที่สามารถส่งผลกระทบต่อผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ การเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยอาจส่งผลให้ได้ซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไป ยกตัวอย่างคือ ระยะเวลาการพักสาร (Aging) ก่อนการตกผลึกที่แตกต่างกันจะส่งผลให้โครงสร้างของซีโอไลต์ที่แตกต่างกัน เช่นซีโอไลต์วายอาจเปลี่ยนไปเป็นซีโอไลต์เอ เอ็กซ์ หรือพีได้ เป็นต้น โดยผลของตัวแปรต่างๆจะเปลี่ยนแปลงแตกต่างกันไปตามกระบวนการและเทคนิคที่นำมาใช้

ในที่นี้จะยกตัวอย่างเพียงคร่าวๆถึงผลของตัวแปรเหล่านี้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ด้วยจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและโซล-เจลร่วมกัน

— อัตราส่วนองค์ประกอบ

อัตราส่วนของสารตั้งต้นมีผลเป็นอย่างมากต่อสมบัติของซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ เนื่องจากสมบัติจะแปรผันไปตามอัตราส่วนขององค์ประกอบธาตุในโครงสร้าง นอกจากอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาในโครงสร้างแล้ว ในที่นี้จะรวมไปถึงความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออน และไอออนบวกจากภายนอกที่เข้ามาทำให้เกิดสมดุลของโครงสร้างด้วย การเพิ่มขึ้นของซิลิกาในอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาจะส่งผลให้เสถียรภาพและความไม่ชอบน้ำของพื้นผิวเพิ่มมากขึ้น ขณะที่ความเป็นกรด แรงดึงดูดสารที่มีขั้ว และปริมาณไอออนบวกลดลง ไฮดรอกไซด์ไอออนจะทำหน้าที่เป็น “Structure Directing Agents” ของซิลิกาผ่านการควบคุมอัตราและเวลาในการเกิดนิวเคลียส ส่งเสริมการเคลื่อนที่ของซิลิกาให้เกิดการจับตัวเป็นของแข็ง นอกจากนี้ยังมีผลต่อความบริสุทธิ์ของเฟสโครงสร้าง การเติบโตของผลึก ซึ่งส่งผลต่อรูพรุนที่เกิดขึ้น เช่น มีขนาดใหญ่ขึ้นหรือมีปริมาตรสูงขึ้นเป็นต้น และสุดท้ายเป็นผลของไอออนบวก เช่น ไอออนของโลหะที่เข้ามาจับในโครงสร้าง โดยจะทำหน้าที่ดังนี้

- เป็น Directing agents ให้แก่โครงสร้าง
- สร้างสมดุลของประจุไฟฟ้า
- เป็นตัวกำหนดลักษณะทางสัณฐานวิทยา เนื่องจากโครงสร้างของซีโอไลต์สามารถยืดหยุ่นได้ตามไอออนที่เข้ามาจับกับโครงสร้าง
- ส่งผลต่อความบริสุทธิ์ของผลึกและผลได้ของผลิตภัณฑ์ (Yield)
- เป็นตัวกำหนดโครงสร้างเฟรมเวิร์คที่จะถูกสร้างขึ้น

— สารตั้งต้นและการเตรียม

เนื่องจากกระบวนการสังเคราะห์เกิดขึ้นในระบบปิด ผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงมีองค์ประกอบทางเคมีตามสารตั้งต้น โดยมีโครงสร้างผสมของสารประกอบโดยสารตั้งต้นแบบอนินทรีย์ เช่น อะตอมของโลหะจะส่งผลให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิว ในขณะที่สารตั้งต้นแบบอินทรีย์จะช่วยจับโครงสร้างให้เข้ากันได้ดี ซึ่งมีความสำคัญเป็นอย่างมากในการเร่งปฏิกิริยาและกระบวนการแยกสาร นอกจากนี้ความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้นและกระบวนการในการเตรียมสารตั้งต้นก็มีผลต่อผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ เช่น การปนเปื้อนของสารตั้งต้นหากไม่สามารถกำจัดการปนเปื้อนออกไปได้ ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ก็จะพบการปนเปื้อนในเฟสโครงสร้าง ทำให้สมบัติของซีโอไลต์มีค่าต่ำลง หรือกระบวนการเตรียม เช่น กระบวนการกำจัดสารปนเปื้อนก็อาจส่งผลต่อผลิตภัณฑ์เช่นกัน

— ค่าความเป็นกรด – เบส (pH)

โดยปรกติการสังเคราะห์จะเกิดขึ้นในสารละลายเบสที่ pH ตั้งแต่ 10 เป็นต้นไป ซึ่งค่าความเป็นกรด-เบสมีผลต่อปริมาณ OH ในระบบที่จะเข้าไปจับบนพื้นผิวของซีโอไลต์ นอกจากนี้จะส่งผลต่อขนาดของอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์และการเกิดผลึก โดยค้นพบว่าค่า pH ที่สูงขึ้นจะเกิดจากเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผสมของ SiOH ที่สถานะคอลลอยในโครงสร้างในรูป SiO₂ เนื่องจากความเป็นกรดของ SiOH ซึ่งหากมี SiO₂ ปริมาณมากๆ จะส่งผลสถานะทางไฟฟ้าเคมีของโครงสร้างมีความเป็นกลาง หรือใกล้เคียงความเป็นกลางมากขึ้น

— อุณหภูมิในการสังเคราะห์

อุณหภูมิในการสังเคราะห์จะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของดินขาวให้อยู่ในเฟสต่างๆ รวมทั้งประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง นอกจากนี้ยังส่งผลต่ออัตราการตกผลึกเป็นซีโอไลต์ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 2 ปริมาณผลได้จากการสังเคราะห์ เฟสและความหนาแน่นของโครงสร้าง

— เวลาในการเกิดปฏิกิริยา

ในกระบวนการโซล - เจล การตกผลึกเป็นซีโอไลต์เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้เมื่อเวลาผ่านไปจะเกิดการแยกเฟสของสารหรือการตกผลึกเป็นโครงสร้างซีโอไลต์ โดยเวลาในการตกผลึกมีผลเป็นอย่างมากต่อเฟสของโครงสร้างซีโอไลต์ และผลได้ของผลิตภัณฑ์ จำเป็นต้องมีการควบคุมให้ดีเพื่อลดการปนเปื้อนของเฟสอื่นๆ ในโครงสร้าง

— ระยะเวลาในการพักสาร (Aging) และการ Seeding

เป็นเทคนิคหนึ่งในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ให้อยู่ในเฟสบริสุทธิ์และอยู่ในเฟสของโครงสร้างที่ต้องการ เนื่องจากซีโอไลต์หลายๆชนิดเกิดจากการพอร์มตัวในสภาวะกึ่งสมดุล (Metastable state) จึงใช้การใส่สารที่ทำหน้าที่เป็น Seed หรือผลึกตั้งต้นเพื่อดึงดูดให้เกิดการตกผลึกตามแบบที่ต้องการ การปรับเวลาการพักและผลึกตั้งต้น จะส่งผลให้ได้เฟรมเวิร์คหรือเฟสของโครงสร้างที่แตกต่างกันแม้จะมีเงื่อนไขการสังเคราะห์อื่นๆ เหมือนกันทุกประการก็ตาม

— สารแม่แบบ (Template)

เป็นเทคนิคการใส่สารอินทรีย์ลงไปในช่วงกระบวนการสังเคราะห์ให้เป็นโครงสร้างเพื่อควบคุมขนาดของรูพรุนให้มีความสม่ำเสมอและให้มีขนาดตามที่ต้องการก่อนนำไปให้ความร้อนเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ออก เหลือเป็นรูพรุนหรือช่องว่างภายในโครงสร้าง นิยมนำมาใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีรูพรุนในระดับเมโสพอร์ส วิธีการนี้ได้รับความนิยมมากขึ้นเรื่อยๆ ตามความต้องการของซีโอไลต์ที่มีรูพรุนในระดับเมโสพอร์สที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามการรวมตัวกันของแม่แบบและเกิดการแยกตัวในช่วงกระบวนการสังเคราะห์สามารถเกิดขึ้นได้ซึ่งจะส่งผลให้เกิดการบิดเบี้ยวของโครงสร้างซีโอไลต์ นอกจากนี้ปัญหาการกำจัดสารแม่แบบออกก็อาจเกิดขึ้นได้ เช่นการให้ความร้อนอาจส่งผลให้เกิดการพังทลายของโครงสร้างบางส่วน หรือทำให้ความเป็นผลึกมีค่าลดลง

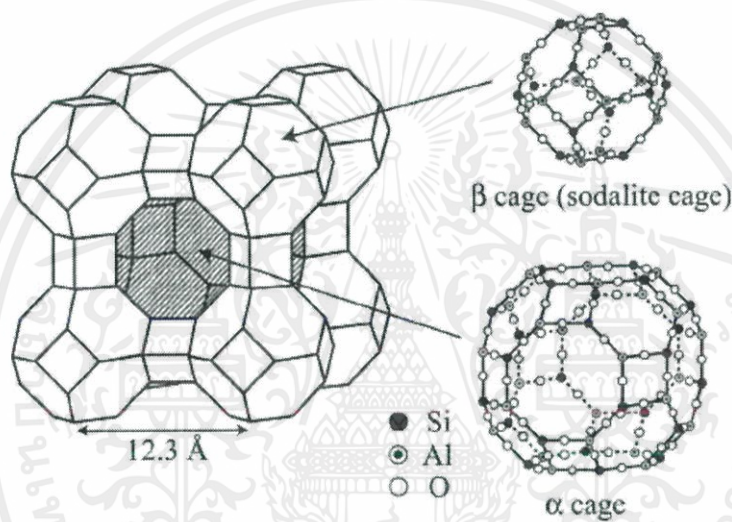
2.2.5 ภาพรวมของโครงสร้างซีโอไลต์ที่สนใจ

แม้ว่าในปัจจุบันมีซีโอไลต์หลายร้อยโครงสร้างถูกค้นพบและสังเคราะห์ขึ้น แต่มีเพียงไม่กี่ชนิด โครงสร้างเท่านั้นที่มีมูลค่าและถูกนำมาใช้ในทางอุตสาหกรรม โดยในบทนี้จะเป็นการรวบรวมและ

อธิบายถึงลักษณะและคุณสมบัติอย่างคร่าวๆของซีโอไลต์พีและชนิดอื่นๆที่เกี่ยวข้อง ซึ่งเป็นหัวข้อศึกษาในงานวิจัยฉบับนี้

ซีโอไลต์เอ (Zeolite A)

โครงสร้างซีโอไลต์เอ มีโครงสร้างทรงสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ (Cubic) ถูกจัดอยู่ในกลุ่มโครงสร้าง LTA สามารถสร้างได้โดยใช้โซดาไลต์เคจ (Sodalite cage หรือ β -cage) ประกอบด้วย 24 อะตอม โครงสร้างสามมิติขึ้นอยู่กับความบริสุทธิ์ที่จะเปลี่ยนแกนลูกบาศก์มีการเชื่อมโยงผ่าน 4 วงแหวน สำหรับหน้าก่อนหนึ่ง ๆ ในทรงลูกบาศก์มี 8 ช่องจะขนานไปกับ $\langle 100 \rangle$ จะมี α - cage ในโพรงที่แสดงในรูป 2.14



ภาพที่ 2.14 โครงสร้างซีโอไลต์เอ [52]

ซีโอไลต์พี (Zeolite P)

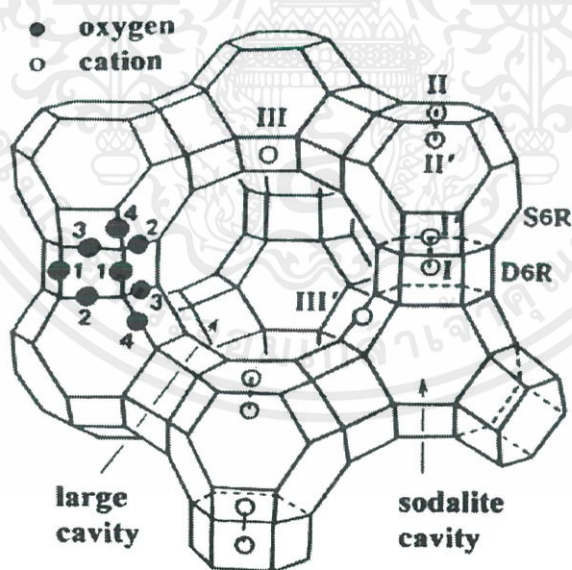
โครงสร้างซีโอไลต์พี (หรือที่เรียกว่า zeolite B) เป็นโครงสร้างที่คล้ายกันของ zeolites ชนิด gismondine (Gis-type) และมีระบรูพรุนสองมิติที่มีวงของออกซิเจน 8 ตัว ขนาด 0.31×0.44 นาโนเมตรและ 0.26×0.49 นาโนเมตร ใน ทิศทาง [100] และ [010] ตามลำดับ มีขนาด microsite น้อยกว่า zeolite P (~ 2.9 Å) มากกว่าของ zeolite MFI (~ 5.4 Å), FAU (~ 7.4 Å), LTA (~ 4.1 Å), LTL (~ 7.1 Å) และ MOL (~ 6.7 Å)

ทำให้สามารถนำไปใช้ประโยชน์มากมายและเป็นตัวดูดซับไอน้ำและแยกโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น ใช้ในการกำจัดธาตุโลหะหนักและสารอินทรีย์ออกจากน้ำเสีย การแยกโพแทสเซียมของน้ำทะเลและการสร้างผงซักฟอกที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ GIS-NaP1 zeolite ยังมีโครงสร้างสัณฐานผิวทรงกลมที่มีผิวโค้ง เนื่องจากทรงกลมสร้างจากอนุภาคขนาดนาโนและมีส่วนติดกับพื้นผิวรูพรุนในระดับเมโสที่มีลักษณะเหมือนกัน แม้ว่าโครงสร้างของซีโอไลต์พีจะมีลักษณะแบบเดียวกับโครงร่างเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เฟรมเวิร์คชนิด Gismondine (Gis-type) แต่จะมีองค์ประกอบของอัตราส่วนอะลูมิเนียมซิลิเกตและการแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่ต่างกัน มีสาเหตุหลักจากความยืดหยุ่นสูงของการเชื่อมโยงพันธะ Si-O-Al ในเฟรมเวิร์คอะลูมิเนียมซิลิเกตซึ่งการเปิดของแผ่นเตตระฮีดรอลที่เกิดขึ้นไกลมาก แม้ว่าวัสดุที่สังเคราะห์ขึ้นจะมีรูปทรงมีความสามารถในการดูดซับได้แต่เหมือนว่าจะฟอร์มตัวของผลึกโครงสร้างไม่เสถียร

ซีโอไลต์เอ็กซ์ (Zeolite X)

ซีโอไลต์เอ็กซ์เป็นซีโอไลต์สังเคราะห์ที่มีรูปทรงขนาดใหญ่ ถูกจัดอยู่ในกลุ่มโครงสร้างเฟรมเวิร์คแบบฟลูจาไซด์แบบเดียวกับซีโอไลต์วาย จากภาพ 2.15 โครงสร้างของซีโอไลต์ X ที่อยู่กึ่งกลางของแต่ละส่วนคืออะตอมออกซิเจน อะตอมของออกซิเจนที่แตกต่างกันจะระบุด้วยตัวเลข 1 - 4 อะตอมของซิลิคอนและอะลูมิเนียมสลับกันแบบเตตระฮีดรอล ยกเว้นว่า Si จะทดแทน Al ที่อยู่ประมาณ 4% ของตำแหน่ง Al ตำแหน่งของ Cation Extraframework จะถูกระบุด้วยเลขโรมัน I เป็นศูนย์กลางของโครงสร้างปฐมภูมิ (Double 6 ring : D6R) อยู่ในโพรงโซลาไลต์ที่ด้านตรงข้ามของ D6R หวงจากด้าน I, II ภายในช่อง sodalite จะเข้าใกล้ วงแหวนเดี่ยวหวง (S6R) เข้าสู่ซูเปอร์เคจ, II ตรงข้ามกับ S6R ในซูเปอร์เคจ, III บนแกน 2 แกนตรงข้ามกับ -O (3) -O (4) -O (3) -O (4) - 4-ring (ระหว่างสอง 12-rings) ในซูเปอร์เคจ และ III' ค่อนข้างพับปิดแกน 2 พับ แต่ด้านอื่น ๆ บนพื้นผิวด้านในของซูเปอร์เคจหรือใกล้ 12-rings ค่าเฉลี่ยของความยาวพันธะ Si-O เป็นค่าเฉลี่ย 1.618 Å และ 1.704 Å ตามลำดับ



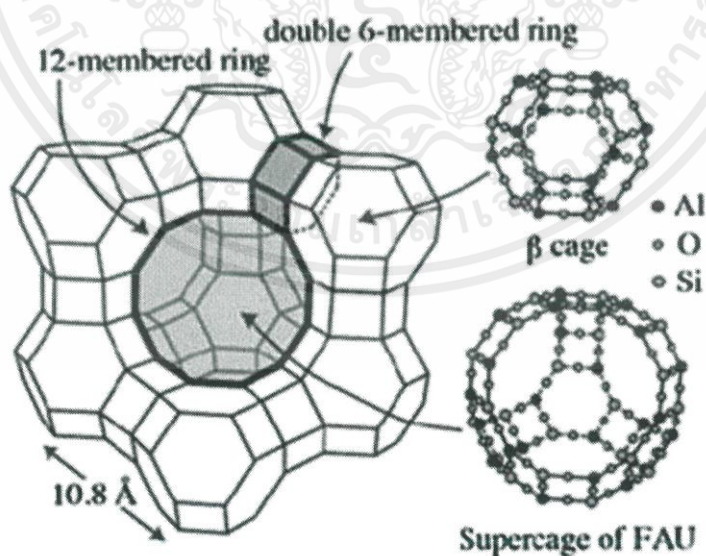
ภาพที่ 2.15 โครงสร้างซีโอไลต์เอ็กซ์ [53]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซีโอไลต์วาย (Zeolite Y)

ซีโอไลต์วายเป็นซีโอไลต์สังเคราะห์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ ถูกจัดอยู่ในกลุ่มโครงสร้างเฟรมเวิร์คแบบฟลูจาไซด์ มีความหลากหลายทางการค้าทั้งในด้านอัตราส่วนองค์ประกอบและสมบัติ มีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมินาในระดับปานกลาง โดยมีค่าอัตราส่วนแตกต่างกันไปตามกระบวนการสังเคราะห์และการนำไปใช้ ซีโอไลต์ชนิดนี้ถือได้ว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดแบบของแข็งที่ถูกนำไปใช้อย่างแพร่หลายที่สุดตัวหนึ่งในโลก

Composite Building Units (CBUs) ของเฟรมเวิร์คโครงสร้างฟลูจาไซด์ถูกแสดงอยู่ในภาพที่ 2.16 โดย CBU ของโครงสร้างฟลูจาไซด์ประกอบไปด้วยวงแหวนคู่ของโครงสร้างวงแหวน 6 โครงสร้างปฐมภูมิ (Double 6-ring) โซดาไลท์เคจ (Sodalite cage) และ 4 โพรงขนาดใหญ่ที่จากช่องเปิดของ 12 วงแหวน (12-ring windows) รวมกันเป็นโครงสร้างซูเปอร์เคจ (Supercage structure) แบบสมมาตรทรงสี่หน้า จากการต่อกันของโพรงในโครงสร้างส่งผลให้โมเลกุลสามารถแพร่เข้ามาในโครงสร้างผลึกได้ทั้งสามมิติ ในหนึ่งหน่วยเซลล์ประกอบไปด้วย โครงสร้างซูเปอร์เคจ 8 โครงสร้าง, โซดาไลท์เคจ จำนวน 8 โครงสร้าง และ วงแหวนคู่ของโครงสร้างวงแหวนจากการจับกันของ 6 โครงสร้างปฐมภูมิ (Double 6-ring) จำนวน 16 หน่วย เมื่อมองลึกเข้าไปที่โครงสร้างช่องเปิด 12-ring windows ที่จับกันจนเกิดลักษณะเป็นโพรงพบว่ามีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ที่ 7.4 \AA ตั้งฉากกับแกน [111] แต่เนื่องจากสมมาตรทรงสี่หน้าของโพรงจึงทำให้ช่องตรงๆตลอดแนวไม่สามารถเกิดขึ้นได้ โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่กว่าน้ำและแอมโมเนียที่ผ่านเข้ามาในโครงสร้างซูเปอร์เคจจะถูกเก็บกักอยู่แค่ในซูเปอร์เคจเท่านั้นไม่สามารถผ่านเข้าไปในช่องว่างในโซดาไลท์เคจได้ ดังนั้นการดูดซับและการเกิดปฏิกิริยาเกือบทั้งหมดจะเกิดขึ้นเพียงภายในโครงสร้างซูเปอร์เคจ

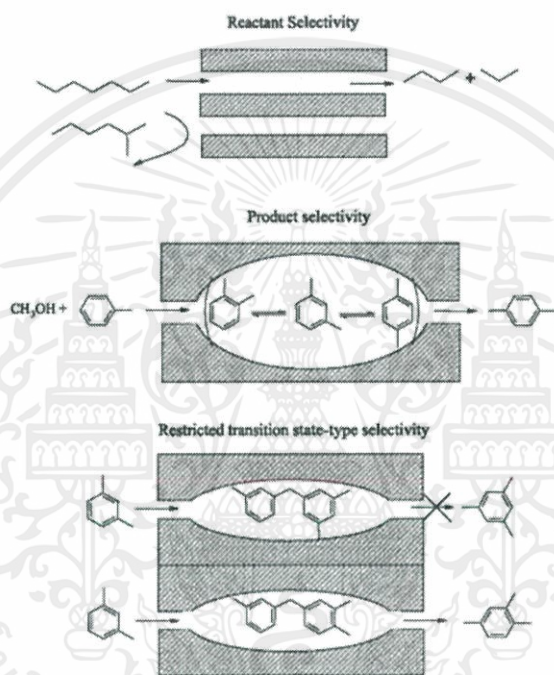


ภาพที่ 2.16 โครงสร้างซีโอไลต์วาย [54]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.6. การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ในทางอุตสาหกรรม

ซีโอไลต์ถูกนำมาประยุกต์ใช้งานให้เกิดประโยชน์ในทางอุตสาหกรรมได้อย่างหลากหลาย โดยส่วนหนึ่งมาจากสมบัติในการเป็นตัวคัดกรองโมเลกุลที่ดีมากของซีโอไลต์ โดยนำไปใช้แยกสารผสมที่เป็นของเหลว สารละลาย และก๊าซให้มีความบริสุทธิ์ เป็นตัวคัดกรองและดูดซับสาร ตัวแลกเปลี่ยนประจุ รวมทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้งานของซีโอไลต์จะถูกจำแนกออกเป็น 3 ประเภทหลักๆ ได้แก่ งานด้านการดูดซับ การเร่งปฏิกิริยาเคมี และการแลกเปลี่ยนประจุ ตัวอย่างการใช้งานทั้งหมดที่กำลังจะกล่าวถึงต่อไปนี้เป็นเพียงแค่ส่วนหนึ่งของการประยุกต์ใช้งานซีโอไลต์ทั้งในอดีตและปัจจุบันเพียงเท่านั้น



ภาพที่ 2.17 ความจำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยาแบบต่างๆเนื่องมาจากขนาดและโครงสร้างของซีโอไลต์ [57]

การดูดซับและการคัดแยกสาร

หลักการพื้นฐานในการใช้งานในด้านการดูดซับมาจากความสามารถในการคัดแยกสารตามขนาด รูปร่าง และการมีขั้ว มีเพียงโมเลกุลที่ขนาดและรูปร่างที่จำเพาะเท่านั้นจึงจะสามารถแพร่ผ่านเข้ามาภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ได้ นอกจากนี้เนื่องจากขนาดและรูปร่างของโมเลกุลที่แตกต่างกันส่งผลให้อัตราการแพร่ผ่านของสารในโพรงและช่องว่างภายในโครงสร้างของซีโอไลต์มีค่าแตกต่างกัน ส่งผลให้สารบางชนิดแพร่เข้าและออกจากโครงสร้างได้ดีกว่า ในขณะที่สารบางชนิดจะติดค้างอยู่ภายในโครงสร้าง ตามที่แสดงในตารางที่ 2.5 ด้านล่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.5. แสดงการประยุกต์ใช้ตัวดูดซับทางการค้าของตัวคัดกรองโมเลกุลซีโอไลต์

| A. Purification | B. Bulk separation |
|--|--|
| Drying: Natural gas (including LNG) Cracking gas (ethylene plants) Insulated windows Refrigerant | Normal/iso-paraffin separation Xylene separation |
| CO ₂ removal: Natural gas, flue gas (CO ₂ + N ₂) Cryogenic air separation plants Sulfur compound removal Sweetening of natural gas and liquefied petroleum gas | Olefin separation Separation of organic solvent O ₂ from air Separation of CO ₂ , SO ₂ , NH ₃ |
| Pollution abatement: Removal of Hg, NO _x , Sox Removal of organic and inorganic iodide compounds from commercial acetic acid feed streams | Sugar separation Separation of amino acids, <i>n</i> -nitrosoamines |

การเร่งปฏิกิริยา

เนื่องจากเสถียรภาพทางความร้อน ความเป็นกรด และความจำเพาะต่อขนาดและรูปร่างของโมเลกุลทำให้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดชนิดของแข็งที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากตัวหนึ่ง สามารถพบการใช้งานของซีโอไลต์ได้ในแทบจะทุกกระบวนการทางปิโตรเคมี [53] ทั้งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา หรือเป็นตัวรองรับที่มีความเฉื่อยให้กับส่วนประกอบ การเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ [55]

แสดงในตารางที่ 2.6 คือตัวอย่างการใช้งานขั้นพื้นฐานของซีโอไลต์ในงานด้านการเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 2.6. การใช้งานซีโอไลต์ในด้านการเร่งปฏิกิริยา

| | |
|--|--|
| Inorganic reactions: | Hydrocarbon conversion: |
| H ₂ S oxidation | Alkylation |
| NO reduction of NH ₃ | Cracking |
| CO oxidation, reduction | Hydrocracking |
| CO ₂ hydrogenation | Isomerization |
| H ₂ O → O ₂ + H ₂ | |
| Organic reactions: | |
| Aromatization (C ₄ hydrocarbons) | Dehydration |
| Aromatics (disproportionation, hydroalkylation, hydrogenation, hydroxylation, nitration, oxidation, oxyhalogenation, hydrodecyclization, etc.) | Epoxidation (cyclohexene, olefins, α-pinene, propylene, styrene) |
| Aldo condensation | Friedel-Craft reaction of aromatic compounds (alkylation of butylphenol with cinnamyl alcohol) |
| Alkylation (aniline, benzene, biphenyl, ethylbenzene, naphthalene, polyaromatics, etc.) | Fischer-Tropsh reaction (CO hydrogenation) |
| Beckman rearrangement (cyclohexanone to caprolactam) | Methanol to gasoline |
| Chiral (enantioselective) hydrogenation | Methanation |
| CH ₄ (activation, photocatalytic oxidation) | MPV (Meerwin-Ponndorf-Verley) reduction (transfer hydrogenation of unsaturated ketones) |
| Chloroaromatics dechlorination | Oxyhalogenation of aromatics |
| Chlorination of diphenylmethane | Heck reaction (acetophenone + acrylate acrylate ester) |
| Chlorocarbon oxidation | Hydrogenation and dehydrogenation |
| Chlorofluorocarbon decomposition | Hydrodealkylation |
| Cinnamaldehyde hydrogenation | Shape-selective reforming |
| Cinnamate ester synthesis | |
| Cyclohexane (aromatization, isomerization, oxidation, ring opening) | |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ด้านการแลกเปลี่ยนประจุ

ตามที่แสดงในตารางที่ 2.7 การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ในงานด้านการแลกเปลี่ยนประจุ ซีโอไลต์นิยมนำไปใช้บำบัดน้ำเสียจากโรงงานผลิตสารซักฟอก และใช้ทดแทนสารกลุ่มฟอสเฟต โดยสมบัติด้านความจำเพาะของซีโอไลต์เอที่มีต่อ Ca^{2+} ทำให้เกิดข้อได้เปรียบเป็นอย่างมากต่อการนำไปใช้งาน เช่นเดียวกับซีโอไลต์ที่พบได้ตามธรรมชาติที่ถือได้ว่ามีความสำคัญในการใช้กำจัดไอโซโทปของสารกัมมันตรังสี Cs^+ และ Sr^+ ในกระบวนการแลกเปลี่ยนประจุของกากสารกัมมันตรังสี [59]

อื่นๆ

นอกเหนือจากการใช้งานหลักๆ ที่ได้กล่าวไปแล้ว ซีโอไลต์ยังถูกนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านอื่นๆ ได้อีกมากมาย ยกตัวอย่างคือ เยื่อเมมเบรนจากซีโอไลต์สามารถนำมาใช้แยกและเปลี่ยนรูปสารอินทรีย์ หรือนำมาใช้แบบก้อนใหญ่ (Bulk material) ในการกำจัดกลิ่นและความชื้น เช่น ใช้เป็นตัวดูดซับกลิ่นในรถ ตู้เย็น ตู้เสื้อผ้า และสัตว์เลี้ยงภายในบ้าน ผสมอยู่ในคอนกรีตและปอซโซลานิกซีเมนต์ เป็นฟิลเลอร์ในอุตสาหกรรมกระดาษ ใช้ปรับปรุงคุณภาพดินให้มีความอุดมสมบูรณ์มากขึ้น หรือผสมในอาหารสัตว์

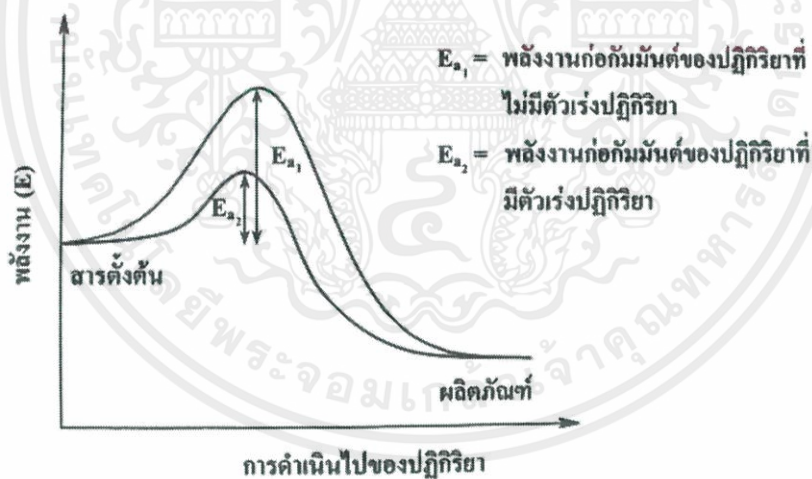
ตารางที่ 2.7. การใช้งานและข้อดีของซีโอไลต์ในงานด้านการแลกเปลี่ยนประจุ

| Applications | Advantage |
|---|---|
| Removal of Cs^+ and Sr^{2+} Radioisotopes – LINDE AW-500, mordenite, clinoptilolite | Stable to ionizing radiation Low solubility, dimensional stability, High selectivity |
| Removal of NH_4^+ from waste water – LINDE F, LINDE W, clinoptilolite | NH_4^+ selective over competing cations |
| Detergent builder - zeolite A, zeolite X | Remove Ca^{2+} and Mg^{2+} by selective exchange, no environmental problem |
| Radioactive waste storage | Same as Cs^+ and Sr^{2+} removal |
| Aquaculture – clinoptilolite | NH_4^+ selective |
| Regeneration of artificial kidney dialysate solution | NH_4^+ selective |
| Feeding NPN to ruminant animals | Reduce NH_4^+ by selective exchange to nontoxic levels |
| Metals removal and recovery | High selectivity for various metals |
| Ion exchange fertilizers | Exchange with plants nutrients such as NH_4^+ and K^+ with slow release in soil |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

การเร่งปฏิกิริยา (Catalysis) คือ การทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้นผ่านการใส่ “ตัวเร่ง” หรือวัตถุที่ทำให้ปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนแปลงความเร็วในการทำปฏิกิริยาให้มีค่าเพิ่มขึ้น โดยตัวเร่งที่ใส่เข้าไปจะไม่มีผลต่อผลิตภัณฑ์สุดท้าย ตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายชนิดทั้งทางเคมี หรือทางชีวภาพ เช่น เอนไซม์ โดยมีตัวเร่งหลายชนิดสามารถเกิดขึ้นได้เองในธรรมชาติ ในปี ค.ศ. 1835 เยนส์ ยาคอบ แบร์ซีเลียส (Jon Jacob Berzelius) [58] ได้จำกัดความหมายของตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ว่าเป็นสารที่เติมลงไป ในปฏิกิริยาที่ไม่เกิดขึ้นแล้วทำให้ปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นได้ ต่อมาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยายังมีบทบาทต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยาด้วย จึงได้มีการเสนอคำนิยามของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ว่าเป็นสารที่เปลี่ยนอัตราเร็วของปฏิกิริยาโดยที่ตัวสารไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง และจะได้กลับคืนเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลง และไม่มีผลกระทบต่อตำแหน่งสมดุล โดยมีอัตราการเร่งปฏิกิริยาไปข้างหน้าและย้อนกลับเท่ากัน กล่าวคือ สารที่เติมลงไป ในปฏิกิริยาแล้วทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น หรือทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาด้วยหรือไม่ก็ได้ แต่เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะต้องมีปริมาณเท่าเดิมและมีสมบัติเหมือนเดิม ซึ่งเป็นผลมาจากความสามารถในการลดพลังงานก่อกัมมันต์ลง ทำให้มีโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่า หรือเท่ากับพลังงานก่อกัมมันต์จำนวนมากขึ้น ดังนั้นปฏิกิริยาจึงเกิดได้เร็วขึ้น โดยไม่มีผลทำให้พลังงานรวมของการเกิดปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนแปลง



ภาพที่ 2.18 การดำเนินไปของการเกิดปฏิกิริยา [59]

2.3.1 การจำแนกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในทางสากลแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกแบ่งออกเป็น 3 ประเภทโดยใช้สถานะ (Phase) ของตัวเร่งปฏิกิริยาและสถานะของสารตั้งต้นเป็นเกณฑ์ ดังนี้ “ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์” (Homogeneous catalyst) สถานะของตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นในการเกิดเป็นสถานะเดียวกัน เมื่อนำไปทำปฏิกิริยาจะเกิดการรวมเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งอาจเกิดปัญหาในการแยกผลิตภัณฑ์กับสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวเร่งได้เมื่อปฏิกิริยาลิ้นสุดลง ต่อมาคือ “ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์” (Heterogeneous catalyst) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยามีสถานะแตกต่างกัน เมื่อเกิดปฏิกิริยาจะไม่เกิดการรวมกันเป็นเนื้อเดียว ถึงแม้จะไม่เกิดปัญหาการแยกผลิตภัณฑ์กับตัวเร่งออกจากกันเมื่อปฏิกิริยาลิ้นสุดลง แต่เนื่องจากความแตกต่างของสถานะส่งผลให้ความสามารถในการทำปฏิกิริยามีค่าต่ำกว่า และชนิดสุดท้าย “ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์-เอกพันธุ์” (Hydrogenized homogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ที่จะไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ เนื่องจากขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่มาก หรือมีความจำเพาะสูง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์สามารถแบ่งย่อยต่อไปได้อีก 2 ประเภท ได้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดก๊าซ เช่น ก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่เป็นของเหลว ยกตัวอย่างคือ กรดและเบสชนิดต่างๆ ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์จะนิยมพุดถึงในสถานะของแข็งที่มีสมบัติทางเคมีที่จำเพาะ ทำให้เกิดเป็นปฏิกิริยาที่จำเพาะตามธรรมชาติของสารเคมีที่ใช้เป็นตัวเร่ง หมายความว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญอย่างมากต่อการเกิดปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องไม่ทะลุเข้าไปในเนื้อสารที่ทำปฏิกิริยา และเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวจากการดูดซับบนพื้นผิว (Adsorption) เท่านั้น [60]

ตารางที่ 2.8. การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

| ประเภท | ปฏิกิริยา | ตัวเร่งปฏิกิริยา |
|-----------------------------------|---|---|
| โลหะ | ไฮโดรจีเนชัน, ดีไฮโดรจีเนชัน, ไฮโดรจีโนไลซิส, ออกซิเดชัน | Fe, Ni, Pd, Pt, Ag |
| ออกไซด์ และซัลไฟด์ของสารกึ่งตัวนำ | ออกซิเดชัน, ดีไฮโดรจีเนชัน, ดีซัลเฟอไรเซชัน, ไฮโดรจีเนชัน | NiO, ZnO, MnO ₂ , Bi ₂ O ₃ , MoO ₃ , WS ₂ , Cr ₂ O ₃ , |
| ออกไซด์ของสารที่เป็นฉนวนไฟฟ้า | ดีไฮเดรชัน | Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO |
| กรด | แครกกิงอัลคิลเอชัน | SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Zeolite |

2.3.2 การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา

การเพิ่มความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาสามารถทำได้ผ่านการเพิ่มความเข้มข้น อุณหภูมิ พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา หรือการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อให้พลังงานก่อกัมมันต์ในการเกิดปฏิกิริยามีค่าลดลง การเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดขึ้นได้ทั้งทางตรงและทางอ้อม ซึ่งจะมีลักษณะแตกต่างกัน คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบทางตรงจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นบางชนิด ทำให้กลไกการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป กลายเป็นขั้นตอนย่อยๆ หลายขั้นตอนซึ่งจะใช้พลังงานในการเกิดต่ำกว่า และใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาน้อยกว่า ยกตัวอย่างปฏิกิริยาการสลายตัวของ A ไปเป็น X โดยมี M เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



จากกลไกการเกิดปฏิกิริยาจะเห็นได้ว่า M ซึ่งเป็นตัวเร่งจะถูกนำไปใช้ในการเกิดปฏิกิริยาในขั้นแรกก่อนจะได้กลับคืนมาในเวลาต่อมา เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาแบบขั้นตอนเดียวที่ไม่มี การเติมตัวเร่ง ซึ่งมีค่าพลังงานการกระตุ้นสูง พบว่าเมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาค่าพลังงานการก่อกัมมันต์จะมีค่าลดลงเสมอ ส่งผลให้เกิดการชนกันของโมเลกุลในระบบและเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่า ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบทางอ้อมจะเข้าไปรวมกับสารตั้งต้นบางชนิดแล้วปรับปรุงโครงสร้างของสารให้มีความเหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยา หรือช่วยในการกำหนดทิศทาง การดำเนินไปของปฏิกิริยา โดยไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงลำดับหรือกลไกในการเกิดปฏิกิริยา จากทั้งหมดทำให้สามารถสรุปได้ว่าการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาจะทำให้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์มีค่าต่ำกว่าแบบไม่เติม สารจึงสามารถเกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้นและมากขึ้นในบางครั้ง แต่พลังงานของปฏิกิริยา สารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์ยังมีค่าเท่าเดิม

2.3.3 การประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย แต่อย่างไรก็ตามในที่นี้จะเน้นไปที่การประยุกต์ใช้งานที่เกี่ยวข้องกับซีโอไลต์วายซึ่งเป็นหัวข้อของงานวิจัยชิ้นนี้เป็นหลัก โดยจะเน้นไปที่อุตสาหกรรมปิโตรเคมีและการกลั่นน้ำมัน เนื่องจากน้ำมันดิบตามธรรมชาติประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่เท่ากันของแหล่งต่างๆ จึงต้องมีวิธีการพัฒนากระบวนการกลั่นและแยกสาร ผ่านกระบวนการกลั่นลำดับส่วน และบางชนิดจะพบในลักษณะแบบโซ่ยาวซึ่งมีความหนืดสูง คุณภาพและราคาต่ำ จึงมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ในกระบวนการแตกกิ่งของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนเพื่อให้ได้เป็นผลผลิตที่เป็นก๊าซธรรมชาติที่สารประกอบไฮโดรคาร์บอน C1 - C4 น้ำมันดีเซล แก๊สโซลีน คีโรซีน และก๊าซชนิดเบาอื่นๆ รวมทั้งนำไปปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันหนัก เรียกกระบวนการนี้ว่า “การแตกกิ่งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา” (Catalytic cracking) และ “กระบวนการรีฟอร์มมิงโดยตัวเร่งปฏิกิริยา” (Catalytic reforming) เพื่อให้มีค่าออกเทนและคุณสมบัติอื่นๆที่เหมาะสมในการใช้งาน โดยยกให้กระบวนการ Fluid catalytic cracking (FCC) เป็นตัวอย่างการนำซีโอไลต์วายไปใช้ในทางอุตสาหกรรม

2.3.3.1 การเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต (ซีโอไลต์)

ความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต (Aluminosilicate) หรือโดยเฉพาะเจาะจงเลยคือ ซีโอไลต์ ได้แก่ ความเป็นกรด และเบสของสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต โดยปกติความเป็นกรดและเบสจะเกิดขึ้นเนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิล (-OH group ; hydroxyl) ของโลหะ แต่จะเกิดแค่นิวของของแข็งนั้น จะส่งผลให้แสดงลักษณะความเป็นกรดโดยสามารถสังเกตได้จากจำนวนโปรตอนที่อยู่บนสารประกอบนั้นๆ ตามคำจำกัดความของกรดบรอนสเตด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(Bronsted acid) นอกจากนี้ ยังมีนิยามของ กรดลิวอิส (Lewis acid) อีกซึ่งจะกล่าวถึงในภายหลัง สารประกอบออกไซด์ที่เป็นออกไซด์เดี่ยวสามารถ แสดงความเป็นกรดที่ตีมากในปฏิกิริยาเร่ง และ สารประกอบออกไซด์คู่ อันได้แก่ สารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต ซึ่งออกไซด์ของสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตทำให้เกิดความเป็นกรดสูง และความเป็นกรดนี้เกิดจากการที่อะตอมของอะลูมิเนียมไปแทนที่ อะตอมของ ซิลิกาในโครงสร้างทำให้โครงสร้างมีความเป็นลบ เนื่องจากมีอิเล็กตรอนเกิน ดังนั้น โครงสร้างจึงต้องมีการสร้างสมดุลผ่านการเกาะติดของโปรตอน เกิดเป็นพันธะกับอะตอมของ ออกซิเจนในซิลิกาเลยเกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิล และโปรตอนที่เกาะอยู่นี้สามารถหลุดออกได้เลย ทำให้ สารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตเกิดความเป็นกรด ดังนั้นถ้าอะตอมของซิลิกาถูกแทนที่ด้วยธาตุที่มีประจุ แตกต่างกัน ก็จะทำให้ความเป็นกรดของสารประกอบนั้นแตกต่างกันอีกด้วย ส่งผลให้ซีโอไลต์มีตาม ความเป็นกรดเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณของอะตอมอะลูมิเนียมในโครงสร้าง [61]



ภาพที่ 2.19 โครงสร้างแสดงความเป็นกรดในสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต a) กรดลิวอิส b) กรดบรอนสเตด [61]

2.3.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรด-เบส

แนวความคิดว่าด้วยเรื่องของสมบัติความเป็นกรดของพื้นผิวของแข็งเริ่มต้นขึ้นจากการค้นพบว่า ในบางปฏิกิริยา โดยเฉพาะที่มีความเกี่ยวข้องกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น ปฏิกิริยาการแตกตัว การเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่ง (Catalytic cracking) จากสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตจะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ มีความแตกต่างออกไปจากการเร่งด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว (Thermal cracking) โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้มีผลคล้ายคลึงกับการเร่งปฏิกิริยาด้วยกรดชนิดต่างๆ เมื่อรวมเข้ากับการค้นพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดการเสื่อมสภาพได้ผ่านการเติมสารประกอบไนโตรเจนที่เป็นเบส ซึ่งมีสมบัติการดูดซับที่พื้นผิวที่ดี และความสามารถในการไทเทรตด้วยเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกกิ่ง ส่งผลให้เกิดแนวความคิดที่ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งประเภทนี้ มีสมบัติความเป็นกรดที่พื้นผิว และสามารถสร้างคาร์โบแคทไอออนได้จากการเปลี่ยนโครงสร้างของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยไอออนเหล่านี้จะทำหน้าที่เสมือนตัวกลางในระหว่างกระบวนการแตกตัว และกระบวนการโพลีเมอไรเซชัน (Polymerization) หรือปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization) และตำแหน่งกรดบนพื้นผิว อาจเป็นแบบบรอนสเตดหรือลิวอิสก็ได้ โดยกรดบรอนสเตดจะทำหน้าที่จ่ายโปรตอนให้กับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดไม่อิ่มตัว ขณะที่กรดลิวอิสจะทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน และดึงไฮโดรต์ไอออนออกจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

นิยามความเป็นกรดและเบส

การนิยามความเป็นกรดและเบสสามารถทำได้หลากหลายแบบ อย่างไรก็ตามในปัจจุบันมีเพียง 2 วิธีที่ได้รับความนิยมคือ ความเป็นกรดแบบบรอนสเตด (Brønsted acid) และความเป็นกรดแบบลิวอิส (Lewis acid) ผ่านการนำเสนอของ J.M. Brønsted และ T.M. Lowry ในปี ค.ศ.1923 ว่าด้วยเรื่อง กรด คือสารประกอบที่มีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบหลัก และมีความสามารถในการจ่ายโปรตอนให้แก่ไอออนหรือโมเลกุลใดๆที่สามารถรับได้ ซึ่งคำนิยามนี้ไม่ได้จำกัดเพียงแค่ว่าสำหรับตัวกลางที่เป็นน้ำเท่านั้น อันตรกิริยาระหว่างคู่กรด - เบสทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนของโปรตอนที่สภาวะสมดุล ดังแสดงในสมการ



เมื่อกำหนด A^- เป็นคู่เบสของ HA และ BH^+ เป็นคู่กรดของ B

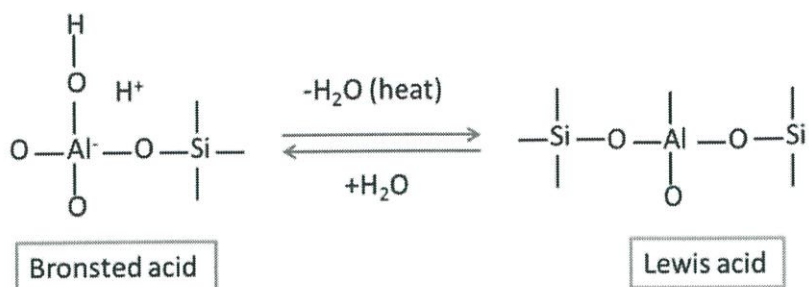
ในปีเดียวกันนั่นเอง G.N. Lewis ได้เสนอนิยามความเป็นกรดอีกนิยามหนึ่ง ซึ่งมีความแตกต่างออกไปจากนิยามของบรอนสเตดว่า กรด คือ สารใดก็ตามที่สามารถรับคู่อิเล็กตรอนได้แล้วเกิดเป็นพันธะใหม่ขึ้นมา ขณะที่เบส คือ สารใดก็ตามที่สามารถให้คู่อิเล็กตรอนแก่สารที่สามารถรับอิเล็กตรอนคู่ๆได้ ดังนั้นความเป็นกรดและเบสของลิวอิสจึงถูกแสดงได้ ตามสมการ



แหล่งที่มาของความเป็นกรด

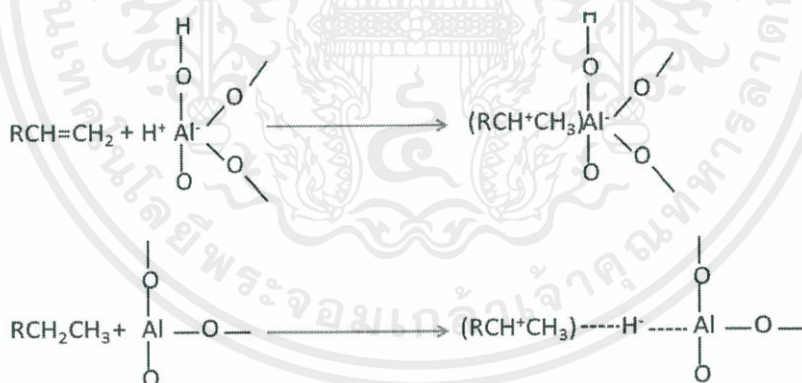
ในกรณีของสารประกอบซิลิกา-อะลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม (Mixed-oxide catalysts) ที่มีโครงสร้างคล้ายคลึงกันนั้นยังคงเป็นที่ถกเถียงกันอยู่ในเวลาปัจจุบันว่าส่วนใดของโครงสร้างที่แสดงถึงความเป็นกรดบนพื้นผิวของของแข็ง อย่างไรก็ตามทฤษฎีที่พัฒนาโดย Linus Pauling อาจสามารถนำมาใช้ในการอธิบายความเป็นกรดของสารประกอบและตัวเร่งนี้ได้ โดยสมมติว่าไอออนของอะลูมิเนียมเกิดการแทนที่ไอออนของซิลิกาภายในเฟรมเวิร์คของโครงสร้างปฐมภูมิทรงสี่หน้าของซิลิกา ทำให้เกิดความไม่สมดุลของพื้นผิว ส่งผลให้มีไอออนบวก (เช่น โปรตอน) เข้าไปจับเพื่อทำให้เกิดความสมดุลและเสถียรภาพทางประจุไฟฟ้าของโครงสร้าง โดยไอออนเหล่านี้อาจมาจากการแตกตัวของน้ำ ส่งผลให้เกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิลที่เกาะอยู่บนอะตอมของอะลูมิเนียม ทำให้สุดท้ายจะได้โครงสร้างทรงสี่หน้าของไอออนอะลูมินาและซิลิกาที่มีสมบัติความเป็นกรดบนพื้นผิว และเมื่อใดก็ตามที่โครงสร้างนี้ได้รับความร้อนจะทำให้เกิดการคายของน้ำออกมา ส่งผลให้ตำแหน่งกรดแบบบรอนสเตดเปลี่ยนไปเป็นแบบลิวอิส ดังแสดงในภาพที่ 2.17

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.20 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของซิลิกา-อะลูมินา ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสมบัติกรดบรอนสเตด และลิวอิส [61]

ในทางกลับกันหากอะตอมอะลูมินาเกิดการแทนที่อะตอมของซิลิกา จะส่งผลให้โครงสร้างเกิดความไม่เป็นลบ จึงต้องมีการดุลประจุผ่านการดึงโปรตอนหรือไอออนบวกเข้ามาให้เกิดความเสถียรของโครงสร้าง เพื่อให้ไอออนบวกเกิดพันธะกิริยากับสายโซ่อัลคีนผ่านการจ่ายอิเล็กตรอนให้กับสายโซ่เปลี่ยนสายโซ่แอลคีนเป็นแอลเคน เมื่อรวมกับค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity; EN) ของออกซิเจนที่สูงกว่าอะลูมินา ส่งผลให้อะลูมินาเกิดการประพุดตัวแบบอิเล็กโตรไฟล์ (Electrophile) หรือทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอนเพื่อให้กลายเป็นคาร์บีนเนียมไอออน (Carbenium ion) ดังแสดงในภาพที่ 2.20



ภาพที่ 2.21 การทำปฏิกิริยาของตำแหน่งกรดบรอนสเตด (บน) และกรดลิวอิส (ล่าง) [61]

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา หรือการสูญเสียความสามารถในการรักษาสภาพคล่องและความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา หรือไม่สามารถที่จะทำให้กลับสู่สภาพเดิมได้ ส่งผลให้บ่อยครั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกนำไปใช้ในทางอุตสาหกรรมจำเป็นจะต้องถูกกำจัดทิ้ง สาเหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

“ความเป็นพิษ” จากสารบางชนิดทั้งที่เกิดขึ้นในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาและทั้งที่ปะปนอยู่ในสารตั้งต้น ซึ่งการเสื่อมจะเกิดได้ทั้งอย่างช้าๆและแบบฉับพลัน การเสื่อมสภาพอย่างช้าๆจะเกิดจากการดูดซับสารพิษดังกล่าว หรือสารอื่นๆเข้ามาภายในตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วไม่สามารถที่จะนำออกไปได้ ในขณะที่การเสื่อมแบบฉับพลันจะมาจากการฉาบเคลือบของสารดังกล่าวที่ตำแหน่งกัมมันต์ ส่งผลให้ปฏิกิริยาเคมีที่ตำแหน่งนั้นๆไม่สามารถเกิดขึ้นได้ นอกจากนี้การเสื่อมสภาพอาจมาจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อถูกนำไปใช้ หรือถูกทำให้อยู่ในสภาวะแวดล้อมที่ไม่เหมาะสม เช่น มีอุณหภูมิและความดันสูงเกินไป หรือในสภาวะที่มีสารพิษมากๆ ส่งผลให้เกิดการแตกตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้โครงสร้างของตัวเร่งเปลี่ยนแปลงไป โดยการแตกตัวและโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นแตกต่างกันออกไปตามสภาวะแวดล้อมที่ถูกนำไปใช้งาน

2.4 ตัวดูดซับ (Adsorbent)

การดูดซับ (Adsorption) หมายถึง การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารที่พื้นผิวของสารถูกดูดซับ (Adsorbate) ที่สัมผัสโดยตรงกับสารหรือตัวดูดซับ (Adsorbent) โดยสารที่มีพลังงานอิสระที่ผิว (Surface Free Energy) ค่าจะถูกดูดซับได้ แต่สารที่มีพลังงานอิสระที่ผิวสูงจะไม่ถูกดูดซับ กระบวนการดูดซับเกิดขึ้นเมื่อมีการสัมผัสกันโดยตรงระหว่างสารถูกดูดซับกับสารดูดซับ ปริมาณการดูดซับขึ้นกับหลายปัจจัย เช่น ธรรมชาติของสารถูกดูดซับกับสารดูดซับ พื้นที่ผิวของตัวดูดซับ พลังงานกระตุ้นของตัวดูดซับ และสภาวะการดูดซับ อาทิ อุณหภูมิ ความเข้มข้น ความดัน และพลังงานศักย์ของอันตรกิริยาระหว่างสารที่ถูกดูดซับ (อาจเป็นของแข็งของเหลวหรือแก๊ส) กับสารดูดซับ (อาจเป็นของเหลวหรือของแข็ง) ดังนั้นเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความดันหรือความเข้มข้น และการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะทำให้ปริมาณการดูดซับเปลี่ยนแปลง การดูดซับเกิดขึ้นเฉพาะบริเวณผิวสัมผัส (Interface) โดยที่มีวัฏภาคหนึ่งเป็นของแข็งเสมอ และเป็นวัฏภาคคายความร้อน โมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับเกาะอยู่บนผิวหน้าของของแข็งของสารดูดซับ ดังนั้นการดูดซับด้วยของแข็งจะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวสัมผัสของของสารดูดซับ การดูดซับจะเกิดขึ้นเนื่องจากแรงดึงดูดที่พื้นผิวของของแข็งซึ่งเป็นสารดูดซับมีค่ามากกว่าค่าพลังงานจลน์ของโมเลกุลของของเหลวนั้น การดูดซับบนผิวของแข็ง แบ่งออกได้ตามแรงที่ดูดซับระหว่างพื้นผิวโมเลกุลเป็น 2 ชนิด คือ การดูดซับทางกายภาพ และการดูดซับทางเคมี

ตัวดูดซับ (Adsorbent) คือ สารที่มีความสามารถในการดูดซับ อย่างไรก็ตามตัวดูดซับสามารถแบ่งออกได้เป็น 5 ประเภท

1. สารอนินทรีย์ เช่น ดินเหนียวชนิดต่างๆ ซิลิกาและอะลูมินากัมมันต์ แมกนีเซียมออกไซด์ ถ่าน กระจก สินแร่ประเภทอะลูมิโนซิลิเกต เช่น ดินขาว หรือแร่คาโอลิไนต์ เป็นต้น ตัวดูดซับในกลุ่มนี้มีพื้นที่ผิวจำเพาะในการดูดซับ 50 – 200 m²/g และมีความจำเพาะต่อสารที่จะถูกดูดซับทำให้ตัวดูดซับประเภทนี้มีขีดจำกัดในการใช้ประโยชน์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ถ่านกัมมันต์ มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สามารถใช้ในการดูดซับ $500 - 1400 \text{ m}^2/\text{g}$ ถือว่าเป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพสูง สามารถนำไปใช้งานได้กว้างขวาง เช่น ฟอกสี กำจัดกลิ่นและรส เป็นต้น
3. สารอินทรีย์สังเคราะห์ เช่น เรซิน หรือสารแลกเปลี่ยนไอออนชนิดพิเศษที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ชนิดต่างๆ มีประสิทธิภาพประมาณ $300 - 500 \text{ m}^2/\text{g}$
4. วัสดุชีวภาพ (Biomaterial) ส่วนมากเป็นวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร เช่น ชี้อัลเลอี ไคโตซาน กากชา กากกาแฟ แกลบ ฟางข้าว เป็นต้น วัสดุในประเภทนี้มีความสามารถในการดูดซับค่อนข้างต่ำ
5. สารดูดซับชีวภาพ (Biosorbent) ได้แก่เซลล์ของจุลินทรีย์ และเซลล์แบคทีเรีย

2.4.1 การดูดซับทางกายภาพ

การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption หรือ Physisorption) อาศัยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าอย่างอ่อนๆ เรียกว่าแรงแวนด์เดอร์วาลส์ (Van der Waals) หรือพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond) แรงดึงดูดระหว่างสารที่อยู่ในช่องเคลือบกับตัวดูดซับมีมากกว่าแรงดึงดูดระหว่างสารในช่องเคลือบของเหลว ทำให้สารที่อยู่ในช่องเคลือบเข้าติดอยู่ที่สารดูดซับแทน หากตัวดูดซับมีความเป็นรูพรุนสูง ช่องเคลือบ แก๊ส หรือสารต่างๆจะสามารถแพร่ผ่านเข้าไปภายในช่องว่างภายในตัวดูดซับได้ทีละชั้นๆ และไม่มีแรงกระตุ้น (Activation energy) มาเกี่ยวข้อง และไม่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมี ความร้อนของการดูดซับมีค่าน้อยการกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากผิวตัวดูดซับได้ง่ายและการดูดซับเกิดซ้อนกันได้หลายชั้น (multilayer) โดยแต่ละชั้นจะซ้อนทับกันอยู่เหนือชั้นที่เกิดขึ้นก่อน โดยจำนวนชั้นจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารและเกิดขึ้นได้ไม่ดีที่อุณหภูมิต่ำ การลดอุณหภูมิและความดันของระบบจะส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับลดลง และทำให้สารเคลื่อนที่ออกจากตัวดูดซับ หรือการคายออกของสาร (Desorption) ซึ่งกระบวนการนี้ส่งผลให้ตัวดูดซับสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ กล่าวง่ายๆคือ เป็นการดูดซับแบบผันกลับได้

2.4.2 การดูดซับทางเคมี

การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption หรือ Chemisorption) เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกดูดซับทำปฏิกิริยาเคมีกับตัวดูดซับ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีจากตัวถูกดูดซับเดิม คือ มีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมและกลุ่มอะตอมเดิม แล้วมีการจัดเรียงอะตอมขึ้นใหม่โดยมีพันธะเคมีที่แข็งแรงแรงที่ใช้ดูดซับเป็นพันธะโคเวเลนต์ มักเกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตของสารที่ถูกดูดซับ มีพลังงานกระตุ้น (Activation energy) เข้ามาเกี่ยวข้อง ความร้อนของการดูดซับมีค่าสูงจากการกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากผิวตัวดูดซับได้ยากและการดูดซับเป็นแบบชั้นเดียว เนื่องจากการดูดซับแบบนี้ต้องอาศัยพลังงานมากกว่าการดูดซับทางกายภาพทำให้ตัวดูดซับทางเคมีหลายๆตัวจะไม่เกิดปฏิกิริยาการดูดซับที่อุณหภูมิปรกติ และไม่ขึ้นกับความดันของระบบมากนัก จากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่เกิดขึ้นจากการดูดซับทำให้เกิดเป็นสารประกอบใหม่บนพื้นผิวของตัวดูดซับ ส่งผลให้ปริมาณของตัวดูดซับในระบบมีค่าลดลง จากการเปรียบเทียบความสามารถการดูดซับตามหนึ่งหน่วยของตัวดูดซับพบว่าตัวดูดซับทางเคมีมีความจุความสามารถได้น้อยกว่า เนื่องจากปฏิกิริยาสามารถเกิดได้เพียงบาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พื้นที่ของตัวดูดซับเท่านั้น ในขณะที่การดูดซับทางกายภาพสามารถเกิดได้บนพื้นผิวทั้งหมดของตัวดูดซับ นอกจากนี้การดูดซับทางเคมียังเป็นกระบวนการดูดซับที่ไม่สามารถย้อนกลับได้

ตารางที่ 2.9. สมบัติของการดูดซับทางเคมีและทางกายภาพ

| การดูดซับทางเคมี | การดูดซับทางกายภาพ |
|--|---|
| ค่าความร้อนของการดูดซับ 50-400 kJ/mol | ค่าความร้อนของการดูดซับประมาณ 20 kJ/mol หรือน้อยกว่า |
| เกิดที่อุณหภูมิสูง | เกิดที่อุณหภูมิต่ำ |
| ไม่เกิดการผันกลับ | เกิดการผันกลับได้เป็นส่วนใหญ่ |
| เกิดการดูดซับเพียงชั้นเดียว | เกิดการดูดซับหลายชั้น |
| มีพลังงานก่อกัมมันต์เกี่ยวข้อง | ไม่มีพลังงานก่อกัมมันต์เกี่ยวข้อง |
| แรงดึงดูดของสารดูดซับกับสารที่ถูกดูดซับเป็นแรงดึงดูดที่แข็งแรง (เกิดพันธะเคมี) | แรงดึงดูดของสารดูดซับกับสารที่ถูกดูดซับเป็นแรงดึงดูดอย่างอ่อนๆ (แรงแวนเดอร์วาลส์) |

นอกจากการแบ่งประเภทการดูดซับเป็นการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมีแล้ว ยังสามารถแบ่งประเภทการดูดซับตามกลไกเพิ่มเติมได้อีก คือ การดูดซับแบบแลกเปลี่ยนประจุ (Exchange adsorption) เป็นการดูดซับที่อาศัยการดูดซับด้วยแรงไฟฟ้าสถิตบริเวณผิว เมื่อตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับมีประจุและเกิดแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับเป็นไอออนที่มีประจุกับตัวดูดซับที่มีประจุตรงกันข้ามและการดูดซับแบบเฉพาะเจาะจง (Specific adsorption) เกิดขึ้นเนื่องจากแรงยึดเหนี่ยวของโมเลกุลตัวถูกดูดซับกับตัวดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชันอยู่บนผิว แต่ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวดูดซับพฤติกรรมดูดซับนี้จะมีค่าพลังงานในการยึดเหนี่ยวอยู่ระหว่างพลังงานของการดูดซับทางกายภาพและเคมี

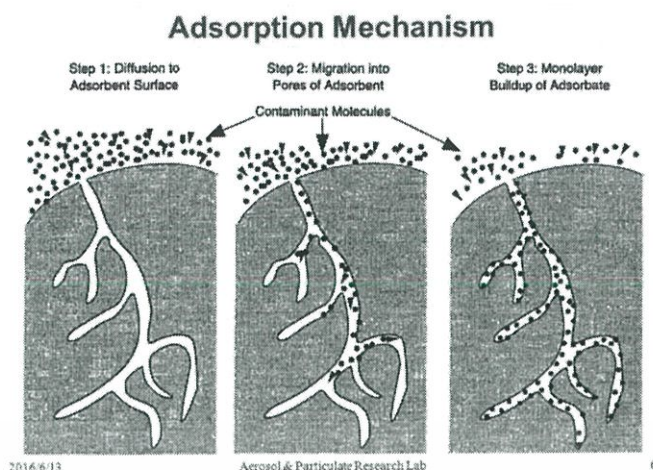
2.4.3 กลไกการดูดซับ

การดูดซับของสารประกอบไปด้วย 3 กลไก ได้แก่กลไกทางไฟฟ้าสถิตย์ กลไกทางเคมี และกลไกทางไฟฟ้า โดยสามารถแบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอน (นิพนธ์ ตั้งคณานุรักษ์, 2550)

ขั้นตอนที่ 1 การแพร่ภายนอก (External diffusion) เป็นกลไกที่โมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับเกิดการสัมผัสหรือเข้าถึงพื้นที่ผิวตัวดูดซับ จากการแทรกผ่านชั้นของเหลวที่ห่อหุ้มผิวหน้าของตัวดูดซับ

ขั้นตอนที่ 2 การแพร่ภายใน (Internal diffusion) เป็นกลไกที่โมเลกุลของสารแพร่กระจายเข้าสู่พื้นที่ผิวภายในโพรงตัวดูดซับเพื่อรอการดูดซับเข้าบนพื้นผิวตัวดูดซับ

ขั้นตอนที่ 3 ปฏิกิริยาบนพื้นผิว (Surface reaction) เป็นกลไกที่โมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับเกิดการยึดติดบนพื้นผิวของตัวดูดซับ ซึ่งเกิดขึ้นเร็วมากเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการแพร่ของสารสู่พื้นผิว นอกจากนี้ในกระบวนการนี้ยังต้องคำนึงถึงแรงต้านทานการเกิดปฏิกิริยาจากพื้นผิวอีกด้วย



ภาพที่ 2.22 กลไกการดูดซับบนพื้นผิว [62]

2.4.4 การเคลื่อนที่ของโมเลกุลสารที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวดูดซับ

การดูดซับของโมเลกุลบนพื้นผิวที่เกิดขึ้นได้เร็วจะส่งผลให้เกิดสมดุลการดูดซับได้เร็ว ดังนั้น อัตราการดูดซับมีความสำคัญเป็นอย่างมาก โดยสามารถควบคุมได้จากการเคลื่อนที่ของโมเลกุลบนพื้นผิวสารดูดซับ แบ่งออกเป็น 3 ประเภท คือ

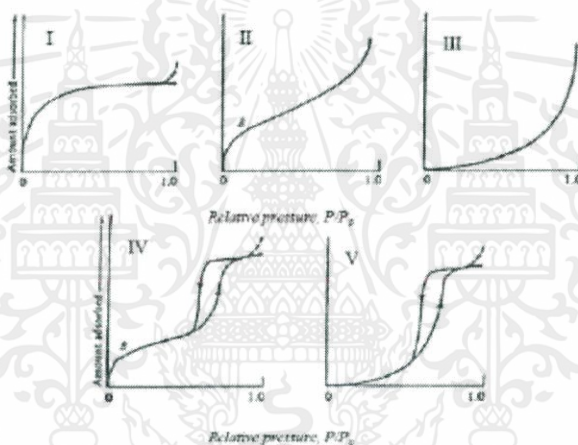
- การขนส่งอนุภาค (Bulk transport) เป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นได้รวดเร็วที่สุด โดยโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับในของเหลวจะถูกส่งไปที่ผิวหน้าของชั้นของเหลวบางๆ หรือผิวสัมผัสของของเหลวที่ห่อหุ้มตัวดูดซับอยู่
- การขนส่งชั้นฟิล์ม (Film transport) ในขั้นตอนนี้โมเลกุลที่อยู่บนผิวหน้าของของเหลวจะแทรกตัวเข้าสู่ผิวหน้าของตัวดูดซับ เป็นขั้นตอนหนึ่งที่ใช้กำหนดอัตราการดูดซับพื้นผิวสาร
- การขนส่งภายในอนุภาค (Interparticle transport) เป็นการแพร่ของโมเลกุลเข้าไปภายในรูพรุนหรือโพรงของสารดูดซับ อาจเรียกว่าการแพร่เข้าสู่โพรง (Pore diffusion) ทำให้เกิดการดูดซับเข้าไปภายในพื้นผิวดูดซับ ขั้นตอนนี้ถือเป็นอีกขั้นตอนหนึ่งในการกำหนดอัตราการดูดซับเช่นเดียวกัน

2.4.5 สมดุลการดูดซับ

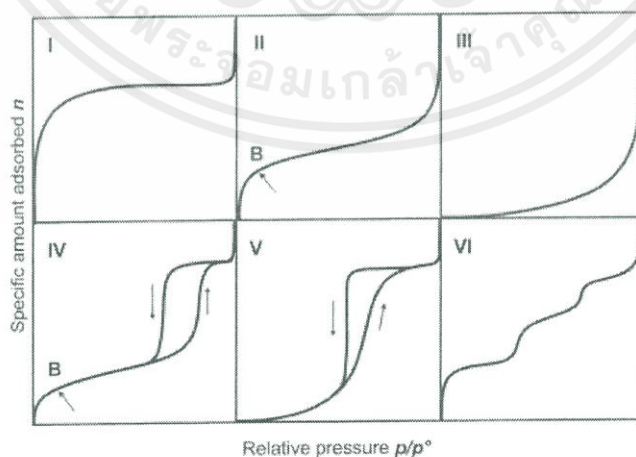
สมดุลของการดูดซับจะอาศัยความสัมพันธ์ที่สภาวะสมดุลของสมดุลของมวลสาร ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในวัฏภาคของเหลวกับความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับบนวัฏภาคของแข็ง กระบวนการดูดซับจะเกิดขึ้นต่อไปเรื่อยๆ โดยสารที่ถูกดูดซับและมีการคายการดูดซับ (Desorption) ไปพร้อมกัน ซึ่งสมดุลจะเกิดขึ้นเมื่ออัตราการดูดซับและการคายการดูดซับเท่ากัน การวัดปริมาณสารที่ถูกดูดซับที่อุณหภูมิคงที่หนึ่งๆ โดยการแสดงด้วยรูปภาพ เรียกว่า ไอโซเทอมการดูดซับ (Adsorption isotherm) ซึ่งเป็นตัวแทนในการอธิบายการกระจายตัวของตัวถูกดูดซับระหว่างวัฏภาคของเหลวและของแข็ง โดยอัตราการกระจายตัวนี้สามารถวัดได้ที่จุดสมดุลและจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับหรือคุณสมบัติของตัวถูกดูดซับ เมื่อเกิดการดูดซับขึ้น โมเลกุล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของตัวที่ถูกดูดซับจะเข้าครอบครองทุกตำแหน่งที่สามารถจะเกิดการดูดซับจนเต็มทุกตำแหน่ง และจะทำให้แรงดึงดูดของผิวตัวดูดซับอ่อนลงเนื่องจากตำแหน่งพื้นผิวมีน้อยลง แต่อาจยังคงสามารถดูดซับโมเลกุลตัวถูกดูดซับได้โดยทำให้เกิดเป็นการดูดซับชั้นที่สองหรือชั้นที่สามเกิดขึ้น ซึ่งอาจเกิดการดูดซับชั้นที่สองก่อนที่ชั้นแรกจะเต็มทุกตำแหน่งและในบางตำแหน่งอาจจะดูดซับต่อหลายชั้นซ้อนสูงขึ้นไป รูปร่างของไอโซเทอมการดูดซับจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับกระบวนการดูดซับและปริมาณของสารถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวดูดซับ ไอโซเทอมการดูดซับมีหลายแบบแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับชนิดของสารดูดซับ ชนิดสารที่ถูกดูดซับและอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลกับพื้นผิวของสารดูดซับ ในปี ค.ศ. 1940 ได้มีการจำแนกไอโซเทอมการดูดซับของสมดุลไว้ 6 ประเภทแก๊สขึ้นโดย Brunauer, Deming, Deming และ Teller เรียกว่า “BDDT” ได้แบ่งลักษณะไอโซเทอมการดูดซับออกเป็น 5 แบบ ดังภาพที่ 2.21 (Wang et al., 2012) ซึ่งการแบ่งประเภทไอโซเทอมการดูดซับของ BDDT ได้เป็นหลักในการแบ่งประเภทไอโซเทอมการดูดซับของ IUPAC และปัจจุบันได้มีการเสนอประเภทไอโซเทอมการดูดซับเพิ่มอีก 1 ประเภท ซึ่งทำให้ไอโซเทอมการดูดซับของ IUPAC สมบูรณ์ เป็น 6 ประเภท แสดงในภาพ 2.22



ภาพที่ 2.23 ประเภทไอโซเทอมการดูดซับพื้นฐาน 5 ชนิด (Wang et al., 2012)



ภาพที่ 2.24 ประเภทไอโซเทอมของการดูดซับของ IUPAC [63]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไอโซเทอมของการดูดซับทางกายภาพแต่ละประเภทอธิบายได้ดังนี้

ชนิดที่ I เป็นไอโซเทอมของการดูดซับที่เป็นลักษณะเฉพาะของรูพรุนในขนาดไมโครพอร์ส (Microporous) หรือรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า 2 nm มีลักษณะโค้งเข้า (Concave) หาแกน P/P_0 โดยรูพรุนที่เกิดการดูดซับมีขนาดใหญ่กว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลที่ถูกดูดซับไม่มาก และมีพื้นที่ผิวภายนอกน้อย ทำให้เกิดการดูดซับอย่างจำกัดเนื่องจากไม่สามารถเข้าไปยังพื้นที่ภายในรูพรุนได้ ไอโซเทอมแบบนี้บางครั้งจะถูกเรียกว่า Langmuir หรือ L-shape isotherm ตัวอย่างของวัสดุที่มี ไอโซเทอมในลักษณะนี้ คือ ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) และซีโอไลต์

ชนิดที่ II เป็นไอโซเทอมที่เกิดจากการดูดซับของวัสดุที่ไม่มีรูพรุน (Nonporous) หรือมีรูพรุนขนาดใหญ่ตั้งแต่ 50 nm ขึ้นไป (Microporous) เกิดจากการดูดซับที่ต่อเนื่องจากการเรียงตัวของโมเลกุลเพียงชั้นเดียว (Monolayer) อย่างสมบูรณ์ก่อนจะเพิ่มจำนวนชั้นมากขึ้นเรื่อยๆ (Multilayer) ในเวลาต่อมา จากบริเวณจุดเปลี่ยนโค้ง หรือ จุด B (Break through) แสดงถึงการดูดซับแบบชั้นเดียวเสร็จสมบูรณ์ ก่อนที่เมื่อเพิ่มความดันให้สูงขึ้นเรื่อยๆ จะเกิดการดูดซับที่ต่อเนื่องจากชั้นแรกต่อไป และเกิดการดูดซับอย่างสมบูรณ์ที่ความดันย่อยสูงๆ บางครั้งเรียกไอโซเทอมแบบนี้ว่า Sigmoid หรือ S-shape isotherm) ตัวอย่างของวัสดุที่มีไอโซเทอมในลักษณะนี้ คือ อะลูมินาและซิลิกาที่ไม่มีรูพรุน

ชนิดที่ III เป็นไอโซเทอมที่เกิดจากการดูดซับของวัสดุที่ไม่มีรูพรุน (Nonporous) หรือรูพรุนในประเภทไมโครพอร์ส (Microporous) โดยเป็นการดูดซับที่มีแรงดึงดูดระหว่างพื้นผิวของวัสดุ และโมเลกุลของสารอย่างอ่อนๆ หรือไม่แข็งแรง ในขณะที่แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับด้วยกันเองมีค่ามาก ทำให้เกิดการรวมตัวกันของโมเลกุลสารก่อนที่การดูดซับชั้นแรกจะเสร็จสมบูรณ์ อย่างไรก็ตามแรงกระทำระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับพื้นผิวรูพรุนมีค่ามากกว่าแบบ II เส้นกราฟของไอโซเทอมชนิดนี้จะโค้งออก (Convex) จากแกน P/P_0 ตามจำนวนสารหรือโมเลกุลที่ถูกดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างไม่จำกัด ถือว่าเป็นไอโซเทอมในลักษณะพิเศษ ตัวอย่างของวัสดุที่มีไอโซเทอมในลักษณะนี้ คือ น้ำ และแกรไฟต์

ชนิดที่ IV เป็นไอโซเทอมที่พบมากในวัสดุที่มีรูพรุนเป็นส่วนใหญ่ โดยจะเป็นไอโซเทอมของรูพรุนในขนาดมีโสพอร์ส (Mesoporous) ที่มีขนาดรูพรุนในช่วง 2-50 nm ที่ขนาดในระดับนี้รูพรุนจะมีขนาดใหญ่กว่าขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลที่ถูกดูดซับมาก จึงเกิดการเรียงตัวของโมเลกุลที่พื้นผิวแบบสองชั้น (Bilayer) เมื่อความดันเพิ่มขึ้นความชันของกราฟเพิ่มขึ้นอีกครั้ง (ช่วงที่ 2) แสดงถึงโมเลกุลเริ่มถูกเติมเข้าไปด้านในรูพรุนอีกครั้ง ขณะที่การเปลี่ยนระดับของกราฟเมื่อความดันเพิ่มขึ้นเป็นผลมาจากการควบแน่นภายในรูพรุนของของแข็ง (Capillary Condensation in Pores) ลักษณะของกราฟในช่วงแรกจะเหมือนกับชนิด II มีจุดเปลี่ยนโค้ง ที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แสดงถึงการดูดซับขั้นแรกอย่างสมบูรณ์ และลักษณะของกราฟที่จะอยู่ในรูป Hysteresis loop ตัวอย่างของวัสดุที่มีไอโซเทอมในลักษณะนี้ คือ อะลูมินา และซิลิกาที่มีรูพรุนในช่วง Mesoporous

- ชนิดที่ V เป็นไอโซเทอมรูปแบบพิเศษ มีความคล้ายกับแบบ III เป็นอย่างมาก ใช้บ่งบอกถึงรูพรุนในขนาดไมโครพอร์ส (Microporous) และมีโซพอร์ส (Mesoporous) เกิดขึ้นเมื่อแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลสารที่ถูกดูดซับกับพื้นผิวของรูพรุนที่เกิดการดูดซับมีค่าน้อย แต่ขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงเดียวกับไอโซเทอมแบบ IV ซึ่งไอโซเทอมแบบ III และแบบ V นี้จะนำมาคำนวณหาพื้นที่ผิวได้ยากเนื่องจากชั้นการดูดซับชั้นที่ 2 จะถูกสร้างขึ้นก่อนที่ชั้นแรกจะเสร็จสมบูรณ์ และกราฟมีลักษณะเป็น Hysteresis loop ตัวอย่างของวัสดุที่มีไอโซเทอมในลักษณะนี้ คือ น้ำ และถ่านกัมมันต์
- ชนิดที่ VI เป็นไอโซเทอมที่ใช้บ่งบอกถึงความไม่มีรูพรุน (Nonporous) และการดูดซับแบบหลายขั้นตอน (Multi-step) หรือแบบหลายชั้น Multilayer โดยความสูงของแต่ละชั้นจะแสดงถึงความสามารถของ Monolayer ในชั้นนั้นๆ ตัวอย่างของวัสดุที่มีไอโซเทอมในลักษณะนี้ คือ แกรไฟต์ และคริบทอน

2.4.6 ความจุการแลกเปลี่ยนไอออน (Cation Exchange Capacity; CEC)

ปริมาณของแคทไอออน หรือไอออนบวกที่ตัวดูดซับสามารถดูดยึดไว้ได้ สามารถตรวจวัดได้ผ่านการไล่ไอออนบวกทั้งหมดในโครงสร้างออกด้วย NH_4^+ และ Ba^{++} แล้วจึงเติมแคทไอออนเข้าไปใหม่จนเต็มแล้วทำการวิเคราะห์หาปริมาณการดูดซับ ความสามารถในการจุ่มมีความสำคัญเป็นอย่างมาก โดยเป็นตัวบ่งชี้ประสิทธิภาพของตัวดูดซับที่สำคัญตัวหนึ่ง

2.4.7 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ

ปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับอ้างอิงตามรายงานของ Breck ในปี ค.ศ. 1974 มีปัจจัยที่ส่งผล ดังนี้

2.4.7.1 ธรรมชาติของตัวดูดซับ

ยกตัวอย่างคือ ปริมาตรพื้นที่ผิว ปริมาตรและโครงสร้างของรูพรุน โดยหากขนาดของโครงสร้างรูพรุนมีขนาดเล็กกว่าโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับ สารจะไม่สามารถผ่านเข้าไปในโครงสร้างและเกิดปฏิกิริยาการดูดซับบนพื้นที่ผิวของรูพรุนได้ ความสามารถในการดูดซับจึงมีค่าต่ำ ในทางกลับกัน หากโมเลกุลของสารที่มีขนาดและรูปร่างที่เหมาะสม สารจะสามารถเคลื่อนที่เข้าไปในโครงสร้างและเกิดการดูดซับได้ ความสามารถในการดูดซับจึงมีค่าเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามในกรณีของตัวดูดซับที่ไม่มีรูพรุน การลดลงของขนาดจะส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้น แต่ถ้าตัวดูดซับมีความเป็นรูพรุนสูง พื้นที่ผิวที่ใช้ในการดูดซับจะสัมพันธ์กับปริมาตรของรูพรุนโดยไม่ขึ้นกับขนาดของวัสดุตัวดูดซับ

2.4.7.2 ธรรมชาติของสารดูดซับ

โมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับส่งผลเป็นอย่างมาก โดยหากสารดังกล่าวมีความสามารถในการละลายสูงการดูดซับจะเกิดขึ้นได้น้อย เนื่องจากจะต้องมีการทำลายพันธะของสารและตัวทำละลายก่อน นอกจากนี้เมื่อขนาดและน้ำหนักของโมเลกุลสารดูดซับมีค่าเพิ่มขึ้น ความสามารถในการดูดซับจะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย โดยการเพิ่มน้ำหนักของโมเลกุลจะทำให้ความสามารถในการละลายลดลง ซึ่งจะถูกละลายต่อไป นอกจากนี้ความมีขั้วของโมเลกุลสารที่ถูกดูดซับยังส่งผลอีกด้วย โดยพบว่าความมีขั้วที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ความสามารถในการละลายเพิ่มมากขึ้น การดูดซับจึงเกิดขึ้นน้อยลงตามไปด้วย

2.4.7.3 สภาพแวดล้อมการเกิดปฏิกิริยา

การยึดเกาะกันของโมเลกุลสารกับพื้นผิวตัวดูดซับมีค่าขึ้นอยู่กับแรงหรือพันธะการยึดเหนี่ยว ดังนั้นความสามารถในการดูดซับจะมีค่าขึ้นกับอุณหภูมิที่เกิดการดูดซับด้วย หากเป็นปฏิกิริยาชนิดคายความร้อน การดูดซับจะเกิดขึ้นได้ดีเมื่ออยู่ในอุณหภูมิต่ำ ในทางกลับกันหากเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน การดูดซับจะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเพียงเล็กน้อยไม่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับ

2.4.8 ตัวดูดซับในทางอุตสาหกรรม

การเลือกใช้ตัวดูดซับสำหรับการใช้งาน เช่น ในการแยกของผสม จำเป็นจะต้องพิจารณาสมบัติเฉพาะของสารดูดซับแต่ละชนิดเพื่อให้เหมาะสมต่อสารที่ต้องการจะแยก ซึ่งตัวอย่างของตัวดูดซับที่ใช้ในทางอุตสาหกรรมที่จะนำมายกตัวอย่างต่อไปนี้มีความแตกต่างทั้งวิธีการเตรียม สมบัติ และการนำไปประยุกต์ใช้

1. ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) : มีองค์ประกอบหลักเป็นธาตุคาร์บอน ส่วนมากมาจากวัสดุทางการเกษตร เช่น ถ่านหิน ถ่านโค้ก เอามาเผาไล่องค์ประกอบที่ระเหยได้ที่ 400-500 °C ในบรรยากาศไร้ออกซิเจนเพื่อเพิ่มปริมาณรูพรุนในโครงสร้าง ก่อนนำมาทำปฏิกิริยาทางเคมีกับก๊าซออกซิไดซ์ จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีรูพรุนสูง และไม่มีขั้ว จึงเหมาะสมในการใช้งานดูดซับสารประกอบที่ไม่มีขั้ว ไอของสารประกอบอินทรีย์ในก๊าซ อากาศ หรือในน้ำ นอกจากนี้คาร์บอนที่มีขนาดรูพรุนที่สม่ำเสมอ เช่น ตัวคัดกรองโมเลกุลคาร์บอน (Carbon molecular sieve) สามารถนำไปใช้แยกก๊าซผสมที่มีความดันคงที่
2. อะลูมินา (Alumina) : ผลิตจากสารประกอบอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ สามารถเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติ ผ่านการเผาไอน้ำที่ 400 - 800 °C ที่ความดันบรรยากาศ จนได้พื้นผิวรูพรุนที่มีความเป็นขั้วสูง เหมาะสำหรับการดูดซับโมเลกุลที่มีขั้วสูง เช่น ไขมัน
3. ซิลิกาเจล (Silica gel) : เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาทางเคมีของสารประกอบซิลิเกต และกรดกำมะถัน หรือกรดเกลือที่มีลักษณะคล้ายเจล แล้วจึงนำไปให้ความร้อนต่อเพื่อให้ตกเป็นผลึก เป็นวัสดุมีขั้ว จึงสามารถดูดซับโมเลกุลที่มีขั้วได้ดี โดยความสามารถในการดูดซับขึ้นอยู่กับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กับอุณหภูมิการนำไปใช้และการผลิต นิยมนำไปใช้ในการดูดความชื้นที่อุณหภูมิปกติ และมีความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่าย

4. ซีโอไลต์ มีลักษณะและสมบัติตามที่ได้กล่าวไปในบทที่แล้ว

2.4.9 การเสื่อมสภาพของตัวดูดซับ

เนื่องมาจากการใช้งานทำให้ตัวดูดซับถูกออกแบบมาอย่างเฉพาะเจาะจงต่อสารที่ถูกดูดซับ อย่างไรก็ตามการกระแทกและแรงขัดสีในเตาปฏิกรณ์ อาจทำให้เกิดความเสียหายขององค์ประกอบของตัววัสดุ เช่น อาจมีบางองค์ประกอบในโครงสร้างหลุดออกไป การแตกตัวเป็นชิ้นเล็กชิ้นน้อย เกิดเป็นการสูญเสียเชิงกล และอาจนำไปสู่การอุดตัน ซึ่งจะทำให้ความดันในระบบเพิ่มสูงขึ้น หรืออาจมาจากการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ หรือการเกิดขึ้นของสารเคมีบางชนิด ทั้งหมดส่งผลให้เกิดการอิมตัว หรือการเปลี่ยนแปลงสภาพและโครงสร้าง ซึ่งในบางวัสดุอาจสามารถนำไปผ่านกระบวนการคืนสภาพแล้วนำกลับมาใช้ใหม่ได้

2.5 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal process)

กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเป็นกระบวนการที่สารละลายหรือสารแขวนลอยถูกให้ทำให้เกิดผลึก (Crystallization) ผ่านการให้ความร้อนและความดันในระบบปิดในเทพลอนไลน์ซึ่งถูกบรรจุอยู่ภายในอโต้เคลปที่ทำจากเหล็กกล้าจนเกิดการเปลี่ยนสถานะ (Phase) กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลนี้สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ ที่ภาวะใต้วิกฤต (Subcritical) และภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical) ในภาวะใต้วิกฤตจะเป็นการให้อุณหภูมิในช่วง 100 °C ถึง 240 °C ในขณะที่ภาวะเหนือวิกฤตให้อุณหภูมิมากกว่า 1000 °C และความดันสูงถึง 3000 Bar [64]

ข้อดีของการสังเคราะห์สารหรือการปลูกผลึกผ่านวิธีนี้ คือ สามารถสังเคราะห์ผลึกของสารที่ขาดเสถียรภาพที่จุดหลอมเหลวได้ สามารถสังเคราะห์ผลึกของสารที่ความดันไอสูงใกล้เคียงกับจุดหลอมเหลว นอกจากนี้ยังสามารถสังเคราะห์ผลึกขนาดใหญ่ที่มีคุณภาพสูงโดยที่ยังสามารถควบคุมองค์ประกอบของสารให้เป็นไปตามความต้องการได้ และสามารถควบคุมขนาดของผลึกให้มีขนาดเป็นไปตามความต้องการได้ อย่างไรก็ตามวิธีการนี้ก็มีข้อเสียตรงที่อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองมีราคาสูงมากโดยเฉพาะตัวอโต้เคลป และยังไม่สามารถสังเกตการเติบโตของผลึกที่เกิดขึ้นได้

2.6 กระบวนการโซล-เจล (Sol-Gel process)

ในด้านวัสดุศาสตร์และวิศวกรรมวัสดุ กระบวนการโซล-เจลเป็นหนึ่งในวิธีการในการผลิตวัสดุของแข็งจากโมเลกุลขนาดเล็กที่มีความบริสุทธิ์สูง นิยมใช้สำหรับการผลิตโลหะออกไซด์โดยเฉพาะออกไซด์ของซิลิกา และไทเทเนียม รวมทั้งโพลีเมอร์ชนิดต่างๆ จัดเป็นกระบวนการเตรียมวัสดุแบบเปียก (Wet Process) กระบวนการเตรียมเริ่มต้นจาก “โซล” ซึ่งส่วนมากจะอยู่ในรูปของสารแขวนลอยที่มีขนาดอนุภาคประมาณ $0.1 - 1 \mu\text{m}$ เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาการควบแน่น (Hydrolysis and Condensation Reaction) กลายเป็นของแข็งที่เรียกว่า “Gel” จากการเชื่อมต่อกันเป็นโครงร่างตาข่ายของอนุภาค จากนั้นจะถูกทำให้แห้งจนได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่าง ๆ เช่น เส้นใย (Fiber) แอโรเจล (Aerogel) ซีโรเจล (Xerogel) อนุภาคผง (Powder) และการเคลือบฟิล์ม (Coating film) เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรมอื่น ๆ ต่อไป [60]

ปฏิกิริยาที่สำคัญในการกระบวนการโซล-เจล มี 3 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) การควบแน่นด้วยน้ำ (Water condensation) และการควบแน่นด้วยแอลกอฮอล์ (Alcohol condensation) ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ ค่าความเป็นกรด - เบส (pH) ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนของน้ำและสารตั้งต้น และอุณหภูมิ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสภาวะหรือเงื่อนไขที่แตกต่างกันจะส่งผลต่อโครงสร้างของโซล และเจล ที่แตกต่างกัน ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ จะต้องมีการคำนึงถึงคุณสมบัติทางเคมีของสารละลายซิลิกา โดยมีปฏิกิริยาที่สำคัญ คือ ปฏิกิริยาระหว่างซิลิกากับน้ำ ซึ่งเป็นกระบวนการทำให้เกิดการตกตะกอนมี 4 ขั้นตอนด้วยกัน ได้แก่ การละลาย (Solubility) การตกตะกอน (Precipitation) การรวมตัว (Agglomerate) และการเกิดพอลิเมอร์ (Polymerization) [65]

ความหมาย

โซล (Sol) คือ อนุภาคของแข็งที่เกิดการแขวนลอยอยู่ในของเหลว อนุภาคของของแข็งที่อยู่ในภายในของเหลวจะมีขนาดเล็กมาก ($\sim 1 - 1000 \text{ nm}$) จนมีแรงต้านทานแรงโน้มถ่วงจึงไม่มีการตกตะกอน และมีการกระจายตัวอยู่ทั่วไปโดยที่สารคอลลอยด์บางชนิดจะเปลี่ยนสภาพจากโซลเป็นเจล หรือจากเจลไปเป็นโซลได้ขึ้นอยู่กับสภาวะ เช่น อุณหภูมิ เป็นต้น

เจล (Gel) เป็นสารละลายแขวนลอยอีกชนิดหนึ่งซึ่งจับตัวแข็งเป็นวุ้น มีความหนืดสูงจนสารละลายมีความยืดหยุ่นอย่างของแข็ง เนื่องมาจากโครงข่าย (Network) ของเฟสที่กระจาย (Dispersed Phase) หรือคอลลอยด์ (Colloid) และสารตัวกลางทำกระจาย (Dispersed Medium) เกิดเป็นโครงข่ายเชื่อมโยง 3 มิติและมีความพรุนที่กระจายปกคลุมทั่วเฟสของเหลว มีขนาดไม่แน่นอนขึ้นอยู่กับภาชนะที่บรรจุ ถ้าโครงข่ายของของแข็งเกิด จากโซลที่เป็นอนุภาคคอลลอยด์ เจลที่เกิดขึ้นเรียกว่า คอลลอยด์เจล (Colloidal Gel) ถ้าโครงข่ายของของแข็งเกิดจากอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่าคอลลอยด์เจลที่เกิดขึ้นเรียกว่า โพลีเมอร์เจล (Polymeric Gel) โดยคอลลอยด์ เป็นเทอร์มที่ใช้ในการอธิบายสารผสมระหว่างของแข็ง-ของเหลว (หรือของเหลว-ของเหลว) ที่มีการกระจายตัวของเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยามให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อนุภาคของแข็งในหลายระดับ มีความเฉพาะเจาะจงต่อขนาดของอนุภาค ซึ่งต้องมีขนาดใหญ่กว่าขนาดของอะตอม แต่เล็กพอที่จะแสดงการเคลื่อนไหวแบบบราวน์เนียน (Brownian motion) เจลอาจเกิดได้จากการระเหยอย่างรวดเร็วของตัวทำละลายซึ่งเกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการอบแห้ง โครงร่างแหของเจลจะเคลื่อนย้ายต่อไปยังตำแหน่งต่าง ๆ จนเกิด การควบแน่นต่อไปเรื่อย ๆ เกิดเป็นโครงข่ายที่เชื่อมโยงกัน การหดตัวของเจล (Shrinkage) อาจเกิดขึ้นได้ในระหว่างการสังเคราะห์หรือการระเหยของของเหลวในระหว่างกระบวนการอบแห้ง รวมถึงการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของโครงร่างแห และการไล่น้ำออกจากรูพรุน การอบแห้งที่ภายใต้สภาวะปกติจะทำให้เกิดการหดตัวของ โครงสร้างของเจลทำให้ปริมาตรลดลง 5 ถึง 10 เท่าจากเดิม ซึ่งเจลที่เกิดจากการอบแห้งที่สภาวะปกติ เรียกว่า ซีโรเจล (Xerogel) แต่ถ้านำเจลไปอบแห้งในเครื่องอบไอน้ำความดันสูง (Autoclave) ภายใต้สภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical Condition) ซึ่งไม่มีชั้นผิวสัมผัสระหว่างของเหลว และไอน้ำ ไม่มีแรงดันคาпилลารี (Capillary Pressure) ส่งผลให้เกิดการหดตัวเพียงเล็กน้อยของเจล ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการอบแบบนี้เรียกว่า แอโรเจล (Aerogel) ซึ่งได้จากของแข็งที่มีขนาดเล็กประมาณ 1 % [66] นอกจากการอบแห้งด้วยความร้อนแล้ว การอบให้แห้งโดยความเย็นก็เป็นที่ยอมรับเช่นกัน โดยจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพสูงกว่า (ไล่น้ำออกจากโครงสร้างได้หมดโดยไม่เกิดความเสียหายต่อโครงสร้างวัสดุ) แต่มีต้นทุนในการผลิตที่สูงมากเช่นเดียวกัน

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Norihiro Murayama, Hideki Yamamoto และ Junji Shibata ในปี ค.ศ. 2002 [67] ได้ทำการศึกษากลไกการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากแก้วลอยถ่านหินผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลในสารละลายเบส 3 ชนิดได้แก่ NaOH, KOH และ Na_2CO_3 ทั้งแบบองค์ประกอบเดี่ยวและแบบผสม 2 องค์ประกอบ ภายในภาชนะอโต้เคลบขนาด 800 ซี.ซี. ที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 393 K และอัตราส่วนของเหลวต่อของแข็งที่ $100 \text{ g}/400 \text{ cm}^3$ ความเปลี่ยนแปลงต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นสมบัติทางกายภาพหรือทางเคมี เช่น โครงสร้างผลึก โครงสร้างพื้นผิว ความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุ และปริมาณไอออนของ Si^{4+} และ Al^{3-} ที่ละลายอยู่ในสารละลายเบสจะถูกทำการตรวจวัดและศึกษาตลอดกระบวนการสังเคราะห์ โดยกลไกในการตกผลึกของซีโอไลต์และหน้าที่ของเบสในกระบวนการสังเคราะห์จะถูกนำมาพิจารณา ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ประกอบด้วย 3 ส่วนหลักๆ ได้แก่การละลายของ Si^{4+} และ Al^{3-} ในแก้วลอยถ่านหิน การเกิดเจลสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตผ่านกระบวนการควบแน่นรวมตัวกันของซิลิเกตและอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ และการตกผลึกของเจลสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตจนกลายเป็นซีโอไลต์ จากผลการทดลองพบว่าสารละลาย NaOH มีความเหมาะสมที่สุดในการนำมาใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์พี เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคุณภาพมากที่สุด รองลงมาคือสารละลาย Na_2CO_3 ที่การฟอร์มตัวของซีโอไลต์พีจะเกิดขึ้นเป็นชั้นฟิล์มบางๆปกคลุมรอบพื้นผิว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อนุภาคแต่โครงสร้างภายในของซีโอไลต์จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกับที่เกิดขึ้นในสารละลาย NaOH ในกรณีของผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก KOH จะไม่ได้อยู่ในรูปซีโอไลต์พี แต่จะพบในรูปของผลึก Chabazite แทน ในงานวิจัยฉบับนี้ให้เหตุผลที่น่าสนใจเอาไว้ว่าสาเหตุที่เป็นเช่นนี้เพราะอิทธิพลของ K^+ ในสารละลายเบสที่ทำให้การตกผลึกเกิดขึ้นได้ช้า ในขณะที่สารละลาย Na_2CO_3 มีความสามารถในการทำละลายที่ต่ำจึงเป็นเหตุให้ความเป็นผลึกมีค่าต่ำตามไปด้วย ขณะที่ปริมาณ OH^- ในสารละลายเบสจะบ่งชี้ถึงความสามารถในการละลายของ Si^{4+} และ Al^{3-} ในแก้วลอยถ่านหิน และปริมาณความเข้มข้นของ Na^+ ในสารละลายเบสเป็นปัจจัยที่ใช้บ่งชี้ถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาและปฏิกิริยาทั้งหมดที่จะเกิดขึ้น

Takaaki Wajima และคณะ ในปี ค.ศ. 2006 [68] ได้ศึกษาการนำเอาภาคดินขาวที่เหลือใช้จากโรงงานกระดาษมีเปอร์เซ็นต์แคลเซียมในปริมาณสูงอยู่รูปแบบของ Anorthite และ Gehlenite ได้ทำการเติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเพื่อลดปริมาณของแคลเซียมลง ซีโอไลต์จะสังเคราะห์โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 2.5 M ที่อุณหภูมิ 80 °C เวลา 24 ชั่วโมง Ca และ Al ถูกสกัดจากซีโอไลต์ ส่วนของ Ca และ Al ที่สกัดจากแก้วมีความสัมพันธ์กับค่า pH (หลังจากการชะล้างตลอด 24 ชั่วโมง) เพื่อให้เกิดการผลิตซีโอไลต์ที่เหมาะสมกับการแลกเปลี่ยนไอออนบวก ในกรณีของ $pH > 5$ Hydroxysodalite และ LTA (Linde Type A) ถูกสังเคราะห์ขึ้นในผลิตภัณฑ์ ในกรณีของ $pH = 1-5$ ได้ผลิตภัณฑ์ LTA และ Na-P1 (Zeolite-P) ในกรณีของ $pH < 1$ มีการผลิตเพียง Na-P1 เท่านั้น การแลกเปลี่ยนไอออนบวก ความสามารถของผลิตภัณฑ์ที่มี Hydroxysodalite, LTA และ Na-P1 อยู่ที่ประมาณ 130, 200 และ 120 mol/kg ตามลำดับ สรุปได้ว่าการชะล้างกรดของภาคตะกอนจากกระดาษจะควบคุมรูปแบบของซีโอไลต์ทั้งสาม และ LTA และ Na-P1 มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกสูงเกินกว่า Hydroxysodalite การผลิตซีโอไลต์ที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกสูง (ประมาณ 220 cm/kg) หลังจากที่ได้ทำการชะล้างซีโอไลต์ในสารละลาย $pH = 3$. ในขั้นตอนนี้มีค่าความเป็นกรด - เบสต่ำนี้ Gehlenite จะถูกสกัดออกจากซีโอไลต์ ปริมาณ Ca ลดลงครึ่งหนึ่งแต่ยังคงปริมาณของ Si ไว้ และหลังจากการสลายตัวของแก้ว LTA อยู่ร่วมกับ Na-P1 ในผลิตภัณฑ์

Jatuporn Wittayakun และคณะ ในปี ค.ศ. 2008 [69] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์วายจากซิลิกาในแกลบ (RHS) โดยซิลิกาในรูปเฟสอสัณฐานที่ความบริสุทธิ์ 98% ถูกเตรียมขึ้นจากการนำแกลบไปกำจัดด้วยกรดไฮโดรคลอริกและเผาในอากาศ (Calcination) ซึ่งซิลิกาที่ได้มีประสิทธิภาพมากพอที่จะนำมาสังเคราะห์เป็นซีโอไลต์วาย จากการศึกษาพบว่าวิธีการสังเคราะห์แบบ 2 ขั้นตอนสามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดวายได้ในเฟสบริสุทธิ์ (ไม่พบการเจือปนของเฟสอื่นๆเลย)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นตอนในการสังเคราะห์เริ่มจากนำเจดสารตั้งต้นมาผสมรวมกันแล้วทิ้งไว้ในอุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง (Aging) ก่อนนำไปทำให้ตกผลึกที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 22 - 72 ชั่วโมง โดยเงื่อนไขที่ดีที่สุดคืออยู่ที่เวลาการตกผลึกที่ 24 ผลึกภัณฑ์ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ที่ได้มีเส้นผ่านศูนย์กลางของผลึกซีโอไลต์เฉลี่ยมีค่าตั้งแต่ 0.6 - 1.0 μm ในขณะที่ค่าเฉลี่ยขนาดอนุภาคมีค่าอยู่ที่ 10 μm ซึ่งเป็นผลมาจากการรวมตัวกันของอนุภาคขนาดเล็ก การเพิ่มเวลาในการตกผลึกมากขึ้น (มากกว่า 24 ชั่วโมง) จะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างกลายเป็นซีโอไลต์พี เกิดเป็นซีโอไลต์ที่มีเฟสผสมระหว่างเฟสของซีโอไลต์วายและพี เช่นเดียวกันผลที่ได้จากการสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียว (ไม่มีการทิ้งไว้ในอุณหภูมิห้องก่อนตกผลึก)

M. Meftah และคณะ ในปี ค.ศ. 2009 [70] ได้จากการศึกษาสังเคราะห์ซีโอไลต์พี โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยศึกษาอิทธิพลของเงื่อนไขการทดลองที่ว่าด้วยความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เวลา ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ที่ถูกควบคุม โดยนำดินขาวมาเผาที่อุณหภูมิ 500 °C และ 900 °C เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างเป็นเมตาควาโอลิน เวลาที่ใช้การในไฮโดรเทอร์มัลในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 72 ชั่วโมง จะฟอร์มตัวเป็นซีโอไลต์พี มีการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกผ่านการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และคลื่นวิทยุของ MAS NMR

Alias Mohd Yusof และคณะ ในปี ค.ศ. 2010 [70] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ในกลุ่มฟลูจาไซต์ คือ ซีโอไลต์เอ็กซ์และซีโอไลต์วาย รวมไปถึงซีโอไลต์เอจากซีเถ้าแกลบ (RHA) ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล การเตรียมซีเถ้าแกลบเริ่มจากการเผาแกลบในอากาศที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของซิลิกาให้อยู่ในรูปอสัณฐานที่ความบริสุทธิ์ 90 % ซึ่งเป็นเฟสที่สามารถเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ได้ดี การฟอร์มตัวของซีโอไลต์วายจาก RHA เป็นแบบกึ่งเสถียรส่งผลให้กระบวนการ Seeding และ Aging ถูกนำมาศึกษาเพื่อหลีกเลี่ยงการฟอร์มตัวของซีโอไลต์ชนิดอื่นๆ โดยเฉพาะซีโอไลต์ชนิดเอ และพี ซึ่งจะเข้าไปปนเปื้อนในซีโอไลต์วายที่สังเคราะห์ได้ การตรวจสอบจะกระทำผ่านเทคนิคการตรวจวัดองค์ประกอบและปริมาณของธาตุผ่านการเรืองแสงของรังสีเอ็กซ์ (XRF) วิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกผ่านการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และศึกษาหมู่ฟังก์ชันและการจับตัวกันของพันธะในสารตัวอย่างผ่านการกระตุ้นด้วยแสงอินฟราเรด (FTIR) นอกจากนี้ซีโอไลต์เอและเอ็กซ์ที่ความบริสุทธิ์สูง ไร่การปนเปื้อนของซีโอไลต์ในเฟสอื่นยังถูกสังเคราะห์ขึ้นสำเร็จจาก RHA ด้วยวิธีการเดียวกัน ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าซิลิกาในเฟสอสัณฐานที่สกัดได้จาก RHA สามารถถูกนำไปใช้เป็นแหล่งให้ซิลิกาในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ในกลุ่มฟลูจาไซต์และซีโอไลต์เอได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Dongmin An และคณะ ในปี ค.ศ. 2011 [72] ได้ทำการศึกษาการผลิตผงซิลิกาและถ่านกัมมันต์จากซีเถ้าแกลบผ่านวิธีการผลิตแบบดั้งเดิมที่มีความต่อเนื่องกัน ซีเถ้าแกลบซึ่งเป็นวัสดุเหลือใช้ที่ไม่ต้องการจากโรงงานผลิตไฟฟ้าจะถูกนำไปกัดด้วยกรดและต้มในเบสเพื่อกำจัดองค์ประกอบของแร่ธาตุปนเปื้อนอื่นๆ และสกัดเอาแต่สารละลายซิลิกาออกมาตามลำดับ จากนั้นสารละลายที่ผ่านการกรองแล้วจะถูกนำไปผลิตเป็นผงซิลิกาต่อไป ในขณะที่กากเหลือที่เหลือจากการกรองซึ่งมีองค์ประกอบของคาร์บอนอยู่สูงจะถูกนำไปใช้เป็นวัสดุตั้งต้นในการผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ต่อไป ซึ่งในที่นี้จะเน้นเฉพาะในเรื่องการผลิตผงซิลิกาเท่านั้น จากการทดลองพบว่าเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการเตรียมผงซิลิกาเป็นดังนี้ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ที่ 25 % โดยน้ำหนัก, ระยะเวลาในการกัดด้วยเบสที่ 4 ชั่วโมง และอัตราส่วนการแช่เคลือบด้วยสารละลาย (Impregnation) ของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตต่อ RHA ที่ 6:1 จะได้ผลได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์อยู่ที่ 84.57 โดยซีโอไลต์ที่ได้จากกระบวนการผลิตนี้อยู่ในรูปแบบไฮดรอกไซด์ของโครงสร้างอสังฐานที่มีพื้นผิวเรียบและความบริสุทธิ์สูง

Jan-Jezreel F. Saceda และคณะ ในปี ค.ศ. 2011 [73] ได้ทำการศึกษาและเปรียบเทียบซิลิกาที่สกัดออกมาได้จากแกลบ (RH) และซีเถ้าแกลบ (RHA) ผ่านกรรมวิธีการกัดด้วยกรดและการให้ความร้อน (Acid-and-Heat treatment) เริ่มแรกวัสดุตั้งต้น ซึ่งก็คือ RH และ RHA จะถูกรีฟลักซ์กับสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 3 M ที่อุณหภูมิ 358 K เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นจะถูกล้างและกรองจนมีค่า pH เป็นกลาง นำไปเผาต่อที่อุณหภูมิ 823 K เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แล้วนำมาละลายในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ กรองเพื่อเอาแต่สารละลายโซเดียมซิลิเกตที่มีองค์ประกอบของซิลิกาประมาณ 28 % โดยน้ำหนักมาผลิตเป็นซีโอไลต์ชนิดวายต่อไป การการตรวจวิเคราะห์พบว่าซิลิกาจาก RH ที่สกัดได้ผ่านกระบวนการนี้อยู่ในรูปอสังฐานที่ความบริสุทธิ์เกือบ 100 % ในขณะที่ซิลิกาที่สกัดได้จาก RHA จะอยู่ในรูปของผลึก Cristobalite และ Tridymite ที่ความบริสุทธิ์ 97.56 % เมื่อรวมกับความยากง่ายในการสกัด ความสามารถในการละลายและประสิทธิภาพในการกู้คืนผลิตภัณฑ์ซิลิกาแล้วสามารถสรุปได้ว่า ซิลิกาที่สกัดได้จากแกลบ (RH) มีความเหมาะสมมากกว่าในการนำมาผลิตเป็นซีโอไลต์

Seyed Naser Azizi และคณะ ในปี ค.ศ. 2012 [74] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์พิมายใต้สภาวะกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยศึกษาอิทธิพลของเงื่อนไขอัตราส่วน Si/Al ในช่วง 3 - 45 อุณหภูมิที่ใช้ในการตกผลึกระหว่าง 80 - 160 °C การเปลี่ยนแปลงของซีโอไลต์พิไปเป็นซีโอไลต์วายและอะนาลไซม์ (Analcime) เป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ โดยตัวอย่างจะถูกตรวจวัดสมบัติต่างๆผ่านเทคนิคการวิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกผ่านการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดฟิลด์เอ็ฟเฟกต์ (FE-SEM) และตรวจวัดหมู่ฟังก์ชันภายในโครงสร้างด้วย FT-IR spectroscopy

Yuanhui Wang และคณะ ในปี ค.ศ. 2013 [75] ได้ศึกษาการควบคุมวิธีการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากจีโอพอลิเมอร์เพื่อให้สามารถใช้วัสดุเหล่านี้ในอุตสาหกรรมได้อย่างมีประสิทธิภาพ ในการศึกษาในปัจจุบันกระทำในรูปผลึกซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์จากจีโอพอลิเมอร์ของเมตาคาโอลิน (Geopolymer metakaolin) ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 3.2$) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล hydrothermal กระบวนการเตรียมเริ่มต้นจากเตรียมสารละลายเบส (อัตราส่วน $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 1.0$) โดยการผสมโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10 g ในสารละลายโซเดียมซิลิเกต 50 ml จากนั้นจึงใส่เมตาคาโอลิน 60 g ลงไปผสมและปั่นกวนเป็นเวลา 20 นาที จนกระทั่งเป็นเนื้อเดียวกัน จนได้เป็นสารประกอบที่มีอัตราส่วนมวลของเมตาคาโอลิน สารละลายโซเดียมซิลิเกต และสารโซเดียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 6: 5: 1 แล้วย้ายไปบรรจุในแม่แบบทำจากสแตนเลส เขย่า 2 นาทีเพื่อไล่อากาศ ก่อนเก็บไว้ในอุณหภูมิ 90 °C ความชื้นสัมพัทธ์ 100 % เป็นเวลา 30 นาที เพื่อเร่งการแข็งตัว ก่อนถูกนำออกจากแม่พิมพ์ด้วยฟิล์ม PE (Polyethylene; PE) และอบแห้งที่อุณหภูมิ 60 °C ในน้ำเป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากการบ่มแล้วผลิตภัณฑ์จีโอพอลิเมอร์ที่ได้ คือ MK-GEO จะถูกเก็บไว้ในขวดเพฟลอนปริมาตร 100 ml ที่ความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ แตกต่างกันไป แล้วทำการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 80 - 120 °C เป็นเวลา 5 - 36 ชั่วโมง หลังจากการไฮโดรเทอร์มอลตัวอย่างจะถูกล้างให้สะอาดด้วยน้ำปอดประจุหลายครั้งจนกว่าค่าความเป็นกรด-ด่างจะมีค่า $\text{pH} < 10$ หลังจากนั้นจะถูกทำให้แห้งโดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก่อนจะถูกนำไปตรวจวัดสมบัติโดยใช้เทคนิค X-Ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD) เพื่อศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวอย่าง กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (FE-SEM) การทดสอบการดูดซับ / การดูดซับก๊าซ พื้นที่ผิวและระบบการวัดคาร์บอน และพื้นที่ผิวเฉพาะถูกคำนวณโดยใช้สมการ Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Edemarino Araujo Hildebrando และคณะ ในปี ค.ศ. 2014 [76] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์พีโดยใช้ดินขาวที่ผ่านการใช้งานแล้ว (Waste kaolin) เป็นแหล่งจ่ายซิลิกอนและอะลูมิเนียม และการปรับปรุงเวลาการตกผลึกให้มีค่าต่ำลง ดินขาวซึ่งเป็นวัสดุที่ได้จากโรงงานเคลือบกระดาษจะถูกเผาที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 115 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยการผสมดินขาว 2.53 g โซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมเมตาซิลิเกต ในเงื่อนไขอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 3.5 - 5 \text{ mol}$ และทำการสังเคราะห์โดยศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลที่ 90 - 115 °C นาน 20 ชั่วโมง โดยกำหนดอัตราส่วน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ให้มีค่า 4 mol และศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลที่ $90\text{ }^\circ\text{C}$ ตั้งแต่ 6 – 48 ชั่วโมง โดยกำหนดอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ให้มีค่า 4 mol ก่อนทำการตรวจวัดด้วย XRD ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวอย่างกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) การทดลองการดูดซับ / การดูดซับก๊าซ พื้นที่ผิวและระบบการวัดค่ารูพรุน และพื้นที่ผิวเฉพาะ ถูกคำนวณโดยใช้ Brunauer-Emmett-Teller (BET) พบว่าที่อุณหภูมิ $100\text{ }^\circ\text{C}$ ที่ 20 ชั่วโมง จะเกิดการฟอร์มตัวของซีโอไลต์ที่ดีที่สุด

Qing Tang และคณะ ในปี ค.ศ. 2015 [77] ได้ทำการอธิบายพื้นฐานและกระบวนการเปลี่ยนแปลงของ วัสดุรูพรุนชนิด P-type รูปทรงกลม โดยเป็นการวิเคราะห์โซดิฟิเคชัน หรือพื้นฐานของกลไกการเกิดของแข็งแบบว่องไวของส่วนผสมจีโอพอลิเมอร์เจล ณ อุณหภูมิที่สารแขวงลอยที่สูง วัสดุทรงกลมนี้จะเปลี่ยนรูปไปเป็นซีโอไลต์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ที่อุณหภูมิ $140\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 7 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์โดย XRD และ SEM บ่งชี้ว่าวัสดุทรงกลมที่สร้างขึ้นนี้ คือ ซีโอไลต์ชนิด P-type นอกจากนี้จากการวิเคราะห์โครงสร้างความเป็นรูพรุนของจีโอพอลิเมอร์ และซีโอไลต์ทรงกลมแสดงให้เห็นว่าบริเวณพื้นที่ผิวจำเพาะ BET มีค่าเท่ากับ 4.2 และ $42.08\text{ m}^2/\text{g}$ ตามลำดับ พบว่าการใช้สารละลาย Sodium dodecyl sulfate มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวซีโอไลต์ทรงกลมที่มีรูพรุน เพื่อนำไปใช้สำหรับการปรับปรุงคุณภาพของน้ำ

Jun Zhao และคณะ ในปี ค.ศ. 2016 [78] ได้ทำงานวิจัยเรื่องการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแตกสลายที่มีประสิทธิภาพด้วยมีซีโอไลต์วอยที่มีรูพรุนปานกลาง (Mesoporous zeolite) ผ่านวิธีการไฮโดรเทอร์มัลโดยมีการเติมโพลีเมอร์ คือ พลุโลนิค P123 บล็อกโคโพลีเมอร์เป็นแม่แบบ (Template) ให้เกิดรูพรุนในขนาดมีโซพอร์ส จากนั้นตัวอย่างจะถูกนำไปผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนเพื่อเพิ่มสมบัติและประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น ผลลัพธ์ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำมาตรวจสอบด้วยเครื่อง XRD, SEM, TEM, BET, NH_3 -TPD และ Py-IR และนำมาใช้ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาแตกสลายกับน้ำมันดีเซลผ่าน Micro-activity ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัว Meso-cat-3 ให้ค่าเขม่าที่ต่ำกว่าทุกตัว

Naruemon Setthaya และคณะ ในปี 2016 [79] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลและโซลโวลเทอร์มัล ซึ่งเป็นเทคนิคที่สำคัญในการสังเคราะห์วัสดุอินทรีย์ วัสดุตั้งต้นที่ถูกเลือกนำมาใช้ในการศึกษา คือ แกลบ และเมตาคาโอลิน โดยวัสดุทั้งสองชนิดจะทำหน้าที่เป็นแหล่งจ่ายซิลิกาและอะลูมินา ซึ่งเป็นลดปริมาณของเสียหรือของเหลือใช้ที่ไม่ต้องการในธรรมชาติผ่านการปรับปรุงให้เกิดประโยชน์ ซีเถ้าแกลบ (RHA) เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการเผาไหม้ของข้าวซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบไปด้วยซิลิกาในปริมาณสูงมาก ขณะที่เมตาคาโอลินประกอบขึ้นจากเฟสของอะลูมิโนซิลิกาภายหลังกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและโซลโวลเทอร์มัล ในส่วนของการไฮโดรเทอร์มัลโดยใช้แกลบและเมตาคาโอลินเป็นแหล่งให้ซิลิกาและอะลูมินา อัตราส่วนของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ในการทำปฏิกิริยามีค่า 4 M ในรายงานฉบับนี้ได้ทำการศึกษาถึงอิทธิพลของสารละลาย เวลาที่ใช้ในการปั่นกววน และระยะเวลาการพักสารก่อนการเตรียมโครงสร้างในระดับ μm แกลบและเมตาคาโอลินที่ผ่านการเตรียมจะถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination) ที่ 700 และ 750 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตามลำดับ ก่อนนำไปผสมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH 97 %) , เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) , เมทานอล (CH_3OH) แล้วสังเคราะห์ด้วยการไฮโดรเทอร์มัลและโซลโวลูเทอร์มัลที่ 120 °C ที่ระยะเวลา 6 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์จะถูกตรวจสอบโครงสร้างความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ลักษณะทางสัณฐานวิทยาและขนาดของผลึกผ่านกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์เอ็ฟเฟ็กต์ (FE-SEM) ความจุการดูดซับและคายออกของสารจะถูกตรวจวัดและวิเคราะห์ผ่านเทคนิคการดูดซับก๊าซไนโตรเจนด้วยเครื่อง Quantachrome autosorp-1 นอกจากนี้พื้นผิว ปริมาตร และขนาดของรูพรุนจะถูกวิเคราะห์และคำนวณจากสมการ Brunauer–Emmett–Teller (BET) และ Barrett–Joyner–Halenda (BJH) ตามลำดับ โดยจากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์อยู่ในรูปของผลึกนาโนซีโอไลต์ชนิดฟลูจาไซด์ และซีโอไลต์พี

Jing-Quan Wang และคณะ ในปี ค.ศ. 2016 [80] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ วายที่มีความบริสุทธิ์สูงโดยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล 2 ครั้งแบบใหม่จากดินขาวและควอทซ์ พบว่าวิธีการไฮโดรเทอร์มัลด้วยอุณหภูมิการกระตุ้นดินขาวต่ำๆสามารถทดแทนการเผากระตุ้นด้วยอุณหภูมิสูงในกระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์แบบปรกติได้ ซึ่งกระบวนการสังเคราะห์นี้ถูกแบ่งหลักๆออกเป็น 3 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนแรกเป็นกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลอัลคาไลน์แอคทิเวชัน (Hydrothermal alkali activation) หรือการกระตุ้นดินขาวด้วยการไฮโดรเทอร์มัลในสารละลายเบส ของดินขาวในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 2, 4 และ 8 M ขั้นตอนต่อมา คือ การทำละลายสารปนเปื้อนผ่านการเติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริก และเปลี่ยนสารทั้งหมดให้อยู่ในรูปสารละลายอะลูมิเนียมซิลิเกตก่อนฟอร์มขึ้นเป็นเจลอะลูมิเนียมซิลิเกตอสัณฐานผ่านการนำสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่กรองได้จากขั้นตอนแรกมาผสมกับสารละลายอะลูมิเนียมซิลิเกตอสัณฐานที่ผ่านการทำละลายด้วยกรดไฮโดรคลอริกแล้ว และขั้นตอนสุดท้ายเป็นการตกผลึกของเจลอะลูมิเนียมซิลิเกตเป็นซีโอไลต์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 1, 6, 12, 24 และ 48 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่าการไฮโดรเทอร์มัลแบบ 2 ขั้นตอนทำให้ได้มาซึ่งผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ชนิดวายที่มีความบริสุทธิ์สูงมาก ไร้ซึ่งสิ่งปนเปื้อนใดใด วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิดวานนี้จึงถูกเลือกนำมาใช้ในงานวิจัยฉบับนี้ นอกจากนี้ยังพบว่าการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะส่งผลต่อการฟอร์มตัวของซีโอไลต์ ที่ความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 2 M ภายหลังจากไฮโดรเทอร์มัลครั้งแรกจะพบเฟสของอะนาลไซม์ (Analcime) ซึ่งเมื่อเติมกรดไฮโดรคลอริกลงไปแล้วไม่ละลาย ทำให้ไม่สามารถฟอร์มตัวเป็นเจลและกลายเป็นซีโอไลต์ได้ แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ไปจนถึง 8 M จะพบเฟสของไฮดรอกซีแคนครินด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(Hydroxycancrinite) ซึ่งสามารถละลายได้หมดด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกและฟอรัมเป็น เจลอะลูมิโนซิลิเกตได้อย่างสมบูรณ์ จึงสามารถสันนิษฐานได้ว่าเฟสไฮดรอกซีแคนครินด์ ซึ่งเป็นเฟส หนึ่งของอัญมณีซิลิกา มีความสำคัญเป็นอย่างมากต่อการฟอรัมตัวเป็นซีโอไลต์วายเป็น และ ความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 8 M เป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการเกิดซีโอไลต์

Raquel de Andrade Bessa และคณะ ในปี ค.ศ. 2017 [81] ได้ศึกษาวิจัยการสังเคราะห์ซีโอไลต์เอและซีโอไลต์พี โดยใช้ดินขาว เป็นแหล่งให้ซิลิกาและอะลูมินาด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล ตลอดจนศึกษาโครงสร้าง สมบัติทางสเปกโทรสโกปี และวัสดุผสมซีโอไลต์กับอนุภาคนาโนแม่เหล็ก โดยได้ทำการตรวจวัดสมบัติของวัสดุเหล่านี้ด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกผ่านการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน (TEM) ซึ่งผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ยืนยันได้ว่าซีโอไลต์เอและซีโอไลต์พีที่ได้จากการสังเคราะห์มีการปนเปื้อนของแร่ควอตซ์จำนวนน้อยมาก และจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM ลักษณะของแม่เหล็กได้รับการยืนยันพฤติกรรมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของอนุภาคนาโนแม่เหล็ก และวัสดุผสมรวมทั้งตรวจสอบว่าสมบัติทางแม่เหล็กไม่ได้รับผลกระทบจากซีโอไลต์ในการก่อตัวเป็นวัสดุผสม ดังนั้นผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าสามารถนำวัสดุผสมซีโอไลต์ที่มีคุณภาพสูงมาใช้กับอนุภาคนาโนแม่เหล็กได้โดยพิจารณาจากต้นทุนต่ำที่ใช้แล้วทำให้เส้นทางนี้เป็นทางเลือกที่น่าสนใจสำหรับการกำจัดน้ำกระด้าง

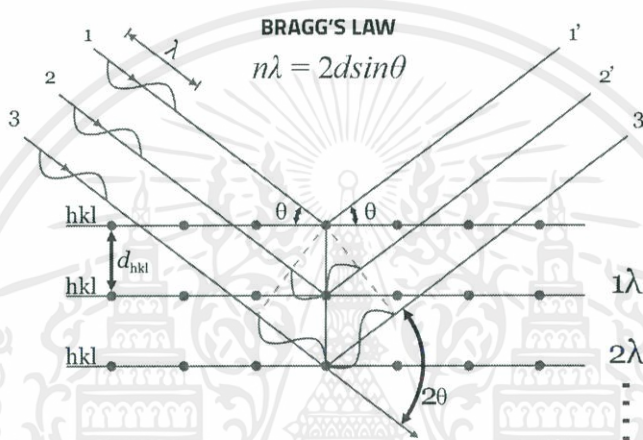
Larissa B. Bortolatto และคณะ ในปี ค.ศ. 2017 [82] ได้ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดวาย โดยใช้ซิลิกอนและอะลูมิเนียมที่ได้จากกากเหลือในอุตสาหกรรมกระดาษ ซึ่งเป็นแหล่งให้ซิลิกาและอะลูมินาชนิดทางเลือก ซึ่งจากของเหลือใช้ในทางอุตสาหกรรม และนำมาเปรียบเทียบกับซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วยสารเคมีและซีโอไลต์ที่ใช้ในทางการค้า โดยมีขั้นตอนการสังเคราะห์ คือ นำกากที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 400 °C เพื่อกำจัดเซลลูโลส และเผาที่ 800, 850 และ 900 °C ให้กลายเป็นเมตาควอลิน จากนั้นเมตาควอลินจะถูกนำไปผสมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และสารละลายโซเดียมซิลิเกต ก่อนทำการไฮโดรเทอร์มัลที่ 100 °C ปั่นแยกอนุภาคแล้วนำไปอบให้แห้ง ผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปตรวจวัดด้วยเทคนิคการวิเคราะห์องค์ประกอบและปริมาณของธาตุผ่านการเรืองแสงของรังสีเอ็กซ์ (XRF) วิเคราะห์โครงสร้างและความเป็นผลึกผ่านการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD), ศึกษาหมู่ฟังก์ชันและการจับตัวกันของพันธะในสารตัวอย่างผ่านการกระตุ้นด้วยแสงอินฟราเรด (FTIR) ลักษณะทางสัณฐานวิทยาผ่านกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รวมทั้งประเมินปริมาตรพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรและขนาดของรูพรุนจากการดูดซับก๊าซไนโตรเจนและสมการ BET จากผลการทดลองสรุปได้ว่ากระบวนการสังเคราะห์นี้ถือได้ว่ามีประสิทธิภาพเป็นอย่างมาก และซีโอไลต์สังเคราะห์ด้วยกระบวนการนี้มีประสิทธิภาพเทียบเท่าในทางการค้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8 เทคนิคการตรวจวัด

2.8.1 เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD)

เทคนิคนี้เป็นเทคนิคการวิเคราะห์วัสดุขั้นพื้นฐานแบบไม่ทำลายตัวอย่าง (Non-destructive analysis) นิยมใช้ในการศึกษาโครงสร้างของผลึก รวมไปถึงการจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลและสารประกอบทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ มีหลักการ คือ เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะส่งผลให้เกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมา ซึ่งจะทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ ดังภาพ 2.23 [83]



ภาพที่ 2.25 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในโครงผลึก [84]

จากสมการของ Bragg 's Law สามารถนำมาใช้อธิบายความสัมพันธ์ได้ ดังนี้

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.13)$$

| | | |
|-------|-----------|--------------------------------|
| เมื่อ | n | คือ ลำดับการสะท้อน |
| | λ | คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ |
| | d | คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก |
| | θ | คือ มุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์ |

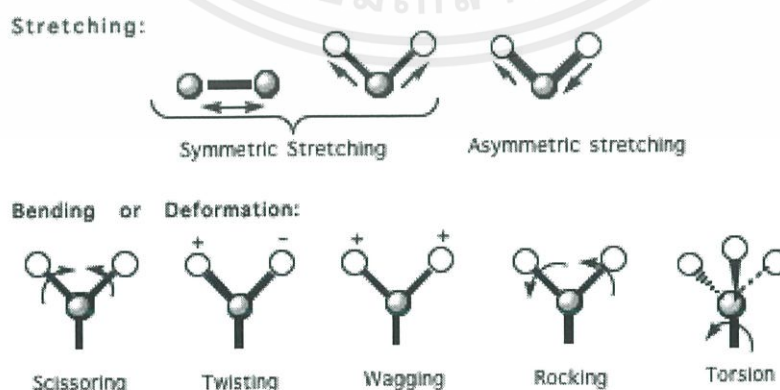
XRD ถูกนำไปใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบและแร่ธาตุ มีความสามารถในการแยกแยะประเภทและชนิดของวัสดุที่พบตามรูปแบบโครงสร้างของผลึก หรือจำแนกชนิดของธาตุที่ประกอบขึ้นเป็นวัสดุผ่านการวัดค่าความเข้มของรังสีสะท้อนที่ทำมุมต่างๆ แล้วนำมาเปรียบเทียบกับเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ฐานข้อมูลที่ได้จากการตรวจวัดโดยองค์กร JCPDs (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) สารประกอบแต่ละชนิดจะมีรูปแบบแพทเทินของ XRD (XRD pattern) ที่ตรวจวัดได้ที่แตกต่างกัน และมีเอกลักษณ์หรือความเฉพาะตัวของตัวเอง ซึ่งเปรียบได้กับลายนิ้วมือของมนุษย์ที่แตกต่างกันไปเป็นเอกลักษณ์เฉพาะบุคคลเนื่องมาจากความแตกต่างของรูปแบบโครงสร้างผลึกที่ส่งผลให้เกิดความแตกต่างกันของระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมที่จัดเรียงเป็นโครงสร้าง และขนาดที่แตกต่างกันของอะตอมของสารประกอบ ด้วยเหตุนี้เอง XRD จึงนิยมถูกนำไปใช้ในการวิเคราะห์สารประกอบที่มีสูตรโครงสร้างทางเคมีที่เหมือนกันแต่มีโครงสร้างของผลึกแตกต่างกัน [85,86]

2.8.2 เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FTIR)

เทคนิคนี้ใช้คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงอินฟราเรดที่ความยาวคลื่นในช่วง $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ หรือ $15.4 - 2.5 \text{ }\mu\text{m}$ เมื่อแสงอินฟราเรดเกิดการตกกระทบกับโมเลกุลของสารจะเกิดเป็นแรงอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างแสงกับโมเลกุลของสาร โดยแสงในช่วงที่มีความถี่ตรงกับความถี่การสั่นของพันธะในโมเลกุลสารจะถูกดูดกลืน เรียกว่าปรากฏการณ์นี้ว่าการเกิดเรโซแนนซ์ (Resonance) ดังนั้นความเข้มของแสงอินฟราเรดที่ทะลุผ่านสารตัวอย่าง (Transmitted Infrared) จึงมีความเข้มแสงลดลงในช่วง

การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเป็นขบวนการควันไทส์ (Quantized) กล่าวคือ การที่สารจะเกิดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดนั้น ความถี่ของรังสีที่ถูกดูดกลืนจะต้องมีค่าตรงกับความถี่การสั่นของพันธะนั้น โดยลักษณะของการสั่นของพันธะต่างๆของโมเลกุลสามารถเกิดในรูปแบบที่หลากหลาย เช่น การสั่นแบบยืด (Stretching) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงระยะห่างระหว่างอะตอม ทั้งในแบบสมมาตร (Symmetric) และไม่สมมาตร (Asymmetric) หรือการสั่นแบบโค้งงอ (Bending) จากการเปลี่ยนแปลงมุมของพันธะ ซึ่งสามารถแบ่งย่อยออกเป็นรูปแบบต่างๆ ได้อีก [89] ดังที่แสดงในภาพ 2.24 [79]

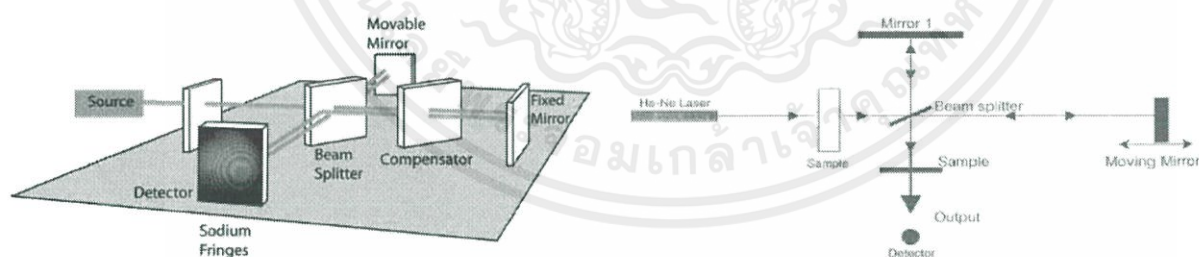


ภาพที่ 2.26 การสั่นของโมเลกุลในรูปแบบต่างๆ [87]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การสั่นในลักษณะต่างๆเหล่านี้ จะทำให้เกิดการดูดกลืนพลังงานที่เป็นค่าจำเพาะ แต่เนื่องจากในโมเลกุลหนึ่งๆ สามารถเกิดพันธะได้หลายรูปแบบ และพันธะแต่ละแบบก็สามารถเกิดการสั่นได้อีกหลากหลายรูปแบบเช่นกัน ส่งผลให้การดูดซับรังสีอินฟราเรดเกิดขึ้นได้ที่หลากหลายช่วงความถี่พร้อมๆกัน เกิดเป็นแถบ (Band) หรือพีก (Peak) ที่แสดงค่าปริมาณการดูดกลืนรังสี ในรูปร้อยละของแสงที่ทะลุผ่าน (% Transmittance) หรือปริมาณของรังสีที่สามารถทะลุผ่านตัวอย่างออกไปได้โดยเทียบกับความถี่ (เลขคลื่น หรือ ความยาวคลื่น) กราฟที่ได้จะถูกเรียกว่าอินฟราเรดสเปกตรัม โดยแต่ละแถบการดูดกลืนสามารถใช้ในการบ่งบอกลักษณะเฉพาะของโมเลกุลตัวนั้นๆได้ เช่น ค่าการทรานสมิตแตนซ์สูง สัญญาณที่ได้จะเป็นสัญญาณแบบอ่อน (Weak) ในทางกลับกันค่าการทรานสมิตแตนซ์ต่ำๆ จะได้สัญญาณที่เข้ม (Strong) หรือจากความกว้าง (Broad) และแคบ (Sharp) ของแถบการดูดกลืน ซึ่งความแตกต่างเหล่านี้จะถูกนำไปใช้ในการพิจารณาและระบุโครงสร้างของโมเลกุล นอกเหนือไปจากการพิจารณาค่าความยาวคลื่นเพียงอย่างเดียว [88]

หลักการทำงานของเครื่อง FTIR เริ่มต้นจากแหล่งกำเนิดรังสีอินฟราเรดจำพวกสารเฉื่อย (He, Ne Laser 6328 nm) ถูกทำให้ร้อนที่อุณหภูมิระหว่าง 1,000-1,800 °C เพื่อให้เกิดการปลดปล่อยของรังสีอินฟราเรดออกไปยังอินเตอร์เฟอโรมิเตอร์ (Interferometer) ที่ประกอบไปด้วยกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ (Moving mirror) และกระจกที่ยึดติดอยู่กับที่ (Fixed mirror) ที่ทำมุมตั้งฉากกันแล้วผ่านไปยังตัวแยกแสง (Beam Splitter) ที่ทำหน้าที่แยกคลื่นแสงออกเป็นสองส่วนเท่าๆกัน ส่วนหนึ่งจะผ่านทะลุออกไป อีกส่วนหนึ่งจะสะท้อนกลับเข้าสู่กระจกที่เคลื่อนที่ได้ โดยใช้แสงเลเซอร์เพื่อช่วยปรับระยะการเคลื่อนที่ของกระจกให้มีระยะและทิศทางการเคลื่อนที่ของคลื่นแสงทั้งสองส่วนมาบรรจบรวมกันเป็นลำแสงเดี่ยวผ่านไปยังสารตัวอย่าง ระบบเช่นนี้มีชื่อเรียกว่า The Michelson Interferometer [89]

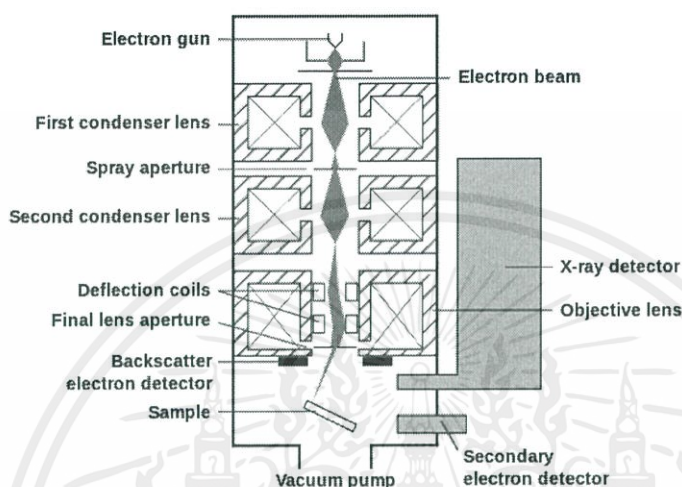


ภาพที่ 2.27 ระบบ Michelson Interferometer ใน FTIR สเปกโตรมิเตอร์ [90]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8.3. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)

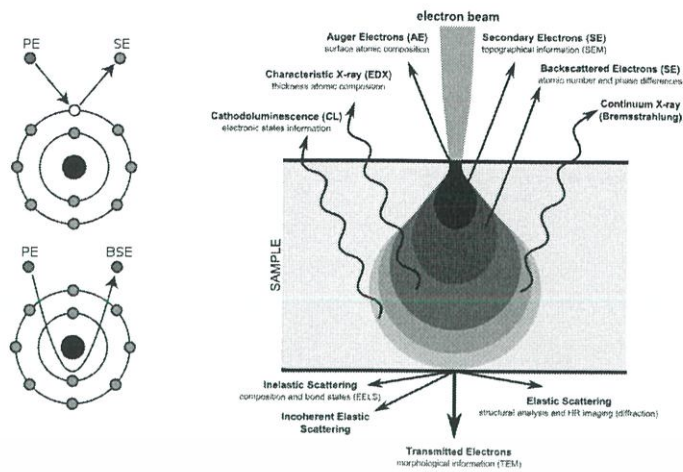
เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวอย่างผ่านการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน โดยเทคนิคนี้สามารถนำมาใช้ในการศึกษาตัวอย่างทั้งทางชีวภาพและทางวัสดุศาสตร์ ภาพที่ได้จะอยู่ในลักษณะ 3 มิติ ที่กำลังขยายตั้งแต่ 20 - 800,000 เท่า [91] ดังแสดงในภาพ 2.26



ภาพที่ 2.28 แสดงองค์ประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [92]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีองค์ประกอบ คือ แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron Gun) ซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนจ่ายให้กับระบบ จากนั้นอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าผ่านคอลัมน์สุญญากาศด้วยความต่างศักย์เร่ง (Accelerating Voltage) ในช่วง 0 – 50 kV โดยทิศทางการเคลื่อนที่จะถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lens) 2 ชุด หรือมากกว่า และปริมาณของอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดยแอฟเพอร์เจอร์ (Aperture) หรือช่องเปิดซึ่งมีขนาดต่าง ๆ กัน ตามลักษณะการใช้งาน แล้วถูกรวมเป็นลำแสงผ่านเลนส์ (Condenser Lens) เพื่อปรับลำอิเล็กตรอน (Electron Beam) ให้มีขนาดแคบลงและมีความเข้มสูงขึ้น ก่อนจะวิ่งผ่านเลนส์วัตถุ (Objective Lens) เพื่อปรับจุดโฟกัสของลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้อยู่บนผิวตัวอย่างพอดีทั่วไปแล้วลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบบนผิวตัวอย่างจะมีขนาดอยู่ในช่วง 5 ถึง 200 nm และการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนพื้นผิวตัวอย่างจะถูกควบคุมผ่านชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (Scanning Coil) เพื่อให้เกิดการปลดปล่อยของสัญญาณ โดยสัญญาณที่ปล่อยออกมามี 2 แบบ คือ อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electrons, SE) และ อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Back Scattered Electrons, BSE) ซึ่งทั้ง 2 สัญญาณจะถูกตรวจจับด้วยอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณ (Detector) แล้วประมวลผลออกเป็นภาพแสดงบนจอภาพ [83] ดังแสดงในภาพที่ 2.27

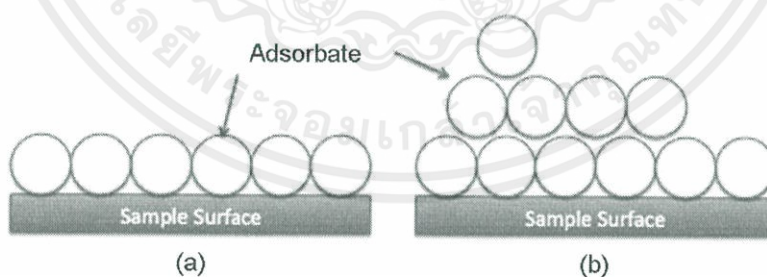
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.29 แรงแंत्रกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างอิเล็กตรอนกับพื้นผิวหน้าของชิ้นงาน [93]

2.8.4 การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาด ปริมาตร และการกระจายตัวของรูพรุนด้วยวิธีบีอีที (BET)

การหาพื้นที่ผิวจำเพาะบีอีที (BET) ตามทฤษฎีของ Brunauer-Emmett-Teller เป็นเทคนิควิธีการในการตรวจวัดพื้นที่ผิวของวัสดุที่มีความเป็นรูพรุนผ่านการศึกษาคัดซับของก๊าซไนโตรเจนหรือก๊าซที่มีขนาดเล็กชนิดอื่นๆ โดยสมมติว่าการดูดซับของก๊าซเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอทั่วพื้นผิวของวัสดุ และการดูดซับของก๊าซบนพื้นที่ผิวดังกล่าวจะสามารถเกิดขึ้นได้ดีกว่าการดูดซับตัวเองของก๊าซ นอกจากนี้ในการตรวจวัดคำนึงถึงเพียงจำนวนโมเลกุลที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวแบบชั้นเดียว (Monolayer) เท่านั้น



ภาพที่ 2.30 การดูดซับแบบชั้นเดียวและหลายชั้น [94]

จนได้เป็นสมการความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของก๊าซที่ถูกดูดซับ (V) กับความดันสัมพันธ์ (P/P_0) ของวัสดุที่เพิ่มขึ้น เป็นสมการที่เรียกว่า “สมการ BET” ดังที่แสดงในสมการ จากนั้นค่าการดูดซับทางกายภาพที่ได้จากสมการความสัมพันธ์ หรือไอโซเทอมการดูดซับ จะถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาด และปริมาตรพื้นที่ผิวของรูพรุนต่อไป [95]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0} \quad (2.14)$$

| | | |
|-------|----------------|--|
| เมื่อ | P | คือ ความดันย่อยของก๊าซไนโตรเจน (มิลลิเมตรปรอท) |
| | P ₀ | คือ ความดันอิ่มตัวของก๊าซไนโตรเจน ณ อุณหภูมิที่ศึกษา (มิลลิเมตรปรอท) |
| | V | คือ ปริมาตรก๊าซที่ถูกดูดซับที่ความดัน P |
| | V _m | คือ ปริมาตรก๊าซที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวแบบชั้นเดียว |
| | C | คือ ค่าคงที่ที่มีค่าขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ |

จากสมการ BET นำไปพล็อตเป็นกราฟ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน (Slope, s) และจุดตัดแกน
 วย (Y-intercept, i) ดังสมการ

$$s = \frac{C - 1}{V_m C} \quad (2.15)$$

$$i = \frac{1}{V_m C} \quad (2.16)$$

ซึ่งมีความสัมพันธ์กับปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุในลักษณะโมเลกุลชั้นเดียว
 (V_m) ดังนี้

$$V_m = \frac{1}{s + i} \quad (2.17)$$

สมการหาพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ

$$S_{sp} = \frac{N_A a_{max} S_0}{W} \quad (2.18)$$

เมื่อ S_{sp} คือพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ (ตารางเมตรต่อกรัม)

N_A คือ เลขอวกาโต (6.02×10²³) (โมเลกุลต่อกรัมโมล)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- a_{\max} คือ จำนวนโมเลกุลของก๊าซที่ถูกดูดซับแบบชั้นเดียว ($V_m/22414$)
- S_0 คือ พื้นที่ผิวหน้าตัดของโมเลกุลของก๊าซที่ถูกดูดซับ (ตารางเมตร)
- W คือ น้ำหนักของสารหรือตัวดูดซับ (g)

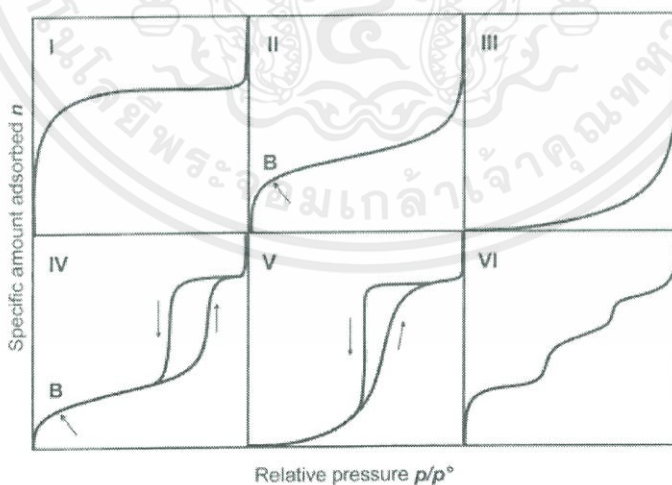
ปริมาตรรูพรุนรวม (V_p) และขนาดรูพรุนเฉลี่ย (r_p^-) ของวัสดุ สามารถคำนวณได้จากสมการความสัมพันธ์ ดังนี้

$$V_p = \frac{V_g}{\rho} \quad (2.19)$$

$$r_p^- = \frac{2V_p}{S_f} \quad (2.20)$$

- เมื่อ V_g คือ ปริมาตรของก๊าซที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุที่ (P/P_0) ≈ 1
- ρ คือ ความหนาแน่นของก๊าซในโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของวัสดุที่ความดันสัมพันธ์ (P/P_0) ≈ 1
- S_f คือ พื้นที่ผิวของวัสดุที่ทดสอบได้

ไอโซเทอมการดูดซับที่ได้จากสมการ BET สามารถแบ่งออกเป็น 5 ชนิด ตามที่ได้กล่าวไปแล้ว ในบทที่ 2 [97,98,99] ดังแสดงในภาพ



ภาพที่ 2.31 ไอโซเทอมการดูดซับแบบต่างๆ [96]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

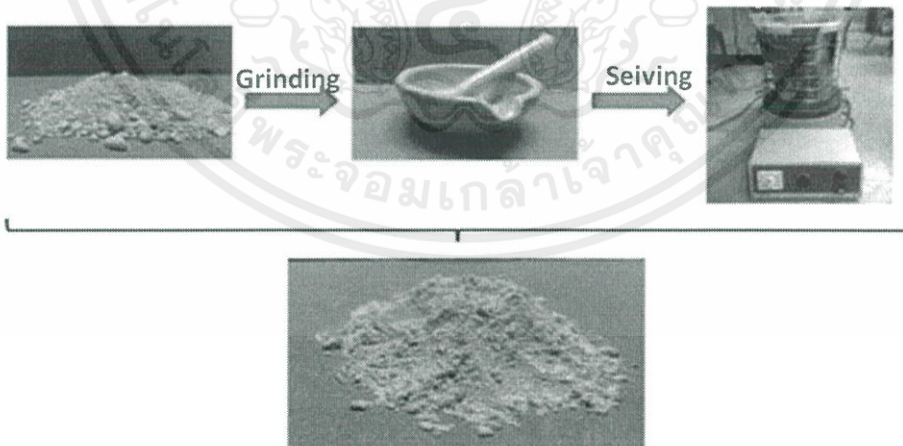
จากการค้นข้อมูลพบว่าดินขาวมีองค์ประกอบเป็นอะลูมิเนียมซิลิเกต และมีความสามารถที่จะทำเป็นตัวดูดซับซีโอไลต์ได้ จากการศึกษางานวิจัยพบว่าการนำดินขาวมาสังเคราะห์เป็นซีโอไลต์ได้นั้น มีด้วยกัน 2 วิธีหลักๆ คือ วิธีที่หนึ่ง การนำดินขาวไปเผาเพื่อแตกโครงสร้างออกแล้วนำไปไฮโดรเทอร์มัลเพื่อฟอร์มตัวเป็นซีโอไลต์ ส่วนวิธีที่สอง เป็นการนำดินขาวมาไฮโดรเทอร์มัลก่อนเพื่อเปลี่ยนโครงสร้างแล้วนำไปไฮโดรเทอร์มัลอีกครั้ง ซึ่งทางผู้วิจัยเลือกวิธีที่สองเนื่องมาจากเป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ให้ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่าวิธีการสังเคราะห์แบบที่หนึ่ง

โดยในการวิจัยในครั้งนี้จะทำการสังเคราะห์ตัวดูดซับซีโอไลต์พีและตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์วาย จากดินขาวธรรมชาติ โดยมีรายละเอียดของสารตั้งต้น กระบวนการทดลอง สารเคมี และขั้นตอนการดำเนินงานดังนี้

3.1 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 ดินขาวและการคัดกรองขนาด

เบื้องต้นดินขาวที่เสาะหามาได้นั้น มีลักษณะเป็นดินก้อนใหญ่ๆ ปนมากับผงละเอียดขนาดเล็ก จึงจำเป็นต้องทำให้ดินขาวจากก้อนใหญ่ให้มีขนาดเล็กลง โดยนำไปบดในครกให้เป็นผงเสียก่อน หลังจากนั้นนำผงดินขาวที่บดไปคัดเลือกขนาดผ่านเครื่องแยกขนาด (Sieving) ให้มีขนาดต่ำกว่า 90 μm จึงจะนำไปใช้ในกระบวนการทดลอง



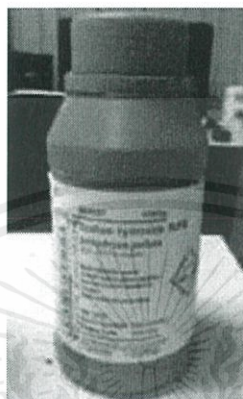
ภาพที่ 3.1 กระบวนการคัดแยกขนาดดินขาว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.2 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH)

โซเดียมไฮดรอกไซด์ใช้เป็นสารละลายในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

1. เป็นของแข็งสีขาวลักษณะเป็นเม็ด (Beads)
2. มีค่ามวลโมเลกุล 39.997 g/mol
3. สูตรโมเลกุล คือ NaOH

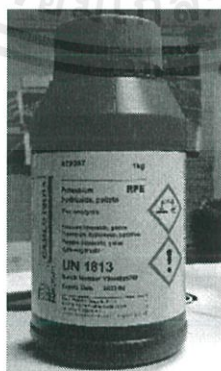


ภาพที่ 3.2 โซเดียมไฮดรอกไซด์

3.1.3 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide, KOH)

โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ใช้เป็นสารละลายในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

1. เป็นของแข็งสีขาวลักษณะเป็นเม็ด (Beads)
2. มีค่ามวลโมเลกุล 56.11 g/mol
3. สูตรโมเลกุล คือ KOH



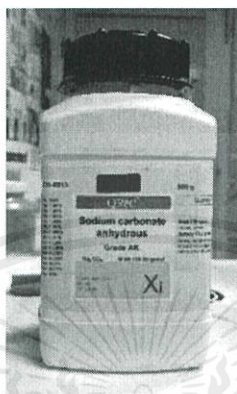
ภาพที่ 3.3 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.4 โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate, Na_2CO_3)

โซเดียมคาร์บอเนตใช้เป็นสารละลายในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

1. เป็นของแข็งสีขาวลักษณะเป็นเม็ด (Beads)
2. มีค่ามวลโมเลกุล 105.99 g/mol
3. สูตรโมเลกุล คือ Na_2CO_3

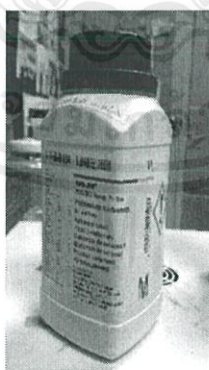


ภาพที่ 3.4 โซเดียมคาร์บอเนต

3.1.5 โพแทสเซียมคาร์บอเนต (Potassium carbonate, K_2CO_3)

สารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนตใช้เป็นสารละลายในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

1. เป็นของแข็งสีขาวลักษณะเป็นเม็ด (Beads)
2. มีค่ามวลโมเลกุล 138.25 g/mol
3. สูตรโมเลกุล คือ K_2CO_3



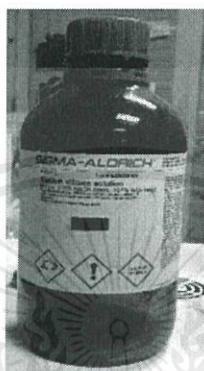
ภาพที่ 3.5 โพแทสเซียมคาร์บอเนต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.6 สารละลายโซเดียมซิลิเกต (Sodium silicate solution)

สารละลายโซเดียมซิลิเกตเป็นสารละลายในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

1. เป็นของเหลวสีใส
2. มีค่ามวลโมเลกุล 208.33 g/mol
3. สูตรโมเลกุล คือ Na_2SiO_3



ภาพที่ 3.6 สารละลายโซเดียมซิลิเกต

3.1.7 กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl)

ใช้ในการทำปฏิกิริยากับสารปนเปื้อน (Impurity) ที่อยู่ในดินขาว

1. เป็นของเหลวสีใส
2. มีค่ามวลโมเลกุล 36.461 กรัมต่อโมล
3. สูตรโมเลกุล คือ HCl



ภาพที่ 3.7 กรดไฮโดรคลอริก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.8 กรดเปอร์คลอริก (Perchloric acid, HClO_4)

ใช้ในการทำปฏิกิริยากับสารปนเปื้อน (Impurity) ที่อยู่ภายในดินขาว

1. เป็นของเหลวสีใส
2. มีค่ามวลโมเลกุล 100.46 g/mol
3. สูตรโมเลกุล คือ HClO_4

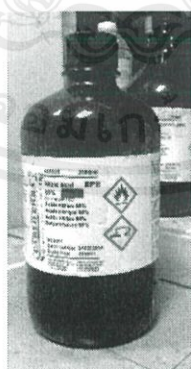


ภาพที่ 3.8 กรดเปอร์คลอริก

3.1.9 กรดไนตริก (Nitric acid, HNO_3)

ใช้ในการทำปฏิกิริยากับสารปนเปื้อน (Impurity) ที่อยู่ภายในดินขาว

1. เป็นของเหลวสีใส
2. มีค่ามวลโมเลกุล 63.012 g/mol
3. สูตรโมเลกุล คือ HNO_3



ภาพที่ 3.9 กรดไนตริก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.10 กรดซัลฟูริก (Sulfuric acid, H_2SO_4)

ใช้ในการทำปฏิกิริยากับสารปนเปื้อน (Impurity) ที่อยู่ภายในดินขาว

1. เป็นของเหลวสีใส
2. มีค่ามวลโมเลกุล 98.08 g/mol
3. สูตรโมเลกุล คือ H_2SO_4

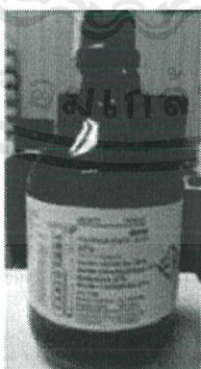


ภาพที่ 3.10 กรดซัลฟูริก

3.1.11 กรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid, H_3PO_4)

ใช้ในการทำปฏิกิริยากับสารปนเปื้อน (Impurity) ที่อยู่ภายในดินขาว

1. เป็นของเหลวสีใส
2. มีค่ามวลโมเลกุล 98.00 g/mol
3. สูตรโมเลกุล คือ H_3PO_4



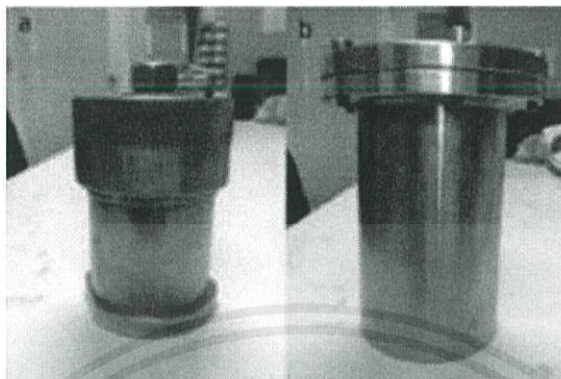
ภาพที่ 3.11 กรดฟอสฟอริก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจากดินขาวด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

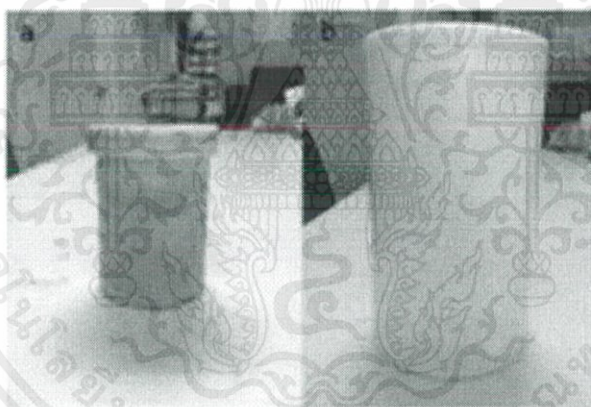
3.2.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้

1. ออโต้เคลป (Autoclave) ขนาด 100 ml และ 500 ml



ภาพที่ 3.12 a) ออโต้เคลปขนาด 100 ml b) ออโต้เคลปขนาด 500 ml

2. เทฟลอนไลน์ (Teflon lined) ขนาด 100 ml และ 500 ml



ภาพที่ 3.13 a) เทฟลอนไลน์ขนาด 100 ml b) เทฟลอนไลน์ขนาด 500 ml

3. ตู้อบร้อนแบบมีพัดลม (Oven) จากบริษัท Memmert รุ่น UF 160

- ความจุ 161 ลิตร
- ช่วงอุณหภูมิ 5 °C ถึง 300 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.14 ตู้อบลมร้อนแบบมีพัดลม (Oven)

4. ชุดกรองสารระบบสุญญากาศ (Vacuum filtration membrane)

- ขนาด 250 ml/1000 ml



ภาพที่ 3.15 ชุดกรองสารระบบสุญญากาศ

5. เยื่อกรองไนลอน (Nylon membrane filters)

- ขนาดรูกรอง 0.45 μm
- เส้นผ่านศูนย์กลางเยื่อกรอง 47 mm
- จากบริษัท Whatman, CAT No7404-004

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.16 เยื่อกรองไนลอน

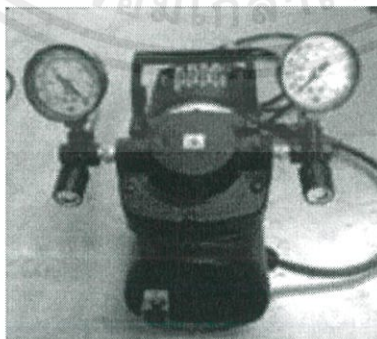
7. เครื่องเขย่าคัดแยกอนุภาคด้วยตะแกรง (sieving machine)

- จากบริษัท Retch รุ่น AS200



ภาพที่ 3.17 เครื่องเขย่าคัดแยกอนุภาคด้วยตะแกรง

8. ปั๊มสุญญากาศ (Rotary pump)



รูปที่ 3.18 ปั๊มสุญญากาศ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

9. เครื่อง Homogenizer dispersing machine

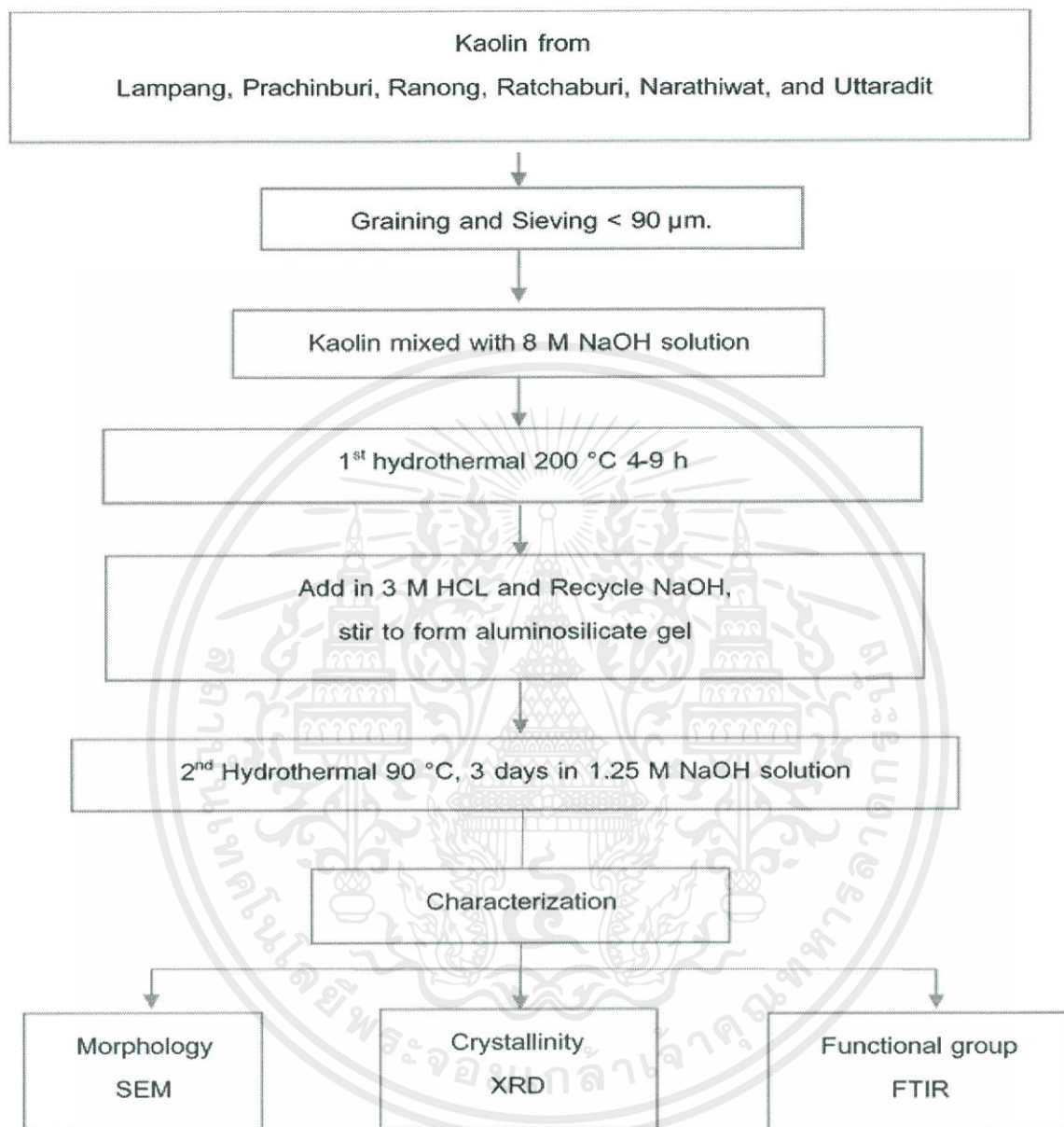


ภาพที่ 3.19 เครื่อง Homogenizer (30,000 รอบ/วินาที)

10. ขวดพลาสติก (Plastic bottles) ขนาด 60 ml
11. ปีกเกอร์พลาสติก (Plastic beaker) ขนาด 250 ml
12. ปีกเกอร์แก้ว (Beaker) ขนาด 250 ml
13. แผ่นเปลวอะลูมิเนียม (Aluminium foil)
14. เครื่องชั่งสาร (Weight balance)
15. กระบอกตวง (Cylinder)

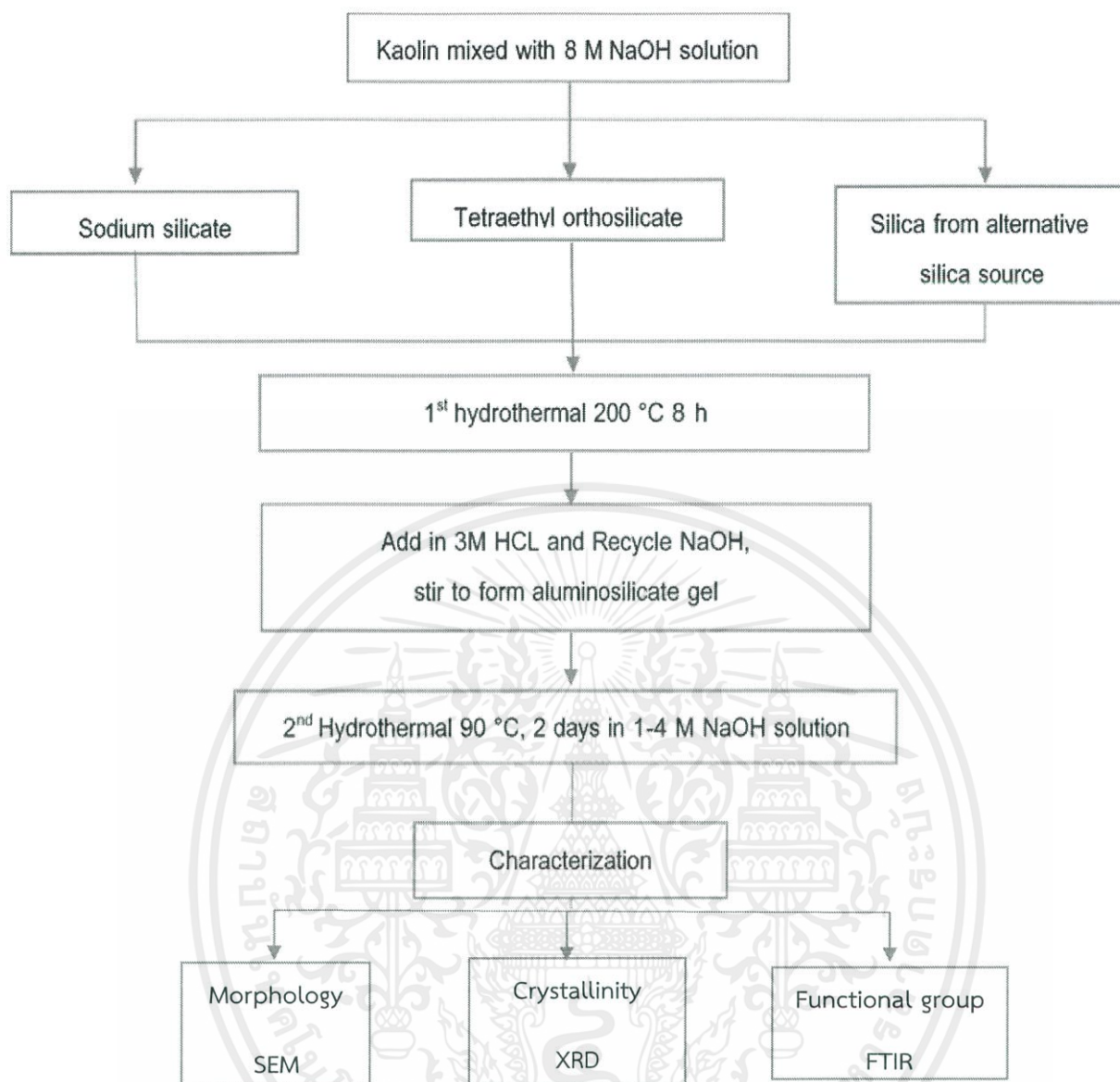
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์พีจากดินขาวด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล



ภาพที่ 3.20 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ซีโอไลต์พี แบบไม่มีการเติมซิลิเกตเพิ่ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.21 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ซีโอไลต์พี แบบมีการเติมซิลิเกตเพิ่ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากดินขาว

ได้ศึกษาการทำกรทดลองจากงานวิจัยของ Jing-Quan Wang, Ya-Xi Huang, Yuanming Pan, และ Jin-Xiao Mi ที่ทำการไฮโดรเทอร์มัลดินขาวที่ 240 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 M แต่ในการทดลองนี้จะใช้อุณหภูมิที่ 200 °C และทำการเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังนี้

3.2.2.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์พี (Zeolite P) แบบไม่เต็มซิติเกต

- ทำการศึกษาดินขาวแต่ละพื้นที่ในประเทศไทย ได้แก่ ดินขาวจังหวัด ลำปาง, ปราจีน, ระนอง, ราชบุรี, นราธิวาส และอุตรดิตถ์

- ทำการศึกษาเวลาที่ใช้ในการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 1 ตั้งแต่เวลา 4 – 9 ชั่วโมง

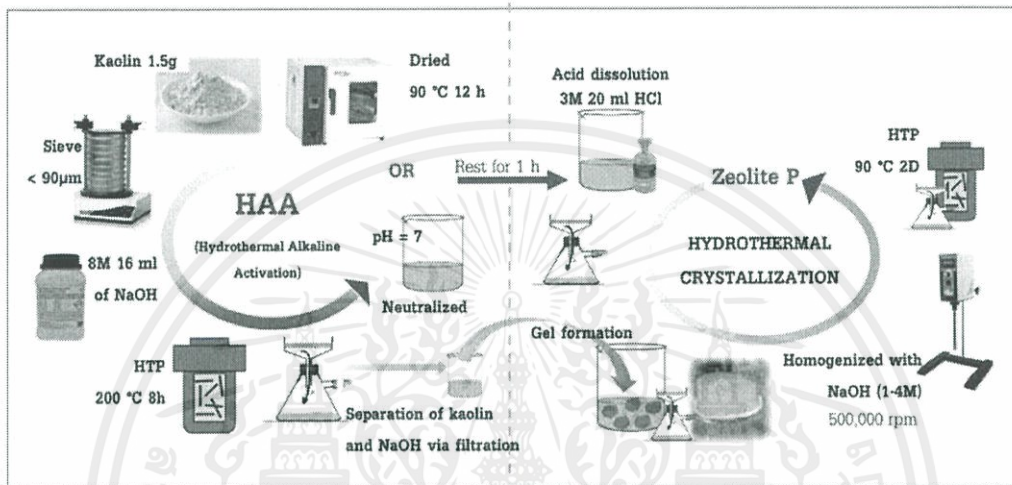
- ทำการศึกษาความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกที่มีอิทธิพลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์พี

โดยมีขั้นตอนในการสังเคราะห์ ดังนี้

1. เนื่องจากดินขาวที่ได้รับมามีลักษณะเป็นก้อนใหญ่จึงจำเป็นต้องนำไปทำความสะอาดเอาสิ่งปนเปื้อนเบื้องต้นออก บดให้เป็นผงละเอียด และกรองด้วยเครื่องแยกขนาดให้มีขนาดต่ำกว่า 90 μm เพื่อนำมาใช้ในการทดลอง
2. นำดินขาวจากจังหวัด ลำปาง, ปราจีน, ระนอง, ราชบุรี, นราธิวาส และ อุตรดิตถ์ ปริมาณ 1.5 g ผสมกับในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาตร 16 ml ความเข้มข้น 8 M ตามลำดับ คนให้เข้ากันดี
3. นำไปไฮโดรเทอร์มัลครั้งแรกที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 4 - 9 ชั่วโมง แล้วนำออกมา quench ในถึงน้ำแข็งทันที
4. หลังจากที่เอาไฮโดรเทอร์มัลเรียบร้อยแล้ว นำสารผสมที่ได้มากรองแยกดินขาวออกจากสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยยังต้องเก็บสารละลายไว้เพื่อใช้ในขั้นตอนต่อไป
5. นำดินขาวที่ได้มาล้างด้วยน้ำปลอดประจุแล้วปรับค่า pH ให้เป็นกลาง จากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 1 คืน
6. ผสมดินขาวเข้ากับน้ำปริมาตร 10 ml ปั่นกวนเพื่อให้ดินขาวกระจายตัวสม่ำเสมอ
7. เมื่อดินขาวกระจายตัวสม่ำเสมอเติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 3 M ปริมาตร 20 ml ลงไป ปั่นกวนต่อเป็นเวลา 30 นาที
8. กรองสารละลายกรดที่มีดินขาวอยู่ แล้วนำสารละลายที่ผ่านการกรองมาปรับค่า pH ให้เป็นกลางอีกรอบผ่านการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เก็บไว้จากการไฮโดรเทอร์มัลครั้งแรก ในขั้นตอนนี้สารละลายจะเกิดการฟอร์มตัวเป็นเจลสีขาว
9. กรองเอาน้ำออกจากเจลแล้วนำเจลไปใส่ในขวดพลาสติกขนาด 250 ml

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

10. นำเจลที่เก็บไว้มาเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาตร 45 ml ที่ความเข้มข้น 1.25 M ตามลำดับ ปั่นจนให้เข้ากันโดยเครื่อง Homogenizer ความเร็ว 30,000 รอบ/วินาที (rpm)
11. ทำการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 2 วัน
12. ล้างด้วยน้ำปลอดประจุแล้วอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลาข้ามคืน
13. เก็บตัวอย่างในภาชนะปิดและรักษาในที่แห้งเพื่อนำไปตรวจวัดคุณสมบัติต่อไป



ภาพที่ 3.22 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวดูดซับซีโอไลต์พีจากดินขาว แบบไม่เติมซิลิกา

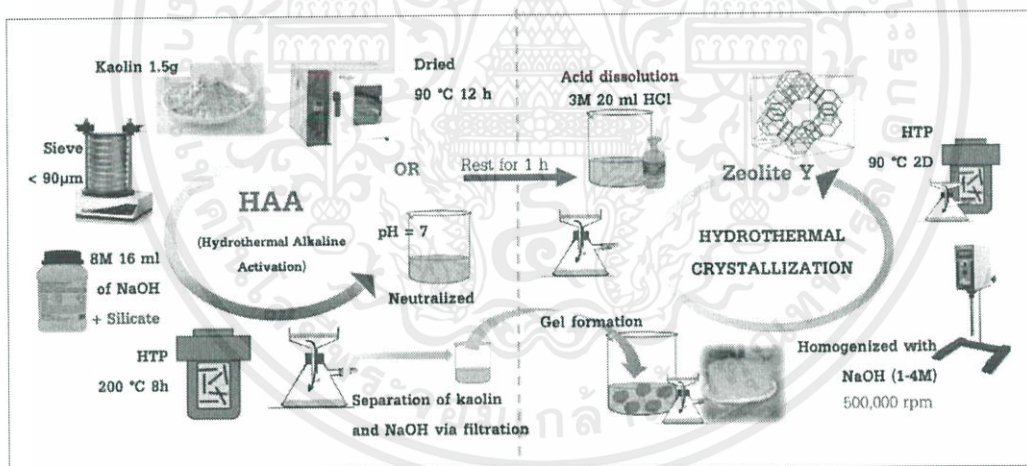
3.2.2.2 การสังเคราะห์ตัวดูดซับซีโอไลต์ชนิดพี (Zeolite P) แบบเติมซิลิกา

ทำการศึกษาความชนิดและความเข้มข้นของเบส ชนิดของกรด สารเติมซิลิกา และผลของเทคนิคการ Aging และ Seeding ต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากดินขาว โดยมีขั้นตอนการสังเคราะห์ดังนี้

1. เนื่องจากดินขาวที่ได้รับมามีลักษณะเป็นก้อนใหญ่จึงจำเป็นต้องนำไปทำความสะอาดเอาสิ่งปนเปื้อนเบื้องต้นออก บดให้เป็นผงละเอียด และกรองด้วยเครื่องแยกขนาดให้มีขนาดต่ำกว่า 90 μm เพื่อนำมาใช้ในการทดลอง
2. นำดินขาวปริมาณ 1.5 g ผสมกับสารให้ซิลิกาเพื่อให้ซิลิกาในระบบเพิ่มขึ้น 0.6 g ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาตร 16 ml ที่ความเข้มข้น 8 M คนให้เข้ากัน
3. นำไปไฮโดรเทอร์มัลครั้งแรกที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง แล้วนำออกมา quench ในถังน้ำแข็งทันที
4. หลังจากที่สารละลายเย็นลงแล้วให้นำมากรองแยกดินขาวออกจากสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยยังต้องเก็บสารละลายไว้เพื่อใช้ในขั้นตอนต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. นำดินขาวที่ได้มาล้างด้วยน้ำปลอดประจุแล้วปรับค่า pH ให้เป็นกลาง จากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 90 °C ข้ามคืน
6. ผสมดินขาวเข้ากับน้ำปริมาตร 10 ml ปั่นจนเพื่อให้ดินขาวกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ แล้วเติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 3 M ปริมาตร 20 ml ลงไป ปั่นจนด้วยความเร็วสูงต่อเป็นเวลา 10 นาที
7. กรองเอาแต่ดินขาวมาปรับค่า pH ให้เป็นกลาง ผ่านการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จากการไฮโดรเทอร์มัลครั้งแรก ในขั้นตอนนี้สารละลายจะเกิดการฟอร์มตัวเป็นเจลสีขาว
8. กรองเอาน้ำออกจากเจลแล้วเปลี่ยนถ่ายภาชนะไปใส่ในขวดพลาสติกขนาด 60 ml เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้าไปแล้วนำไปปั่นจนจนเป็นเนื้อเดียวกันด้วยเครื่องโฮโมจีไนเซอร์ (Homogenizer) จนสารละลายแทรกซึมเข้าไปในโครงสร้าง เพื่อเตรียมนำไปไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 2 ต่อไป หรือเข้ากระบวนการ Aging โดยการพักสารไว้โดยไม่มีการขยับเขยื้อนเป็นเวลา 2 วันก่อนนำไปกรองเอาสารละลายออก
9. ทำการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 2 วัน โดยอาจมีการพักสารทิ้งไว้เป็นเวลา 2 วันภายหลังผ่านการโฮโมจีไนซ์กับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ก่อนนำไปไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 2 หรือที่เรียกว่า กระบวนการ Seeding
10. ล้างด้วยน้ำปลอดประจุแล้วอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลาข้ามคืน
11. เก็บตัวอย่างในภาชนะปิดและรักษาในที่แห้งเพื่อนำไปตรวจวัดคุณสมบัติต่อไป



ภาพที่ 3.23 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวดูดซับซีโอไลต์พีจากดินขาว แบบเติมซิลิเกต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 การตรวจวัดและวิเคราะห์สมบัติต่างๆ

นำตัวอย่างผลิตภัณฑ์แต่ละเงื่อนไขไปตรวจวัดด้วยเครื่องมือวัดต่างๆ โดยจะทำการตรวจตัวอย่างหลังการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่หนึ่งและครั้งที่สอง เพื่อเปรียบเทียบความแตกต่างของตัวอย่างและเลือกใช้เงื่อนไขที่ดีที่สุด

3.3.1 การวิเคราะห์ด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

ใช้เครื่องมือตรวจวัดนี้ เพื่อวิเคราะห์ทางกาย หรือ สัณฐานวิทยา ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ขึ้น โดยเครื่องมือวัดนี้ใช้อิเล็กตรอนเป็นแหล่งกำเนิดแสง ดังนั้นจึงนำตัวอย่างซีโอไลต์ที่จะตรวจวัดไปเคลือบทองด้วยเทคนิคสปัตเตอร์ริง (Sputtering) เนื่องจากตัวอย่างไม่มีสมบัตินำไฟฟ้า เพื่อให้เห็นภาพได้คมชัดขึ้น โดยแสดงเงื่อนไขการวัดดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขในการวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด

| | |
|------------------------------|--------------------|
| Scanning Electron Microscope | ZEISS, EVO MA10 |
| Magnification | 500X, 1000X, 3000X |



ภาพที่ 3.24 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

เครื่อง SEM จะมีการเชื่อมต่อกับเครื่อง Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDX) เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ทางด้านรังสีเอ็กซ์ ใช้สำหรับการวิเคราะห์ธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการปรับอัตราส่วน Si/Al

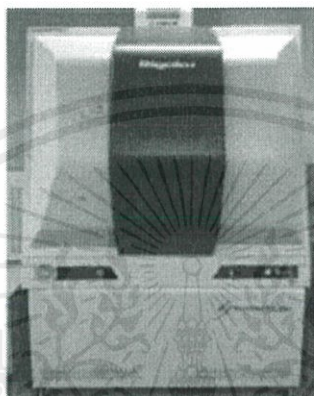
3.3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกผ่านการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ใช้วิเคราะห์ความเป็นผลึกของสารหลังจากการไฮโดรเทอร์มัล ทั้ง 2 ครั้งเพื่อดูอิทธิพลของความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยเงื่อนไขที่ใช้ในการวิเคราะห์ดังแสดงในตารางที่ 3.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขในการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์

| | |
|-----------------------|--------------|
| X-ray Diffractometer | Rigaku model |
| 2θ | 5-65 degree |
| Power | 40 kV, 40 mA |
| Increment (Step size) | 0.016 degree |
| Scanspeed (Step time) | 0.5 s |



ภาพที่ 3.25 เครื่องวิเคราะห์โครงสร้างผลึกผ่านการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

3.3.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

เป็นการศึกษาหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะวัดในผลิตภัณฑ์สุดท้ายหลังจากการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 2

ตารางที่ 3.3 เงื่อนไขการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

| | |
|-------------------|---------------------------|
| FTIR Spectrometer | PerkinElmer, Spectrum Two |
| Measurement mode | Transmission |
| Wavenumber range | 400-4000 cm^{-1} |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.26 เครื่องวิเคราะห์หมู่พันธะฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

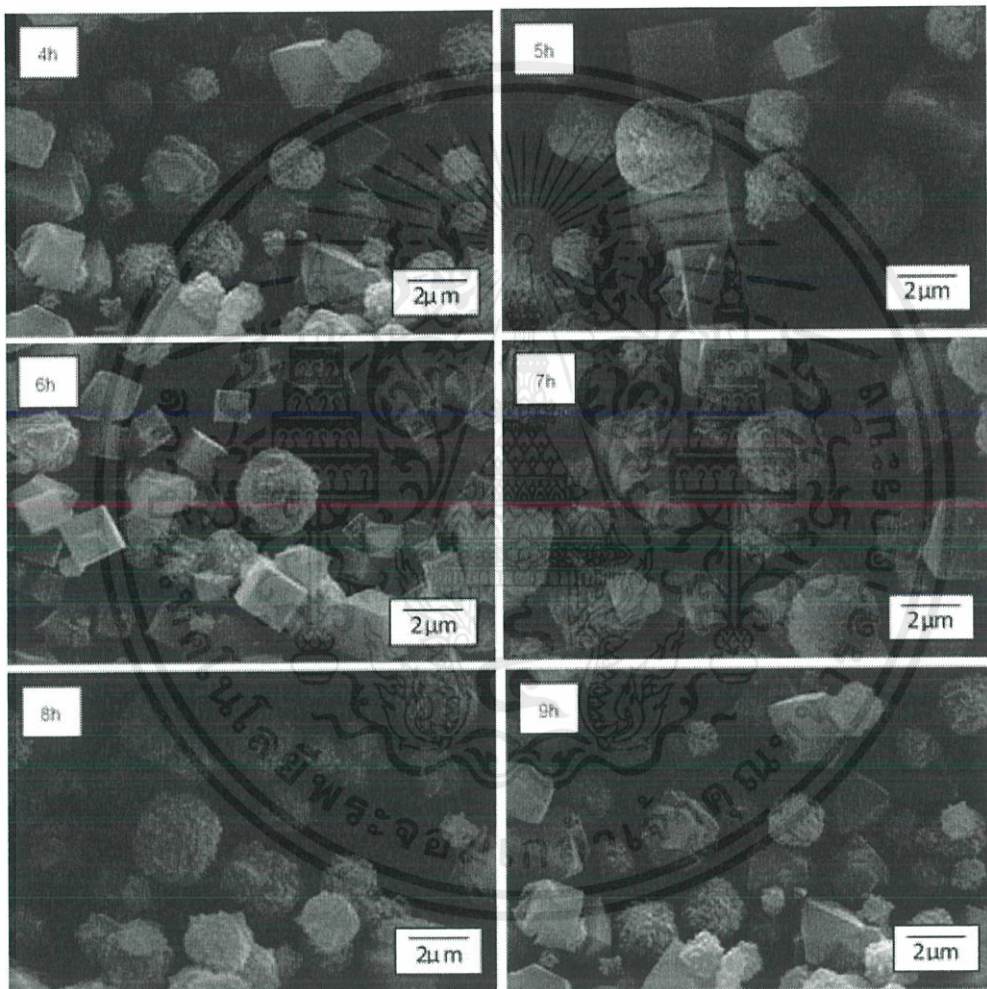


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

4.1 การศึกษาเวลาในการทำปฏิกิริยาในกระบวนการ Alkaline Activation ที่แตกต่างกัน (ไฮดรותרมัลครั้งที่ 1)

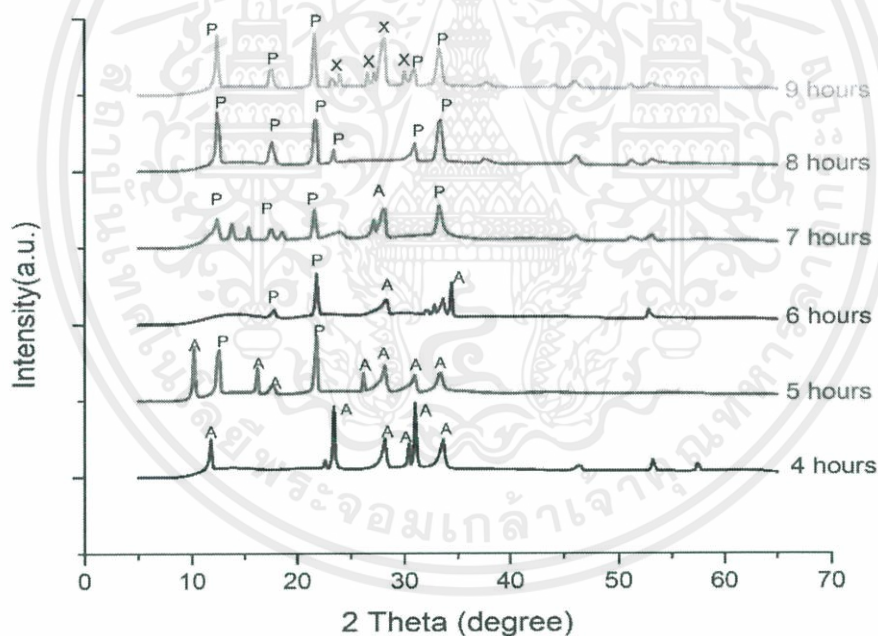


ภาพที่ 4.1 ภาพ SEM กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติด้วยกระบวนการไฮดรותרมัล โดยใช้เวลา Alkaline activation ต่างกัน ที่เวลา 4, 5, 6, 7, 8 และ 9 ชั่วโมง ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 1.25 M

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

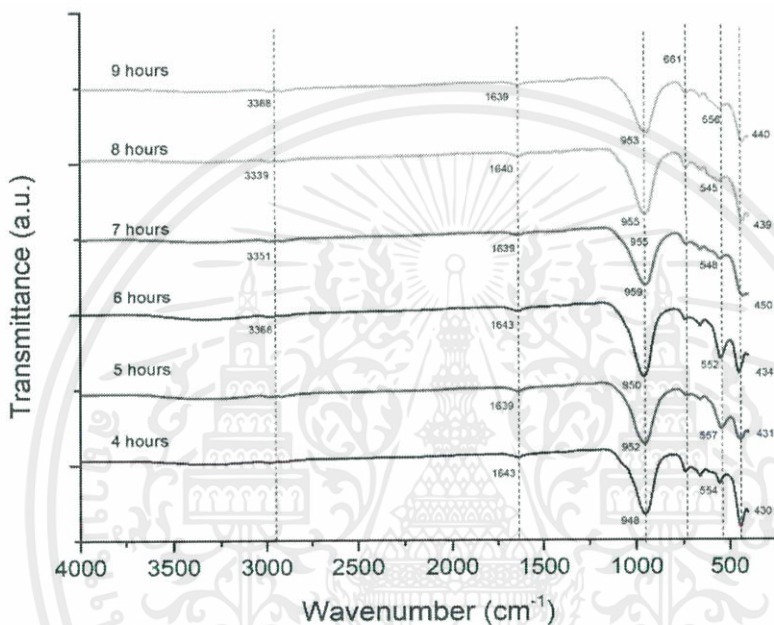
ในกระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลนี้เริ่มต้นโดยการนำเอาดินขาว ปริมาตร 1.5 g ผสมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 8 M ทำปฏิกิริยา Alkaline activation โดยมีระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 1 ที่แตกต่างกัน ได้แก่ 4, 5, 6, 7, 8 และ 9 ชั่วโมง จากนั้นนำไปไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 2 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1.25 M ที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 2 วัน

จากภาพที่ 4.1 แสดงลักษณะสัญญาณวิทยาของการสังเคราะห์ซีโอไลต์พีจากดินขาวด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลโดยมีการทดสอบระยะเวลาที่ใช้ในการ Alkaline activation (ไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 1) ที่แตกต่างกัน โดยพบว่าในช่วงเวลาที่ 4 ชั่วโมง ถึง 7 ชั่วโมง โครงสร้างซีโอไลต์จะไม่ค่อยเด่นชัด เนื่องจากมีโครงสร้างทรงลูกบาศก์ที่เหลื่อมปะปนกับโครงสร้างทรงกลมผิวไม่เรียบ โดยเบื้องต้นสันนิษฐานว่าในช่วงเวลาดังกล่าวเกิดการฟอร์มตัวเป็นซีโอไลต์เอที่มีลักษณะทรงลูกบาศก์ (Cubic) ผสมกับซีโอไลต์พีทรงกลม ช่วงเวลา 8 ชั่วโมง พบที่มีการฟอร์มตัวเป็นโครงสร้างซีโอไลต์พีทรงกลม ผิวไม่เรียบเป็นหลัก และเมื่อเพิ่มเวลาเป็น 9 ชั่วโมง พบว่าจากซีโอไลต์พีเริ่มเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นซีโอไลต์ชนิดอื่นปะปน



ภาพที่ 4.2 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้เวลา Alkaline activation ต่างกัน ที่เวลา 4, 5, 6, 7, 8 และ 9 ชั่วโมง ใน สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 1.25 M (A= Zeolite A, P= Zeolite P, X= Zeolite X)

จากภาพที่ 4.2 เป็นการวิเคราะห์ผลด้วย XRD เพื่อยืนยันผลการทดลอง พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ไฮโดรเทอร์มัลที่เวลา 4 ชั่วโมง พบเฟสของซีโอไลต์เอเป็นหลัก และเมื่อเพิ่มเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลมากขึ้นที่ 5 ชั่วโมงและ 6 ชั่วโมง จะเกิดการฟอร์มตัวของซีโอไลต์พีขึ้นปะปนอยู่กับซีโอไลต์เอ และที่ 7 ชั่วโมง เฟสของซีโอไลต์เอจะลดลงเกิดเป็นซีโอไลต์พีเป็นเฟสหลัก ซึ่งจะเกิดการฟอร์มตัวเป็นเฟสซีโอไลต์พีอย่างสมบูรณ์ที่เวลา 8 ชั่วโมง แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลเป็นเวลา 9 ชั่วโมง พบว่ายังคงฟอร์มตัวซีโอไลต์พีเป็นเฟสหลักและเริ่มเกิดการฟอร์มโครงสร้างซีโอไลต์เอ็กซ์ขึ้นมาปะปน

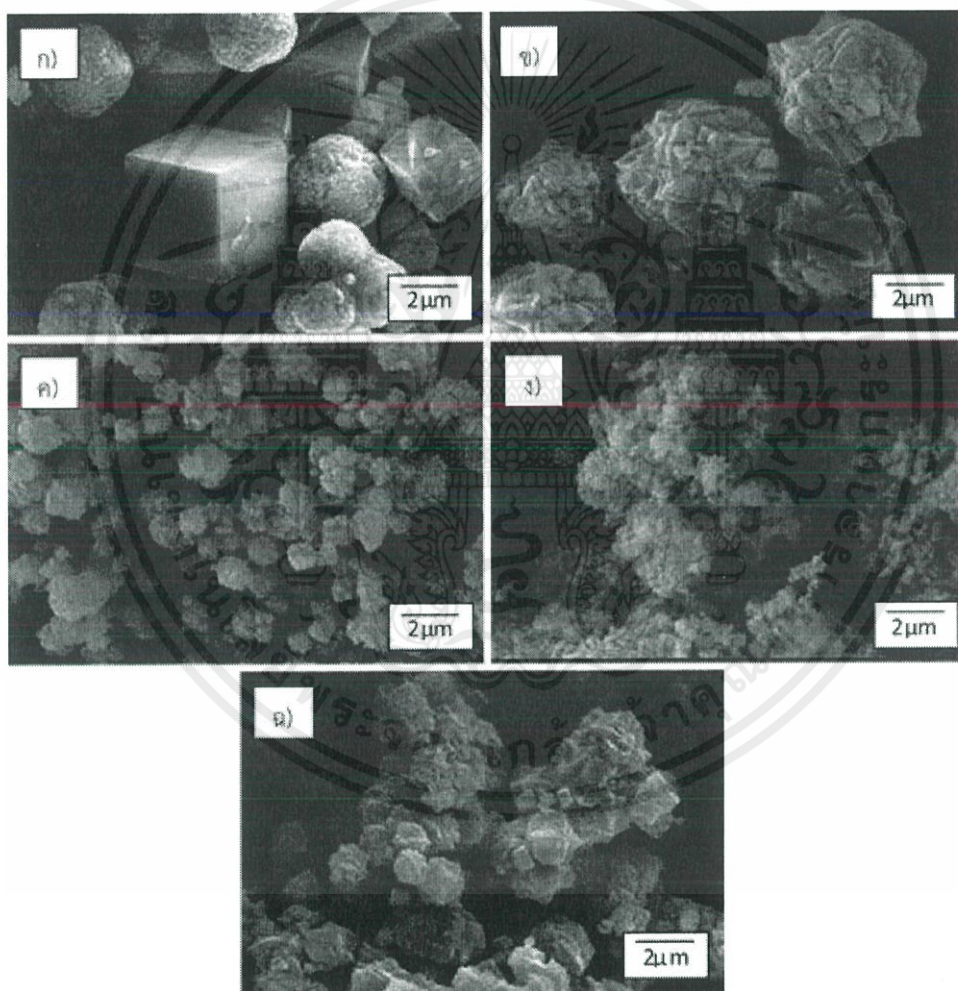


ภาพที่ 4.3 กราฟ FTIR ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้เวลา Alkaline activation ต่างกัน ที่เวลา 4, 5, 6, 7, 8 และ 9 ชั่วโมง ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 1.25 M

จากภาพที่ 4.3 แสดงกราฟ FTIR เพื่อยืนยันว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นซีโอไลต์พีจริง โดยที่เลขคลื่น 430 – 450 cm^{-1} หมายถึงการสั่นพันธะ TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) โดยเป็นการสั่นแบบ Tetrahedral bending ส่วนเลขคลื่น 545 -557 cm^{-1} หมายถึงการสั่นของ Double ring ในซีโอไลต์ ต่อมาที่เลขคลื่น 661 cm^{-1} บ่งบอกการสั่นพันธะ TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) โดยเป็นการสั่นแบบ Symmetric stretching ที่เลขคลื่น 950- 960 cm^{-1} บ่งบอกการสั่นพันธะ TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) โดยเป็นการสั่นแบบ Asymmetric stretching 1639 – 1643 cm^{-1} และ 3339 – 3368 cm^{-1} เป็นการบอถึงการสั่นของ H-O-H bending และหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ตามลำดับ

4.2 การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในกระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์พี (การไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 2)

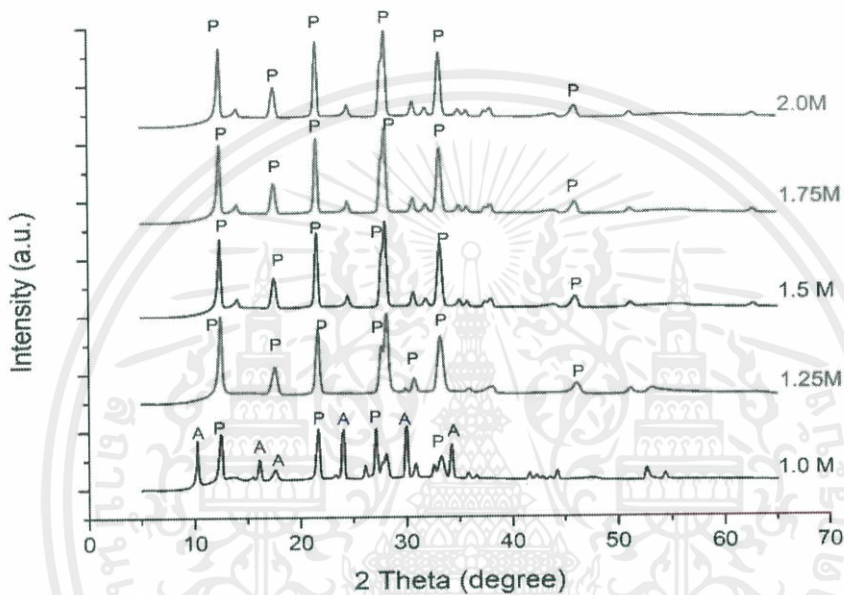
จากการทดลองที่ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์พีที่การศึกษาเวลาในการทำปฏิกิริยาในกระบวนการ Alkaline activation ที่แตกต่างกัน (ไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 1) ไปแล้วข้างต้นพบว่าความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เวลาและที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 1 คือความเข้มข้น 8 M เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ในการทดลองนี้จึงได้ทำการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 2 ที่ความเข้มข้นต่างๆ ได้แก่ 1, 1.25, 1.5, 1.75, และ 2 M ที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 2 วัน



ภาพที่ 4.4 ภาพ SEM กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินชาวธรรมชาติผ่านวิธีการไฮโดรเทอร์มัล Alkaline activation ที่ 8 M โดยใช้เวลา 8 ชั่วโมง แล้วนำมาไฮโดรเทอร์มัลต่อด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่างๆที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 3 วัน (1M = NaOH 1 M, 1.25M = NaOH 1.25 M, 1.5M = NaOH 1.5 M, 1.75M = NaOH 1.75 M, 2M = NaOH 2 M)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

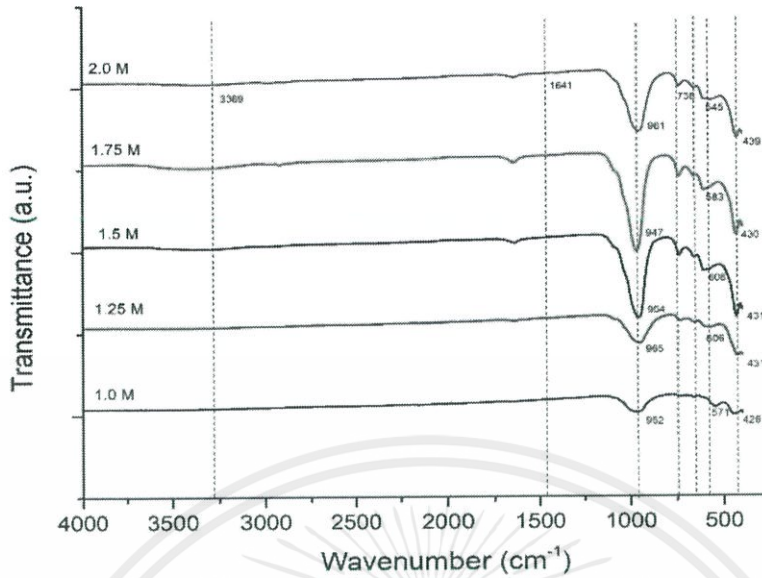
จากภาพที่ 4.4 แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่จากดินขาวด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลโดยที่ความเข้มข้น 1 M พบการฟอร์มตัวของซีโอไลต์เอทรวงลูกบาศก์ปะปนอยู่กับซีโอไลต์พีที่เป็นทรงกลม และที่ความเข้มข้นสารละลาย 1.25, 1.5, 1.75 และ 2 M พบซีโอไลต์พีอยู่ในปริมาณมาก โดยแทบจะไม่มีเฟสของซีโอไลต์เอปะปนอยู่ ซึ่งสอดคล้องผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าที่ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 M เป็นเฟสของซีโอไลต์พีปะปนกับซีโอไลต์เอส่วนที่ความเข้มข้น 1.25 M มีเฟสหลักเป็นซีโอไลต์พีที่สมบูรณ์กว่าความเข้มข้น 1.5, 1.75, และ 2 M ที่มีเฟสหลักเป็นซีโอไลต์พีแต่จะมีการปะปนของซีโอไลต์อื่นเล็กน้อย ดังภาพที่ 4.5



ภาพที่ 4.5 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติผ่านวิธีการ Hydrothermal Alkaline Activation ที่ 8 M โดยใช้เวลา 8 ชั่วโมง แล้วนำมาไฮโดรเทอร์มัลต่อด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่างๆที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 3 วัน (1M = NaOH 1 M, 1.25M = NaOH 1.25 M, 1.5M = NaOH 1.5 M, 1.75M = NaOH 1.75 M, 2M = NaOH 2 M และ A= Zeolite A, P= Zeolite P, X= Zeolite X)

จากภาพที่ 4.6 แสดงกราฟ FTIR เพื่อยืนยันว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นซีโอไลต์ที่จริง โดยที่เลขคลื่น 426 – 439 cm^{-1} หมายถึงการสั่นพันธะ TO_4 (T = Si, Al) โดยเป็นการสั่นแบบ Tetrahedral bending ส่วนเลขคลื่น 545 -606 cm^{-1} หมายถึงการสั่นของ Double ring ในซีโอไลต์ ต่อมาที่เลขคลื่น 738 cm^{-1} บ่งบอกการสั่นพันธะ TO_4 (T = Si, Al) โดยเป็นการสั่นแบบ Symmetric stretching ที่เลขคลื่น 950- 960 cm^{-1} บ่งบอกการสั่นพันธะ TO_4 (T = Si, Al) โดยเป็นการสั่นแบบ Asymmetric stretching 1641 cm^{-1} และ 3369 cm^{-1} เป็นการบอถึงการสั่นของ H-O-H bending และหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ตามลำดับ

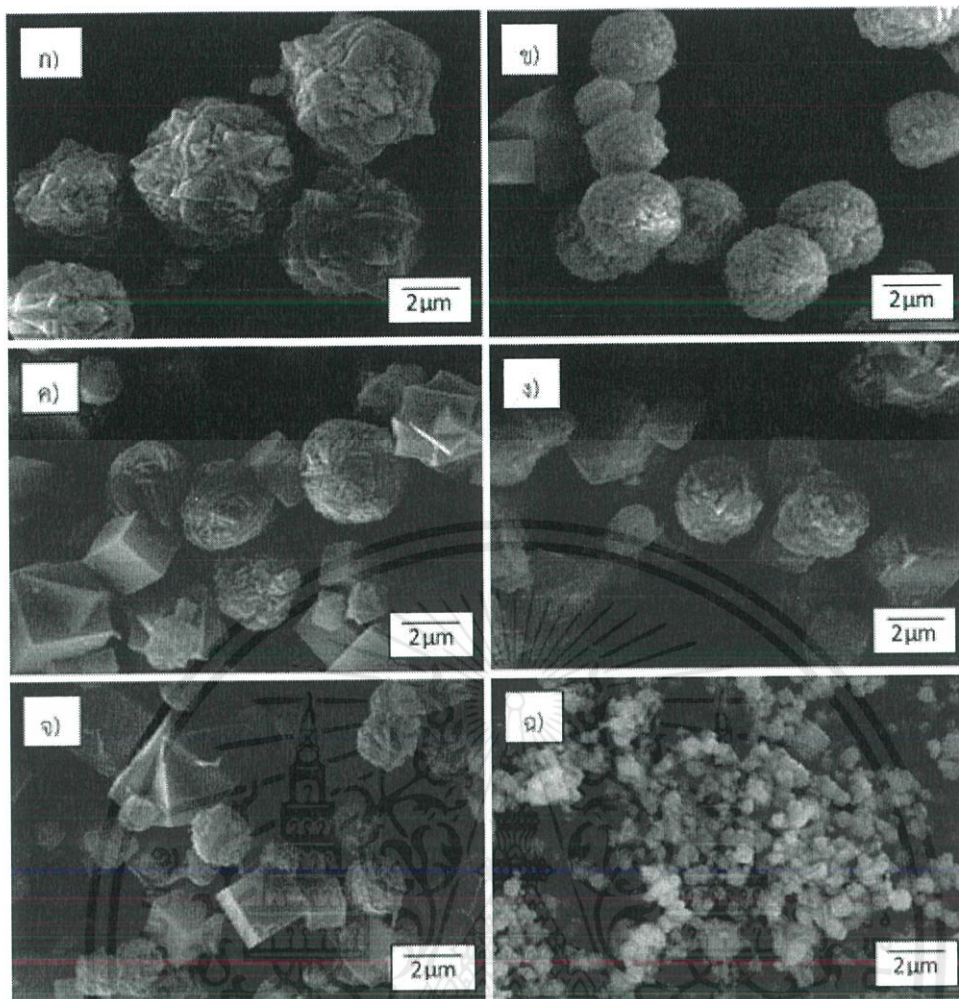
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.6 กราฟ FTIR ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติผ่านวิธีการไฮโดรเทอร์มัล Alkaline activation ที่ 8 M เป็นเวลา 8 ชั่วโมง แล้วนำมาไฮโดรเทอร์มัลต่อด้วย โซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่างๆที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 3 วัน (1M = NaOH 1 M, 1.25M = NaOH 1.25 M, 1.5M = NaOH 1.5 M, 1.75M = NaOH 1.75 M, 2M = NaOH 2 M)

4.3 การศึกษาดินขาวในพื้นที่ที่แตกต่างกันที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์พี

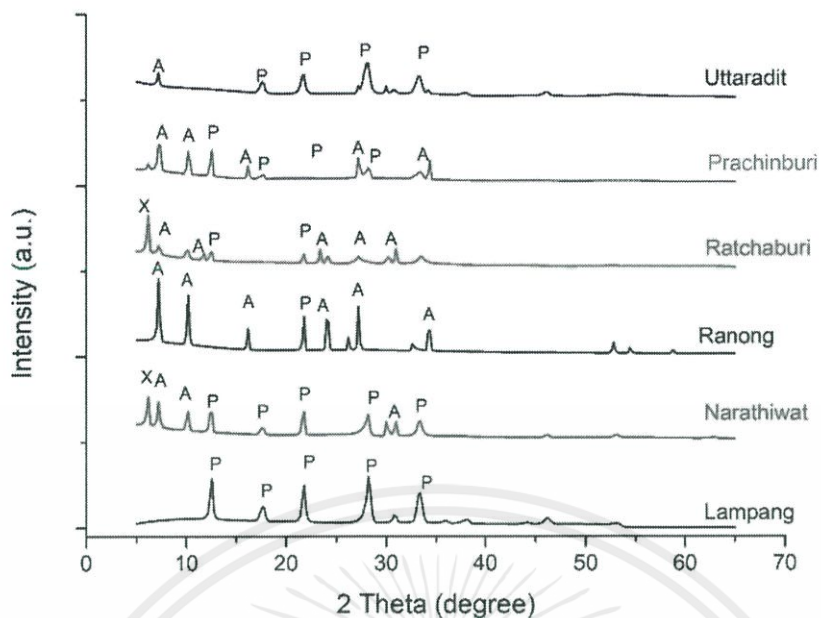
การทดลองนี้ได้นำเอาดินขาวจากแหล่งดินขาวที่สำคัญในประเทศไทยมาใช้ในการทดลอง ทั้งหมด 6 จังหวัด ได้แก่ จังหวัดลำปาง, จังหวัดนราธิวาส, จังหวัดระนอง, จังหวัดราชบุรี, จังหวัดปราจีนบุรี และจังหวัดอุดรธานี ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 1 ด้วยสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 8 M ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้นไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 2 ด้วย NaOH ความเข้มข้น 1.25 M ที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 2 วัน พบว่าดินขาวธรรมชาติจากทั้ง 6 จังหวัด สามารถสังเคราะห์ขึ้นเป็นซีโอไลต์พีได้ จากการสังเกตได้จากลักษณะโครงสร้างซึ่งเป็นทรงกลมแต่ อาจจะมีการปะปนของซีโอไลต์เอ ซึ่งเป็นโครงสร้างทรงลูกบาศก์ (Cubic) ปนอยู่บ้าง ดังภาพที่ 4.7



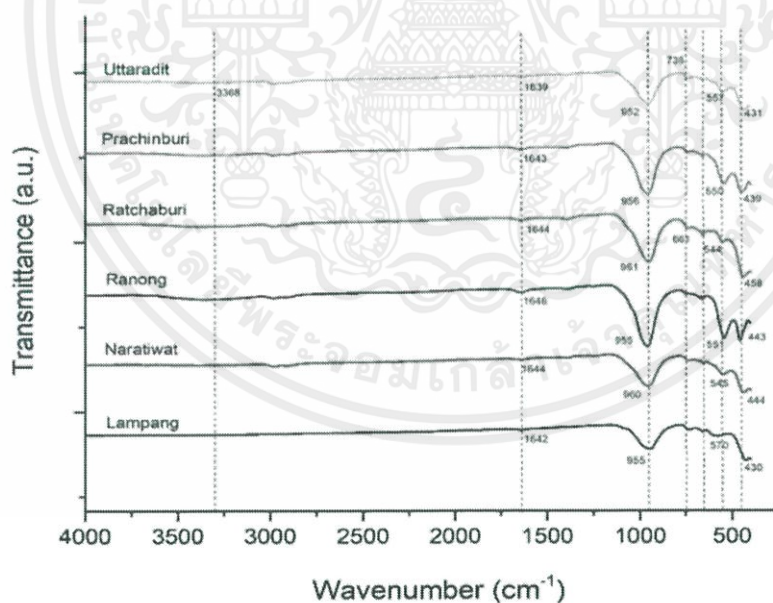
ภาพที่ 4.7 ภาพ SEM กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติ 6 จังหวัด ก) ดินขาวจังหวัดลำปาง ข) ดินขาวจังหวัดนครราชสีมา, ค) ดินขาวจังหวัดระนอง, ง) ดินขาวจังหวัดราชบุรี, จ) ดินขาวจังหวัดปราจีนบุรี และ ฉ) ดินขาวจังหวัดอุดรดิตถ์

จากภาพที่ 4.8 จะเห็นได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติทั้ง 6 จังหวัดด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลเป็นซีโอไลต์ที่จริง เนื่องจากมีการพบเฟสของซีโอไลต์ที่เป็นองค์ประกอบหลักมีความเป็นผลึกสูงและพบเฟสซีโอไลต์เอเปปนอยู่ด้วย สำหรับดินขาวที่มีความสามารถในการฟอร์มตัวเป็นซีโอไลต์ที่ดีที่สุด คือ ดินขาวจากจังหวัดลำปาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.8 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติ 6 จังหวัด (A= Zeolite A, P= Zeolite P, X= Zeolite X)

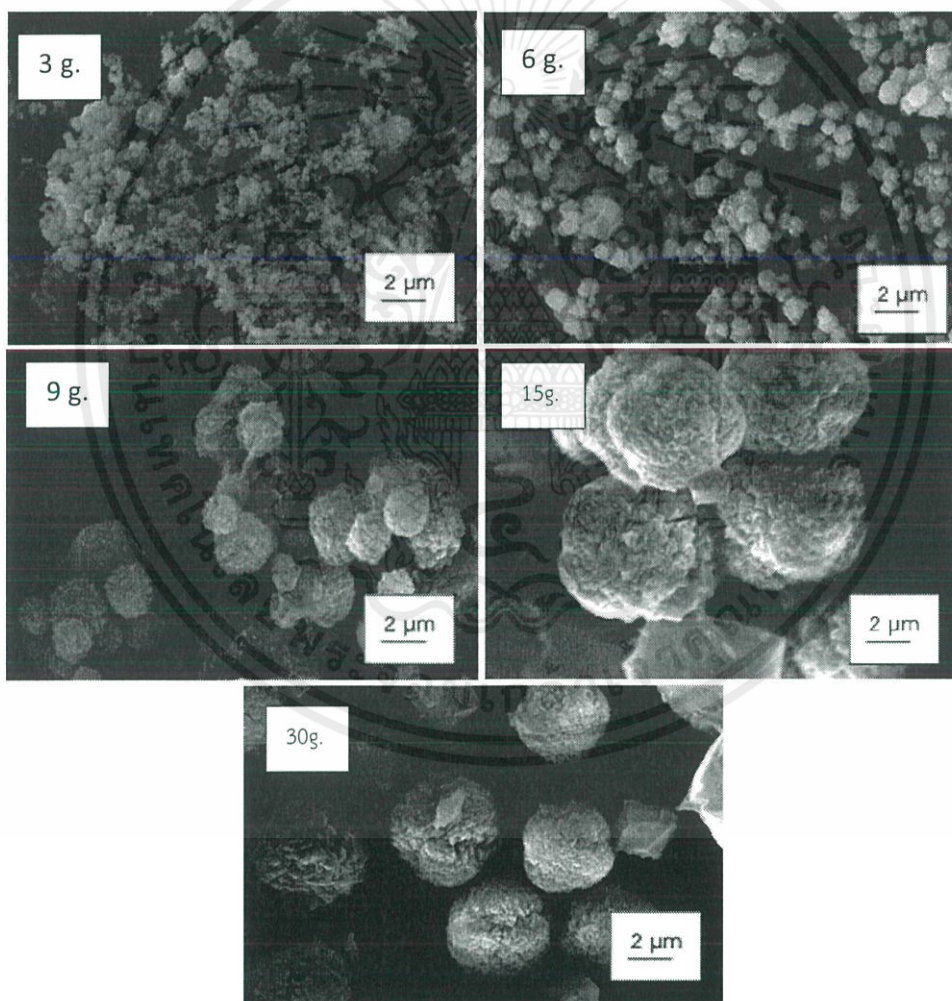


ภาพที่ 4.9 กราฟ FTIR ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติ 6 จังหวัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากภาพที่ 4.9 แสดงกราฟ FTIR เพื่อยืนยันว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นเป็นซีโอไลต์พีจริง โดยที่เลขคลื่น $430 - 458 \text{ cm}^{-1}$ หมายถึงการสั่นพันธะ TO_4 (T = Si, Al) โดยเป็นการสั่นแบบ Tetrahedral bending ส่วนเลขคลื่น $550 - 570 \text{ cm}^{-1}$ หมายถึงการสั่นของ Double ring ในซีโอไลต์ ต่อมาที่เลขคลื่น 738 cm^{-1} บ่งบอกการสั่นพันธะ TO_4 (T = Si, Al) โดยเป็นการสั่นแบบ Symmetric stretching ที่เลขคลื่น $950- 960 \text{ cm}^{-1}$ บ่งบอกการสั่นของพันธะ TO_4 (T = Si, Al) โดยเป็นการสั่นแบบ Asymmetric stretching $1639-1644 \text{ cm}^{-1}$ และ 3368 cm^{-1} เป็นการบอถึงการสั่นของ H-O-H bending และหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ตามลำดับ

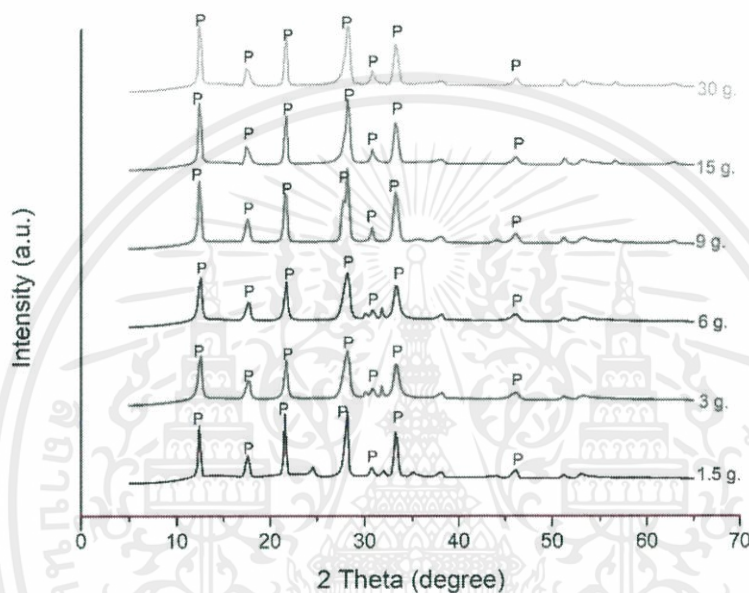
4.4 การศึกษาผลของการเพิ่มปริมาณดินขาวในการสังเคราะห์ซีโอไลต์พี (Mass Production)



ภาพที่ 4.10 ภาพ SEM กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลโดย Alkaline activation ด้วย NaOH ความเข้มข้น 8 M ที่อุณหภูมิ $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 3 M โดยเพิ่มปริมาณดินขาวเป็น 3 g, 6 g, 9 g, 15 g และ 30 g

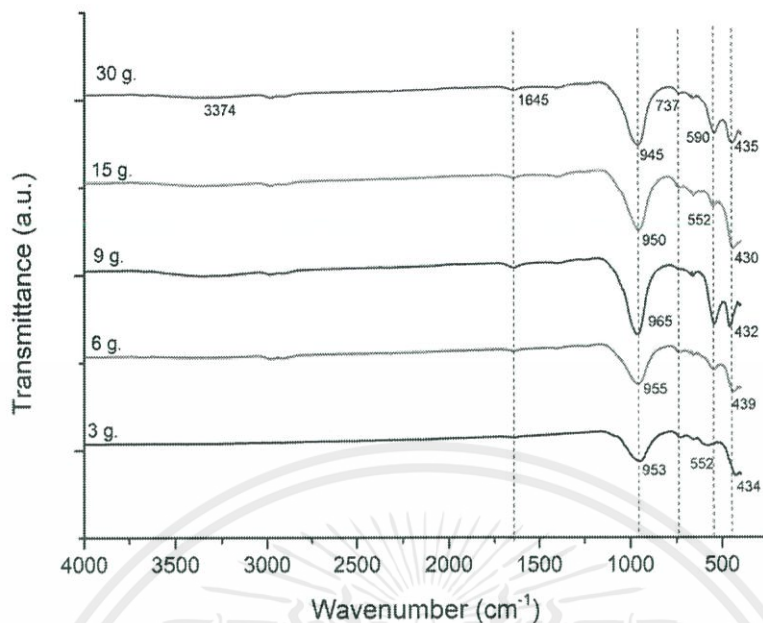
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากภาพที่ 4.10 แสดงลักษณะสัญญาณวิทยาของการสังเคราะห์ซีโอไลต์พีจากดินขาวด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล โดยการเพิ่มปริมาณดินขาวเป็น 3 g และ 6 g นั้นมีโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นก้อนกลมๆไม่เป็นรูปร่างที่แน่ชัด และเมื่อเพิ่มปริมาณของดินขาวเป็น 9 g, 15 g และ 30 g นั้นพบโครงสร้างที่มีลักษณะคล้ายทรงกลมผิวไม่เรียบ จากการสันนิษฐานเกิดการฟอร์มตัวเป็นซีโอไลต์พีแต่ยังพบซีโอไลต์ชนิดอื่นปะปนอยู่บ้างเล็กน้อย ซึ่งสอดคล้องตามกราฟ XRD ในภาพที่ 4.11 ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่าเฟสหลักที่พบในผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มปริมาณดินขาวในการสังเคราะห์นี้ คือ ซีโอไลต์พี (Zeolite P)



ภาพที่ 4.11 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลเมื่อเพิ่มปริมาณดินขาวในการทดลอง

จากภาพที่ 4.12 แสดงกราฟ FTIR เพื่อยืนยันว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นซีโอไลต์พีจริง โดยที่เลขคลื่น $430 - 439 \text{ cm}^{-1}$ หมายถึงการสั่นพันธะ TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) โดยเป็นการสั่นแบบ Tetrahedral bending ส่วนเลขคลื่น $552 - 590 \text{ cm}^{-1}$ หมายถึงการสั่นของ Double ring ในซีโอไลต์ ต่อมาที่เลขคลื่น 737 cm^{-1} บ่งบอกการสั่นพันธะ TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) โดยเป็นการสั่นแบบ Symmetric stretching ที่เลขคลื่น $945 - 965 \text{ cm}^{-1}$ บ่งบอกการสั่นพันธะ TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) โดยเป็นการสั่นแบบ Asymmetric stretching 1645 cm^{-1} และ 3374 cm^{-1} เป็นการบอถึงการสั่นของ H-O-H bending และหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ตามลำดับ



ภาพที่ 4.12 กราฟ FTIR ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติวิธีการไฮโดรเทอร์มัลเมื่อเพิ่มปริมาณดินขาวในการทดลอง

4.5 การศึกษาอิทธิพลของชนิดของเบสต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากดินขาว แบบเติมซิลิกาเพิ่ม

เนื่องจากกระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลแบบ 2 ขั้นตอนที่ถูกเลือกนำมาใช้ในงานศึกษาวิจัยนี้ เป็นกระบวนการนำดินขาวไปทำปฏิกิริยากับสารละลายเบสภายใต้อุณหภูมิและความดัน ตามปกติแล้วชนิดของเบสที่นำมาใช้ คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide : NaOH) โดยในการไฮโดรเทอร์มัลรอบแรก หรือที่เรียกว่า กระบวนการ Hydrothermal Alkaline Activation เพื่อเปลี่ยนดินขาวธรรมชาติที่มีแร่คาโอลิไนท์ (Kaolinite) เป็นส่วนประกอบหลัก ซึ่งมีความเสถียรและความสามารถในการต้านทานการเกิดปฏิกิริยาเคมีสูงให้อยู่ในรูปเมตาคาโอลิน (Metakaolin) หรือ ไฮดรอกซีแคนครินีน (Hydroxycancrinite) ซึ่งสามารถทำละลายได้ด้วยกรด เช่น กรดไฮโดรคลอริก จนกลายเป็นสารละลายสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต ซึ่งสามารถนำมาฟอร์มโครงสร้างให้กลายเป็นเจลแล้วนำไปผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่สอง ที่เรียกว่า กระบวนการ Hydrothermal Crystallization ในสารละลายเบสจนกลายเป็นผลึกซีโอไลต์ในที่สุด

ในกระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์แบบดั้งเดิม หรือในกระบวนการสังเคราะห์แบบที่ใช้ทั่วไปในปัจจุบันที่มีสารตั้งต้นเป็นดินขาวนิยมใช้กระบวนการแคลซิเนชัน (Calcination) หรือการเผาที่ความร้อนสูงตั้งแต่ 700 - 900 °C เพื่อเปลี่ยนดินขาวให้อยู่ในรูปเมตาคาโอลินก่อนที่จะนำไปฟอร์มเจลและ

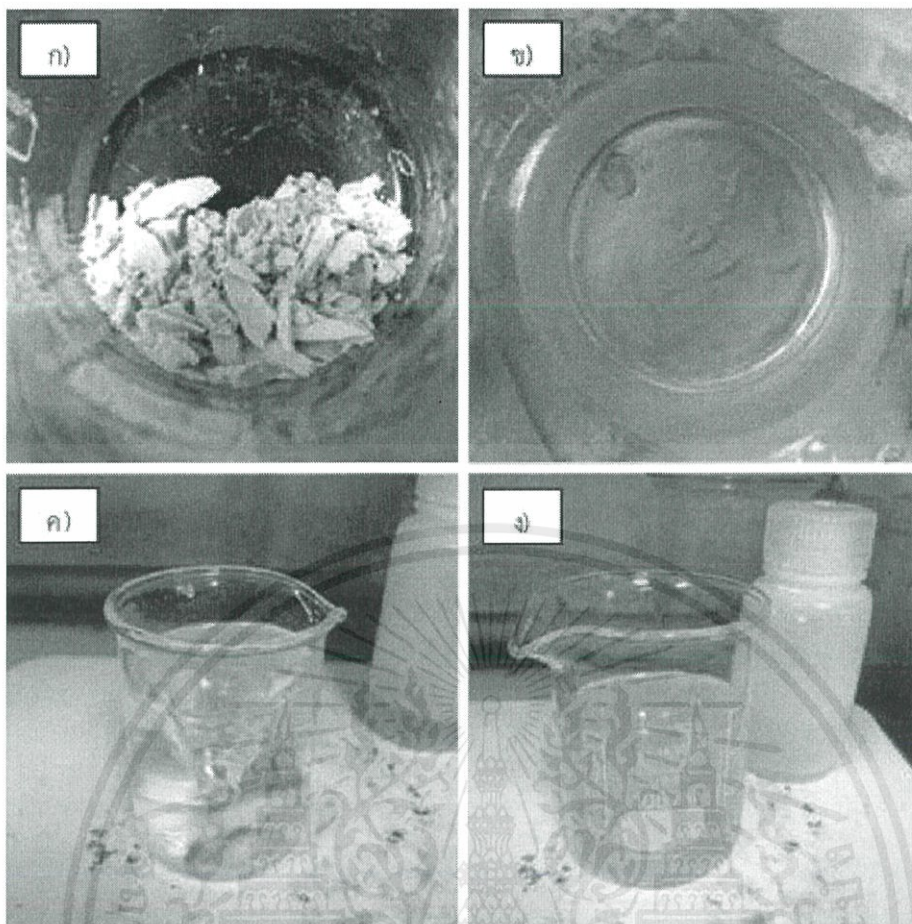
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไฮโดรเทอร์มัลจันตกผลึกต่อไป อย่างไรก็ตามจากการศึกษาในหลากหลายงานวิจัยพบว่ากระบวนการดังกล่าวนี้ไม่สามารถที่จะกำจัดสิ่งปนเปื้อนภายในโครงสร้างของดินขาวโดยเฉพาะสารปนเปื้อนในกลุ่มอะลูมิโนซิลิเกตที่มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง เช่น ควอทซ์ (Quartz) และมัสโคไวท์ (Muscovite) ได้หมด ซึ่งจะหลงเหลือและกลายเป็นสิ่งปนเปื้อนในผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ และจะทำให้คุณภาพและประสิทธิภาพของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าต่ำลง จึงเป็นสาเหตุให้กระบวนการ Hydrothermal Alkaline Activation ถูกเลือกนำมาใช้แทนกระบวนการแคลซิเนชัน ในงานวิจัยฉบับนี้

อย่างไรก็ตามเนื่องจากในขั้นตอนการทดลองนี้ได้มีการเติมสารประกอบซิลิเกตเข้ามา เพื่อเพิ่มปริมาณซิลิกาในระบบด้วยจุดประสงค์เพื่อเปลี่ยนซีโอไลต์พีที่สังเคราะห์ได้ให้กลายเป็นซีโอไลต์วายในกลุ่มฟลูจาไซด์ที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาสูงกว่า 3 มากกว่าที่สามารถพบได้ในดินขาว ซึ่งจะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคุณค่าเพิ่มมากขึ้นในทางอุตสาหกรรม อ้างอิงตามงานวิจัยของ Jing-Quan Wang และคณะ ในปี ค.ศ. 2016 [51] การเติมซิลิกาเข้ามาในระบบเช่นนี้ถือได้ว่าเป็นการสร้างความท้าทายในกระบวนการสังเคราะห์ให้เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากอาจนำไปสู่การฟอร์มตัวของอะนาลไซม์ (Analcime) ซึ่งเป็นผลึกสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตที่จัดอยู่ในกลุ่มซีโอไลต์ มีความหนาแน่นของโครงสร้างสูงกว่าซีโอไลต์ชนิดทั่วไป มีโครงสร้างและสมบัติทางเคมีคล้ายคลึงไปทางแร่พื้นมามากกว่า และไม่สามารถละลายได้ด้วยกรด ความท้าทายในกระบวนการสังเคราะห์จึงเกิดขึ้นในแง่ของการป้องกันหรือหลีกเลี่ยงการฟอร์มตัวของอะนาลไซม์และสารประกอบอื่นๆในกระบวนการ Activation ของดินขาว

การศึกษาอิทธิพลของชนิดของเบสในกระบวนการสังเคราะห์เริ่มต้นจากการนำดินขาวที่ผ่านการคัดขนาด ปริมาตร 1.5 g ผสมให้เข้ากันกับสารประกอบซิลิกาและสารละลายเบสที่ต้องการศึกษา ได้แก่ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide : NaOH) สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide : KOH) สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate : NaCO₃) และสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต (Potassium carbonate : K₂CO₃) ที่ความเข้มข้น 8 M จากนั้นไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยความเข้มข้น อุณหภูมิ และเวลา การทำปฏิกิริยาที่ใช้อ้างอิงมาจากเงื่อนไขที่ดีที่สุดจากการศึกษาของพิมพ์ปรียา ถุงเงิน และพัณวรรษา อำนาวเพียง ในปี ค.ศ. 2017 [90] และไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 2 ที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 2 วัน ผลจากการศึกษาวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค XRD และ SEM พบว่ามีเพียงสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพียงชนิดเดียวเท่านั้นที่มีความสามารถในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ในขณะที่สารละลายอีก 3 ชนิดที่เหลือไม่สามารถ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว ในขณะที่สารละลายอีก 2 ชนิดที่เหลือไม่สามารถฟอร์มตัวขึ้นเป็นเจลได้ มีลักษณะเป็นผงดินสีขาวผสมเกล็ดใสๆขนาดเล็กๆภายหลังการไฮโดรเทอร์มัลครั้งแรก และไม่สามารถละลายด้วยกรดได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

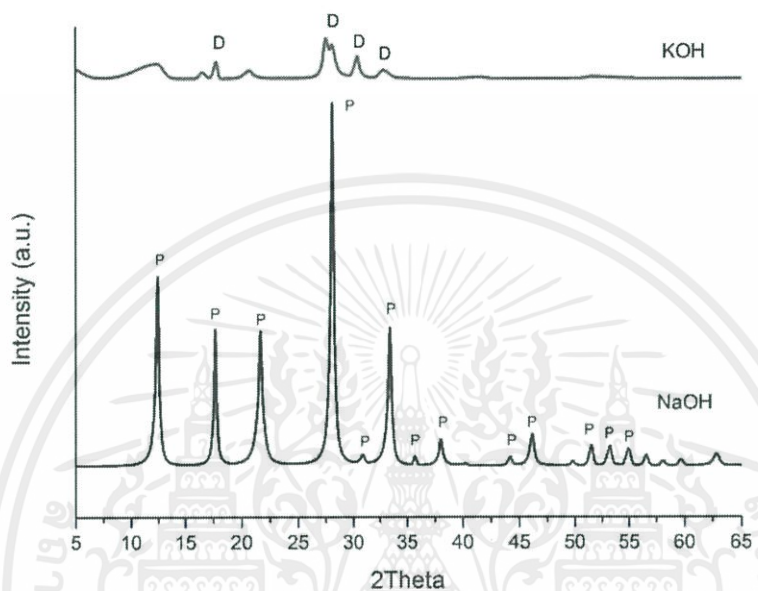


ภาพที่ 4.13 ภาพถ่ายตัวอย่างดินขาวที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 1 ในสารละลาย NaCO_3 และ KCO_3 ที่มีสามารถสังเคราะห์เป็นซีโอไลต์ได้ ก) ภายหลังจากไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 1 ล้างและกรองจนมีค่า pH เป็นกลาง ข) ส่วนของดินที่หลงเหลืออยู่บนกระดาษกรอง ภายหลังจากการทำละลายด้วยกรด และกรองเอาสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตออกมา ค) สารละลายอะลูมิเนียมซิลิเกตที่กรองได้ ง) สารละลายอะลูมิเนียมซิลิเกตที่ผ่านการผสมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เก็บไว้จากขั้นตอนการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 1 ที่ผ่านการปรับ pH จนเป็นกลาง

จากภาพที่ 4.13 ข) แสดงปริมาณของดินขาวที่หลงเหลืออยู่บนกระดาษกรองภายหลังจากการทำละลายด้วยกรด ซึ่งในทางทฤษฎีแล้วไม่ควรมีเศษดินหลงเหลืออยู่ เนื่องจากดินขาวจะต้องถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปเมตาเคโอลิน ซึ่งเป็นเฟสที่ละลายได้ในกรด การหลงเหลือดินขาวนี้หมายถึงปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ไม่ดีหรืออาจเกิดขึ้นไม่ได้เลย จึงไม่พบการเปลี่ยนเฟสของดิน หรือการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้นได้น้อยมาก ต่อมาในภาพที่ 4.13 ค) และ ง) พบว่าสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตที่ได้จากการทำละลายด้วยกรดของดินขาวไม่สามารถฟอร์มตัวในลักษณะของเจลสารประกอบได้เมื่อมีการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่กักเก็บไว้ผ่านการกรองแยกสารละลายในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลในครั้งแรก โดยภายหลังจาก

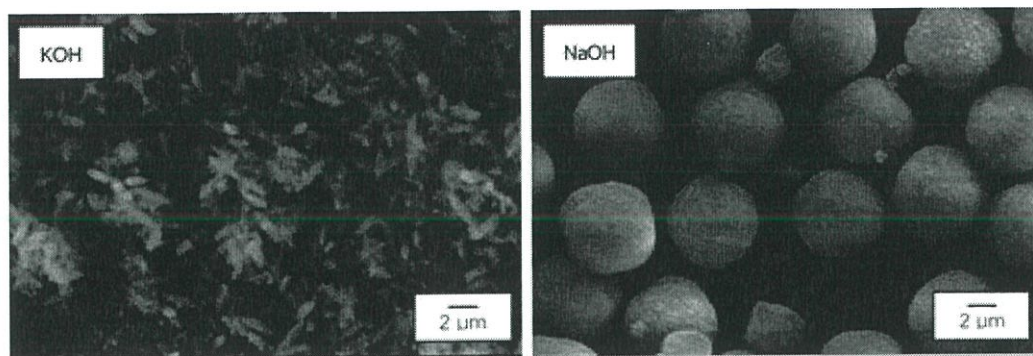
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เดิมจนมีค่าเป็นกลางในทางกรดเบส สีของสารละลายที่ได้เปลี่ยนแปลงไป ตัวสารละลายมีลักษณะขุ่นขึ้นเล็กน้อย มีสีที่เหลืองขึ้นอันเนื่องมาจากสีของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เก็บไว้ แต่ยังเป็นของเหลวเช่นเดิม (ไม่กลายเป็นเจล) ถึงแม้ว่าจะเพิ่มปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์จนสารละลายมีค่าเป็นเบสสูงก็ตาม จึงสรุปออกมาได้ว่าสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต และโพแทสเซียมคาร์บอเนตไม่มีสามารถในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ได้



ภาพที่ 4.14 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลในสารละลายเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (P = Zeolite P, D = Dysprosium Chloride)

แสดงในภาพที่ 4.14 กราฟผลการวิเคราะห์ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากดินขาวผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลในสารละลายเบสผ่านเทคนิค XRD เปรียบเทียบระหว่างผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ บ่งชี้ว่าสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มีความสามารถในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ โดยเป็นซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้เป็นซีโอไลต์ชนิดพี ที่มีความบริสุทธิ์ และความเป็นผลึกสูง ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ไม่พบผลึกของซีโอไลต์ แต่พบเป็นผลึกสารประกอบ Dysprosium chloride แบบความเป็นผลึกต่ำซึ่งอาจมาจากการเกิดปฏิกิริยากันของสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยากับสารปนเปื้อนในดินที่กำจัดออกไม่หมด แต่ไม่ใช่ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ



ภาพที่ 4.15 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลในสารละลายเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

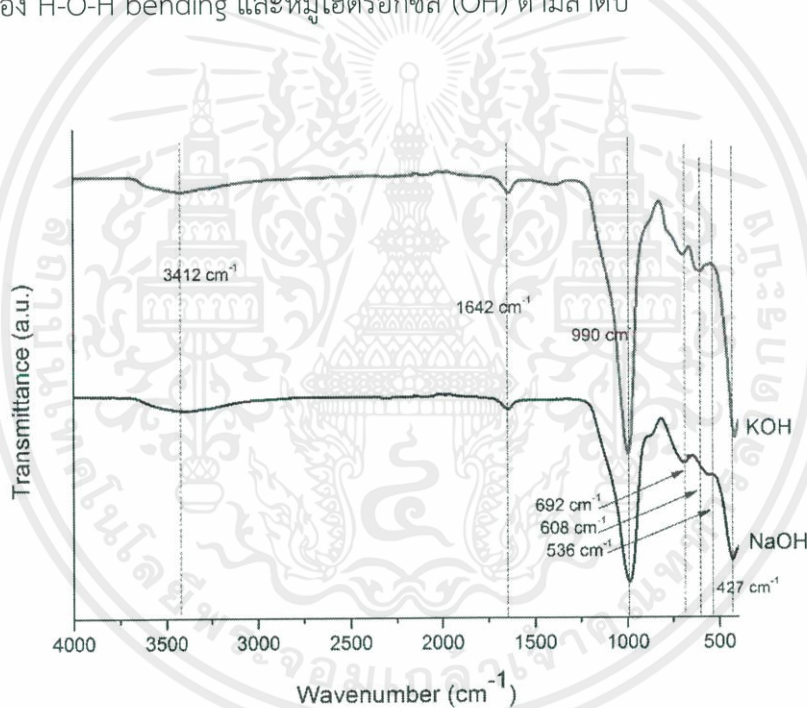
ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงในภาพที่ 4.15 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากดินขาวผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลในสารละลายเบสเปรียบเทียบระหว่างสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ พบว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มีลักษณะเป็นทรงกลม ไร้เหลี่ยม ขนาดใกล้เคียงกัน ระบุได้อย่างชัดเจนว่าเป็นซีโอไลต์เอ ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีลักษณะเป็นผลึกแท่งทรงรีคล้ายเม็ดข้าวสารขนาดเล็กจากการจับตัวกันของคลอไรด์และธาตุดีสโพรเซียม ซึ่งเป็นธาตุในกลุ่มโลหะธาตุหายาก (Rare Earth Element) ในหมู่แลนทาไนด์ ซึ่งน่าจะปนเปื้อนมาในดินขาวแล้วไม่สามารถกำจัดออกไปได้หมดผ่านกระบวนการสังเคราะห์

ผลการศึกษาที่ได้นี้มีความสอดคล้องกับผลที่ได้ในการศึกษาของ Norihiro Murayama และคณะ ในปี ค.ศ. 2002 [67] เป็นการศึกษากลไกการสังเคราะห์ซีโอไลต์พีจากเถ้าลอยถ่านหินผ่านกระบวนการแคลซิเนชันร่วมกับกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลของสารละลายเบส ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และโซเดียมคาร์บอเนต โดยพบว่าสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และโซเดียมคาร์บอเนต มีความสามารถในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดพี ในขณะที่สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ไม่สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์พีได้ ในงานวิจัยให้เหตุผลว่าไอออน K^+ ในสารละลายเบสที่ทำให้การตกผลึกเกิดขึ้นได้ช้า หรืออาจเกิดขึ้นไม่ได้เลย ขณะที่ปริมาณ OH^- ในสารละลายเบสจะบ่งชี้ถึงความสามารถในการละลายของ Si^{4+} และ Al^{3+} ในเถ้าลอยถ่านหิน และปริมาณความเข้มข้นของ Na^+ ในสารละลายเบสเป็นปัจจัยที่ใช้บ่งชี้ถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาการตกผลึกและปฏิกิริยาทั้งหมดที่จะเกิดขึ้น จากข้อมูลดังกล่าวนี้ทำให้สามารถอธิบายได้ถึงสาเหตุที่สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต และสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนตไม่สามารถนำมาใช้สังเคราะห์ซีโอไลต์ได้ เนื่องจากสารละลายทั้งสองชนิดนี้ไม่มีไอออนของ OH^- ที่ทำหน้าที่ทำปฏิกิริยาในการละลาย Si^{4+} และ Al^{3+} ในดินขาวออกมา ในขั้นตอนของการไฮโดรเทอร์มัลในครั้งแรก ดังนั้นเมื่อนำไปทำละลายด้วยกรดจึงไม่สามารถสกัดเอา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตออกมาได้ ต่างจากในงานวิจัยที่นำเถ้าลอยไปผ่านกระบวนการเผาก่อน จึงเป็นเหตุผลว่าทำไมในงานวิจัยจึงสามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ออกมาได้จากสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ในขณะที่ในตัวอย่างของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ไม่มีไอออนของ Na^+ ผสมอยู่ ดังนั้นซีโอไลต์จึงไม่สามารถเกิดการตกผลึกออกมาได้

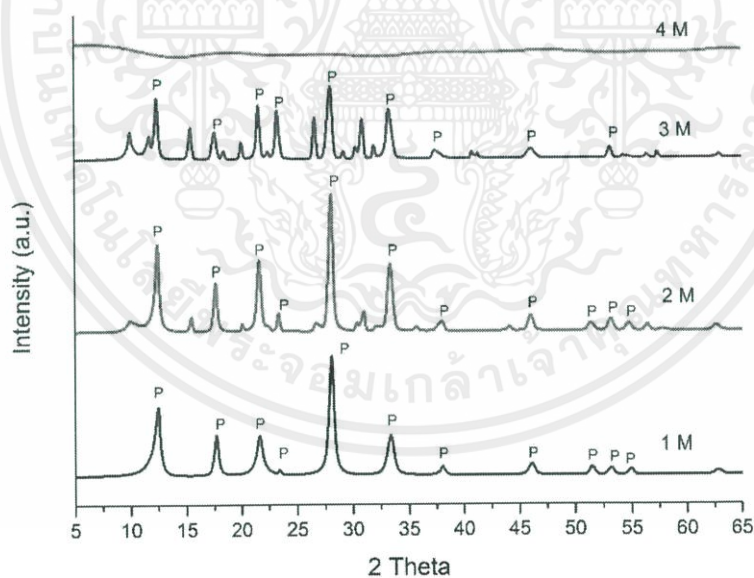
จากภาพที่ 4.16 แสดงผลการตรวจวัดหมู่พันธะด้วยเทคนิค FTIR เพื่อยืนยันหมู่โครงสร้างพันธะของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ว่าเป็นซีโอไลต์ชนิดพี โดยพิจารณาการสั่นสะเทือนที่ความยาวคลื่น 427 cm^{-1} บ่งชี้ถึงการสั่นแบบ Tetrahedral bending ของพันธะ TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) ของโครงสร้างปฐมภูมิ พื้นฐานซิลิเกตและอะลูมิเนียมเตตระฮีดรอลที่ความยาวคลื่น 536 cm^{-1} บ่งชี้ถึงการสั่นของโครงสร้างวงแหวนคู่ หรือ Double ring ภายในโครงสร้างซีโอไลต์ ในขณะที่การสั่นที่ความยาวคลื่นในช่วง $600 - 700 \text{ cm}^{-1}$ และ 900 cm^{-1} บ่งชี้การสั่นของพันธะ TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) แบบ Symmetric stretching และ Asymmetric stretching ตามลำดับ นอกจากนี้ที่ความยาวคลื่น 1642 cm^{-1} และ 3412 cm^{-1} บ่งชี้ถึงการสั่นของ H-O-H bending และหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ตามลำดับ



ภาพที่ 4.16 กราฟ FTIR ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติด้วยวิธีการไฮดรเทอร์มัลในสารละลายเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH)

4.6 การศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นสารละลายเบส (โซเดียมไฮดรอกไซด์) ต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากดินขาวแบบเติมซิลิกา

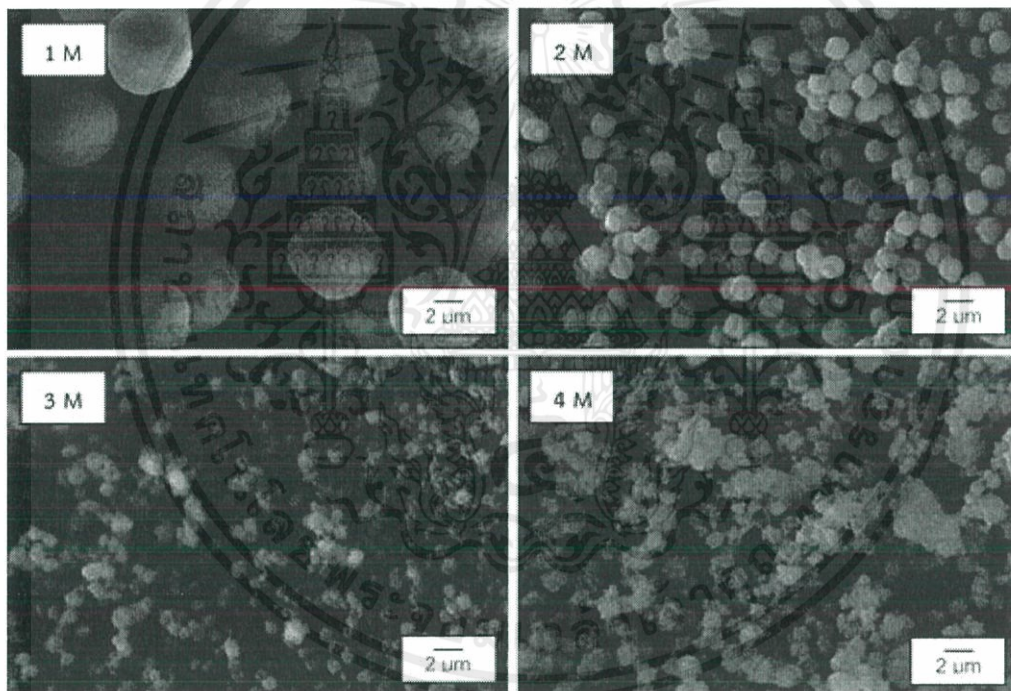
ต่อเนื่องมาจากการศึกษาอิทธิพลของเบสชนิดต่างๆในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ พบว่าโซเดียมไฮดรอกไซด์มีความเหมาะสมที่สุด ในการทดลองนี้จึงทำการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายที่ส่งผลต่อผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่สองจนตกผลึก โดยความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการไฮโดรเทอร์มัลครั้งแรก ยึดตามการศึกษาของพิมพ์ปรียา ถุงเงิน และพันวรรษษา อำนวยาเพียง ในปี ค.ศ. 2017 [100] ที่ความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 8 M อุณหภูมิ 200 °C และเวลาการไฮโดรเทอร์มัล 8 ชั่วโมง สำหรับการศึกษความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 2 เริ่มต้นจากการนำเจลสารประกอบอะลูมิโนซิลิกาที่ปรับค่า pH เป็นกลางแล้วไปกรองเอาสารละลายออก แล้วทำการปั่นกวนกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นตามต้องการ ปริมาตร 45 ml จนสารละลายแทรกเข้าไปในโครงสร้างเจลและกลายเป็นเนื้อเดียวกันด้วยเครื่องโฮโมจีไนเซอร์ (Homogenizer) แล้วจึงนำไปไฮโดรเทอร์มัลเป็นครั้งที่สองที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 2 วัน จนตกผลึกกลายเป็นซีโอไลต์



ภาพที่ 4.17 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล ในสารละลายเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นตั้งแต่ 1 - 4 M (P = Zeolite P, D = Dysprosium Chloride)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในขั้นตอนแรกนี้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน 7 ค่า ตั้งแต่ 1 - 4 M ได้ถูกนำมาทดสอบ โดยในช่วงแรกความเข้มข้นที่ 1, 2, 3 และ 4 M จะถูกนำมาทดสอบ จากผลการวิเคราะห์ความเป็นผลึกด้วยเทคนิค XRD ในภาพ 4.17 บ่งชี้ว่าผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าความเป็นผลึกสูงที่สุดในช่วงความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 1 และ 2 M โดยที่ความเข้มข้น 1 M สามารถสังเคราะห์ได้ที่มีความบริสุทธิ์สูงสุด อย่างไรก็ตามค่าความเป็นผลึกของผลิตภัณฑ์ที่ตรวจวัดได้มีค่าใกล้เคียงกับที่ 2 M ซึ่งจะพบผลึกของสารประกอบปนเปื้อนที่เป็นผลพลอยได้จากการทำปฏิกิริยากันเองของสารตั้งต้น สารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และสารปนเปื้อนในสารตั้งต้นหรือสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตที่ยังฟอร์มโครงสร้างได้ไม่สมบูรณ์ ยกที่จะระบุได้ในปริมาณเล็กน้อย เมื่อเพิ่มความเข้มข้นขึ้นเป็น 3 M พบว่าความเป็นผลึกของผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ที่มีค่าลดลง ในขณะที่ผลึกปนเปื้อนที่พบในความเข้มข้น 2 M กลับมีค่าเพิ่มมากขึ้น และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นไปจนถึง 4 M พบว่าไม่พบผลึกของสารประกอบใดในผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้เลย หมายความว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน (Amorphous)

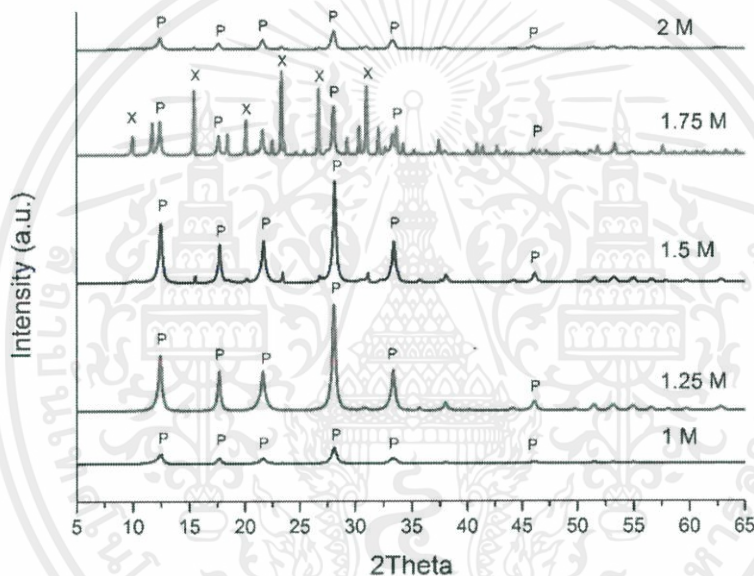


ภาพที่ 4.18 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลในสารละลายเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 - 4 M

ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในภาพที่ 4.18 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ พบว่าตัวอย่างที่ความเข้มข้น 1 M ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะค่อนข้างสมบูรณ์เป็นทรงกลมขนาดใหญ่ ขนาดใกล้เคียงกันที่เส้นผ่าน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ศูนย์กลางประมาณ 4 - 5 μm ปะปนกับผลึกของสารประกอบขนาดเล็กกลุ่มหลายเหลี่ยมปริมาณเล็กน้อย เมื่อเพิ่มความเข้มข้นขึ้นเป็น 2 M พบซีโอไลต์พีที่ขนาดอนุภาคเล็กลงเหลือเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 μm ลักษณะเป็นทรงกลมที่ไม่กลมมาก คล้ายรูปเหลี่ยมขอบมน ร่วมกับก้อนอนุภาคทรงกลมพื้นผิวขรุขระ ซึ่งอาจเกิดจากสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตที่ยังฟอร์มโครงสร้างไม่สมบูรณ์ หรือจากการปนเปื้อนระหว่างกระบวนการเกิดปฏิกิริยา ขณะที่ความเข้มข้น 3 M ผลึกภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นก้อนอนุภาคคล้ายทรงกลมที่ยังไม่เกิดการจับตัวกัน หรือเพิ่งเกิดการแตกตัวของอนุภาค ไม่สามารถบ่งชี้ได้แน่ชัดว่าผลึกภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีรูปลักษณะที่แน่ชัดอย่างไร และสุดท้ายที่ความเข้มข้น 4 M พบเป็นก้อนจากการจับตัวกันของสารประกอบที่ไม่สามารถระบุปลักษณ์ได้เช่นเดียวกัน

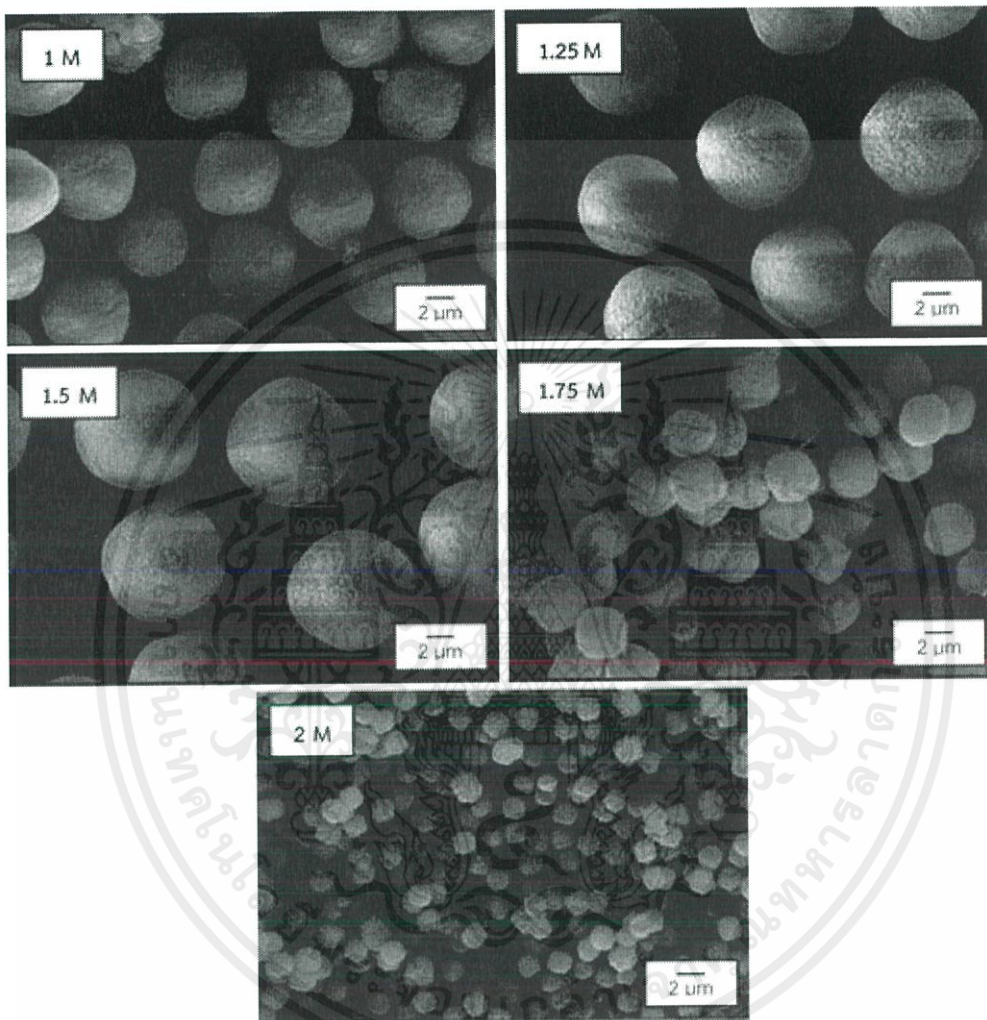


ภาพที่ 4.19 กราฟ XRD ของผลึกภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1, 1.25, 1.5, 1.75 และ 2 M ตามลำดับ (P = Zeolite P, X = Zeolite X)

หลังจากทราบว่าความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ประมาณ 1 - 2 M มีความเหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ และที่ความเข้มข้นสูงกว่า 3 M ไม่สามารถใช้สังเคราะห์ซีโอไลต์ได้ จึงได้ทำการศึกษาต่อเพื่อหาความเข้มข้นที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์ซีโอไลต์พี ที่ความเข้มข้น 1, 1.25, 1.5, 1.75 และ 2 M จากการวิเคราะห์ความเป็นผลึกด้วยเทคนิค XRD พบว่า ที่ความเข้มข้น 1 และ 2 M ที่มีความเป็นผลึกสูงมากเมื่อเปรียบเทียบกับความเข้มข้นอื่นในกราฟที่แล้ว กลับมีค่าความเป็นผลึกต่ำมากเมื่อเทียบกับผลึกภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ในช่วงความเข้มข้นนี้ ตัวอย่างที่มีค่าความ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นผลึกสูงที่สุด ได้แก่ ตัวอย่างที่ 1.25 M ตามมาคือ 1.5 M ที่ค่าความเป็นผลึกใกล้เคียงกัน และต่ำสุด คือ 1.75 M โดยพิกซารประกอบบนเงื่อนไขที่ความเป็นผลึกต่ำปริมาณเพียงเล็กน้อยในตัวอย่าง ความเข้มข้น 1.5 M เมื่อเพิ่มความเข้มข้นให้สูงขึ้นจะเกิดการฟอร์มตัวเป็นซีโอไลต์เอ็กซ์ปะปนอยู่และเป็นสาเหตุให้ค่าความเป็นผลึกของซีโอไลต์ที่มีค่าต่ำลงดังแสดงในภาพที่ 4.19



ภาพที่ 4.20 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลในสารละลายเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1, 1.25, 1.5, 1.75 และ 2 M

แสดงในภาพที่ 4.20 รูปลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าตัวอย่างทั้งหมดที่ทำการตรวจวิเคราะห์มีเฟสหลักเป็นซีโอไลต์ที่ แตกต่างกันเพียงขนาดของอนุภาค การปนเปื้อนของสารประกอบอื่นๆ และความสมบูรณ์ของโครงสร้างอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ เริ่มที่ซีโอไลต์ที่จากสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

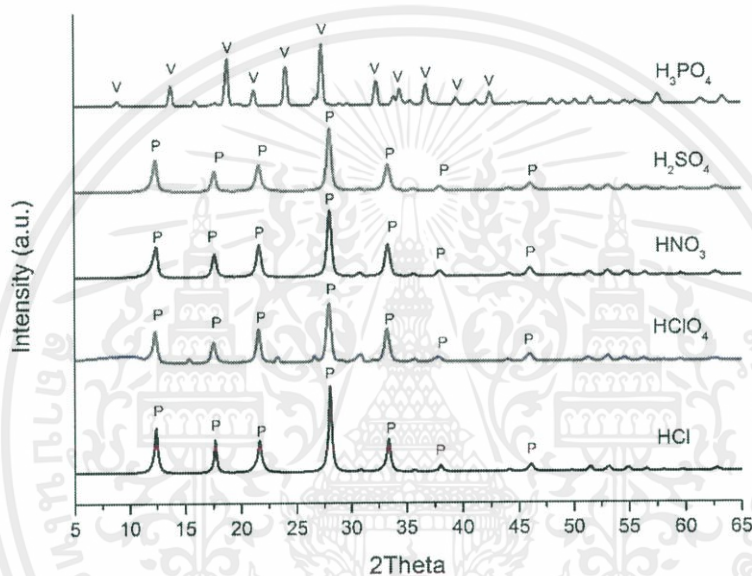
เข้มข้น 1 M ซึ่งมีลักษณะเหมือนกับที่กล่าวไปในภาพ SEM ก่อนหน้านี้ คือมีลักษณะเป็นทรงกลม และมีการปนเปื้อนเล็กน้อยของสารปนเปื้อนที่พอร์มตัวในลักษณะผลึกหลายเหลี่ยมขนาดเล็ก ในขณะที่ภาพถ่ายของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 1.25 และ 1.5 M มีลักษณะคล้ายคลึงกันเป็นอย่างมาก คือ เป็นทรงกลมมน บริสุทธิ์สูง ไม่พบการปนเปื้อนของสารประกอบชนิดอื่นๆ โดยที่ความเข้มข้น 1.25 M มีลักษณะกลมกว่าที่ 1.5 M เมื่อนำมาเปรียบเทียบกัน โดยที่ 1.5 M จะออกไปทางทรงเหลี่ยมขอบมนมากกว่า ที่ความเข้มข้นสารละลายโซเดียมซิลิเกต 1.75 M รูปลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผลิตภัณฑ์อยู่ในลักษณะทรงกลม และทรงหกเหลี่ยมขอบมน ผสมกับทรงหกเหลี่ยมที่มีขอบไม่ชัดเจนในปริมาณเล็กน้อยผสมกัน บ่งชี้ถึงปนเปื้อนของซีโอไลต์ เอ็กซ์ ในซีโอไลต์พีซึ่งเป็นเฟสหลัก นอกจากนี้อนุภาคทั้งหมดที่สังเคราะห์ได้มีขนาดลดลงจากที่สังเคราะห์ได้ที่ความเข้มข้นต่ำกว่า มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 2.5 μm เทียบกับประมาณ 6 μm ของซีโอไลต์จากความเข้มข้นสารละลาย 1.25 M และสุดท้ายผลจากผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากสารละลายโซเดียมซิลิเกตเข้มข้น 2 M พบว่าการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของสารละลายยังส่งผลให้อนุภาคของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กลง จนมีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยที่ประมาณ 1.5 μm มีรูปลักษณะทางสัณฐานวิทยาเช่นเดียวกับที่กล่าวไปแล้วในภาพก่อนหน้านี้ (ภาพที่ 4.18) คือ เป็นผลึกทรงกลมคล้ายรูปหกเหลี่ยมขอบมนปะปนกับก้อนสารประกอบที่ยังไม่รวมตัวเป็นผลึกลักษณะเป็นก้อนทรงกลมพื้นผิวไม่เรียบ ในปริมาณไม่มากนัก

4.7 การศึกษาอิทธิพลของชนิดของกรดต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากดินขาว

การศึกษาในส่วนนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของกรดชนิดต่างๆที่แตกต่างกัน 5 ชนิด ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก กรดเปอร์คลอริก กรดไนตริก กรดซัลฟูริก และกรดฟอสฟอริก ในกระบวนการทำละลายด้วยกรด เพื่อสกัดเอาสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตออกมาจากดินขาวที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 1 จนเกิดการเปลี่ยนเฟสให้อยู่ในเฟสที่สามารถละลายด้วยกรดได้ ขั้นตอนนี้เป็นตัวบ่งชี้ถึงประสิทธิภาพของการไฮโดรเทอร์มัลครั้งแรกและบ่งชี้ถึงปริมาณไอออนซิลิเกต และอะลูมิเนียมในระบบที่สามารถพอร์มตัวเป็นซีโอไลต์ได้

ในขั้นตอนนี้ดินขาวที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 1 หรือที่เรียกว่า กระบวนการ Hydrothermal Alkaline Activation (HAA) เพื่อลดความต้านทานการเกิดปฏิกิริยาผ่านการเปลี่ยนเฟส ดินขาวจะถูกละลายด้วยกรดเข้มข้น 3 โมลาร์ ปริมาตร 20 มิลลิลิตร อ้างอิงตามเงื่อนไขการศึกษาที่ดีที่สุดของพิมพ์ปริยา อุงเงิน และพันวรรษษา อำนานาเพียง ในปี ค.ศ. 2017 [100] จนได้สารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตในรูปสารละลายผสมกับกรดชนิดที่เลือก สารละลายที่ได้จะถูกนำไปกรองเพื่อกำจัดสารปนเปื้อนที่ไม่สามารถละลายได้ด้วยกรด ก่อนนำไปพอร์มเป็นเจลต่อไป จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่ามีเพียงกรดฟอสฟอริกเพียงชนิดเดียวที่ไม่สามารถนำมาใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ได้ ในขณะที่กรดชนิดอื่นๆที่เหลือมีความสามารถ โดยสารละลายกรดที่สามารถสกัดสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตแล้วพอร์มตัวเป็นซีโอไลต์ที่มีความเป็นผลึกสูงสุดได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

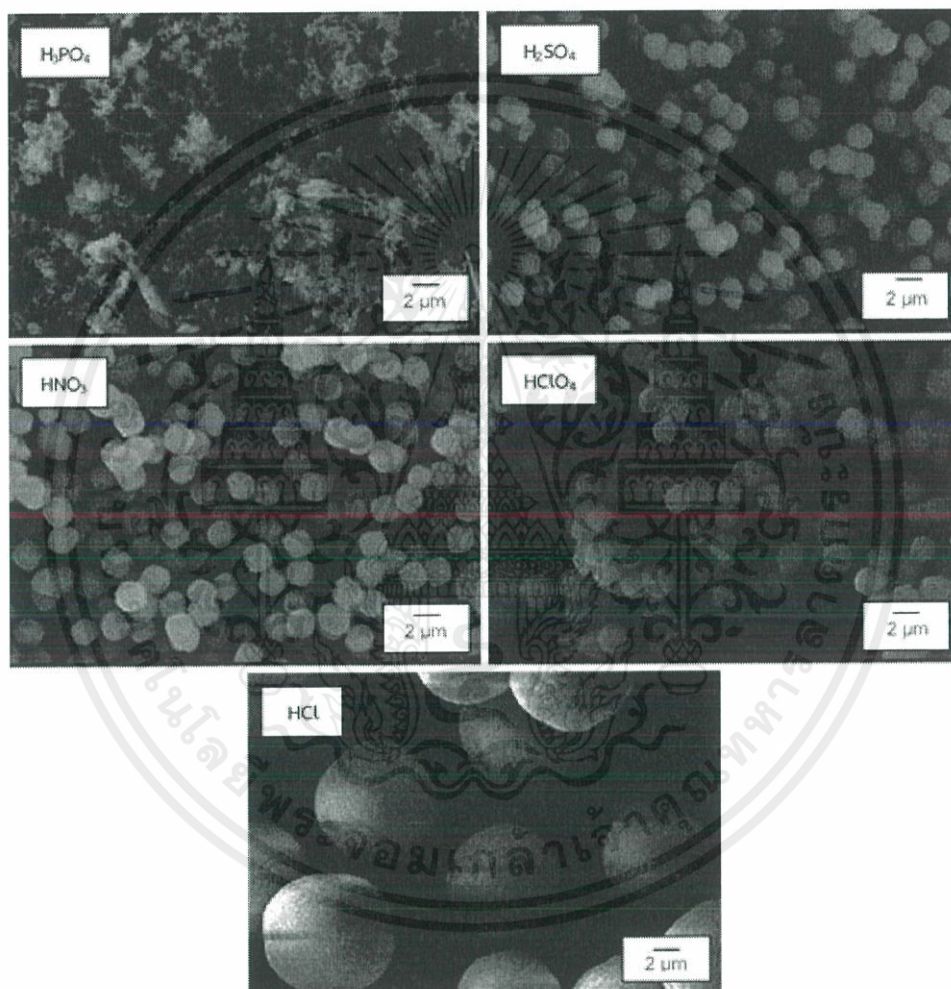
คลอริก ซึ่งสอดคล้องกับการใช้งานกรดชนิดนี้อย่างแพร่หลายในกระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ในงานวิจัยอื่นๆ รองลงมาคือกรดไนตริก และกรดซัลฟูริกที่ค่าความเป็นผลึกใกล้เคียงกัน สุดท้าย คือ กรดเปอร์คลอริกที่ตรวจพบการปนเปื้อนขนาดเล็กของผลึกสารประกอบอื่นในกลุ่มอะลูมิโนซิลิเกตที่เกิดการฟอร์มตัวเป็นซีโอไลต์ไม่สมบูรณ์ จึงเป็นเหตุผลว่าทำไมค่าความเป็นผลึกจึงต่ำกว่ากรดชนิดอื่นๆ ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากกรดฟอสฟอริกอยู่ในรูปของ Vishnevite ซึ่งเป็นแร่ธาตุสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต ในกลุ่มแคนครินท์ (Cancrinite) ซึ่งอาจหมายความว่ากรดฟอสฟอริกมีความสามารถในการสกัดเอาสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตจากดินขาว แต่ด้วยสาเหตุบางประการที่ยังไม่สามารถระบุได้ส่งผลให้ไม่สามารถฟอร์มโครงสร้างออกมาเป็นซีโอไลต์ ดังแสดงในภาพที่ 4.21



ภาพที่ 4.21 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการ Acid dissolution ด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl) กรดเปอร์คลอริก (HClO₄) กรดไนตริก (HNO₃) กรดซัลฟูริก (H₂SO₄) และกรดฟอสฟอริก (H₃PO₄) (P = Zeolite P, V = Vishnevite)

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในภาพที่ 4.22 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล และการทำละลายด้วยกรดที่แตกต่างกัน 5 ชนิด ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก (HCl) กรดเปอร์คลอริก (HClO₄) กรดไนตริก (HNO₃) กรดซัลฟูริก (H₂SO₄) และกรดฟอสฟอริก (H₃PO₄) พบว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ทุกตัวยกเว้นที่ได้จากกรดฟอสฟอริก แสดงลักษณะบ่งชี้ได้อย่างชัดเจนว่ามีเฟสหลักเป็นซีโอไลต์พี คือ อนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวค่อนข้างเรียบ ตัวอย่างที่ได้จากกรดไฮโดรคลอริกมีขนาดอนุภาคใหญ่ที่สุด เป็นทรงกลมมน ไม่มีการปนเปื้อนของผลึกหรือสารประกอบในเฟสอื่นๆ และมีขนาดของอนุภาคใกล้เคียงกัน ในขณะที่กรดเปอร์คลอริก กรดไนตริก เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

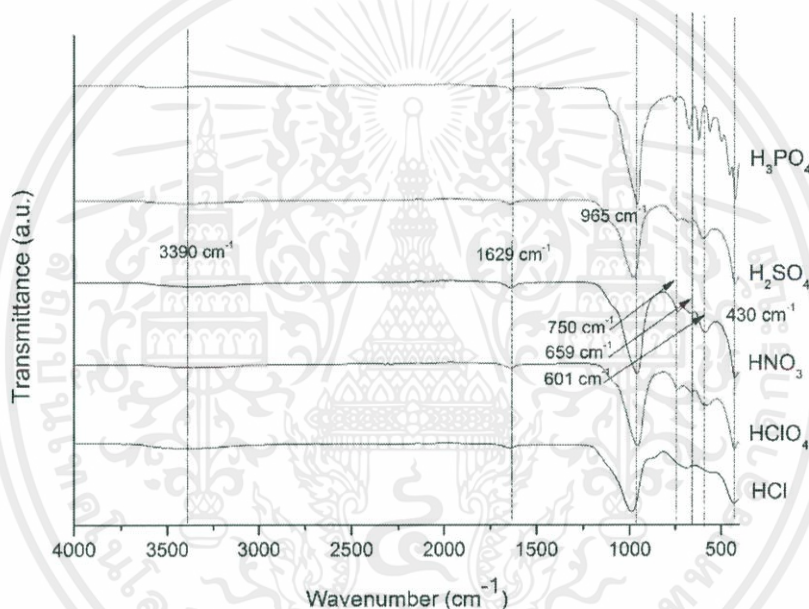
และกรดซัลฟูริก มีขนาดของอนุภาคใกล้เคียงกัน เป็นทรงกลมมนกึ่งรูปหลายเหลี่ยมขอบมน โดยในตัวอย่างจากกรดซัลฟูริกพบการกระจายตัวของอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กปะปนอยู่ ตัวอย่างจากกรดเปอร์คลอริกพบการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อน (Agglomerate) และการรวมตัวกันของอนุภาค (Aggregate) และมีลักษณะของอนุภาคค่อนข้างไปทางรูปหกเหลี่ยมขอบมนมากกว่าในตัวอย่างอื่นๆ ตัวอย่างจากกรดไนตริกมีรูปลักษณ์ทางสัณฐานวิทยาสวยที่สุดรองลงมาจากตัวอย่างกรดไฮโดรคลอริก ขนาดของอนุภาคมีค่าใกล้เคียงกัน ไม่มีการรวมตัวหรือจับตัวเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาค และมีการปนเปื้อนของสารประกอบชนิดอื่นต่ำมากจนยากที่จะสังเกตเห็นได้



ภาพที่ 4.22 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการ Acid dissolution ด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl) กรดเปอร์คลอริก (HClO₄) กรดไนตริก (HNO₃) กรดซัลฟูริก (H₂SO₄) และกรดฟอสฟอริก (H₃PO₄) แล้วไฮดรเทอร์มัลจนกลายเป็นผลึกในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1.25 M เป็นเวลา 2 วัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในงานวิจัยศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยทั่วไปนิยมใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นหลักซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้ในการทดลองนี้ อย่างไรก็ตามการใช้กรดซัลฟูริกในกระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ก็สามารถพบได้เช่นเดียวกันแต่ไม่แพร่หลายเท่ากรดไฮโดรคลอริก เช่น ในงานวิจัยของ Xiaoyu Wang และคณะ ในปี ค.ศ. 2015 [101] ขณะที่กรดชนิดอื่นไม่พบการใช้ในงานวิจัยอย่างแพร่หลายนัก นอกจากนี้จากการทดลองของ Gustavo Garcia และคณะ ในปี ค.ศ. 2018 [102] พบว่าอิทธิพลของ Cl^- ในระบบจะทำหน้าที่คล้าย Structure directing agent เหนียวน้ำให้เกิดการตกผลึกเป็นซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างแบบฟลูจาไซด์ และทำหน้าที่เป็นเกราะป้องกันโซดาไลท์เฉจไม่ให้เกิดการแตกตัวและเปลี่ยนแปลงไปเป็นโครงสร้างอื่น เนื่องจากในการทดลองนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงซีโอไลต์ที่ให้กลายเป็นซีโอไลต์ด้วยวิธีการสังเคราะห์ที่คล้ายคลึงกัน ดังนั้นกรดไฮโดรคลอริกจึงถูกเลือกมาใช้ในงานวิจัยฉบับนี้



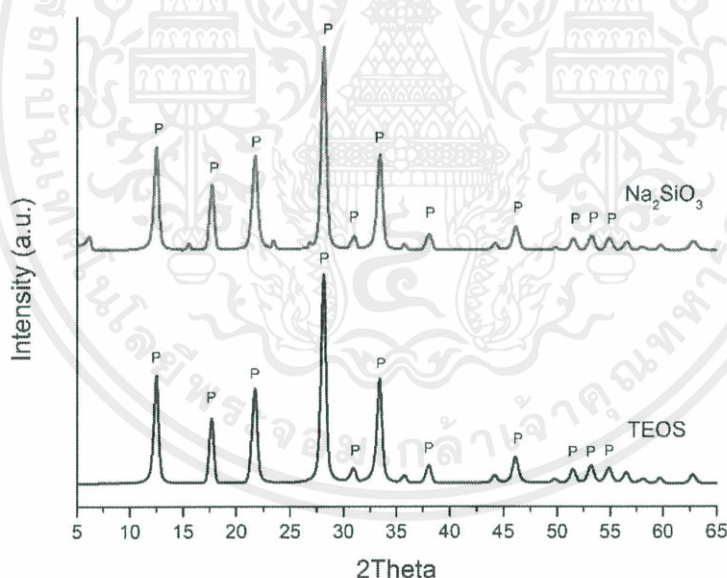
ภาพที่ 4.23 กราฟ FTIR ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการ Acid dissolution ด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl) กรดเปอร์คลอริก (HClO₄) กรดไนตริก (HNO₃) กรดซัลฟูริก (H₂SO₄) และกรดฟอสฟอริก (H₃PO₄) แล้วไฮดรเทอร์มัลจนกลายเป็นผลึกในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1.25 M เป็นเวลา 2 วัน

ภาพที่ 4.23 แสดงผลการตรวจวัดหมู่พันธะด้วยเทคนิค FTIR เพื่อยืนยันหมู่โครงสร้างพันธะของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ว่าเป็นซีโอไลต์ชนิดพี โดยพิจารณาเส้นสะท้อนที่ความยาวคลื่น 430 cm^{-1} บ่งชี้ถึงการสั่นแบบ Tetrahedral bending ของพันธะ TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) ของโครงสร้างปฐมภูมิพื้นฐานซิลิเกตและอะลูมิเนตทรงสี่หน้า ที่ความยาวคลื่น 600 cm^{-1} บ่งชี้ถึงการสั่นของโครงสร้างวงแหวนคู่ หรือ Double ring ภายในโครงสร้างซีโอไลต์ ในขณะที่การสั่นที่ความยาวคลื่นในช่วง 650 - 750 cm^{-1} และ 960 cm^{-1} บ่งชี้การสั่นของพันธะ TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) แบบ Symmetric stretching และเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Asymmetric stretching ตามลำดับ นอกจากนี้ที่ความยาวคลื่น 1629 cm^{-1} และ 3390 cm^{-1} บ่งชี้ถึงการสั่นของ H-O-H bending และหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ตามลำดับ

4.8 การศึกษาอิทธิพลของแหล่งให้ซิลิกาเพิ่มเติมต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากดินขาว

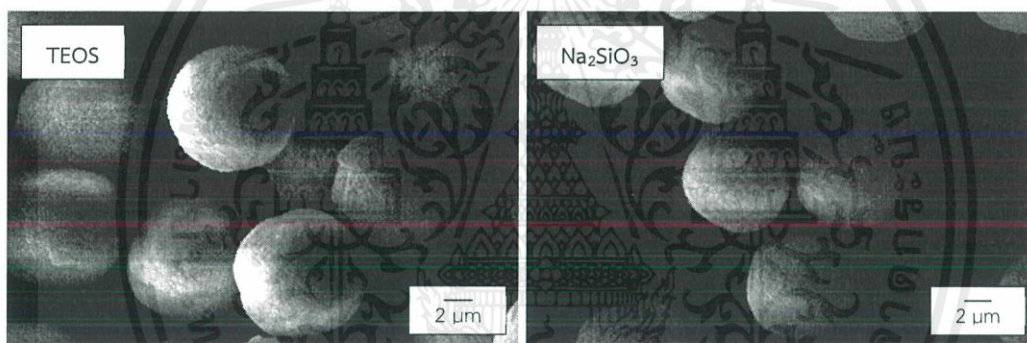
เนื่องจากซีโอไลต์วายเป็นซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินามากกว่า 3 ซึ่งมากกว่าที่สามารถพบได้ในดินขาว ส่งผลให้จำเป็นต้องมีการเติมซิลิกาเพิ่มเข้ามาในระบบตั้งแต่กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลครั้งแรก โดยซิลิกาที่ใส่เพิ่มเข้ามาอาจมาจากสารตั้งต้นชนิดใดก็ได้ไม่จำเพาะจะต้องเป็นสารเคมีเพียงอย่างเดียว อาจมาจากแร่ธาตุ เช่น ควอตซ์ หรือจากผลิตภัณฑ์เหลือใช้ทางการเกษตรและอุตสาหกรรมได้ เช่น แกลบ และแกลล่อย่านหิน อย่างไรก็ตามในงานวิจัยฉบับนี้ใช้ซิลิกาจากสารเคมี ได้แก่ Tetraethyl orthosilicate (TEOS) และโซเดียมซิลิเกต (Sodium silicate : Na_2SiO_3) ในการเพิ่มปริมาณซิลิกาในระบบ เพื่อให้ง่ายต่อการคำนวณปริมาณซิลิกาในระบบ แม้ว่าสารเคมีทั้งสองชนิดจะมีราคาค่อนข้างสูงก็ตาม



ภาพที่ 4.24 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลแบบ 2 ขั้นตอนโดยมีการเติม TEOS และโซเดียมซิลิเกต (Sodium silicate : Na_2SiO_3) เข้ามาในขั้นตอนการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารเคมีทั้งสองชนิดจะถูกผสมเข้ากับดินขาว และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 8 M แล้วนำไปผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลครั้งแรกเพื่อนำไปสังเคราะห์เป็นซีโอไลต์ต่อไป ผลจากการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD แสดงในภาพที่ 4.24 ไม่ปรากฏความแตกต่างของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ โดยผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้อยู่ในรูปซีโอไลต์ที่มีความเป็นผลึกสูง และมีค่าความเป็นผลึกใกล้เคียงกัน อย่างไรก็ตามในตัวอย่างที่มีโซเดียมซิลิเกตสามารถตรวจพบการปนเปื้อนของสารความเป็นผลึกต่ำในปริมาณเล็กน้อย ขณะที่ในตัวอย่าง TEOS ไม่ตรวจพบการปนเปื้อน ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลแบบ 2 ขั้นตอนโดยมีการเติมสาร Tetraethyl orthosilicate (TEOS) และโซเดียมซิลิเกต (Sodium silicate : Na_2SiO_3) พบว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้เป็นทางกลมมน มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่ำ และไม่พบการปนเปื้อนของสารประกอบชนิดอื่น โดยตัวอย่าง TEOS มีขนาดของอนุภาคใหญ่กว่าโซเดียมซิลิเกตเล็กน้อย ทั้งสองตัวอย่างมีการกระจายตัวของอนุภาคสูง ไม่พบการรวมตัวและเกาะตัวกันของอนุภาค ดังแสดงในภาพที่ 4.25

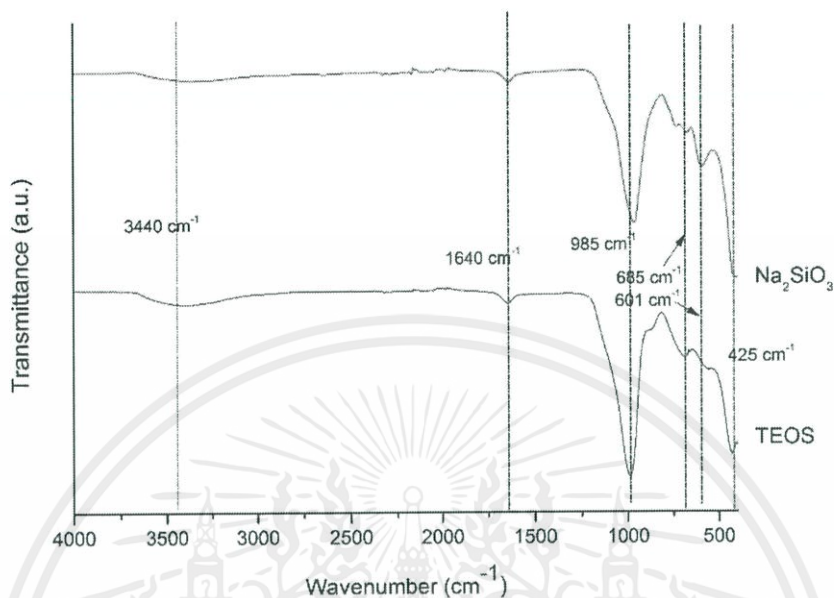


ภาพที่ 4.25 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลแบบ 2 ขั้นตอนโดยมีการเติมสาร Tetraethyl orthosilicate (TEOS) และโซเดียมซิลิเกต (Sodium silicate : Na_2SiO_3) เข้ามาในขั้นตอนการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 1

ภาพที่ 4.26 แสดงผลการตรวจวัดหมู่พันธะด้วยเทคนิค FTIR เพื่อยืนยันหมู่โครงสร้างพันธะของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ว่าเป็นซีโอไลต์ชนิดพี โดยพิจารณาเส้นสะท้อนที่ความยาวคลื่น 430cm^{-1} บ่งชี้ถึงการสั่นแบบ Tetrahedral bending ของพันธะ TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) ของโครงสร้างปฐมภูมิพื้นฐานซิลิเกตและอะลูมินเนตทรงสี่หน้า ที่ความยาวคลื่น 600cm^{-1} บ่งชี้ถึงการสั่นของโครงสร้างวงแหวนคู่หรือ Double ring ภายในโครงสร้างซีโอไลต์ ในขณะที่การสั่นที่ความยาวคลื่นในช่วง 685cm^{-1} และ 985cm^{-1} บ่งชี้การสั่นของพันธะ TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) แบบ Symmetric stretching และ Asymmetric

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

stretching ตามลำดับ นอกจากนี้ที่ความยาวคลื่น 1640 cm^{-1} และ 3440 cm^{-1} บ่งชี้ถึงการสั่นของ H-O-H bending และหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ตามลำดับ



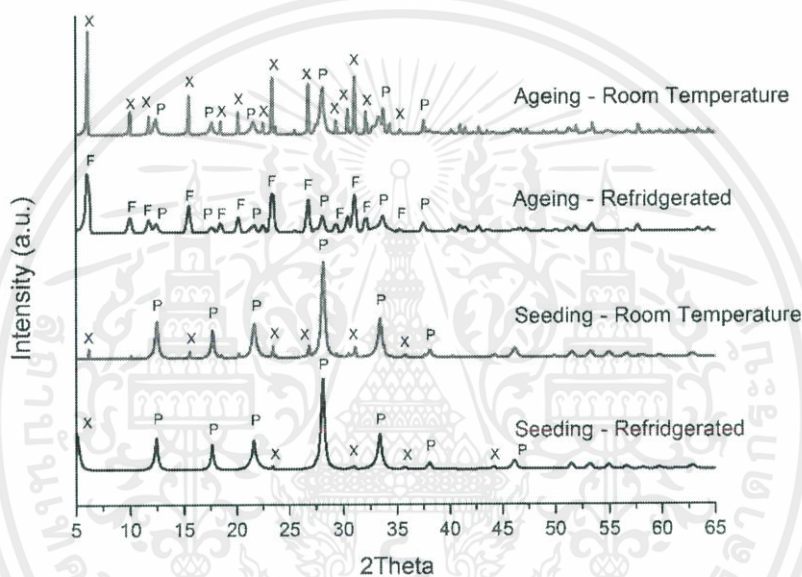
ภาพที่ 4.26 กราฟ FTIR ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลแบบ 2 ขั้นตอนโดยมีการเติมสาร Tetraethyl orthosilicate (TEOS)

4.9 การศึกษาอิทธิพลของเทคนิคการพักสาร (Ageing) และกระบวนการก่อผลึก (Seeding) ต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากดินขาว

จากการทดลองที่ผ่านมาแม้จะมีการเพิ่มปริมาณซิลิกาเข้ามาในระบบจนมีค่าเพียงพอต่อการฟอร์มโครงสร้างซีโอไลต์วายแล้วก็ตาม แต่ก็ยังไม่สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์วายในกลุ่มฟลูจาไซด์ได้ จากการศึกษาเพิ่มเติมพบว่า สาเหตุมาจากโครงสร้างของซีโอไลต์เอ็กซ์ และซีโอไลต์วายเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรน้อยกว่าซีโอไลต์พี ส่งผลให้เมื่อเกิดปฏิกิริยาแล้วจะเกิดซีโอไลต์พีได้ง่ายกว่า หรือเมื่อเกิดเป็นซีโอไลต์เอ็กซ์ หรือวายแล้ว ได้รับพลังงานหรือเกิดปฏิกิริยาต่อโครงสร้างมักจะเกิดการฟอร์มตัวใหม่กลายเป็นซีโอไลต์พี จึงเป็นสาเหตุให้ยากต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์เอ็กซ์ และโดยเฉพาะซีโอไลต์วายที่มีความเป็นผลึก และความบริสุทธิ์สูง มีงานวิจัยหลากหลายพยายามหาเทคนิคเพื่อควบคุมการฟอร์มตัวของโครงสร้างเพื่อให้ได้มาซึ่งซีโอไลต์เอ็กซ์ และวายที่มีความบริสุทธิ์และความเป็นผลึกสูง ไม่ว่าจะเป็นการใส่สาร Structure Directing Agents เข้าไปตามที่ได้กล่าวไปก่อนหน้านี้ อย่างไรก็ตามวิธีการที่แพร่หลายที่สุด คือ นำไปผ่านกระบวนการ Ageing และ Seeding หรือกล่าวง่าย ๆ คือ การพักสารไว้โดยไม่ให้มีการขยับเขยื้อนเลยเป็นระยะเวลา และ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุณหภูมิหนึ่งๆ เพื่อให้เกิดผลึกตั้งต้นซึ่งจะทำหน้าที่เหนี่ยวนำให้ผลึกที่จะเกิดขึ้นต่อมามีโครงสร้างแบบเดียวกับผลึกตั้งต้น และในที่นี้ก็เพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดเป็นซีโอไลต์เอ็กซ์ และซีโอไลต์วาย ความแตกต่างของกระบวนการ Aging และ Seeding อยู่ที่ขั้นตอนที่สารถูกพัก โดย Aging สารจะถูกพักภายหลังการฟอร์มเจลสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต และปรับค่า pH ให้เป็นกลางเรียบร้อยแล้ว ในขณะที่ Seeding เจลสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตที่มีค่า pH เป็นกลางจะถูกนำไปกรองเอาสารละลายออกปั่นกวนด้วยเครื่องโฮโมจีไนเซอร์จนสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์แทรกซึมเข้าไปในโครงสร้างของเจลแล้ว จึงทำการพักสารไว้ ในการศึกษาทดลองนี้จะทำการพักสารไว้เป็นเวลา 2 วัน ที่สองเงื่อนไขการศึกษา คือ ในอุณหภูมิห้อง และในตู้เย็นที่ความเย็น 2 - 5 °C โดยสารมีการขยับเขยื้อนน้อยที่สุด

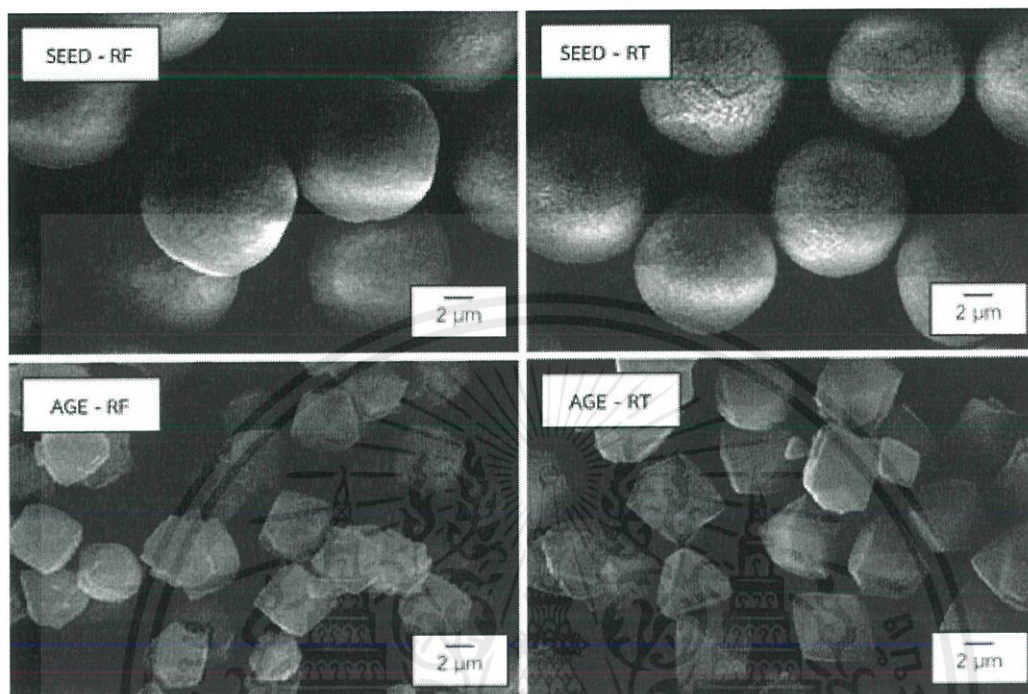


ภาพที่ 4.27 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลแบบ 2 ขั้นตอน ร่วมกับกระบวนการ Ageing และ Seeding ทั้งในอุณหภูมิห้องและในตู้เย็น (P = Zeolite P, X = Zeolite X, F = Faujasite)

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงในภาพที่ 4.27 พบว่ากระบวนการ Seeding ทั้งในตู้เย็นและในอุณหภูมิห้อง ส่งผลเพียงเล็กน้อยต่อการฟอร์มตัวของโครงสร้างซีโอไลต์เอ็กซ์ และไม่พบผลึกของซีโอไลต์วาย โดยตัวอย่างในอุณหภูมิห้องมีค่าความเป็นผลึกสูงกว่าในตู้เย็นเล็กน้อย ขณะที่กระบวนการ Aging ค่อนข้างมีผลต่อการฟอร์มตัวของซีโอไลต์เอ็กซ์ และซีโอไลต์วาย จากในภาพจะเห็นได้ว่าผลึกซีโอไลต์พีมีค่าลดลง ในขณะที่พีคของผลึกซีโอไลต์ในกลุ่มฟลูจาไซด์โดยเฉพาะซีโอไลต์เอ็กซ์มีค่าเพิ่มสูงขึ้น แม้ว่าค่าความเป็นผลึกจะไม่สูงนักก็ตาม โดยตัวอย่างที่ผ่านการ Aging ในตู้เย็นปรากฏพีคความเป็นผลึกของซีโอไลต์ในกลุ่มฟลูจาไซด์ แต่ไม่สามารถแยกออกได้ว่าเป็นซีโอไลต์วายหรือเอ็กซ์ อ้างอิงตามฐานข้อมูล PXRD ในเครื่อง XRD โดยมีเฟสหลักเป็นเฟสของฟลูจาไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เช่นเดียวกับที่พบในตัวอย่างที่ Ageing ในอุณหภูมิห้อง เพียงแต่ตัวอย่างที่อุณหภูมิห้องมีค่าความเป็นผลึกของซีโอไลต์ที่สูงกว่า อีกทั้งเฟสฟลูจาไซด์ได้เปลี่ยนเป็นซีโอไลต์เอ็กซ์เรียบร็อยแล้ว เฟสหลักของผลิตภัณฑ์คือเฟสของซีโอไลต์เอ็กซ์เช่นเดิม

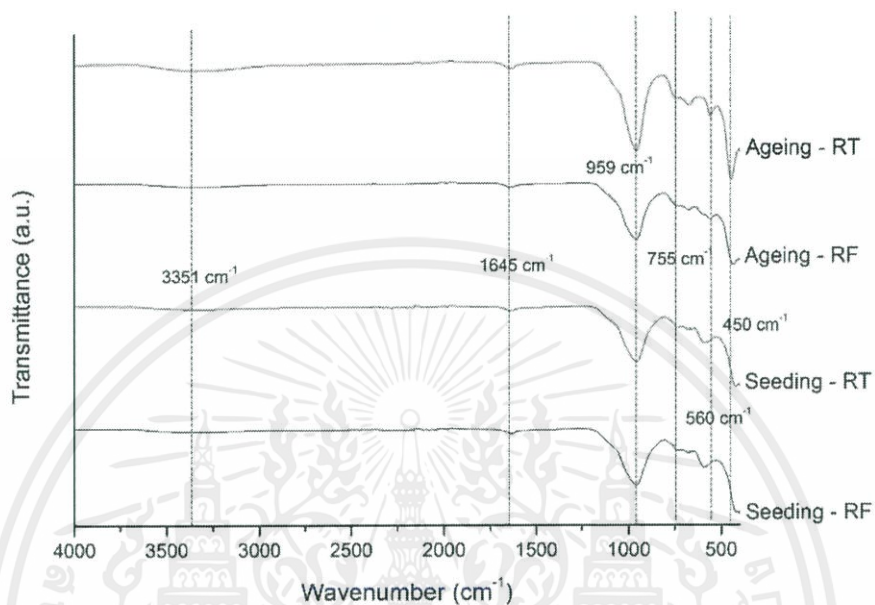


ภาพที่ 4.28 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลแบบ 2 ขั้นตอนโดยมีการเติมสาร Tetraethyl orthosilicate (TEOS) และโซเดียมซิลิเกต (Sodium silicate : Na_2SiO_3) เข้ามาในขั้นตอนการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 1

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีผลสอดคล้องกับที่พบในเทคนิค XRD รูปลักษณ์ทางสัณฐานวิทยาของผลิตภัณฑ์ที่ผ่านกระบวนการ Seeding ทั้ง 2 เงื่อนไข มีลักษณะเป็นทรงกลม พื้นผิวอนุภาคค่อนข้างสม่ำเสมอ และมีขนาดของอนุภาคใกล้เคียงกัน บ่งชี้ถึงเฟสหลักที่เป็นซีโอไลต์ที่ชัดเจน ขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่ผ่านกระบวนการ Aging ทั้ง 2 เงื่อนไข อนุภาคมีลักษณะเป็นรูปหกเหลี่ยม ปลายตัด บ่งชี้ถึงเฟสหลักที่เป็นซีโอไลต์ในกลุ่มฟลูจาไซด์ โดยในตัวอย่างที่อุณหภูมิห้องจะมีลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่ชัดเจนกว่า มีของเป็นเหลี่ยมเห็นได้ชัดเจนกว่าตัวอย่างจากในตู้เย็นที่เหลี่ยมยังไม่ชัดเจน คล้ายยังฟอร์มตัวได้ไม่สมบูรณ์

ภาพที่ 4.29 แสดงผลการตรวจวัดหมู่พันธะด้วยเทคนิค FTIR เพื่อยืนยันหมู่โครงสร้างพันธะของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ว่าเป็นซีโอไลต์ชนิดพี โดยพีการสั่นสะเทือนที่ความยาวคลื่น 450cm^{-1} บ่งชี้ถึงการสั่นแบบ Tetrahedral bending ของพันธะ TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) ของโครงสร้างปฐมภูมิพื้นฐานซิลิเกตและอะลูมิเนตทรงสี่หน้า ที่ความยาวคลื่น 560cm^{-1} บ่งชี้ถึงการสั่นของโครงสร้างวงแหวนคู่ หรือ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Double ring ภายในโครงสร้างซีโอไลต์ ในขณะที่การสั่นที่ความยาวคลื่นในช่วง 755 cm^{-1} และ 959 cm^{-1} บ่งชี้การสั่นของพันธะ TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}$) แบบ Symmetric stretching และ Asymmetric stretching ตามลำดับ นอกจากนี้ที่ความยาวคลื่น 1645 cm^{-1} และ 3351 cm^{-1} บ่งชี้ถึงการสั่นของ H-O-H bending และหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ตามลำดับ



ภาพที่ 4.29 กราฟ FTIR ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลแบบ 2 ขั้นตอน โดยมีการเติมสาร Tetraethyl orthosilicate (TEOS) และโซเดียมซิลิเกต (Sodium silicate : Na_2SiO_3) เข้ามาในขั้นตอนการไฮโดรเทอร์มัลครั้งที่ 1

สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการดำเนินงาน

จากการดำเนินงานที่ผ่านมาในการสังเคราะห์ซีโอไลต์พีจากดินขาว โดยใช้วิธีการไฮโดรเทอร์มอลสองขั้นตอนในการทดลองได้แบ่งการทดลองเป็น 2 หัวข้อหลัก คือ แบบเติมซิลิเกตเพิ่ม และแบบไม่มีการเติมซิลิเกตเพิ่ม ในส่วนที่ไม่มีการเติมซิลิเกตเพิ่มประกอบไปด้วย 3 หัวข้อการศึกษา ได้แก่ การศึกษาเวลาการทำปฏิกิริยาในกระบวนการ Alkaline Activation ที่แตกต่างกัน การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในไฮโดรเทอร์มอลครั้งที่สอง และการศึกษาดินขาวในพื้นที่ที่แตกต่างกันที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์พีจากดินขาว สามารถสรุปขั้นตอนการทำการทดลองได้ดังนี้ คือ ขั้นแรกจะนำดินขาวไปไฮโดรเทอร์มอลกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 8 M ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 4 - 9 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดกระบวนการ Alkaline activation เพื่อให้พันธะระหว่าง Si-O และ Al-O อ่อนลง เนื่องจากทำให้สารปลอมแปลงจำพวก Muscovite และ Quartz เปลี่ยนไปเป็นพวกสารประกอบโซเดียมอะลูมิโนซิลิเกต เช่น Cancrinite และ Nepheline hydrate ได้มากที่สุด หลังจากนั้นในขั้นตอนที่สองจะนำดินขาวที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มอลครั้งแรกไปปั่นกววนในกรดเพื่อทำการสกัดซิลิกา และอะลูมินาจากโครงสร้างของดินขาว จากนั้นนำสารละลายกรดที่สกัดตัวซิลิกา และอะลูมินาจากดินขาวแล้วมาทำการเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อให้เกิดการตกตะกอนเป็นเจลสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต แล้วนำเจลที่ได้นี้ ไปไฮโดรเทอร์มอลต่ออีกรอบในขั้นตอนต่อไปที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 2 วัน เพื่อให้เกิดการฟอร์มตัวเป็นซีโอไลต์พี โดยไฮโดรเทอร์มอลกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1.25 M พบว่าการไฮโดรเทอร์มอลครั้งแรกด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 8 M อุณหภูมิ 200 °C ที่เวลา 8 ชั่วโมงสามารถสังเคราะห์ออกมาเป็นซีโอไลต์พีที่มีผลึกที่สมบูรณ์ และมีความบริสุทธิ์สูง ส่วนการไฮโดรเทอร์มอลครั้งที่หนึ่งเวลา 4, 5, 6, 7 ชั่วโมง ไม่สามารถสังเคราะห์ออกมาเป็นซีโอไลต์พีบริสุทธิ์ได้มีซีโอไลต์เเปะปนอยู่ และเมื่อเวลาขึ้นเป็น 9 ชั่วโมง พบว่าจากโครงสร้างซีโอไลต์พีบริสุทธิ์จะเปลี่ยนโครงสร้างเป็นซีโอไลต์เอ็กซ์ขึ้นมาปะปนเล็กน้อย ในการศึกษาดินขาวจากพื้นที่ต่างๆทั้ง 6 จังหวัด ได้แก่ ลำปาง, นราธิวาส, ระนอง, ราชบุรี, ปราจีนบุรี และ อุดรดิต์ จากการตรวจวัดอัตราส่วนของปริมาณ Si/Al ของดินขาวแต่ละพื้นที่ที่มีความแตกต่างกันอยู่จำนวนมาก โดยที่จังหวัดลำปางจะมีอัตราส่วน Si/Al อยู่ประมาณ 5 ทำให้ดินขาวจากจังหวัดลำปางสามารถฟอร์มตัวเป็นผลึกซีโอไลต์พีได้ดีที่สุด รองลงมาจะเป็นดินขาวจังหวัดอุดรดิต์ที่มีอัตราส่วน Si/ Al 4.5 สามารถฟอร์มตัวเป็นผลึกซีโอไลต์พีลดหลั่นลงมาตามลำดับ ในขณะที่ดินขาวจากจังหวัดนราธิวาส, ระนอง, ราชบุรี, ปราจีนบุรี มีอัตราส่วน Si/Al อยู่ประมาณ 1.5 – 1.7 จะเกิดการฟอร์มตัวของโครงสร้างซีโอไลต์พีปะปนอยู่กับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างซีโอไลต์เอ ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าปริมาณซิลิกาเกิดในดินขาวจะเป็นปัจจัยสำคัญในการฟอร์มตัวของโครงสร้างซีโอไลต์

ต่อมาในส่วนของการสังเคราะห์ซีโอไลต์แบบมีการเติมซิลิกาที่มีขั้นตอนและวิธีการคล้ายคลึงกับแบบไม่เติม แตกต่างกันเพียงในช่วงการไฮโดรเทอร์มอลครั้งที่ 1 หรือ กระบวนการ Hydrothermal Alkaline Activation ของดินขาวกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 8 M ซิลิกาจากแหล่งให้ซิลิกาเพิ่มเติมจะถูกใส่เข้ามาเพื่อเพิ่มปริมาณซิลิกาในระบบ ก่อนจะถูกนำไปสกัดเป็นสารละลายอะลูมิโนซิลิเกตที่ถูกนำไปฟอร์มเป็นเจลสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตและตกผลึกเป็นซีโอไลต์ต่อไป การเติมซิลิกาเพิ่มเติมเข้ามาในระบบมีจุดประสงค์เพื่อเปลี่ยนผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากซีโอไลต์ที่ให้อยู่ในรูปซีโอไลต์วาย และศึกษาเทคนิครวมทั้งเงื่อนไขการสังเคราะห์ที่เกี่ยวข้อง ซิลิกาที่เติมเข้ามาในระบบมาจากสารเคมี 2 ชนิด คือ โซเดียมซิลิเกต และ Tetraethyl orthosilicate (TEOS) จากการศึกษาไม่พบความแตกต่างของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ผ่านการเติมสารทั้งสองชนิดนี้ โดยทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงชนิดของสารละลายเบสที่แตกต่างกัน 4 ชนิด ได้แก่ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต และสารละลายโพแทสเซียมคาร์บอเนต และพบว่ามีเพียงสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ชนิดเดียวเท่านั้นที่มีความสามารถในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ เนื่องจากอิทธิพลของ Na^+ ที่ส่งผลให้เกิดการตกผลึกของซีโอไลต์ ในขณะที่ K^+ จะทำให้การตกผลึกเกิดขึ้นได้ช้า ส่งผลในการขัดขวางการฟอร์มตัวของผลึก และ OH^- ในสารละลายซึ่งมีผลในการละลายของ Si^{4+} และ Al^{3+} ในดินขาว โดยที่ความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1.25 โมลาร์ สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์พีที่มีโครงสร้างผลึกสมบูรณ์ที่สุดสอดคล้องกับการทดลองในส่วนแรก ต่อมากรดที่แตกต่างกัน 5 ชนิด ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก กรดเปอร์คลอริก กรดไนตริก กรดซัลฟูริก และกรดฟอสฟอริก ถูกนำมาทดสอบความสามารถในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ในกระบวนการสกัดซิลิกาและอะลูมินาออกจากดินขาว โดยพบว่ามีเพียงกรดฟอสฟอริกชนิดเดียวเท่านั้นที่ได้รับการพิสูจน์ว่าไร้ความสามารถในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ และกรดไฮโดรคลอริกมีความเหมาะสมที่สุดในกระบวนการนี้ นอกจากนี้เทคนิคการ Aging และ Seeding ยังถูกนำมาศึกษา โดยมุ่งหวังเพื่อเปลี่ยนผลิตภัณฑ์ให้อยู่ในรูปซีโอไลต์วาย อย่างไรก็ตามพบว่ากระบวนการ Seeding ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกให้มีการฟอร์มตัวของโครงสร้างซีโอไลต์เอ็กซ์ได้เพียงเล็กน้อยโดยมีเฟสหลักเป็นซีโอไลต์พีอยู่เช่นเดิม ตรงข้ามกับกระบวนการ Aging ที่ส่งผลให้เฟสหลักของผลิตภัณฑ์กลายเป็นซีโอไลต์เอ็กซ์ ในกลุ่มฟลูออไรด์ กลุ่มโครงสร้างเดียวกับซีโอไลต์วายแต่มีปริมาณซิลิกาต่ออะลูมินาต่ำกว่า และจากความพยายามทั้งหมดพบว่ากระบวนการ Ageing, Seeding และการเติมซิลิกาเพิ่มในระบบยังไม่เพียงพอต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์วาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.2 ปัญหาและแนวทางการแก้ไข

ปัญหาในการทำการทดลองนี้เกิดขึ้นได้ในหลายรูปแบบโดยเฉพาะที่เกี่ยวข้องจากขั้นตอนการสังเคราะห์ที่ค่อนข้างซับซ้อนและใช้เวลานาน โดยเฉพาะขั้นตอนการกรอง เนื่องจากมีชุดกรองเพียงชุดเดียวและเวลาที่ใช้ในการกรองของแต่ละตัวอย่างไม่เท่ากัน ดังนั้นการบริหารจัดการเวลามีความจำเป็น เป็นอย่างมากต่อการศึกษาในหัวข้อนี้ อีกประการที่เกี่ยวข้องคือปัญหาการอุดตันของหัวกรอง ซึ่งส่งผลให้ระยะเวลาในการกรองสูงขึ้นไปอีก การแก้ปัญหาทำได้ง่าย ๆ คือ พยายามล้างทำความสะอาดหัวกรองอยู่เสมอ ปัญหาที่พบในการทดลองที่ทำให้การดำเนินงานล่าช้าลงไปมาก คือ ชุดเครื่องกรองแตก ต้องทำการสั่งซื้อใหม่ ทำให้การดำเนินงานหยุดชะงักไปถึง 3 สัปดาห์ ส่งผลให้ต้องมีการจัดตารางการทำการทดลองใหม่ รวมไปถึงเครื่องโฮโมจีไนเซอร์ถูกส่งไปซ่อมบำรุง จนต้องไปขอยืมห้องปฏิบัติการอื่นใช้ และต้องจัดตารางการทำงานใหม่อีกครั้ง

5.3 ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยครั้งนี้ ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากดินขาวโดยใช้วิธีการไฮโดรเทอร์มัล ซึ่งพบว่าอุณหภูมิ และเวลา ปริมาณของอัตราส่วน Si/Al มีผลต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นอย่างมาก ซึ่งทางผู้วิจัยคาดว่าถ้าในการไฮโดรเทอร์มัลครั้งแรกและครั้งที่สอง หากเพิ่มเวลาอาจจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้น และเพิ่มปริมาณซิลิกาให้กับซีโอไลต์แต่ละชนิดจะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างไรเพื่อนำมาปรับปรุงตัวซีโอไลต์ให้เหมาะสม สำหรับตัวซีโอไลต์ที่มีความเป็นรูพรุนสูงหากได้มีการปรับปรุงที่ดีจะมีความสามารถไปประยุกต์ใช้ในการเป็นตัวดูดซับต่างๆได้

บรรณานุกรม

- [1] J. Rouquerol. "Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)". Pure Appl. Chem. **66**: 8 (1994), 1739–1758. (free download pdf). [doi:10.1351/pac199466081739](https://doi.org/10.1351/pac199466081739)
- [2] D. Mehlhorn, A. Inayat, W. Schwieger, H.R. Valiullin, J. Kär. "Probing Mass Transfer in Mesoporous Faujasite-Type Zeolite Nanosheet Assemblies", Chem. Phys. Chem. **15**: 8 (2014), 1681–1686
- [3] B. Coasne, "Multiscale adsorption and transport in hierarchical porous materials", New J. Chem., **40**: 5 (2016) 4078-4094
- [4] D. Schneider, D. Kondrashova, R. Valiullin, A. Bunde, J. Kärger. "Mesopore-Promoted Transport in Microporous Materials". Chem. Ing. Tech. **87**: 12 (2015). 1794–1809
- [5] International Zeolite Association, *Database of Zeolite Structures*. www.iza-structure.org/databases/ Retrieved 2017-11-23.
- [6] D. W. Breck (1964). Crystalline zeolite Y, U.S. Patent 3130007
- [7] R. Szostak. (1992). Handbook of Molecular Sieves, New York: Van Nostrand Reinhold.
- [8] M. Opanasenko. "Zeolite constructor kit: Design for catalytic applications", Catalysis Today
- [9] J. Jin, C. Peng, J. Wang, H. Liu, X. Gao, H. Liu, C. Xu, Ind. Eng. Chem. Res. **53** (2014) 3406–3411.
- [10] J. Zhou, Z. Hua, Z. Liu, W. Wu, Y. Zhu, J. Shi, ACS Catal. **1** (2011) 287–291. [12]
- [11] J. C. Groen, S. Abello, L. A. Villaescusa, J. Perez-Ramirez. "Mesoporous beta zeolite obtained by desilication". Micropor. Mesopor. Mat. **114** (2008). 93-102
- [12] J. B. Adeoye, J. A. Omoleye, M. E. Ojewumi, R. Babalola. "Synthesis of Zeolite Y from Kaolin Using Novel Method of Dealumination". International Journal of Applied Engineering Research, **12**: 5 (2017) 755-760

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [13] C. S. Triantafyllidis, A. G. Vlessidis, N. P. Evmiridis. "Dealuminated H-Y zeolites: Influence of the degree and the type of dealumination method on the structural and acidic characteristics of H-Y zeolites". *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 307-319
- [14] D.W. Breck (1974). *Zeolite Molecular Sieves*, New York: Wiley.
- [15] M.E. Davis, R.F. Lobo, "Zeolite and molecular sieve synthesis". *Chem. Matter*, 4 (1992) 756-768.
- [16] K. Shams, H. Ahi, "Synthesis of 5A zeolite nanocrystals using kaolin via nanoemulsion-ultrasonic technique and study of its sorption using a known kerosene cut". *Micropor. Mesopor. Mat* 180 (2013) 61-70.
- [17] C. Belviso, F. Cavalcante, F.J. Huertas, A. Lettino, P. Ragone, S. Fiore, *Micropor. Mesopor. Mat.*162 (2012) 115-121.
- [18] L.B. Bortolatto, R.A.A. Boca Santa, J.C. Moreira, D.B. Machado, M.A. P.M. Martins, "Synthesis and Characterization of Y zeolite from alternative silicon and aluminum sources", *Micropor. Mesopor. Mat.* 248 (2017) 214-221.
- [19] Kaolinite mineral information and data [ออนไลน์] สืบค้นเมื่อวันที่ 8 พฤศจิกายน, 2560 จาก <https://www.mindat.org/min-2156.html>
- [20] M. Bellotto, A. Gualtieri, G. Artioli, S. M. Clark, "Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part I: kaolinite dehydroxylation". *Phys. Chem. Minerals.* 22: 4 (1995) 207-214.
- [21] มุกดา จารุศรีพันธุ์.คุณภาพแร่ดินขาว. สืบค้นเมื่อวันที่ 2 พฤศจิกายน, 2560 จาก http://library.dmr.go.th/Document/DMR_Technical_Reports/2545/1761.pdf
- [22] ดินขาว สืบค้นเมื่อวันที่ 30 พฤษภาคม, 2561 [ออนไลน์.]<http://www.sptn.dss.go.th/-kaolin>
- [23] M.S. Prasad, K. J. Reid., H. H. Murray., "Kaolin: processing, properties and application", *Applied Clay Science*, 6 (1991) 87-119
- [24] ดินขาว.สืบค้นเมื่อวันที่ 2 พฤศจิกายน, 2560 จาก <http://www.mne.eng.ac.th/Knowledge/student/ceramic/clay1.htm>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [25] อูรารวรรณ อุ่นแก้ว.ดินขาว.วิทยาศาสตร์สำหรับประชาชนครั้งที่483 ของกรมวิทยาศาสตร์เทคโนโลยีและพลังงาน
- [26] โปยม อรัณยกานนท์.การเกิดดินในเทือกหินแกรนิตโดยกรรมวิธีของก๊าซต่างๆ.ข่าวสารการธรณี 14, 2 (ก.พ. 2512) 6-10
- [27] นงลักษณ์ บรรยงวิจัย. ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับดินขาวและประโยชน์.สืบค้นเมื่อวันที่ 2 พฤศจิกายน , 2560 จาก [http://www.sptn.dss.go.th/otopinfor/attachments/article/142/CF74\(A10\).pdf](http://www.sptn.dss.go.th/otopinfor/attachments/article/142/CF74(A10).pdf)
- [28] ดร.คชินท์ สายอินทวงศ์.วัตถุดิบเนื้อดิน.สืบค้นเมื่อวันที่ 5 พฤศจิกายน, 2560 จาก http://www.thaiceramicsociety.com/rm_paint_bone_ash.php
- [29] ประสิทธิ์ สุวรรณประทีป และ ชาญ จรรย์าวนิชัย. แหล่งดินขาว (เคโอลิน) ที่สำคัญและการใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมในประเทศไทย. สืบค้นเมื่อวันที่ 8 พฤศจิกายน, 2560 จาก [http://www.sptn.dss.go.th/otopinfor/attachments/article/142/CF74\(A10\).pdf](http://www.sptn.dss.go.th/otopinfor/attachments/article/142/CF74(A10).pdf)
- [30] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, (2003). Handbook of zeolite science and technology, New York : Marcel Dekker.
- [31] W.H. Baur. “The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group”. Acta Crystallogr Sec B Struct Sci 30: 5 (1974) 1195-1215
- [32] R. J. Hill, G.V. Gibbs. “Variation in d(T-O),d(T...T) and /_TOT in silica and silicate minerals, phosphates and aluminates”. Acta Cryst. Sec. B Struct. Sci. 35 (1979). 25-30.
- [33] W.H. Baur. “Silicon–oxygen bond lengths, bridging angles Si–O–Si and synthetic low tridymite”. Acta Crystallogr Sec B Struct Sci. 33 (1977) 2615-2619.
- [34] W.H. Baur, D. Kassner, C.H. Kim, N.H.W. Sieber “Flexibility and distortion of the framework of natrolite: crystal structures of ion-exchanged natrolites”. Sieber. Eur J Miner 2 (1990) 761-769.
- [35] I. Petrovic, A. Navrotsky, M.E. Davis, S.I. Zones. “Thermochemical study of the stability of frameworks in high silica zeolites”. Chem. Mater. 5 (1993). 1805–1813.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [36] L.B. McCusker, Ch. Baerlocher, E. Jahn, M. Bülow. “The triple helix inside the large-pore aluminophosphate molecular sieve VPI-5”. *Zeolites*. 11 (1991) 305–416.
- [37] T.C. Bowen, J. C. Wyss, M. Yu, J. Falconer, R. D. Noble. “Diffusion measurements during pervaporation through a zeolite membrane” 8th International Conf. on Inorganic Membranes, 2004.
- [38] J.M. Newsam. In: A.K. Cheetham, P Day, eds. (1992). *Solid State Chemistry: Compounds*. New York: Oxford University Press, 234-280.
- [39] P.A. Jacobs, E.M. Flanigen, J.C. Jansen, H. van Bekkum (2001). *Introduction to zeolite science and practice*. Elsevier, Amsterdam.
- [40] A.F. Cronstedt (1756). Ron och beskriing om en obekant bärg ant, som kallas zeolites. *Akad. Handl. Stockholm*, 18, 120-130
- [41] F.A. Mumpton (1984). Zeolite exploration: the early days, Proc. 6th Intl. Zeolite Conf., Reno, USA, 1983 (eds D. Olsen, A. Bisio), Butterworth, Guilford, Surrey, UK, 68-82
- [42] K. Torii (1978). Natural zeolites: utilization of natural zeolite in Japan, *Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use* (eds L.B. Sand, F.A. Mumpton), Pergamon Press, New York, 441-450
- [43] E. M. Flanigen (1980). *Pure. Appl. Chem.* 52: 2191-2211
- [44] Sirinuch L., “Zeolite and Zeolite Technology”, *KKU Science Journal*, 41 (2013), 56-66
- [45] S. Patwardhan. (2001). Sol-gel synthesis of zeolites : effect of process parameters.
- [46] P. Sidheswaran, A.N. Bhat. “Studies of zeolitisation of kaolinite”. *Indian Jor. Chem.* 34A (1995) 800-802
- [47] P. thungngen, P. Amnapaeng, P Asawaworarit, W. Goodwin, N. Chollacoop and A. Eiad-ua, “Influence of temperature and alkaline activation for synthesis zeolite A from natural kaolin”, *Key Engineering materials*, 751 (2017) 410-416

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [48] P. Asawaworarit, N. Chollacoop, N. Viriya-Empikul, A. Eiad-Ua, “Effect of Alkaline Activation on Low Grade Natural Kaolin for synthesis of Zeolite A”, Materials Science Forum, Vol. 872, pp. 206-210, 2016
- [49] D. McWhan (2012). Sand and Silicon: science that changed the world. Oxford Univ. Press.
- [50] J. Wang, A. Tomita, G.H. Taylor, J.D. Fitz Gerald. “Microscopic observation of coal demineralization by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ leaching”. Fuel. 76 (1997) 369-454
- [51] J.Q. Wang, Y.X. Huang, Y. Pan, J.X. Mi. “Hydrothermal synthesis of high purity zeolite A from natural kaolin without calcination”. Micropor. Mesopor. Mat. 199 (2014). 50-56.
- [52] Zeolite Y structure สืบค้นเมื่อวันที่ 30 พฤษภาคม, 2561 [ออนไลน์.] <http://cro-jap-workshop.ifs.hr/Page.aspx?id=7>
- [53] Zeolite A structure สืบค้นเมื่อวันที่ 30 พฤษภาคม, 2561 [ออนไลน์.] https://www.researchgate.net/figure/Schematic-illustration-of-the-framework-structure-of-aluminosilicate-zeolite-A-The_fig1_228663504
- [54] Zeolite X structure สืบค้นเมื่อวันที่ 30 พฤษภาคม, 2561 [ออนไลน์.] https://www.researchgate.net/figure/Schematic-illustration-of-the-framework-structure-of-aluminosilicate-zeolite-A-The_fig1_228663504
- [55] S. Al-Khattaf, H.I. de Lasa. “Diffusion and reactivity of gas oil in FCC catalysts”. The Canadian Journal of Chemical Engineering. 79 (2001) 341–348
- [56] S. David and Y. Inoguchi. (2009) CEH: Marketing Research Report : Zeolites, SRI Consulting.
- [57] D. Zhao and Y. Wan. (2007). The synthesis of mesoporous molecular sieves, in Introduction to zeolite science and practice, 3rd Revised edn (eds J. Cejka, H. Van Bekkun, A. Corma, F. Schuth), Stud. Surf. Sci. Catal. 168, Elsevier, Amsterdam. 241-300.
- [58] R. Winderlich. “Jons Jakob Berzelius”. J. Chem. Educ. 25 (1948) 500

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [59] การดำเนินไปของการเกิดปฏิกิริยา.สืบค้นเมื่อวันที่ 30 พฤษภาคม, 2561 [ออนไลน์.]
<http://mobile.rate-of-reaction.myreadyweb.com/article/category-144372.html>
- [60] รศ.ดร. วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ. (2554). เคมีพื้นผิวและปฏิกิริยาเร่ง. กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์ ท้อป
- [61] รศ .ดร. วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ. (2547). ปฏิกิริยาเร่งเคมีเกี่ยวกับผิวและปิโตรเคมี กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์ ส.ส.ท. (สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยีไทย-ญี่ปุ่น)
- [62] กลไกการดูดซับบนพื้นผิว.สืบค้นเมื่อวันที่ 30 พฤษภาคม, 2561 [ออนไลน์.]
http://www.pcd.go.th/info_serv/Datasmell/design_absorbtion.htm
- [63] ไอโซเทอร์มการดูดซับแบบต่างๆ.สืบค้นเมื่อวันที่ 30 พฤษภาคม, 2561 [ออนไลน์.]
<https://archive.cnx.org/contents/f5c058e0-41f2-4ef6-878b-2fdc07760129@1/bet-surface-area-analysis-of-nanoparticles>
- [64] E. B. G. Johnson, S. E. Arshad, “Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite : A reviewed”, Applied Clay Science, 97-98 (2014), 215-221
- [65] พัชรินทร์ วรชนกุล. Sol-Gel เทคโนโลยีสังเคราะห์ซีโอไลต์จากขาน้อย. วารสารส่งเสริมเทคโนโลยี 2553 ฉบับที่ 36/209, 39-43
- [66] จุฑารัตน์ อาวรัตน์ถาวร. กระบวนการโซลเจล (Sol-Gel Technology). (ออนไลน์) 2546, สืบค้นเมื่อ 13 พฤศจิกายน 2560. จาก
<http://www.dpim.go.th/ppr/title.php?tid=000001106028718>
- [67] N. Murayama, H. Yamamoto, and J. Shibata, “Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction,” Int. J. Miner. Process., vol. 64, no. 1, pp. 1–17, 2002.
- [68] T. Wajima, K. Kuzawa, H. Ishimoto, O. Tamada, T. Nishiyama, “The synthesis of zeolite-P, Linde Type A, and hydroxysodalite zeolites from paper sludge ash at low temperature (80 °C): Optimal ash-leaching condition for zeolite synthesis” American Mineralogist, Volume 89, pages 1694-1700, 2004
- [69] J. Wittayakun, P. Khemthong, S. Prayoonpokarach, “Synthesis and characterization of zeolite NaY from rice husk silica”, Korean J. Chem. Eng., 25: 4 (2008), 861-864

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [70] M. Meftah, W. Oueslati and A. Ben Haj Amara, "Synthesis process of zeolite P using a poorly crystallized kaolinite" *Physics Procedia* 2 (2009) 1081 -1086
- [71] A. M. Yusof, N. A. Nizam, N. A. A. Rashid, "Hydrothermal conversion of rice husk ash to faujasite-types and NaA-type of zeolites", *J Porous Mater* 17 (2010), 39-47
- [72] D. An, Y. Guo, B. Zou, Y. Zhu, and Z. Wang, "A study on the consecutive preparation of silica powders and active carbon from rice husk ash," *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 3, pp. 1227–1234, 2011.
- [73] J. J. F. Saceda, R. L. De Leon, K. Rintramee, S. Prayoonpokarach, and Wittayakun, "Properties of silica from rice husk and rice husk ash and their utilization for zeolite y synthesis," *Quim. Nova*, vol. 34, no. 8, pp. 1394–1397, 2011.
- [75] Y. Wang, J. Chen, H. Wu, and X. Lei, Controllable Preparation of Zeolite P1 from Metakaolin-based Geopolymers via a Hydrothermal Method, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 65, No. 1, 42–51, 2017.
- [76] Edemarino Araujo Hildebrandol, Synthesis and characterization of zeolite NaP using kaolin waste as a source of silicon and aluminum" *Mat. Res.* vol.17 supl.1 São Carlos Aug. 2014 Epub Mar 25, 2014
- [77] Q.Tang, Y Ge, K. Wang, Y. He and X. Cui ,. "Preparation of porous P-type zeolite spheres with suspension solidification method" *Materials Letters* 161 (2015) 558–560
- [78] J. Zhao, G. Wang, L. Qin, H. Li, Y. Chen, and B. Liu, "Synthesis and catalytic cracking performance of mesoporous zeolite y," *Catal. Commun.*, vol. 73, pp. 98–102, 2016.
- [79] N. Setthaya, P. Chindapasirt, and K. Pimraksa" Preparation of Zeolite Nanocrystals via Hydrothermal and Solvothermal Synthesis Using of Rice Husk Ash and Metakaolin" *Materials Science Forum* Vol. 872
- [80] J. Q. Wang, Y. X. Huang, Y. Pan, and J. X. Mi, "New hydrothermal route for the synthesis of high purity nanoparticles of zeolite y from kaolin and quartz," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 232, pp. 77–85, 2016.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [81] Raquel de AndradeBessa, "Kaolin-based magnetic zeolites A and P as water softeners" *Microporous and Mesoporous Materials* Volume 245, June 2017, Pages 64-72
- [82] L. B. Bortolatto *et al.*, "Synthesis and characterization of Y zeolites from alternative silicon and aluminium sources," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 248, pp. 214–221, 2017.
- [83] ศันสนีย์ รักไทยเจริญชีพ. การวัดขนาดอนุภาคนาโนเมตรด้วยเทคนิค X-ray Diffraction. วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ, 2557 ฉบับที่ 194, 34-35.
- [84] The X-ray Diffraction (XRD). สืบค้นเมื่อวันที่ 30 พฤษภาคม, 2561 [ออนไลน์]. <http://www.veqter.co.uk/residual-stress-measurement/x-ray-diffraction>
- [85] การวิเคราะห์องค์ประกอบสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction). ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อมาตรฐานและอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2556 [ออนไลน์] สืบค้นเมื่อวันที่ 17 พฤศจิกายน, 2560 จาก <http://science.kmutt.ac.th/sic/index.php/physics/16-x-ray-diffraction>
- [86] สรินทร ลิ้มปนาท. มารู้อีกกับXRD กันเถอะ [ออนไลน์]. สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2557. สืบค้นเมื่อวันที่ 17 พฤศจิกายน, 2560 จาก <http://www.material.chula.ac.th/RADIO44/APRIL/RADIO4-1.HTM>
- [87] จตุพร วุฒิกินกกาญจน์. (ม.ป.ป.). *Polymer Characterization and Analysis*. กรุงเทพฯ : มหาวิทยาลัยพระจอมเกล้าธนบุรี
- [88] อธิษฐาน วิไลวัลย์ และ วรวรรณ พันธุมนาวัน. (2548) อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี. กรุงเทพฯ : จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- [89] อรทัย ลีลาพจนานพ. (2546). *Fourier Transform InfraRed Spectrometer*. กรุงเทพมหานคร : สำนักพัฒนาศักยภาพนักวิทยาศาสตร์ห้องปฏิบัติการ
- [90] Michelson Interferometer. สืบค้นเมื่อวันที่ 30 พฤษภาคม, 2561 [ออนไลน์]. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/phyopt/michel.html>
- [91] กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด. สืบค้นเมื่อวันที่ 21 พฤศจิกายน, 2560 [ออนไลน์]. จาก http://www2.rdi.ku.ac.th/newweb/cl/documents/Sampling_forSEM.pdf
- [92] องค์ประกอบของเครื่องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด. สืบค้นเมื่อวันที่ 30 พฤษภาคม, 2561

[ออนไลน์]. http://www2.rdi.ku.ac.th/newweb/cl/documents/Sampling_forSEM.pdf

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [93] ดนัย กิจชัยนุกูล. (2547). เรื่องนำร่องของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด, โครงการฟิสิกส์และวิศวกรรม. pp.1-3
- [94] BET Surface Area Analysis of Nanoparticles. สืบค้นเมื่อวันที่ 30 พฤษภาคม, 2561 [ออนไลน์.] <https://archive.cnx.org/contents/f5c058e0-41f2-4ef6-878b-2fdc07760129@1/bet-surface-area-analysis-of-nanoparticles>
- [95] สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล. การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ. วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ ปีที่ 60 ฉบับที่ 189
- [96] ไอโซเทอมของการดูดซับ สืบค้นเมื่อวันที่ 2 พฤศจิกายน, 2560 จาก <http://kb.psu.ac.th/psukb/bitstream/2010/6169/9/Chapter2.pdf>
- [97] <https://archive.cnx.org/contents/f5c058e0-41f2-4ef6-878b-2fdc07760129@1/bet-surface-area-analysis-of-nanoparticles>
- [99] วรวิทย์ จันทรสุวรรณ (2558). ประสิทธิภาพการดูดซับไอออนตะกั่วจากสารละลายโดยใช้อิฐมวลเบาเป็นตัวดูดซับ. กรุงเทพฯ: คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร
- [100] พิมพ์ปรีญา ถุงเงิน และ พันวรรัชชา ออานาเพียง (2560). การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์จากดินขาวธรรมชาติเพื่อการปรับปรุงน้ำมัน. กรุงเทพฯ: วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
- [101] X. Wang, K. Wang, C.A. Plackowski, A.V. Nguyen, Sulfuric acid dissolution of 4A and Na-Y synthetic zeolites and effects on Na-Y surface and particle properties, Applied Surface Science, 2016.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.103>
- [102] G. Garcia, S. Cabrera, J. Hedlund, J. Mouzon, Selective synthesis of FAU-type zeolites, Journal of Crystal Growth, 2018
- [103] F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, "Adsorption by Powder & Porous Solid", Academic Press, London, (1999).



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำย่อและสัญลักษณ์

| | |
|--------------------------------|--|
| % | ร้อยละ |
| ° | องศา |
| °C | องศาเซลเซียส |
| Å | อังสตรอม |
| Al | อะลูมิเนียม |
| Al ₂ O ₃ | อะลูมินา |
| B | โบรอน |
| BBUs | หน่วยโครงสร้างพื้นฐาน (Basic Building Unit) |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller |
| CBUs | Composite Building Units |
| cm ³ /g | ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม |
| cm ⁻¹ | เลขคลื่น |
| Co | โคบอลต์ |
| FAU | โครงสร้างฟลูจาไซต์ (Faujasite) |
| Fe | เหล็ก |
| FTIR | เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) |
| g | กรัม |
| Ge | เจอร์เมเนียม |
| HCl | กรดไฮโดรคลอริก |
| HClO ₄ | กรดเปอร์คลอริก |
| HNO ₃ | กรดไนตริก |
| H ₂ SO ₄ | กรดซัลฟูริก |
| H ₂ PO ₄ | กรดฟอสฟอริก |
| K | แคลเซียม |
| K ₂ CO ₃ | โพแทสเซียมคาร์บอเนต |
| KOH | โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ |
| ml | มิลลิลิตร |
| M | โมลาร์ |
| Mn | แมงกานีส |
| mol | โมล |
| µm | ไมโครเมตร |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำย่อและสัญลักษณ์ (ต่อ)

| | |
|----------------------------------|---|
| nm | นาโนเมตร |
| N ₂ | ไนโตรเจน |
| NaOH | โซเดียมไฮดรอกไซด์ |
| Na ₂ CO ₃ | โซเดียมคาร์บอเนต |
| Na ₂ SiO ₃ | โซเดียมซิลิเกต |
| P | ฟอสฟอรัส |
| P/P ₀ | ค่าความดันสัมพัทธ์ |
| RH | แกลบ (Rice Husk) |
| RHA | ขี้เถ้าแกลบ (Rice Husk Ash) |
| RHS | ซิลิกาจากแกลบ (Rice Husk Silica) |
| SEM | กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) |
| Si | ซิลิกอน |
| SiO ₂ | ซิลิกา |
| TEM | กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope) |
| TEOS | Tetraethyl orthosilicate |
| XRD | การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกผ่านการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction Spectroscopy) |
| XRF | การตรวจวัดองค์ประกอบและปริมาณของธาตุผ่านการเรืองแสง ของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Fluorescence Spectroscopy) |
| Zn | สังกะสี |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเผยแพร่ผลงานวิจัย

Ms. Ref. No.: S16-P32-R1 (from MRS Thailand 2017)
Title: Synthesis of Zeolite Y from Kaolin via hydrothermal method

Dear Ms. Pimpetch Krongkrachang

Thank you for submitting your revised manuscript mentioned above in the First MRS Thailand International Conference 2017 for publication in the *Materials Today: Proceedings*.

As the manuscript has been revised following all the comments and suggestions suggested by reviewers, the revised manuscript could be **accepted** as is.

Thank you again for your contribution in the First MRS Thailand International Conference 2017.

Kind regards,

Metta Chareonpanich

Assoc. Prof. Dr. Metta Chareonpanich
 MRS-Thailand 2017, Symposium 16 Chairman

Assoc. Prof. Dr. Rattikorn Yimnirun
 Chairman of Academic Committee, MRS-Thailand 2017

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Materials Today: Proceedings 00 (2018) 0000–0000

materialstoday:
PROCEEDINGSwww.materialstoday.com/proceedings

MRS_2017

Synthesis of Zeolite Y from Kaolin via hydrothermal method

Pimpetch Krongkrachang^a, Pimpreeya Thungngern^a, Panuruj Asawaworarit^b, Nongluck Houngkamhang^a, Apiluck Eiad-Ua^{a*}

^a College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand

^b The Joint Graduate School of Energy and Environment, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok, Thailand

Abstract

Zeolite Y has been successfully synthesized via a two-step hydrothermal method with kaolin from Lampang province as a precursor. For the first hydrothermal, kaolin with an addition of sodium silicate (NaSi_3O_7) or tetraethyl orthosilicate (TEOS) was mixed with sodium hydroxide (NaOH) and autoclaved for 200°C at different reaction times for 6, 8 and 10 h, respectively. Sodium hydroxide and hydrochloric acid were added into the compound mixture to adjust its pH before it was formed into gel. After a second time hydrothermal at 90°C for 2 days, the solid product was filtered out, washed by deionized water and dried overnight. The zeolite was then characterized by X-ray diffraction spectroscopy (XRD) to identify type and crystallization, scanning electron microscopy (SEM) for morphology, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) to identify its functional group and N_2 adsorption to study the adsorption/desorption isotherm and pore distribution. From N_2 adsorption-desorption isotherm, it is revealed that the zeolite obtained by this method have 571 m^2/g surface area and pore size distribution around 4.89 nm.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and/or Peer-review under responsibility of The First Materials Research Society of Thailand International Conference.

Keywords: Zeolite Y, Kaolin, Hydrothermal, Sodium silicate, Tetraethyl orthosilicate

1. Introduction

Over the past few decades, the concern about the environment has become increasingly important.

* Corresponding author. Tel.: +66(0) 2329 8000 Ext. 3132; fax +66(0) 2329 8265

E-mail address: apiluck.ei@kmitl.ac.th

2214-7853 © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and/or Peer-review under responsibility of The First Materials Research Society of Thailand International Conference.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Numerous environmental preservation methods have been carried out aiming to synthesize and develop new material for highly efficient technology usage. Among this new material is zeolites, which are aluminosilicate minerals containing structural pores with shape and size in range of small molecules [1]. Due to their chemical-physical and morphological properties, zeolites are widely used in various applications as molecular sieves, adsorbents, catalysts and components of catalyst for cracking, separation and purification process. Also, it can be produced in various shapes and sizes depending on the industrial needs.

Zeolite Y is a crystalline microporous aluminosilicate with a typical framework of 0.74 nm and a supercage interconnected of 1.3 nm [2], in class of faujasite. Zeolites Y, with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio greater than 3, play great role in many industries especially chemical and petro-chemical as adsorbents, ion-exchangers, catalysts and component of catalyst. For example, it has been used in separation and purification process, cracking and hydrocracking process, etc. [3]. Zeolite Y can be synthesized from diverse sources of raw materials such as chemical reagents [4], natural minerals [5], and industrial or agricultural wastes; coal ash, fly ash [6], paper sludge [7] and rice husk. Also, it can be synthesized with various techniques such as both soft and hard templating [8, 9] or dealumination and desilication of clay material in alkaline and acid condition.

Kaolinite, a mineral construct of AlO_6 octahedral and SiO_4 tetrahedral sheet, is mostly found in kaolin and is a preferable natural raw material to synthesize zeolite Y, due to its favorable SiO_2 and Al_2O_3 concentration and low cost. Typically, kaolin has to be calcined at high temperature (700-900°C) to reduce its naturally high chemical resistivity before utilized for synthesis of zeolite, converting them into amorphous metakaolin [10]. However, calcination at such a very high temperature not only consumes large amount of energy, but is also unable to completely transform kaolin structure into metakaolin. Thus, it results in unstable structures, which inherently contains impurity minerals from high thermal resistivity aluminosilicates such as quartz, feldspar and muscovite of the synthetic product. This, of course, greatly affects the quality and properties of the synthetic product. Moreover, in order to synthesize zeolite with ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ greater than 3 requires additional input of silica since kaolinite does not contain that much silica.

According to Wang et. al [11], high purity zeolite Y has been synthesized via a two-step hydrothermal process without any calcination. Therefore, in this study, zeolite Y has been synthesized using natural kaolin from Lampang province, Thailand with an addition of sodium silicate or tetraethyl orthosilicate as a silicate source material. The starting materials were hydrothermal in sodium hydroxide solution, dissolved by hydrochloric acid, and neutralized by recycled sodium hydroxide solution to form a uniform aluminosilicate gel. The gel was then hydrothermal for a second time to crystallize and form zeolite Y which was impurity-free from the starting material. Properties of the synthetic zeolite Y were characterized by X-ray diffraction spectroscopy (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and N_2 adsorption-desorption.

2. Experiment

2.1. Starting material

Water-washed kaolin used in this work came from Jaehom, Lampang province, Thailand. The $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of the starting material used to synthesize zeolite Y is controlled by the proportion of kaolin and quartz. All starting chemical agents used in this experiment were used without further purification.

2.2. Synthesis techniques

This new hydrothermal process used in this study was divided into 3 steps including hydrothermal alkaline activation (HAA), formation of aluminosilicate gel, and crystallization of zeolite Y. In the first step, 1.5 g of prepared kaolin was mixed in 16 ml of 8 M sodium hydroxide (NaOH) solutions with sodium silicate (NaSi_3O_7) or tetraethyl orthosilicate ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, TEOS) for an additional silica, via vigorous stirring. Then the mixture was hydrothermal at 200°C for 6, 8, 12 h in a closed Teflon-lined stainless steel autoclave, in which autoclaved time and temperature were taken according to the study of Wang et. al [11]. After the mixture was cooled down completely at room temperature, solid residue was filtered out and separated from the liquid NaOH mixture, rinsed in deionized water and dried overnight at 90°C. The remaining liquid NaOH mixture was then kept to be used in the next step of the

experiment. In the second step, slurries of the solid residue from the first step were made by adding 10 ml of deionized water via vigorous stirring, dissolving in 20 ml of 3 M hydrochloric acid and stirring for 10 minutes. A transparent solution was obtained after filtering out insoluble impurities (theoretically no insoluble impurities should exist). The solution was then neutralized by recycled NaOH solution from the first step, and formed into a white gel. In the final step, the white gel was put through second hydrothermal to crystallize at 90°C for 2 days, the hydrothermal crystallization time were also taken according to Wang et al. The resulting material of zeolite Y was filtered out, washed in deionized water, and dried overnight at 90°C.

2.3 Characterization methods

In present of the study, the identification of functional groups was recorded by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) from PerkinElmer, Spectrum Two FTIR spectrometer in wave range of 400-4000 cm^{-1} . Scanning electron micrograph of samples sputtered with gold were taken by ZEISS, EVO MA10 scanning electron microscope at magnification of 500X, 1000X, and 3000X. X-ray diffraction (XRD) pattern of synthesized samples were obtained by Bruker AXSD8 Advance using nickel-filtered Cu K α X-ray radiation at 40 kV and 40 mA. The 2 θ range was scanned from 5°- 65° with scan speed of 0.5 sec and 0.016 degree increment. The total specific areas of the synthesized samples were calculated by using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation, and isotherms of nitrogen were measured using Shimadzu GCS-QP 2020 device at pyrolysis temperature of 500°C

3. Results and discussion

3.1 Diffractograms of synthesized zeolite Y from TEOS and sodium silicate

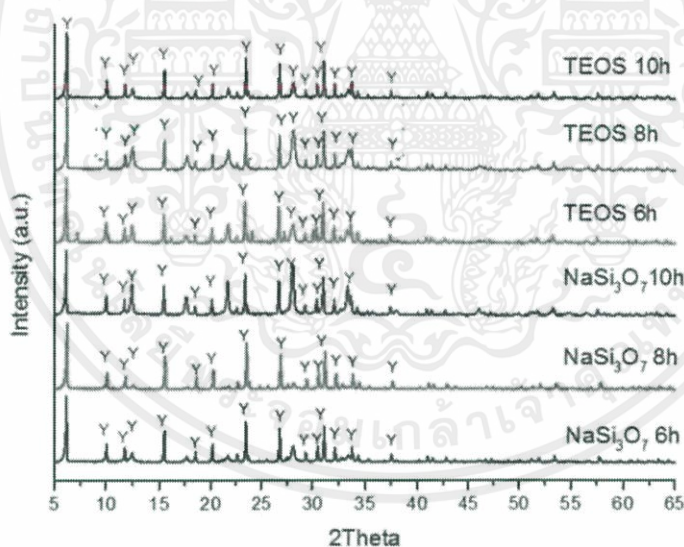


Fig. 1. Comparison of XRD patterns of zeolite Y obtained from sodium silicate and TEOS at 3 different reaction times via hydrothermal alkaline activation process at 200°C and 2nd hydrothermal at 90 °C for 2 days

Through the diffractogram in Fig. 1, crystalline peaks of zeolite Y can be observed in all samples. Also, it is shown that zeolite samples all have good crystallinity and excellent framework with no visible impurities from raw material

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

and others silicate mineral. This suggest that zeolite Y can be obtained through this method with additional silica from both sodium silicate and TEOS.

3.2 FTIR analysis

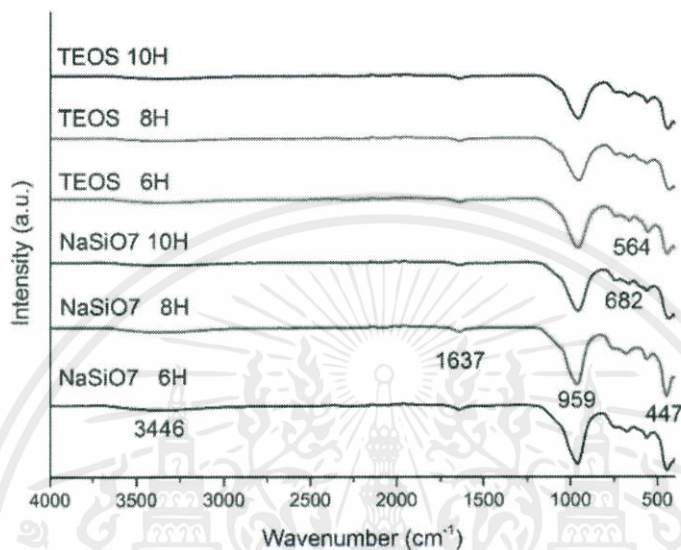


Fig. 2. Comparison of FTIR spectra of zeolite Y obtained from sodium silicate and TEOS at 3 different reaction times via hydrothermal alkaline activation process at 200°C and 2nd hydrothermal at 90 °C for 2 days

All of the samples were then analyzed by FTIR to confirm the formation of zeolite Y structure, and presented in Fig. 2. Since the composite building units of zeolite Y consists of double 6-rings, sodalite cages, and 12-ring windows that is formed into supercage structure by oxygen sharing of TO_4 tetrahedral of primary construction unit, water and small molecules can be trapped, absorbed or reacted inside. The presence of zeolite Y was confirmed in all samples through the band 959 cm^{-1} attributed to the characteristics of T-O-T (T = Si, Al) bonding of tetrahedral structure TO_4 of primary construction units, asymmetrical stretching to be specific [12]. Also, main vibrational characteristic bands corresponded to zeolite were found in region of 447 , 564 and 682 cm^{-1} . According to Huo et. al [13], vibrations at 447 cm^{-1} are related to the asymmetrical bending and narrowing of the Si-O or Al-O bonding, while vibrations at 564 cm^{-1} are attributed to the narrowing of double ring inside the tetrahedral structure. Spectra at 682 cm^{-1} region are attributing to the symmetrical stretching of the internal T-O-T tetrahedral bonding. Vibrational bands observed in wavelength of 1637 cm^{-1} and 3446 cm^{-1} regarding to the OH and H-OH functional group [14], which indicate water and cation absorbed on the surface.

3.3 Morphology analysis

Morphology and crystallite size of the synthesized zeolites Y through a two-step hydrothermal process were investigated using SEM. As shown in Fig. 3, the morphology of all samples were found to be tetrahedral D6R shape, since zeolites Y are from the class of faujasites. Comparing the results of zeolites from the two analytical agents, all of them possess a narrow size distribution, but zeolites Y obtained from sodium silicate possesses smaller crystalline size than the ones obtained from TEOS. Also, zeolite Y obtained from sodium silicate (Fig. 3a, 3b, 3c) all show the consistent small circular shapes which may attributed to the formation of sodium chloride during the formation of aluminosilicate gel or zeolites with partially incomplete crystallization. Meanwhile, zeolite Y with an additional of TEOS at 6 and 8 h 1st hydrothermal time (Fig 3d, 3e) presents bigger particle size than the ones obtained at 10 hours

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(Fig 3f), suggesting that particle size will increase to a particular size and later decrease, depending on the hydrothermal time.

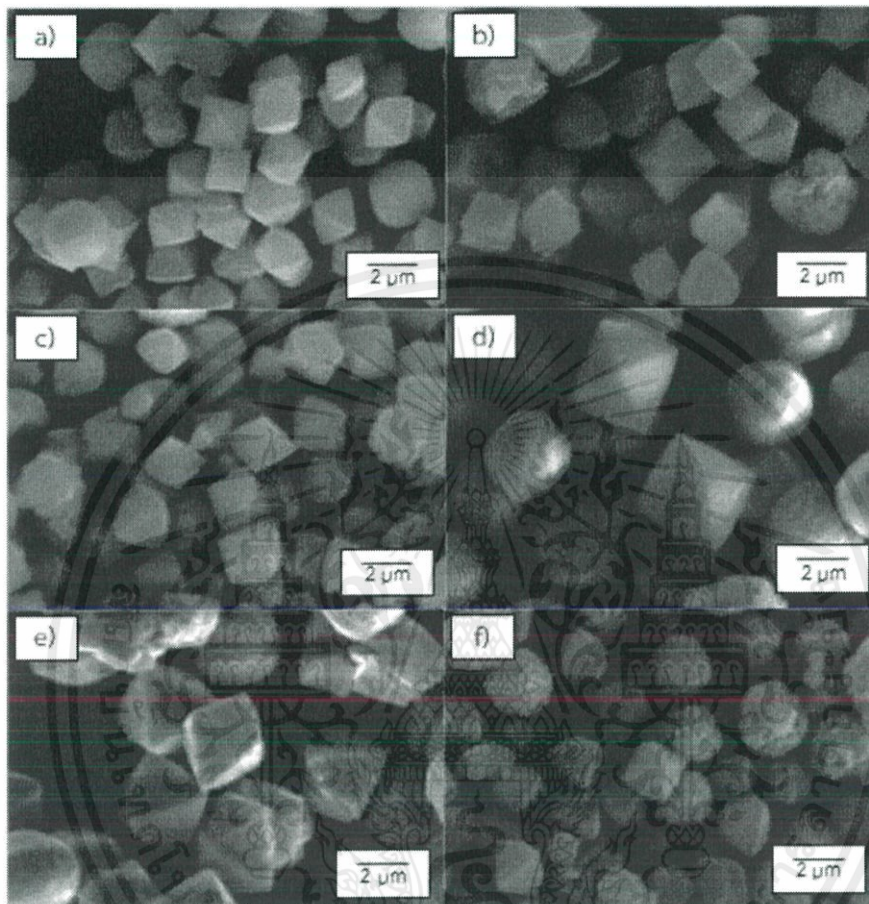


Fig. 3. Comparison of SEM 3000X micrograph of zeolite Y obtained from sodium silicate at a.) 6, b.) 8, and c.) 10 hours and TEOS at d.) 6, e.) 8 and f.) 10 hours 1st hydrothermal time at 200 °C and 2nd hydrothermal at 90 °C for 2 days

3.4 Specific surface area by the BET method

In Fig. 4, the nitrogen adsorption-desorption isotherm of the zeolite Y obtained from TEOS sample at 8 hour hydrothermal time is presented. The H-IV hysteresis loops confirms the existence of high volume porosity from the synthesized zeolite Y, also the type IV isotherm suggesting that the porous structure obtained from this synthesized condition were in range of mesoporous. The BET specific surface area and average pore size distribution are 571 m²/g and 4.89 nm, respectively.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

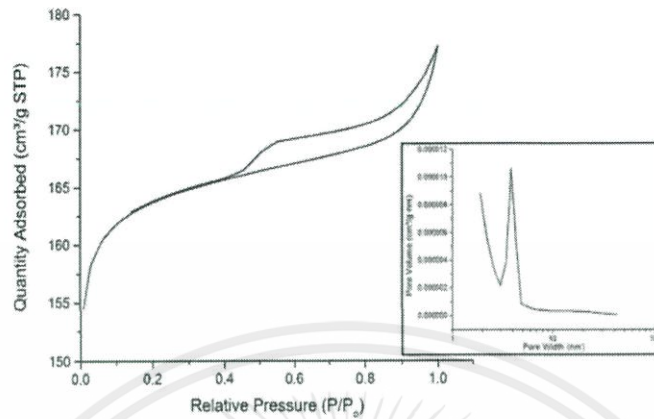


Fig. 4. N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of the synthesized zeolite Y from TEOS at 8 hour hydrothermal time

4. Conclusions

Zeolite Y has been successfully synthesized via a two-step hydrothermal process from kaolin with an addition of silica from sodium silicate or tetraethyl orthosilicate, in which the effects of the first hydrothermal time and analytical reagents used for an addition of silica was also investigated in this study. Kaolin, after being hydrothermal with 8 M NaOH at 200°C at 3 different reaction times, was transformed into a uniform aluminosilicate gel. The gel was then utilized to synthesize zeolite Y through hydrothermal crystallization. By increasing the first hydrothermal reaction time, the formation of zeolite Y from sodium silicate increased. On the contrary, from TEOS sample, the particle size increased with the increasing of hydrothermal reaction time until reaching a particular size at around 8 h, then decreased. Therefore, it is possible to conclude that 8 h is the most suitable hydrothermal time in this study. The morphology of the synthesized zeolite Y is tetrahedral D6R shape with double 6-ring structure with 571 m²/g specific surface area and 4.89 nm pore size. Additionally, it is noted that zeolite Y obtained from this method is high purity and morphologically controllable.

References

- [1] D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use, John Wiley & Sons Inc, New York, 1984.
- [2] R. Zsostak, Handbook of Molecular Sieves, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
- [3] IZA, Iza synthesis commission – fau linde type y, D. M. Ginter, A. T. Bell, C. J. Radke, 2014.
- [4] M.E. Davis, R.F. Lobo, Chem. Matter, 4 (1992) 756-768.
- [5] K. Shams, H. Ahi, Micropor. Mesopor. Mat 180 (2013) 61-70.
- [6] C. Belviso, F. Cavalcante, F.J. Huertas, A. Lettino, P. Ragono, S. Fiore, Micropor. Mesopor. Mat. 162 (2012) 115-121.
- [7] L.B. Bortolotto, R.A.A. Boca Santa, J.C. Moreira, D.B. Machado, M.A. P.M. Martins, Synthesis and characterization of Y zeolite from alternative silicon and aluminium sources, Micropor. Mesopor. Mat. 248 (2017) 214-221.
- [8] M. Opanasenko, Zeolite constructor kit: Design for catalytic applications, Catalysis Today.
- [9] J. Zhao, G. Wang, L. Qin, H. Li, Y. Chen, B. Liu, Synthesis and catalytic cracking performance of mesoporous zeolite Y, Catalysis Communication 73 (2016) 98-102.
- [10] E.B. Drag, A. Miecznikowski, F. Abo-Lemon, M. Rutkowski, Stud. Surf. Sci. Catal. 24 (1985) 147-154.
- [11] J.Q. Wang, Y.X. Huang, Y. Pan, J.X. Mi, New hydrothermal route for the synthesis of high purity nanoparticles of zeolite Y from kaolin and quartz. Micropor. Mesopor. Mat. 232 (2016) 77-85.
- [12] N. Taufiqurrahmi, A.R. Mohamed, S. Bhatia, Nanocrystalline zeolite Y, Synthesis and characterization, Mat. Sci. Eng. 17 (2011) 1-6.
- [13] Huo, X. Xu, Z.Lv, J. Song, M. He, Z. Li, Q. Wang, L. Yan, Y. Li, Thermal study of NaP zeolite with different morphologies, J. Therm. Anal. Calorim. 111(2013) 365-369.
- [14] Q. Li, Y. Zhang, Z. Cao, W. Gao, L. Cui, Influence of Synthesis Parameters on the Crystallinity and Si/Al Ratio of NaY zeolite Synthesis from Kaolin, Pet. Sci. China Univ. Pet. (Beijing) 7 (2010) 403-409.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [15] P. thungngan, P. Amnapaeng, P Asawaworarit, W. Goodwin, N. Chollacoop and A. Eiad-ua, "Influence of temperature and alkaline activation for synthesis zeolite A from natural kaolin", *Key Engineering materials*, 751(2017) 410-416
- [16] P. Asawaworarit, N. Chollacoop, N. Viriya-Empikul, A. Eiad-Ua, "Effect of Alkaline Activation on Low Grade Natural Kaolin for synthesis of Zeolite A", *Materials Science Forum*, Vol. 872, pp. 206-210, 2016



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



SYNTHESIS OF ZEOLITE Y FROM KAOLIN VIA HYDROTHERMAL METHOD

Pimpetch Krongkrachang^a, Pimpreeya Thungngern^a, Panuruj Asawaworarit^b,
Nongluck Hounkhamhang^a, Apiluck Eiad-Ua^{a*}

^a College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand

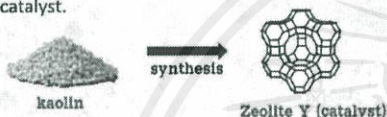
^b The Joint Graduate School of Energy and Environment, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok, Thailand

* Corresponding Author's E-mail : apiluck.ei@kmitl.ac.th



INTRODUCTION

Zeolites are porous crystalline alumino-silicates structures formed by alternating silicon-oxygen and aluminum-oxygen tetrahedrons. Due to their chemical-physical and morphological properties, zeolites are widely used in various applications such as molecular sieves, ion exchangers, adsorbents, separation materials, catalysts and component of catalyst. Also, it can be synthesized from variety source of raw material such as chemical reagents, natural minerals and agricultural wastes. In this study, zeolite Y was synthesized from kaolin, in which it contains a great deal of mineral called kaolinite. With stable Si/Al ratio, high purity products and cheap in cost, zeolite Y synthesized from kaolin shows many economical advantages. Zeolite Y is a very attractive material for environmental and technological applications especially in forms of solid catalyst.

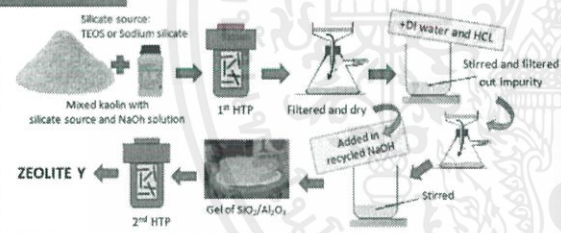


OBJECTIVE

To study the effect of the first hydrothermal activation time and the use of analytical reagents as an additional silica source on zeolite Y synthesis from natural kaolin by two-steps hydrothermal process.

EXPERIMENT

TWO-STEPS HYDROTHERMAL



CONCLUSION

Zeolite Y was obtained from natural kaolin via two-steps hydrothermal process with D6R crystal structure, confirmed by scanning electron micrographs (SEM) and FT-IR studies. The results suggest that the formation of zeolite Y obtained from sodium silicate increase with the increasing of the first hydrothermal time. Meanwhile, from TEOS sample, the size of the particle increase with the increasing of hydrothermal time until reaching a particular size at around 8 hours, it starts to decrease. Thus, it is possible to conclude that 8 hours is the most prominent time for this study.

REFERENCE

[1] J.Q. Wang, Y.X. Huang, Y. Pan, J.X. Mi, "New hydrothermal route for the synthesis of high purity nanoparticles of zeolite Y from kaolin and quartz", *Micropor. Mesopor. Mat.* 232 (2016) 77-85.
[2] P. thungngern, P. Amnapaeng, P. Asawaworarit, W. Goodwin, N. Chollacoop and A. Eiad-ua, "Influence of temperature and alkaline activation for synthesis zeolite A from natural kaolin", *Key Engineering materials*, 751(2017) 410-416
[3] P. Asawaworarit, N. Chollacoop, N. Viriya-Empikul, A. Eiad-Ua, "Effect of Alkaline Activation on Low Grade Natural Kaolin for synthesis of Zeolite A", *Materials Science Forum*, Vol. 872, pp. 206-210, 2016

RESULT and DISCUSSION

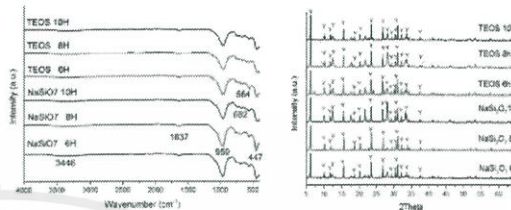


Fig. 1. Comparison of FTIR spectra and XRD diffractogram of zeolite Y obtained from sodium silicate and TEOS at 3 different reaction times via hydrothermal alkaline activation process at 200°C and 2nd hydrothermal at 90 °C for 2 days.

Fourier transform infrared spectroscopy

The formation of zeolite Y structure was confirmed through the 978 cm⁻¹ band attributed to T-O-T (T = Si, Al) asymmetrical stretching of tetrahedral structure. Vibrational band at 447 cm⁻¹, 564 cm⁻¹ and 682 cm⁻¹ corresponds to the asymmetrical bending and narrowing of the Si-O or Al-O bonding, the narrowing of double ring inside the tetrahedral structure and symmetrical stretching of the internal T-O-T tetrahedral bonding, respectively. Also vibrations at 1637 cm⁻¹ and 3446 cm⁻¹ are attribute to the OH and H-OH functional group.

X-ray Diffraction spectroscopy

From XRD diffractogram, it is shown that all the synthesized zeolite samples have good crystallinity and excellent framework.

Scanning Electron Microscopy

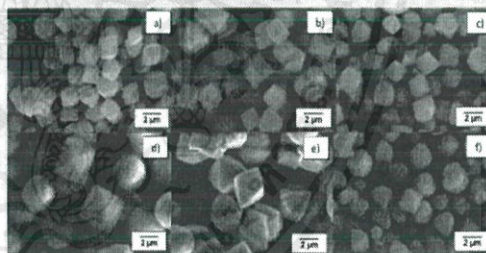


Fig. 2. Comparison of SEM 3000X micrograph of zeolite Y obtained from sodium silicate at a.) 6, b.) 8, and c.) 10 hours and TEOS at d.) 6, e.) 8 and f.) 10 hours 1st hydrothermal time at 200 °C and 2nd hydrothermal at 90 °C for 2 days.

Morphology of all samples is found to be tetrahedral D6R shape with narrow size distribution. Zeolites Y obtained from sodium silicate possesses smaller crystalline size than the ones from TEOS. Also by increasing hydrothermal time, the formation of zeolite Y from sodium silicate increase, while from TEOS sample, particle sizes increase until reaching a particular size at around 8 hours, then decrease.

N₂ adsorption-desorption Isotherm

The H-IV hysteresis loops specify to the existence of high volume porosity, also the type IV isotherm suggesting that the obtained porous structure were in rang of mesoporous. The BET specific surface area and average pore size distribution are 571 m²/g and 4.89 nm, respectively.

ประวัติผู้เขียน

Name : Miss Natnicha Ritmun

ชื่อ-นามสกุล : นางสาวณัฐนิชา ฤทธิหมุ่น

Date of Birth : April, 1996

Nationality / Religion : Thai / Islam

Language : Thai (Native), English

Address : 204/33, Sritrang Village, Trang – palian road, Mueang Trang, Trang 92000 , Thailand

Study address : College of Nanotechnology, King Mongkut’s Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), 1 Soi Chalongsong 1, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

Email : ritmun.mayy@gmail.com

Education :

Aug 2014 – present : Bachelor's degree in Nanomaterial Engineering, College of Nanotechnology, King Mongkut’s Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), Thailand. Supervised by Asst. Prof. Dr. Apiluck Eiad-ua

May 2011 - Jan 2014 : High School certificate in Mathematics and Science, Saparachinee School, Trang, Thailand

Training : Particle and chemical properties of chemical gypsums, Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, National Institute of Technology, Toyama College, Japan. Under supervision of Prof. Dr. Masamoto Tafu and Assoc. Prof. Dr. Takeshi Toshima

Field of Interest : Nanoporous Materials, Nanomaterial, Nanotechnology, Energy Technology, and Catalyst for Energy, Environmental Engineering

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน (ต่อ)

| | |
|--------------------------|---|
| Name : | Miss Pimpetch Krongkrachang |
| ชื่อ-นามสกุล : | นางสาวพิมพ์เพชร กรองกระจำง |
| Date of Birth : | August 3, 1995 |
| Nationality / Religion : | Thai / Buddhism |
| Language : | Thai (Native), English (Moderate, IELTS scores 7.5) |
| Home Address : | 79/957, Thararom Village, Ramkhamhaeng 150 Rd, Saphan-Soong Sub-district, Saphan-Soong District, Bangkok 10240, Thailand |
| Study Address : | College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), 1 Soi Chalongsong 1, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand |
| Email : | pimpetch.kk@gmail.com |
| Education : | |
| Aug 2014 – present : | Bachelor's degree in Nanomaterial Engineering, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), Thailand. Supervised by Asst. Prof. Dr. Apiluck Eiad-ua |
| May 2011 - Jan 2014 : | High School certificate in Mathematics and Science, Mater Dei School, Thailand |
| Summer Training : | Polymer Chemistry and Nanocomposite Material, Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, National Institute of Technology, Toyama College, Japan. Under supervision of Asst. Prof. Yasutaka Mori |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

International Publication : Pimpetch Krongkrachang, Pimpreeya Thungngern, Panuruj Asawaworarit, Nongluck Hounkamhang, Apiluck Eiad-Ua, *Synthesis of Zeolite Y from Kaolin via hydrothermal method*, Material Today Proceeding (Accepted)

International Conference : Pimpetch Krongkrachang, Pimpreeya Thungngern, Panuruj Asawaworarit, Nongluck Hounkamhang, Apiluck Eiad-Ua, *Synthesis of Zeolite Y from Kaolin via hydrothermal method*, the First Research Materials Society of Thailand International Conference, 31st October – 3rd November, 2017, Chiang Mai, Thailand. (MRS 2017)

Field of Interest : Nanoporous Materials, Nanomaterial, Nanotechnology, Energy Technology and Catalyst for Energy, Chemical Engineering

