

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูงจากดินขาวธรรมชาติเพื่อ
ปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ

STNTHESIS OF HIGH ACIDITY CATALYST FROM NATURAL KAOLIN FOR
UPGRADING BIO-OIL



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

SYNTHESIS OF HIGH ACIDITY CATALYST FROM NATURAL KAOLIN
FOR UPGRADING BIO-OIL



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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2015

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG


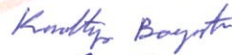

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
โครงการพิเศษ

หัวข้อโครงการพิเศษ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูงจากดินขาว
ธรรมชาติเพื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ


Special Project Title SYNTHESIS OF HIGH ACIDITY CATALYST FROM NATURAL
KAOLIN FOR UPGRADING BIO-OIL

นักศึกษา นายภานุรุจ อัครวรฤทธิ
รหัสประจำตัว 55110040
ปริญญา วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
ภาควิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุนาโน
ปีการศึกษา 2558
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ. ดร. อภิลักษณ์ เอียดเอื้อ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร. นาวิณ วิริยะเอี่ยมพิกุล
ดร. นวรงค์ ชลคุป

คณะกรรมการสอบโครงการพิเศษ	ลายมือชื่อ
ผศ. ดร. วรณวิไลย์ วิทยาการ	
ดร. กนกทิพย์ บุญยรัตกลิน	
ผศ. ดร. อภิลักษณ์ เอียดเอื้อ	

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังอนุมัติให้
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมวัสดุนาโน

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG


(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุธี ชูดีไพจิตร)
หัวหน้าภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วันที่.....17.....เดือน.....มิถุนายน.....พ.ศ. 2558

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงการพิเศษเรื่อง

นักศึกษา

รหัสประจำตัว

ปริญญา

สาขาวิชา

พ.ศ.

อาจารย์ที่ปรึกษา

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจากดินขาว

ธรรมชาติเพื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ

นายภานุรุจ อัครวรฤทธิ

55110040

วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

วิศวกรรมวัสดุนาโน

2558

ผศ.ดร.อภิรักษ์ณ์ เอียดเอื้อ

ดร.นาวิน วิริยะเอี่ยมพิกุล

ดร.นวงศ์ ชลคุป

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความกรดสูงจากดินขาว โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลดินขาวโดยปราศจากการเผาเพื่อทำให้เป็นอะมอร์ฟัส ซึ่งสามารถแบ่งการทดลองออกเป็น 2 ขั้นตอนด้วยกัน คือ การไฮโดรเทอร์มอลครั้งแรกเพื่อให้เกิดกระบวนการ alkaline activation และการไฮโดรเทอร์มอลครั้งที่สองเพื่อให้เกิดการฟอร์มตัวเป็นซีโอไลต์ โดยในการไฮโดรเทอร์มอลครั้งแรกจะทำการศึกษาความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ที่ 4, 6, 8, 10 และ 12 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อที่จะดูผลของการเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสของสารประกอบภายในดินขาว หลังจากนั้นจะนำดินขาวที่ได้มาผ่านขั้นตอนการทำให้เป็นเจล แล้วนำไปไฮโดรเทอร์มอลครั้งที่สองที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 3 วัน โดยจะทำการศึกษาความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีผลต่อการเกิดผลึกที่มีความเข้มข้น 1, 2, 3, และ 4 โมลาร์ ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าที่ไฮโดรเทอร์มอลครั้งแรกด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 8 โมลาร์ และไฮโดรเทอร์มอลครั้งที่สองด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์ให้ซีโอไลต์ที่มีผลึกสมบูรณ์ที่สุด ซึ่งจะเลือกเงื่อนไขดังกล่าวมาทำการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกากสบู่ดำ และทำการเติมโซเดียมอะลูมิเนต (NaAlO_2) ลงในเงื่อนไขดังกล่าวเพื่อทำการปรับอัตราส่วน Si/Al ซึ่งจะส่งผลต่อความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจากผลการทดลองพบว่าการเติมโซเดียมอะลูมิเนตลงไปปริมาณที่มากนั้นจะส่งผลต่อความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ในการทดลองนี้จะทำการตรวจวัดความเป็นผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD), ตรวจสอบลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM), ตรวจวัดธาตุด้วยเครื่อง Energy dispersive X-ray (EDX), ตรวจวัดพื้นที่ผิวและรูพรุนด้วยเทคนิคการดูดซับ และคายซับของก๊าซไนโตรเจน (N_2 adsorption desorption isotherm) ทำการตรวจวัดหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) ทำการตรวจวัดสภาพความเป็นกรดด้วยเครื่อง Temperature programmed desorption (TPD)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Special Project Title	Synthesis of high acidity catalyst from natural kaolin from upgrading bio-oil
Student	Mr. Panuruj Asawaworarit
Student ID	55110040
Degree	Bachelor of Engineering
Program	Nanomaterial Engineering
Year	2015
Special Project Advisor	Asst. Prof. Dr. Apiluck Eiad-Ua
Special Project Co-Advisor	Dr. Nawin Viriya-empikul Dr. Nuwong Chollacoop

ABSTRACT

Kaolin is one of the most versatile materials used in industry. In kaolin, there is kaolinite which is composed of alumina octahedral sheet and silica tetrahedral sheet stacked alternately in ratio 1:1 which can be synthesized as a zeolite. The conventional technique to synthesize zeolite A from kaolin is calcination. However, this technique has one drawback since, the impurities in kaolin, such as muscovite and quartz, remain. Therefore, the hydrothermal process without calcination is used to synthesize high purity zeolite A. Hydrothermal synthesis without calcination can be separated into two steps, first and second hydrothermal steps. Firstly, for alkaline activation, 3 g of sieved kaolin was mixed with NaOH of 4, 6, 8, 10, 12M for 100 ml in Teflon-lined stainless steel autoclave, and kept for 3 hours at 200°C were studied. Secondly, the solid after alkaline activation was brought to dissolve in 0.2M HCl acid for 30 minutes at room temperature. After that, the insoluble impurity was filtered out yielding a transparent solution. Finally, NaOH was added to adjust transparent solution with pH=7, where the aluminosilicate gel was obtained. The aluminosilicate gel was obtained in alkaline activation process, was mixed with 45 ml of NaOH at 1-4M in plastic bottles for hydrothermal crystallization at 90°C for 3 days. Then, the solid products were filtered out and dried 90°C overnight. When the optimized condition obtained, applied it into upgrading bio-oil from Jatropha residue and adjusted Si/Al ratio in aluminosilicate gel was studied by added NaAlO₂. The solid product after alkaline activation and the solid product after hydrothermal crystallization were analyzed by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), Energy dispersive X-ray (EDX), N₂ adsorption desorption isotherm and Temperature Programmed Desorption (TPD)

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจากอาจารย์ที่ปรึกษา ผศ. ดร. อภิลักษณ์ เอียดเอื้อ ที่คอยให้คำปรึกษา และให้ความรู้ ความเมตตาตลอดการศึกษา รวมถึงอาจารย์ที่ปรึกษาร่วมทั้ง 2 ท่าน ได้แก่ ดร. นาวัน วิริยะเอี่ยมพิกุล จากสำนักงานกองทุนสนับสนุนงานวิจัย (สกว.) และ ดร.นวงศ์ ชลคุป จากศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) รวมถึงศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (NANOTEC) ที่ให้ความสนับสนุนทั้งในด้านสถานที่ในการทำการทดลอง และเครื่องมือต่างๆ ในการทำงานวิจัย นอกจากนี้ต้องขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) ที่ให้เงินทุนสนับสนุนงานวิจัยนี้ให้สำเร็จไปได้ด้วยดี ขอขอบคุณนักวิจัย และผู้ช่วยนักวิจัยที่ MTEC และ NANOTEC ทุกๆท่าน ขอขอบคุณวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และอาจารย์นักวิจัยทุกๆท่านที่ให้ความรู้ตลอดการศึกษา 4 ปี เพราะถ้าไม่มีพวกท่านคอยให้ความรู้ก็คงไม่มีงานวิจัยเล่มนี้ได้

ท้ายที่สุดนี้ต้องขอขอบคุณบิดา มารดา และครอบครัว เพื่อนทุกคนที่คอยให้กำลังใจ ให้ความช่วยเหลือ และให้ความสนับสนุนตลอดงานวิจัย และตลอดการเรียนการศึกษา

ภานุรุจ อัครวรฤทธิ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VII
สารบัญภาพ.....	VIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	2
1.3 สมมติฐานงานวิจัย.....	2
1.4 ขอบเขตการดำเนินงาน.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ.....	4
2.1 ดินขาว.....	4
2.1.1 สมบัติทางกายภาพของแร่ดินขาว.....	6
2.1.2 กระบวนการที่เกี่ยวข้องกับดินขาว.....	7
2.1.3 ประเภทของดินขาว.....	8
2.1.4 การนำดินขาวไปประยุกต์ใช้.....	8
2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11
2.2.1 การจำแนกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	12
2.2.2 คุณสมบัติเฉพาะของปฏิกิริยาเชิงเร่ง.....	14
2.2.3 กลไกของปฏิกิริยา.....	15
2.2.3.1 กลไกแบบ Langmuir-Hinshelwood.....	15
2.2.3.2 กลไกแบบ Eley-Rideal.....	15
2.2.4 การประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
2.2.4.1 ปฏิกิริยาเร่งโดยอะลูมิเนียมซิลิเกต.....	16
2.2.4.2 ซีโอไลต์.....	16
2.2.4.3 กระบวนการแครกกิงโดยปฏิกิริยาเร่ง.....	19
2.2.4.4 กระบวนการรีฟอร์มมิงโดยปฏิกิริยาเร่ง.....	20
2.2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด-เบส.....	20
2.2.5.1 นิยามของความเป็นกรด-เบส.....	21

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.2.5.2 แหล่งที่มาของความเป็นกรด.....	21
2.2.6 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	23
2.2.6.1 ความเป็นพิษเนื่องจากการฉาบ (Deposited poisons).....	23
2.2.6.2 ความเป็นพิษเนื่องจากการดูดซับทางเคมี (Chemisorbed poisons)	23
2.2.6.3 ความเป็นพิษที่มีต่อค่าการเลือก (Selectivity poisons).....	23
2.2.6.4 ความเป็นพิษที่มีต่อความเสถียร (Stability poisons).....	23
2.2.6.5 ความเป็นพิษที่มีต่อการแพร่ (Diffusion poisons).....	24
2.3 เชื้อเพลิงชีวภาพ	24
2.4 กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล.....	26
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	26
2.6 เทคนิคและเครื่องมือวัด.....	56
2.6.1 เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR).....	56
2.6.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD)	58
2.6.3 การวัดพื้นที่ผิว ขนาดและปริมาตรรูพรุนโดยวิธีบีอีที (BET).....	58
2.6.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	60
2.6.5 เครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ และคุณภาพโดยการตรวจวัดรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive X-ray spectrometer, EDX).....	60
2.6.6 เทคนิคการคายซับโดยเพิ่มอุณหภูมิ (Temperature programmed desorption, TPD)	61
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	62
3.1 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้	62
3.1.1 ดินขาว และการคัดกรองขนาด.....	62
3.1.2 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH).....	63
3.1.3 โซเดียมอะลูมิเนต (Sodium aluminate, NaAlO ₂).....	63
3.1.4 กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl)	64
3.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจากดินขาวด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยปราศจากการเผา	64
3.2.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้	64
3.2.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจากดินขาว	69
3.3 การตรวจวัดและวิเคราะห์สมบัติต่างๆ	70
3.3.1 วิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD)	70

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
3.3.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR).....	71
3.3.3 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิคการดูดซับ การคายซับของก๊าซไนโตรเจน (N_2 – adsorption desorption isotherm).....	72
3.3.4 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM).....	72
3.3.5 การวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการคายซับโดยเพิ่มอุณหภูมิ (Temperature programmed desorption, TPD).....	73
3.3.6 การวิเคราะห์ธาตุวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ และคุณภาพโดยการตรวจวัดรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive X-ray spectrometer, EDX).....	73
3.3.7 Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry (Pyrolysis-GCMS).....	73
3.3.8 การวิเคราะห์ความชื้นด้วยการไตเตรต (Karl fischer).....	74
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล	75
4.1 การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในกระบวนการ alkaline activation (ไฮโดรเทอร์มอลครั้งแรก).....	75
4.2 การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในกระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ (ไฮโดรเทอร์มอลครั้งที่สอง).....	79
4.3 การปรับอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเพื่อศึกษาผลของผลิตภัณฑ์ที่ได้.....	87
4.4 การศึกษาอิทธิพลของเวลาในการไฮโดรเทอร์มอล.....	91
4.5 การนำซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ไปประยุกต์ใช้.....	93
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	96
5.1 สรุปผลการดำเนินงาน.....	96
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	97
บรรณานุกรม.....	98
ภาคผนวก (ก)	
ภาคผนวก (ข)	
ประวัติผู้เขียน	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
ตารางที่ 2.1 สมบัติของดินขาวที่ใช้ในอุตสาหกรรมกระดาษแบบตัวเต็ม และตัวเคลือบ	9
ตารางที่ 2.2 ส่วนประกอบ และสมบัติของดินขาวที่ใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิก	9
ตารางที่ 2.3 การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์	13
ตารางที่ 2.4 แสดงสัดส่วนเป็นเปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เกิดจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งซึ่งมีผลต่อค่าออกเทน [16]	20
ตารางที่ 2.5 สารประกอบต่างๆที่อยู่ในเมต้าคาโอไลน์	28
ตารางที่ 2.6 ค่าการบำบัดก๊าซไนตริกออกไซด์ที่เงื่อนไขต่างๆ	28
ตารางที่ 2.7 สารประกอบต่างๆที่พบในดินขาวเมื่อวัดด้วยเครื่อง XRF	30
ตารางที่ 2.8 เฟสต่างๆที่พบในดินขาวที่ไฮโดรเทอมอลที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างกัน	31
ตารางที่ 2.9 วิวัฒนาการของการสังเคราะห์ซีโอไลต์	46
ตารางที่ 2.10 อัตราส่วนของ Si/Al ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้	48
ตารางที่ 2.11 เปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียระหว่างการเผา (calcination) และการไฮโดรเทอร์มอลในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของดินขาว	50
ตารางที่ 2.12 สมบัติทางกายภาพ และเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา	51
ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขในการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์	70
ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	71
ตารางที่ 3.3 เงื่อนไขในการวิเคราะห์พื้นผิว และความเป็นรูพรุน	72
ตารางที่ 3.4 เงื่อนไขในการวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด	72
ตารางที่ 3.5 เงื่อนไขในการวัดความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา	73

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
ภาพที่ 2.1 ดินขาว.....	4
ภาพที่ 2.2 โครงสร้างของแร่คาโอลินไนต์ : (ซ้าย) ชั้นซิลิกา, (ขวา) ชั้นกิบไซต์.....	5
ภาพที่ 2.3 โครงสร้างของแร่คาโอลินไนต์ที่มีการเรียงซ้อนกันของชั้นซิลิกาและชั้นกิบไซต์	5
ภาพที่ 2.4 กระบวนการดีลามีเนชัน (delamination)	7
ภาพที่ 2.5 วงจรเร่งปฏิกิริยา.....	12
ภาพที่ 2.6 การจำแนกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	12
ภาพที่ 2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์-เอกพันธุ์ (Hydrogenized homogeneous catalyst).....	13
ภาพที่ 2.8 บทบาทหน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลทำให้เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาโดยการลดพลังงานก่อกัมมันต์	14
ภาพที่ 2.9 โครงสร้างของ SiO_4	17
ภาพที่ 2.10 โครงสร้าง AlO_4	17
ภาพที่ 2.11 การจับตัวรวมกันของโครงสร้างของ SiO_4 กับ AlO_4	18
ภาพที่ 2.12 ลักษณะของโพรงขนาดใหญ่ หรือซูเปอร์เคจ (Supercage).....	18
ภาพที่ 2.13 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของซิลิกา-อะลูมินาซึ่งทำให้มีสมบัติเป็นกรดบรอนสเตดและลิวอิส	22
ภาพที่ 2.14 การทำปฏิกิริยาของตำแหน่งกรดบรอนสเตด (บน) และกรดลิวอิส (ล่าง).....	22
ภาพที่ 2.15 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	24
ภาพที่ 2.16 กระบวนการในการผลิต และปรับปรุงน้ำมันชีวภาพระหว่างกระบวนการผลิตจากกากสับุด้า	26
ภาพที่ 2.17 ค่าความแข็งของดินขาวที่เผาที่อุณหภูมิ และเวลาต่างๆ	27
ภาพที่ 2.18 กราฟ XRD ของ (A) ดินขาวบดกับ KAc, (B) ดินขาวบดกับ DMSO, (C) ดินขาว	29
ภาพที่ 2.19 กราฟ XRD ของซีโอไลต์ 4A ที่ได้จากการสังเคราะห์จากดินขาว.....	30
ภาพที่ 2.20 กราฟ XRD ของ (a) ดินขาว และ (b) ดินขาวที่เผาที่ $650\text{ }^{\circ}\text{C}$	31
ภาพที่ 2.21 กราฟ XRD ของ ดินขาวที่ไฮโดรทอมอลด้วย NaOH ที่ความเข้มข้นต่างๆกัน ตั้งแต่ 1 M ถึง 4 M ตั้งแต่ a-h ตามลำดับ ส่วน h คือ ซีโอไลต์เอที่ขายในท้องตลาด (commercial zeolite A) A: ซีโอไลต์ S: ไฮดรอกซีโซดาไลต์ (Hydroxysodalite) Qz : ควอตซ์.....	32
ภาพที่ 2.22 ภาพของสิ่งที่เกิดขึ้นบนซีโอไลต์ (a) ดินขาว (b) NaOH 1 M พอร์มเป็นคิวบิก (c) NaOH 1.5 M (d-f) 2-3 M เกิดการพอร์มตัวของไฮดรอกซีโซดาไลต์ซึ่งมีลักษณะเป็นทรงกลม (g-h) 3.5-4M เห็นการพอร์มตัวของไฮดรอกซีโซดาไลต์เป็นทรงกลมอย่างชัดเจน.....	33

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพที่	หน้า
ภาพที่ 2.23 กราฟ FTIR ของซีโอไลต์เอที่ได้จากการสังเคราะห์จากดินขาวที่ความเข้มข้นของ NaOH ต่างๆกัน (a) Metakaolin, (b-h) 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4 M ของ NaOH ตามลำดับ และ (i) commercial zeolite A.....	33
ภาพที่ 2.24 ผลของอุณหภูมิในการเผ่าต่อการเกิดผลึกซีโอไลต์ A	34
ภาพที่ 2.25 กราฟ XRD ของดินขาว (kaolin), ดินขาวหลังเผา (metakaolin), และซีโอไลต์ A	34
ภาพที่ 2.26 กราฟ XRD ของซีโอไลต์ A เงื่อนไข pre-crystallization 70°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่ เวลาในการเกิดผลึกต่างกัน	35
ภาพที่ 2.27 ผลของเวลาในการเกิดผลึกของซีโอไลต์ A	35
ภาพที่ 2.28 ภาพ SEM ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ที่เวลาต่างๆ a, b, c, และ d คือ 4, 5, 6, และ 8 ชั่วโมงตามลำดับ	36
ภาพที่ 2.29 กราฟ IR (a) ดินขาวหลังเผา, (b) สารมัธยันตร์หลัง aging, (c), (d), (e), (f), (g), และ (h) คือ 0, 1, 2, 3, 4, 6, และ 8 ชั่วโมง ตามลำดับ	36
ภาพที่ 2.30 ผลของอุณหภูมิในการ pre-crystallization ที่ส่งผลต่อความเป็นผลึกของซีโอไลต์ A ที่ เงื่อนไข $n(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)=2.00$, $n(\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O})=45$ และ เวลา pre-crystallization 3 ชั่วโมง	37
ภาพที่ 2.31 ผลของเวลาในการ pre-crystallization ที่ส่งผลต่อความเป็นผลึกของซีโอไลต์ A ที่ เงื่อนไข $n(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)=1.71$, $n(\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O})=40$ และอุณหภูมิในการเกิดผลึก 70 องศาเซลเซียส.	38
ภาพที่ 2.32 ผลของอัตราส่วน $n(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ ที่ส่งผลต่อความเป็นผลึกของซีโอไลต์ A ที่เงื่อนไข $n(\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O})=45$, อุณหภูมิในการ pre-crystallization = 70 องศาเซลเซียส และเวลาในการ pre-crystallization 2 ชั่วโมง	38
ภาพที่ 2.33 ผลของอัตราส่วน $n(\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O})$ ที่ส่งผลต่อความเป็นผลึกของซีโอไลต์ A เงื่อนไข $n(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)=3.00$, อุณหภูมิในการ pre-crystallization = 70 องศาเซลเซียส และเวลาในการ pre-crystallization 2 ชั่วโมง	39
ภาพที่ 2.34 กราฟ XRD แสดงผลของเวลาในการเกิดผลึกซีโอไลต์ (a) 0, (b) 1, (c) 4, (d) 6, (e) 8, (f) 12, และ (g) 24 ชั่วโมง	40
ภาพที่ 2.35 กราฟ XRD แสดงผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ (a) 50°C, (b) 70°C, (c) 90°C, และ (d) 100 °C.....	40
ภาพที่ 2.36 ภาพ SEM (a) ดินขาว, (b) ดินขาวที่ผ่านการไฮโดรเทอมอล, และ(c) ซีโอไลต์ X ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาว	41
ภาพที่ 2.37 กราฟ FTIR ของซีโอไลต์ X ที่การสังเคราะห์ได้จากดินขาว	42

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพที่	หน้า
ภาพที่ 2.38 กราฟ XRD ของ ดินขาวที่ไฮโดรเทอมอลที่อุณหภูมิ 190 °C (บน) และ 240°C (ล่าง) ที่ NaOH ความเข้มข้น 1-4 M ตั้งแต่ a1-a4 เรียงตามลำดับ M: muscovite, C: hydroxycancrinite, N: nepheline hydrate, K: Kaolinite.....	43
ภาพที่ 2.39 ภาพลักษณะของซีโอไลต์เอทีสังเคราะห์ได้ (a-b) มาจากวิธีที่ใช้การเผา ส่วน(c-d) มาจากวิธีไฮโดรเทอมอลที่ไม่ใช้การเผา.....	44
ภาพที่ 2.40 กราฟ FTIR ของซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์แบบ (b1) วิธีที่ไม่ใช้การเผา และ(b2) วิธีที่ใช้การเผา.....	44
ภาพที่ 2.41 โครงสร้างซีโอไลต์แบบ LTA.....	45
ภาพที่ 2.42 โครงสร้างซีโอไลต์แบบ FAU.....	45
ภาพที่ 2.43 โครงสร้างของแร่คาโอลินไนต์.....	47
ภาพที่ 2.44 กราฟที่ได้จาก NH ₃ -TPD ของ Ni/SAPO-34, Ni/HY, และNi/Meso-Y.....	51
ภาพที่ 2.45 ค่าการเลือกเป็นสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่เปลี่ยนมาจากน้ำมันที่ใช้แล้วโดยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SAPO-34, Ni/HY, และNi/Meso-Y ภายใต้เงื่อนไขความดันไฮโดรเจน 3 MPa ที่อุณหภูมิ 390°C.....	52
ภาพที่ 2.46 ร้อยละผลได้ของไฮโดรคาร์บอนที่อุณหภูมิ 370°C ถึง 430°C ของ Ni/Meso-Y.....	54
ภาพที่ 2.47 ค่าการเลือกเป็นไฮโดรคาร์บอน และแอลเคนของน้ำมันที่ใช้แล้วที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างโดยใช้ Ni/Meso-Y.....	55
ภาพที่ 2.48 กลไกการเปลี่ยนของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันใช้แล้วเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพที่ใช้กับเครื่องบิน.....	56
ภาพที่ 2.49 การสั่นของพันธะโมเลกุลแบบต่างๆ.....	57
ภาพที่ 2.50 Michelson interferometer ใน FTIR สเปกโตรมิเตอร์.....	57
ภาพที่ 2.51 การหักเหของรังสีเอ็กซ์ผ่านผลึก.....	58
ภาพที่ 2.52 ไอโซเทอร์มของการดูดซับของ.....	59
ภาพที่ 2.53 องค์ประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	60
ภาพที่ 2.54 กระบวนการเกิด secondary electron และการเกิดรังสีเอ็กซ์.....	61
ภาพที่ 3.1 กระบวนการคัดแยกขนาดดินขาว.....	62
ภาพที่ 3.2 โซเดียมไฮดรอกไซด์.....	63
ภาพที่ 3.3 โซเดียมอะลูมิเนต.....	63
ภาพที่ 3.4 กรดไฮโดรคลอริก.....	64
ภาพที่ 3.5 ออโตเคลป.....	64

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่บนสื่อออนไลน์

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพที่	หน้า
ภาพที่ 3.6 เทพลอนไลน์.....	65
ภาพที่ 3.7 ตู้อบลมร้อน.....	65
ภาพที่ 3.8 ชุดเมมเบรนกรองระบบสูญญากาศ.....	65
ภาพที่ 3.9 เยื่อกรองไนลอน.....	66
ภาพที่ 3.10 เครื่องเขย่าคัดแยกอนุภาคด้วยตะแกรง.....	66
ภาพที่ 3.11 ปัมสูญญากาศ.....	66
ภาพที่ 3.12 แผนภาพแสดงขั้นตอนการวิจัย (Scope of study).....	68
ภาพที่ 3.13 กระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจากดินขาว.....	70
ภาพที่ 3.14 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	71
ภาพที่ 3.15 เครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี.....	71
ภาพที่ 3.16 เครื่องวัดการดูดซับด้วยไนโตรเจน.....	72
ภาพที่ 3.17 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	73
ภาพที่ 3.18 เครื่อง Pyrolysis-GCMS และถ้วยใส่ตัวอย่างและลำดับการใส่สารในการนำไปวิเคราะห์.....	74
ภาพที่ 3.19 เครื่อง Karl fischer.....	74
ภาพที่ 4.1 กราฟ XRD และภาพ SEM กำลังขยาย 3000X ของดินขาวจากธรรมชาติ (M=Muscovite, K=Kaolin, และ Q=Quartz).....	75
ภาพที่ 4.2 กราฟ XRD ของดินขาวที่ผ่านกระบวนการ Alkaline activation ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 4, 6, 8, 10, และ 12 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง (M=Muscovite, C=Cancrinite, N=Nepheline hydrate และ H=Hydrosodalite).....	76
ภาพที่ 4.3 ดินขาวหลังจากผ่านกระบวนการ alkaline activation แล้วนำไปปั่นกวนในกรดไฮโดรคลอริก (Insoluble impurity) (M=Muscovite).....	77
ภาพที่ 4.4 กราฟ XRD ของอะลูมิเนียมซิลิเกตเจลที่ได้จากดินขาวที่ผ่านการ alkaline activation ที่ 8, 10, ๑๒ และ 12 โมลาร์ (NaCl=Sodiumchloride, M=Muscovite, H=Hydrosodalite, และ KSi=Potassium Silicon Hydride).....	78
ภาพที่ 4.5 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ในเงื่อนไข Alkaline activation ที่ 4, 6, และ 8 โมลาร์ ก, ข, และค ตามลำดับที่ทำการไฮโดรเทอร์มอลในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่างๆกันที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วัน (A=Zeolite A, X=Zeolite X, และH=Hydrosodalite).....	80

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพที่	หน้า
ภาพที่ 4.6 ภาพ SEM กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากดินขาวที่ผ่านการ Alkaline activation ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4, 6, และ 8 โมลาร์ ก, ข, และค ตามลำดับแล้วนำมาไฮโดรเทอร์มอลต่อด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่างๆกันที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วัน (1M=NaOH 1 M, 2M=NaOH 2 M, 3M=NaOH 3 M, และ 4M=NaOH 4 M)	82
ภาพที่ 4.7 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ในเงื่อนไข Alkaline activation ที่ 10 โมลาร์ที่ทำการไฮโดรเทอร์มอลในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่างๆกันที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วัน (A=Zeolite A, X=Zeolite X, H=Hydrosodalite และ M=Muscovite)	83
ภาพที่ 4.8 ภาพ SEM กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากดินขาวที่ผ่านการ Alkaline activation ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10 โมลาร์แล้วนำมาไฮโดรเทอร์มอลต่อด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่างๆกันที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วัน (1M=NaOH 1 M, 2M=NaOH 2 M, 3M=NaOH 3 M, และ 4M=NaOH 4 M).....	84
ภาพที่ 4.9 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ในเงื่อนไข Alkaline activation ที่ 12 โมลาร์ที่ทำการไฮโดรเทอร์มอลในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่างๆกันที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วัน (A=Zeolite A, X=Zeolite X, และH=Hydrosodalite) (1M=NaOH 1 M, 2M=NaOH 2 M, 3M=NaOH 3 M, และ 4M=NaOH 4 M)	85
ภาพที่ 4.10 ภาพ SEM กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากดินขาวที่ผ่านการ Alkaline activation ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 12 โมลาร์แล้วนำมาไฮโดรเทอร์มอลต่อด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่างๆกันที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วัน (1M=NaOH 1 M, 2M=NaOH 2 M, 3M=NaOH 3 M, และ 4M=NaOH 4 M).....	85
ภาพที่ 4.11 กราฟ FTIR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากดินขาวที่ผ่านการ Alkaline activation ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 8 โมลาร์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมงแล้วนำมาไฮโดรเทอร์มอลต่อด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วัน.....	86
ภาพที่ 4.12 กราฟ TPD ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากดินขาวที่ผ่านการ Alkaline activation ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 8 โมลาร์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมงแล้วนำมาไฮโดรเทอร์มอลต่อด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วัน.....	87
ภาพที่ 4.13 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปรับอัตราส่วน Si/Al ให้ลดลงเหลือ 1 และ 0.8 แล้วนำไปไฮโดรเทอร์มอลที่ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วัน (B=Bayerite, G=Gibbsite, และ H=Hydrosodalite)	88

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพที่	หน้า
ภาพที่ 4.14 ภาพ SEM กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปรับอัตราส่วน Si/Al ให้ลดลงเหลือ 1 แล้วนำไปไฮโดรเทอร์มอลที่ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วันเปรียบเทียบกับอัตราส่วน Si/Al 1.39	89
ภาพที่ 4.15 ภาพ SEM กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปรับอัตราส่วน Si/Al ให้ลดลงเหลือ 0.8 แล้วนำไปไฮโดรเทอร์มอลที่ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วันเปรียบเทียบกับอัตราส่วน Si/Al 1.39	90
ภาพที่ 4.16 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มอลที่ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3, 5, 7, 10, และ 14 วัน (A=Zeolite A, X=Zeolite X)	91
ภาพที่ 4.17 กลไกการเกิดการเปลี่ยนเฟสจากซีโอไลต์ A เป็นซีโอไลต์ X	92
ภาพที่ 4.18 ภาพ SEM กำลังขยาย 3000X ของซีโอไลต์ X ที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3, 5, 7, 10, และ 14 วัน	92
ภาพที่ 4.19 กราฟจากเครื่อง GC-Pyrolyzer ของส่วนต่างๆที่มีอยู่ในกากสบูดำ	93
ภาพที่ 4.20 กราฟจากเครื่อง GC-Pyrolyzer ของสารประกอบต่างๆที่ได้จากกากสบูดำที่ผ่านการปรับปรุงโดยซีโอไลต์ A	94
ภาพที่ 4.21 สารประกอบต่างๆที่ได้จากกากสบูดำ และจากกากสบูดำที่ผ่านการปรับปรุงโดยตัวเร่งปฏิกิริยา.....	94

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ดินขาว (kaolin) เป็นดินที่ประกอบด้วยแร่คาโอลิไนต์ (Kaolinite) เป็นส่วนใหญ่ ในประเทศไทย สามารถพบได้ที่ อ.แจ้ห่ม จ.ลำปาง, บริเวณดอยสุเทพ จ.เชียงใหม่, อ.เมือง จ.ปราจีนบุรี, อ.แกลง จ.ระยอง, อ.บางละมุง อ.สัตหีบ จ.ชลบุรี, อ.นาสาร จ.สุราษฎร์ธานี, จังหวัดระนอง, และจังหวัดราชบุรี เป็นต้น [1] ซึ่งจะเห็นได้ว่าดินขาวนี้มีอยู่จำนวนมากในประเทศไทยซึ่งบางส่วนก็ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ เช่น ใช้ผสมในเซรามิกเพื่อช่วยเพิ่มความแข็งแรงเนื่องจากมีเฟสของอะลูมินา, ใช้ในอุตสาหกรรมกระดาษ, และใช้ในอุตสาหกรรมพลาสติก เป็นต้น [2] ดินขาวจะประกอบด้วยแร่กลุ่มไฮเดรตอะลูมิโนซิลิเกต (Hydrated aluminosilicate) โดยมีสูตรโครงสร้างทางเคมีทั่วไปเป็น $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$ ซึ่งโครงสร้างจะประกอบด้วยแผ่นอะลูมินาที่มีโครงสร้างแบบออกตะฮีดรอล (Octahedron) วางตัวซ้อนกับแผ่นซิลิกาที่มีโครงสร้างแบบเตตระฮีดรอล (Tetrahedron) ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยเมื่อนำไปดูธาตุและสารประกอบภายในดินนั้นจะพบอัตราส่วนซิลิกา (SiO_2) ประมาณ 45% และอะลูมินา (Al_2O_3) ประมาณ 40% [3-4].

จากที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่าดินขาวนั้นถูกนำไปประยุกต์ใช้ในเชิงโครงสร้างเป็นหลัก เนื่องจากอะลูมิโนซิลิเกตในดินขาวนั้นอยู่ในสถานะพื้น (Inactive phase) แต่เมื่อนำดินขาวมากระตุ้นด้วยเฟสอะลูมิโนซิลิเกตในดินขาวนั้นก็เกิดการฟอร์มโครงสร้างขึ้นมาใหม่ซึ่งสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้นั้นก็คือ ซีโอไลต์ [5] ซึ่งตัวซีโอไลต์นี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลากหลาย เช่น ใช้ในกระบวนการแครกกิง (Cracking) ในกระบวนการปิโตรเลียม, ใช้ในการทำน้ำมันไบโอดีเซลซึ่งเป็นพลังงานทดแทนในปัจจุบัน, และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ทางสิ่งแวดล้อมได้ เช่น การดูดโลหะหนักที่อยู่ในแหล่งน้ำเป็นต้น ซึ่งจะเห็นได้ว่าการนำดินขาวมาเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถทำประโยชน์และเพิ่มมูลค่าของตัวดินขาวขึ้นมาได้

ในปัจจุบันก็มีงานวิจัยที่สามารถนำกลับมาสังเคราะห์ซีโอไลต์ได้โดยจะนำกลับมาผ่านกระบวนการทางเคมี เช่น ทำปฏิกิริยากับกรดแล้วก็นำไปเผาเพื่อให้ได้เป็นซิลิกาออกมา แล้วค่อยนำไปทำปฏิกิริยากับสารประกอบอะลูมิเนียมก็จะได้เป็นซีโอไลต์ ซึ่งจะเห็นได้ว่าการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากแกลบมีขั้นตอนการทำที่ยุ่งยากเนื่องจากแกลบมีองค์ประกอบที่เป็นซิลิกอนอย่างเดียว ซึ่งต่างจากดินขาวที่มีโครงสร้างเป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตอยู่แล้ว คือ มีทั้งซิลิกอน และอะลูมิเนียมอยู่ในโครงสร้าง เพียงแค่นำมาทำการทำลายโครงสร้างเดิมแล้วทำการฟอร์มตัวใหม่ (Recrystallization) ก็สามารถสังเคราะห์ออกมาเป็นซีโอไลต์ได้ ซึ่งจะเห็นได้ว่าสามารถทำได้ง่ายกว่าใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อยกว่า และไม่เปลืองต้นทุนในการซื้อสารเคมีมาใช้ในการสังเคราะห์ ซึ่งกระบวนการในการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากดินขาวนั้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ กระบวนการเผา (Calcination) เพื่อทำลายโครงสร้างเดิมของดินขาวเพื่อให้ดินขาวเป็นอสัณฐาน (Amorphous) แล้วนำไปไฮโดรเทอร์มอลด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ [4-6, 8] และกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลแบบใหม่คือ ทำการไฮโดรเทอร์มอลครั้งแรกเพื่อให้เกิดกระบวนการ Alkaline activation แล้วนำไปไฮโดรเทอร์มอลอีกรอบด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งก็จะได้ผลิตภัณฑ์ที่ออกมาเป็นซีโอไลต์ [7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากที่กล่าวข้างต้นจะเห็นได้ว่ามีความเป็นไปได้ที่จะสามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์จากดินขาวได้ ซึ่งซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวนั้นสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆได้ เช่น ในด้านพลังงานสามารถนำไปใช้ในกระบวนการแครกกิงในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม เนื่องจากซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบรินสเตด (Bronsted) คือ สามารถให้โปรตอนออกจากโครงสร้างได้ และตัวเร่งปฏิกิริยานี้ยังสามารถนำไปในการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพ และไบโอดีเซลได้อีกด้วย นอกจากนี้แล้วยังมีการนำซีโอไลต์ไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์เอธิลเบนซีน และการเปลี่ยนไอโซเมอร์ของไซลีน เป็นต้น

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1.2.1 เพื่อศึกษาการนำดินขาวที่มีโครงสร้างเป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตมาทำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.2.2 เพื่อศึกษาความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากดินขาว

1.2.3 เพื่อศึกษาการปรับอัตราส่วนของ Si/Al โดยการเติมโซเดียมอะลูมิเนต (NaAlO_2) ซึ่งจะส่งผลต่อความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.2.4 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้นำไปประยุกต์ใช้ในด้านพลังงานชีวภาพ

1.3 สมมติฐานงานวิจัย

ถ้าใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในการไฮโดรเทอร์มอลที่สูงขึ้นจะทำให้สารประกอบต่างๆในดินขาวสามารถเปลี่ยนเฟสไปเป็นอะมอร์ฟัสอะลูมิโนซิลิเกตได้มากขึ้นในการไฮโดรเทอร์มอลครั้งแรก และถ้าทำการเติมโซเดียมอะลูมิเนตลงไปในอะมอร์ฟัสอะลูมิโนซิลิเกตในปริมาณที่มากขึ้นเพื่อทำการปรับอัตราส่วน Si/Al จะทำให้ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น

1.4 ขอบเขตการดำเนินงาน

โครงการวิจัยนี้จะจำกัดขอบเขตของงานในส่วนการวิจัยพัฒนาการทดลอง เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจากดินขาว และสามารถเพิ่มความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาได้โดยการปรับอัตราส่วน Si/Al โดยอาศัยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 2 ครั้งด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โดยทำการไฮโดรเทอร์มอลครั้งแรกที่อุณหภูมิ 200°C โดยใช้ความเข้มข้นตั้งแต่ 4 โมลาร์ถึง 12 โมลาร์ และไฮโดรเทอร์มอลครั้งที่ 2 ที่อุณหภูมิ 90°C โดยใช้ความเข้มข้น 1 โมลาร์ถึง 4 โมลาร์โดยปราศจากการเผา อีกทั้งยังลองนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปใช้ในกระบวนการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพ

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจากดินขาวได้ เช่น ซีโอไลต์ A

1.5.2 สามารถปรับอัตราส่วน Si/Al เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นกรดมากขึ้น

เพื่อนำไปใช้ในกระบวนการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพ

1.5.3 สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปใช้ปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพได้

1.5.4 เพื่อเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับดินขาว ซึ่งเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่มีอยู่ในประเทศไทย อีกทั้งเป็นการลดค่าใช้จ่ายในการซื้อตัวเร่งปฏิกิริยาจากต่างประเทศ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

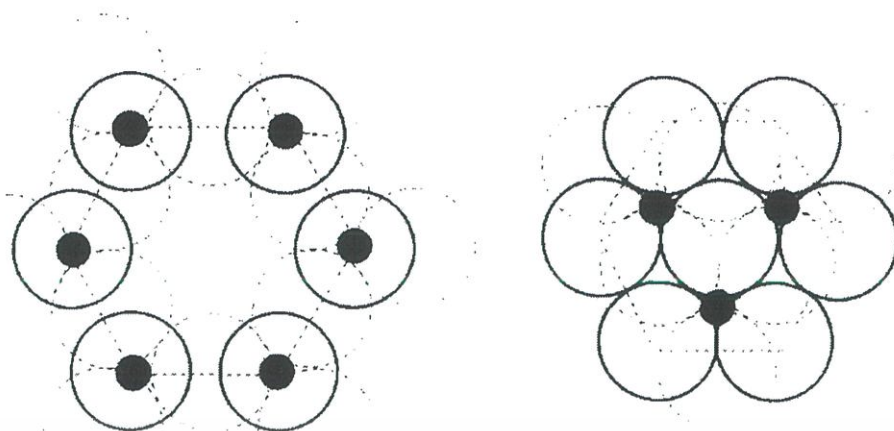
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ

2.1 ดินขาว

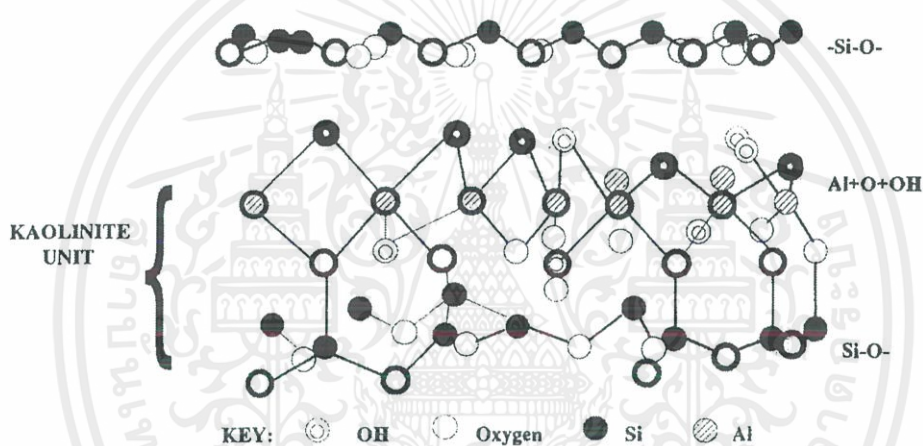


ภาพที่ 2.1 ดินขาว

ดินขาว หรือ คาโอลิน เป็นชื่อที่ได้มาจากภาษาจีนที่เรียกว่าเคาลิง (Kauling) ซึ่งหมายถึงสันเขาสูง มีประวัติการค้นพบเมื่อ 100 ปีที่แล้วซึ่งมีการนำมาใช้งานทางด้านเซรามิก ดินขาวเป็นหนึ่งในวัสดุที่สามารถประยุกต์ใช้ได้หลากหลายในงานอุตสาหกรรม ซึ่งมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว เป็นดินที่มีความเหนียวต่ำ มีความแข็งแรงเมื่อแห้งน้อย มีการนำไฟฟ้าและนำความร้อนต่ำสามารถทนอุณหภูมิได้สูงถึง 1770°C องค์ประกอบหลักของดินขาวจะประกอบด้วยแร่คาโอลินไนต์ (Kaolinite) ซึ่งเป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์อะลูมิเนียมซิลิเกต (Hydrous aluminum silicate) โครงสร้างของดินขาวประกอบด้วยแผ่นอะลูมินาออกตะฮีดรอล (alumina octahedral sheets) และแผ่นซิลิกาเตตระฮีดรอล (silica tetrahedral sheets) วางซ้อนกันในอัตราส่วน 1:1 แร่คาโอลินมีสูตรคือ $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ โดยในดินขาวจะมีสารประกอบจำพวก SiO_2 46.54%, Al_2O_3 39.5%, และ H_2O 13.96% ลักษณะของแร่คาโอลินไนต์จะมีลักษณะเป็นผลึกซูดเฮกซะโกนอล (pseudo-hexagonal) การจัดเรียงกันของอะตอมในแร่คาโอลินไนต์ชั้นของซิลิกา อะตอมของ Si กับ O เชื่อมกันเพื่อที่จะฟอร์มเป็นวงหกเหลี่ยม ซึ่งจะเหมือนกับแร่คริสโตบาไลต์ และแร่ไตรดาไมต์ ดังแสดงในภาพที่ 2.2 ส่วนในภาพที่ 2.2 ขวา แสดงภาพของอะตอม Al ที่ทำการโคออดิเนต (coordinate) กับ O หรือ OH ในชั้นกิบไซด์ (gibbsite) ซึ่งถ้าชั้นของซิลิกาซ้อนกับชั้นของกิบไซด์จะทำให้เกิดชั้นของสารประกอบ โดยจะมีอะตอมของออกซิเจนเป็นตัวเชื่อมระหว่าง 2 ชั้นดังแสดงในภาพที่ 2.3 [2]



ภาพที่ 2.2 โครงสร้างของแร่คาโอลินไนต์ : (ซ้าย) ชั้นซิลิกา, (ขวา) ชั้นกิบไซต์



ภาพที่ 2.3 โครงสร้างของแร่คาโอลินไนต์ที่มีการเรียงซ้อนกันของชั้นซิลิกาและชั้นกิบไซต์

ในหนึ่งเซลล์ของแร่ดินอาจมี 2 ชั้น หรือมากกว่าก็ได้ เรียงซ้อนกันก็ได้ เมื่อชั้นหนึ่งซ้อนบนอีกชั้นหนึ่งอย่างเหมาะสมจะได้โครงสร้างเป็นออร์โธมบิก (Orthorhombic) ถ้าชั้นหนึ่งบิดไปทางหนึ่งทางใดจะได้โครงสร้างเป็นโมโนคลินิก (Monoclinic) หรือถ้ามีการบิดไปใน 2 ทิศทางจะได้โครงสร้างเป็นไตรคลินิก (Triclinic) แร่บางชนิด เช่น มอนโมริลโลไนต์ (Montmorillonite) การซ้อนกันของชั้นเป็นไปในลักษณะไม่มีระเบียบ แร่ดินขาวมีหลายอย่างแตกต่างกันไปตามโครงสร้างและสูตรทางเคมี การเรียกชื่อแร่ดินต่างๆในที่นี้เรียกตาม The clay Minerals group Sup-Committee ดังนี้

1. คาโอลินไนต์ (Kaolinite) เป็นแร่ดินที่พบมากที่สุด โครงสร้างของมันประกอบด้วยการจัดตัวกันของ แผ่นเตตระฮีดรอล Tetrahedral sheet) กับ แผ่นออกตะฮีดรอล (Octahedral sheet) ซึ่งโครงสร้างของมันเป็นไตรคลินิก (Triclinic)
2. ดิกโคต์ (Dickite) เป็นแร่ดินที่พบได้บ้าง มีโครงสร้างเป็นโมโนคลินิก (Monoclinic)
3. นาโครต์ (Nacrite) เป็นแร่ดินที่หาได้ยาก โครงสร้างของมันเป็นแบบ 6 ชั้นในหนึ่งเซลล์ และมีโครงสร้างเป็นออร์โธมบิก (Orthorhombic)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. ฮอลลอยไซต์ (Halloysite) แร่ดินชนิดนี้นักเซรามิกสนใจเป็นพิเศษ เพราะว่ามันอาจช่วยทำให้เนื้อดินปั้นขาวมากขึ้น แร่ดินชนิดนี้ไม่เป็นแผ่นเหมือนแร่ดินที่กล่าวมาข้างต้น แต่มันมีลักษณะมันเป็นหลอดเล็กๆมีสูตรโครงสร้างทางเคมีเป็น $(\text{OH})_4 \text{Al}_2 (\text{Si}_2\text{O}_5) 2\text{H}_2\text{O}$ ที่อุณหภูมิ 50°C $2\text{H}_2\text{O}$ จะเริ่มถูกขจัดออกไป ซึ่งจะกลายเป็นเมต้าฮอลลอยไซต์ (Meta-halloysite) เพราะฉะนั้นโครงสร้างของฮอลลอยไซต์อาจเป็นแบบ $\text{TO} : \text{H}_2\text{O} : \text{TO}$ (โดย T เป็นอะตอมของ Si หรือ Al) ส่วนเมต้าฮอลลอยไซต์ (Meta-halloysite) จะมีโครงสร้างคล้ายแร่คาโอลินไนต์ (Kaolinite) มาก

5. อนอกไซต์ (Anauxite) แร่ดินชนิดนี้มีกราฟ X-ray เหมือนแร่คาโอลินไนต์มาก แต่ส่วนประกอบทางเคมีมีอัตราส่วนระหว่าง $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ มากกว่า 2 แสดงว่าอนอกไซต์อาจเกิดจากแผ่นซิลิกาแทรกเข้าไประหว่างชั้นของแร่คาโอลินไนต์ หรืออาจจะเกิดจาก Si^{4+} เข้าแทนที่ Al^{3+} ในแร่คาโอลินไนต์ก็เป็นไปได้

2.1.1 สมบัติทางกายภาพของแร่ดินขาว

ขนาด (Particle size)

สมบัตินี้มีความสำคัญมากอันหนึ่งเพราะว่ามันเกี่ยวข้องกับสมบัติทางด้านความเหนียว (Plasticity) และการหดตัวเมื่อแห้ง (Drying Shrinkage) กล่าวโดยทั่วไปแล้วดินเม็ดละเอียดจะให้ความเหนียว และการหดตัวเมื่อแห้งมากกว่าดินเม็ดหยาบ

รูปร่าง (Particle Shape)

แร่คาโอลินไนต์อนุภาคมักมีรูปร่างเป็นแผ่นหกเหลี่ยม มีขนาดตั้งแต่ 0.05 ถึง 10 ไมครอนโดยเฉลี่ยขนาดอยู่ระหว่าง 0.5 ไมครอน

ความสามารถในการแลกเปลี่ยนอนุมูล (Base Exchange Capacity)

สมบัติข้อนี้สำหรับแร่พวกคาโอลินไนต์มีน้อยมากเพราะว่าในแร่พวกนี้มีการแทนที่กันของพวกอนุมูลบวกในโครงสร้างน้อยมาก โดยเฉพาะผลึกคาโอลินไนต์ที่บริสุทธิ์จะไม่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนอนุมูลเลยมันจะแลกเปลี่ยนได้เมื่อมันไม่เป็นผลึกที่สมบูรณ์

สมบัติเมื่อแห้ง (Drying Property)

การหดตัวเมื่อแห้งของแร่ดินล้วนๆ ไม่ค่อยสนใจเพราะว่าเนื้อดินปั้นมักประกอบด้วยแร่หลายอย่างแต่กล่าวได้กว้างๆว่าเนื้อดินละเอียดมีการหดตัวมากกว่าเนื้อดินหยาบเมื่อทิ้งไว้ให้แห้ง

ความแข็งแรงก่อนเผา (Green Strength)

สมบัตินี้สำคัญมากโดยเฉพาะเมื่อนำแร่ดินขาวไปใช้ในเนื้อดินปั้นซึ่งไม่มีดินดำ (Ball clay) อยู่เลย เพราะที่ดินขาวเท่านั้นที่จะเป็นตัวช่วยให้ผลิตภัณฑ์มีความแข็งแรงมากหรือน้อย

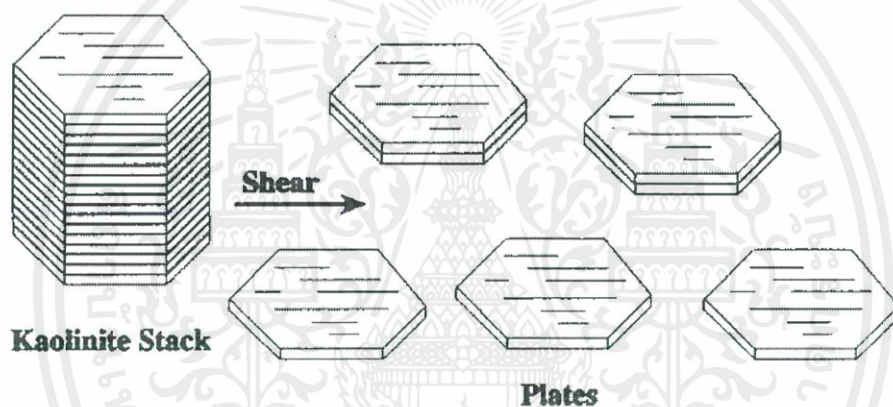
สมบัติหลังจากเผา (Firing Properties)

แร่ดินขาวมีการหดตัวสูงหลังจากการเผาไม่ควรใช้แร่ดินขาวล้วนเป็นเนื้อดินปั้น แร่ดินขาวเมื่อเผาแล้วจะหดตัวประมาณ 20% [12]

2.1.2 กระบวนการที่เกี่ยวข้องกับดินขาว

กระบวนการดีลามิเนชัน (Delamination)

ดินขาว เป็นวัสดุธรรมชาติที่มีขนาดของอนุภาคค่อนข้างละเอียดโดยทั่วไปจะมีขนาดต่ำกว่า 2 ไมโครเมตร ลักษณะแร่ของคาโอลินไนต์จะมีลักษณะเป็นแผ่นหกเหลี่ยมวางซ้อนๆกัน ซึ่งแต่ละแผ่นจะยึดกันด้วยแรงเชื่อมแน่น (Cohesive forces) ซึ่งถ้าแผ่นๆนี้ยึดติดกันเป็นจำนวนมากก็จะทำให้อนุภาคของดินขาวหยาบ ซึ่งกระบวนการดีลามิเนชันนี้มีขึ้นเพื่อทำให้แผ่นๆที่ซ้อนๆกันหลุดออกมาเป็นแผ่นเดี่ยวๆ ดังแสดงในภาพที่ 2.4 โดยกระบวนการดีลามิเนชันนี้เป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการใส่แรงเฉือนให้กับดินขาว โดยจะทำการใส่ดินขาวที่เป็นของเหลว (Slurry) ลงในหม้อบด (Attrition mill) โดยในหม้อบดก็จะมีลูกบดที่ทำจากกลาสบีด (Glass bead) ทำการบดก็จะทำให้เกิดแรงเฉือนเกิดขึ้นกับผลึกของดินขาว ซึ่งกระบวนการดีลามิเนชันนี้จะทำให้ดินขาวมีความขาวมากขึ้นซึ่งจะเหมาะกับการนำไปเคลือบกระดาษในอุตสาหกรรมกระดาษเป็นต้น



ภาพที่ 2.4 กระบวนการดีลามิเนชัน (delamination)

การเผา (Calcination)

การเผาถือเป็นการหนึ่งที่ใช้มากในการปรับปรุงสมบัติของดินขาว โดยอุณหภูมิในการเผานั้นจะมีช่วงตั้งแต่ 650°C ถึง 700°C ซึ่งการเผาในอุณหภูมินี้จะเป็นการเผาเพื่อไล่หมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) และน้ำที่อยู่ในดินออก เพื่อเป็นการช่วยเพิ่มสมบัติทางด้านความยืดหยุ่น และความทึบแสงของดินขาว ซึ่งจะนำไปประยุกต์ในอุตสาหกรรมกระดาษเคลือบกระดาษ นอกจากนั้นแล้ว การเผาดินขาวที่อุณหภูมิ 1000°C ถึง 1050°C ยังช่วยเพิ่มความสว่างของดินถึง 92% ถึง 95% แต่ก็จะทำให้ดินที่ได้มีความแข็งแรงน้อยลง

การปรับปรุงพื้นผิว (Surface treatment)

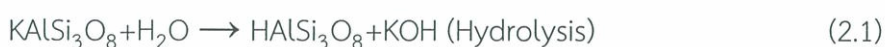
พื้นผิวของดินขาวสามารถปรับปรุงให้เป็นแบบไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) หรือแบบออกาโนฟิลิก (Organophilic) ได้โดยใช้กระบวนการทางเคมี ซึ่งโดยทั่วไปแล้วจะมีการเติมสารลดแรงตึงผิว (surfactant) ลงไปเพื่อไปปรับปรุงพื้นผิวดินขาว [2]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.3 ประเภทของดินขาว

ดินขาวสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท ตามแหล่งกำเนิด คือ แบบปฐมภูมิ (Primary deposit) และแบบทุติยภูมิ (Secondary deposit)

ดินขาวปฐมภูมิ (Primary kaolins) หรือ เรียกอีกชื่อหนึ่งคือ ดินขาวแหล่งต้นกำเนิด ดินขาวประเภทนี้จะมีแหล่งกำเนิดมาจากภูเขาที่มีแร่ฟันม้า (Feldspar) เกิดกระบวนการผุพังทับถมอยู่กับที่ ซึ่งผลสุดท้ายที่สุดจะอยู่ในรูปดินขาว โดยดินขาวปฐมภูมินี้จะมีพวกเหล็กออกไซด์น้อยกว่าดินขาวทุติยภูมิ โดยกระบวนการเกิดดินขาว (Kaolinization) มีปฏิกิริยาต่างๆดังนี้



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

ดินขาวทุติยภูมิ (Secondary kaolins) หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งคือ ดินขาวที่ตกสะสม ดินขาวประเภทนี้จะเกิดจากการที่แร่ฟันม้าจากแหล่งแรกถูกกัดเซาะ (Weathering) โดยกระแสลม กระแสน้ำทำให้เกิดเป็นเศษฝุ่น เศษหินแล้วมาตกทับถมกันที่บริเวณแหล่งน้ำหรือที่ราบลุ่ม [11,13-14]

2.1.4 การนำดินขาวไปประยุกต์ใช้

อุตสาหกรรมกระดาษ

อุตสาหกรรมกระดาษถือเป็นอุตสาหกรรมที่ใช้ดินขาวมากที่สุด โดยดินขาวใช้ในอุตสาหกรรมกระดาษเพื่อเป็นการเพิ่มความสว่าง ปรับปรุงเพื่อให้กระดาษสามารถดูดซับหมึกพิมพ์ได้ดียิ่งขึ้น และทำให้เยื่อกระดาษมีความเรียบมากขึ้น ซึ่งสามารถแบ่งดินขาวที่ใช้ในอุตสาหกรรมกระดาษได้ 2 ประเภท คือ

1. ใช้เป็นตัวเติม (Filler) โดยการผสมดินขาวกับเยื่อกระดาษ ดินขาวจะเข้าไปแทรกอยู่ระหว่างเยื่อกระดาษเพื่อเพิ่มความทึบแสง เพิ่มน้ำหนักของกระดาษเพิ่มความเรียบ และใช้ทดแทนเยื่อกระดาษที่มีราคาแพงกว่า
2. ใช้เป็นตัวเคลือบ (Coating) โดยการผสมดินขาวกับ น้ำ ตัวประสาน (Binder) และตัวเติมอื่นๆแล้วเคลือบบนผิวกระดาษเพื่อปรับปรุงคุณภาพในการพิมพ์เพิ่มความขาว เรียบและเป็นเงามัน การนำดินขาวไปใช้ในอุตสาหกรรมกระดาษจำเป็นต้องมีการวิเคราะห์และทดสอบสมบัติเพื่อประโยชน์ในการนำไปใช้งานหรือประกอบการซื้อขาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 สมบัติของดินขาวที่ใช้ในอุตสาหกรรมกระดาษแบบตัวเต็ม และตัวเคลือบ

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	0.5-1.0
TiO ₂	0.5-1.3	0.04-1.5
LOI	13.9-14.3	12.3-13.7
Physical properties		
Particle size		
Less than 10 μm	100	85-97
Less than 2 μm	89-92	60-80
Brightness (%)	90-92	82-85
Viscosity (cps)	74	-

อุตสาหกรรมเซรามิก และวัสดุทนไฟ

ดินขาวสามารถนำมาใช้ผสมในเครื่องปั้นดินเผาทั้งในเนื้อดิน และน้ำเคลือบเพื่อทำผลิตภัณฑ์ให้มีสีขาว เช่น กระเบื้องบุผนัง ฉนวนไฟฟ้า อิฐทนไฟ และอื่นๆ เนื่องจากสมบัติของดินขาว คือเผาแล้วมีสีขาว มีความเหนียว มีความแข็งแรง มีค่าการหดตัวเชิงเส้นต่ำ ค่าการนำความร้อนต่ำ มีมาตรฐานที่กำหนดสมบัติและการวิเคราะห์ทดสอบดินขาวสำหรับเครื่องปั้นดินเผา เช่น มอก. 485 – 2526, และ ASTM C 323 โดยมีข้อกำหนดดังนี้

ซิลิกา (SiO₂) ร้อยละไม่น้อยกว่า 45 อะลูมินา (Al₂O₃) ร้อยละไม่น้อยกว่า 30 เหล็กออกไซด์ (Fe₂O₃) ร้อยละไม่เกิน 2 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ร้อยละไม่เกิน 1.5 น้ำหนักที่หายไปในการเผา ร้อยละไม่น้อยกว่า 10.5 กากที่ค้างบนแรงขนาด 45 ไมโครเมตรร้อยละไม่เกิน 5 การหดตัวเชิงเส้น ร้อยละไม่เกิน 7.5 หลังอบแห้งที่ 110°C หลังเผาที่ 1200°C ร้อยละไม่เกิน 12.0 หลังเผาที่ 1350°C ร้อยละไม่เกิน 15.5

ตารางที่ 2.2 ส่วนประกอบ และสมบัติของดินขาวที่ใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิก

Property	%
Chemical composition	
SiO ₂	48-49
Al ₂ O ₃	36.1-37

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Fe ₂ O ₃	0.6-1.0
TiO ₂	0.02-0.10
LOI	11.2-12.5
Particle size	
Less than 2 μm	40-70
Less than 10 μm	80-96
Less than 53 μm	100
Modulus of rupture at 110°C (kgf/cm ²)	10-31
Brightness	75-90

อุตสาหกรรมพลาสติก และไฟเบอร์กลาส

ดินขาวที่ใช้ในอุตสาหกรรมพลาสติก และไฟเบอร์กลาสนี้ จะใช้ดินขาวเป็นตัวเติมแทนเรซิน เพื่อเป็นการลดต้นทุน เนื่องจากเรซินเป็นวัสดุที่มีราคาแพง โดยดินขาวที่ใส่เข้าไปจะไปช่วยเพิ่มคุณสมบัติทางกายภาพ และสีของพลาสติก สำหรับพลาสติกที่ต้องการสีขาว ส่วนในไฟเบอร์กลาสจะทำการเผา ดินขาวร่วมกับไฟเบอร์กลาสโดยจะทำการเผาที่อุณหภูมิ 927°C เพื่อทำการไล่หมู่ไฮดรอกซิล (Dehydroxylation) ออกจากดินขาวได้อย่างสมบูรณ์ และที่อุณหภูมินี้ตัวไฟเบอร์กลาสจะเกิดการ หลอมเหลวและทำปฏิกิริยากับดินขาว ทำให้ได้วัสดุที่สามารถทนไฟได้สูง

อุตสาหกรรมสี

ดินขาวเป็นที่นิยมใช้ทั้งในอุตสาหกรรมสีน้ำและสีน้ำมันเนื่องจากมีสมบัติในการกลบสีได้ดี จึงได้นำมาใช้เป็นตัวเติม (Filler) แทนไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งมีราคาแพงกว่า นอกจากนี้การเติมดินขาว ไปในเนื้อสีทำให้เพิ่มปริมาณและน้ำหนักของสีทำให้สีมีราคาถูกลง และช่วยให้เนื้อสีและน้ำสีผสมเข้า กันได้ดี เมื่อทิ้งไว้สีจะตกตะกอนช้าดินขาวที่เหมาะสมสำหรับนำไปใช้ในอุตสาหกรรมสีต้องมีความ ละเอียดมากเพราะจะทำให้แขวนลอยได้ดี ดังนั้นจึงมีมาตรฐานกำหนดคุณสมบัติของดินขาวที่ใช้ใน อุตสาหกรรมสี เช่น มอก.1058-2534 , IS 68 : 1977 , ISO 3262 - 9 - 1998, ASTM D 603 - 42, และ ASTM D 603 - 66 ทั้งนี้มีคุณสมบัติที่สำคัญๆ เช่น ความหยาบ และความละเอียด ขนาดเล็ก กว่า 20 ไมโครเมตร ร้อยละไม่น้อยกว่า 90 ขนาดเล็กกว่า 10 ไมโครเมตร ร้อยละไม่น้อยกว่า 70 ขนาดเล็กกว่า 2 ไมโครเมตร ร้อยละไม่น้อยกว่า 15 กากที่ค้างบนแร่ง 45 ไมโครเมตร ร้อยละไม่เกิน 0.5 ความขาวสว่าง ร้อยละไม่น้อยกว่า 75.0 การดูดซับน้ำมันกรัมต่อดินขาว 100 กรัม 30-55 ความ เป็นกรด-ด่างเมื่อทำเป็นสารละลายร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก 4.5-9.5

อุตสาหกรรมยาง

ดินขาวถูกนำมาใช้เป็นตัวเติม (Filler) และตัวขยาย (Extender) ทั้งในอุตสาหกรรมยาง ธรรมชาติ และยางสังเคราะห์ เพื่อช่วยเสริมแรงลดความเปราะ เพิ่มประสิทธิภาพของยาง ทำให้ยางมี ความทนทานต่อการขัดสี เนื่องจากดินขาวมีราคาถูกจึงได้มีการนำเอาดินขาวมาเป็นตัวเติมแทนตัว เติมอื่นๆ เช่น พวกอีลาสโตเมอร์ (Elastomer) เพื่อลดต้นทุน โดยมาตรฐานของของดินขาวที่กำหนด ที่สามารถใช้ในอุตสาหกรรมยาง เช่น มอก.659-2534, IS 505-1978 ได้กำหนดสมบัติ ดังนี้ ความ หยาบละเอียด ขนาดเล็กกว่า 10 ไมโครเมตร ร้อยละไม่น้อยกว่า 75 ขนาดเล็กกว่า 2 ไมโครเมตร เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ร้อยละไม่น้อยกว่า 20 กากที่ค้ำบนแรงขนาด 125 ไมโครเมตร ร้อยละไม่เกิน 0.01 ขนาด 45 ไมโครเมตร ร้อยละไม่เกิน 0.1 และค่าพีเอช (pH) ควรอยู่ในช่วง 4.5 ถึง 5.5

อุตสาหกรรมปุ๋ยและยาฆ่าแมลง

เนื่องจากดินขาวมีสมบัติในการดูดซึ่มได้ดีจึงมีการนำมาใช้เป็นตัวเติมในยาฆ่าแมลงและปุ๋ย เพื่อทำหน้าที่เป็นตัวพา (Carrier) และตัวเจือจาง (Diluent) ทั้งนี้เพราะยาฆ่าแมลง และปุ๋ยมีความเข้มข้นสูงไม่เหมาะที่จะนำไปใช้งานในทันทีจึงต้องมีการเจือจางก่อนนำไปใช้งาน การใช้ดินขาวเติมในยาฆ่าแมลง และปุ๋ยมีข้อดีคือ ดินขาวมีความเฉื่อยต่อสารเคมีในยาฆ่าแมลง และไม่เป็นฝุ่นง่ายกระจายตัวได้ดี ซึ่งในยาฆ่าแมลงเมื่อนำไปใช้งาน เนื่องจากอนุภาคดินขาวมีลักษณะเป็นทรงแบนหกเหลี่ยมทำให้มีสมบัติในการเพิ่มการยึดติดระหว่างยาฆ่าแมลงและพืชอีกด้วย ทั้งนี้ดินขาวที่ใช้ต้องไม่มีโลหะหนักที่เป็นอันตรายต่อผู้ใช้ และเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมจึงทำให้เกิดความปลอดภัยต่อผู้ใช้งาน ดินขาวที่มีสมบัติเป็นตัวเติมในยาฆ่าแมลงและปุ๋ยต้องมีสมบัติที่เหมาะสมกับการใช้งานตามที่มาตรฐานกำหนด

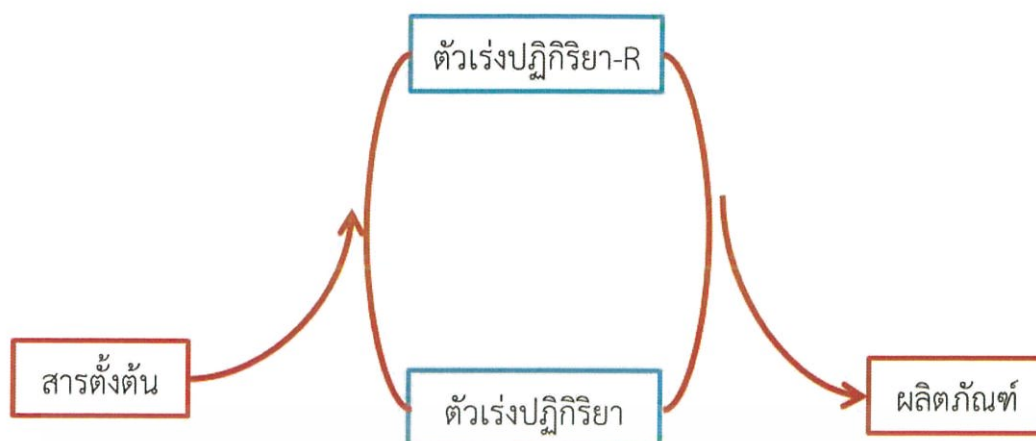
นอกจากนี้ดินขาวยังสามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมอื่นๆ ได้อีก เช่น อุตสาหกรรมยาใช้ดินขาวผสมเป็นยารักษาโรคกระเพาะ และลำไส้ เนื่องจากดินขาวสามารถดูดซับเชื้อโรคและสิ่งมีพิษได้ ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอางใช้ดินขาวผสมเพื่อให้เกิดความละเอียดนุ่มเนียน และสามารถกลมกลืนกับสารเคมีในเครื่องสำอางได้เป็นอย่างดี

จากที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่ายังไม่มีอุตสาหกรรมไหนที่จะนำดินขาวไปทำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆที่ ดินขาวมีสารประกอบที่สามารถนำไปทำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ท้ายที่สุดนี้การนำดินขาวไปใช้ในอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ นั้นจำเป็นที่จะต้องทราบสมบัติของดินขาวก่อนว่าเหมาะที่จะใช้ในอุตสาหกรรมประเภทใด [11,15]

2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับการค้นพบครั้งแรกเมื่อต้นศตวรรษที่ 19 ซึ่งเริ่มมาจากการค้นพบว่ากรดปริมาณน้อยๆ ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) หรือปฏิกิริยาย่อยสลายแป้งได้ และต่อมาไมเคิล ฟาราเดย์ (Michael Faraday) ได้แสดงให้เห็นว่าแพลทินัมพอร์น (Pt-sponge) สามารถช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อเอทานอลที่เป็นไอ จนเมื่อกระทั่งในปี ค.ศ. 1836 เบอร์เซเลียส (Jons Jacob Berzelius) ได้กล่าวถึงตัวเร่งปฏิกิริยาว่าเป็นพลังงานตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งสามารถแยกส่วนต่างๆ ของสารประกอบโดยแรงทางเคมี

ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือ “คะตะไลซิส” (Catalysis) มาจากคำภาษากรีก 2 คำได้แก่ คำว่า คะตะ (Cata) หมายถึงการหัก ส่วน ไลซิส มาจากคำว่า ไลไซน์ (Lysein) หมายถึงการแยกออกหรือการแตกออก ดังนั้น “ตัวเร่งปฏิกิริยา” จึงมีความหมายว่าเป็นสารที่ทำให้เกิดการแตกหักของพันธะภายในโมเลกุล และเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นโมเลกุลขนาดเล็ก หรือกล่าวในอีกแง่หนึ่ง “ตัวเร่งปฏิกิริยา” คือ สารที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาเร่งโดยไม่เกิดการสูญเสียในกระบวนการ



ภาพที่ 2.5 วงจรเร่งปฏิกิริยา

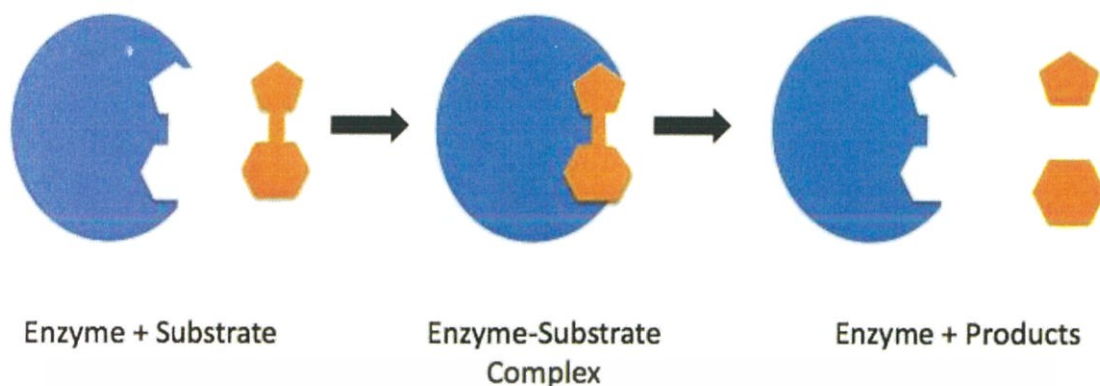
2.2.1 การจำแนกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาจำแนกได้เป็น 3 ชนิด โดยพิจารณาจากสถานะ (Phase) ของตัวเร่งปฏิกิริยากับสถานะของสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแรกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะแตกต่างจากสารตั้งต้น คือไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน เรียกตัวเร่งปฏิกิริยาแบบนี้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst) ชนิดที่สองสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยารวมเป็นเนื้อเดียวกับสถานะของสารตั้งต้น เรียกตัวเร่งปฏิกิริยาแบบนี้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (Homogeneous catalyst) และชนิดสุดท้ายตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์-เอกพันธุ์ (Hydrogenized homogeneous catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธุ์แต่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกับสารตั้งต้น สาเหตุเนื่องมาจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่ ได้แก่ พวกเอนไซม์ (Enzyme) ซึ่งเป็นสารประกอบโปรตีน ซึ่งตัวเอนไซม์นี้เป็นจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดการเลือกจำเพาะสูง และมีอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาสูงมาก



ภาพที่ 2.6 การจำแนกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์-เอกพันธุ์ (Hydrogenized homogeneous catalyst)

การเกิดปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบเอกพันธุ์สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นก๊าซ เช่น ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (Nitrogen oxide) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดการออกซิเดชันของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (Sulphur dioxide) และอีกชนิดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของเหลว ได้แก่ พวกรวด และเบส

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ โดยส่วนมากมักกล่าวถึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง ซึ่งมีสารตั้งต้นเป็นของไหล คือ ก๊าซ ของเหลว หรือก๊าซผสมกับของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งมีสมบัติทางเคมีของพื้นผิวที่จำเพาะ จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาจำเพาะตามธรรมชาติของสารเคมีที่ใช้เป็นตัวเร่ง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีบทบาทสำคัญยิ่งในการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในตารางที่ 2.1 แสดงการจัดชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ประเภทที่เป็นของแข็ง

ท้ายที่สุดนี้ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องไม่ทะลุเข้าไปในเนื้อของสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวต้องเป็นปฏิกิริยาการดูดซับ (Adsorption) เท่านั้น [18]

ตารางที่ 2.3 การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

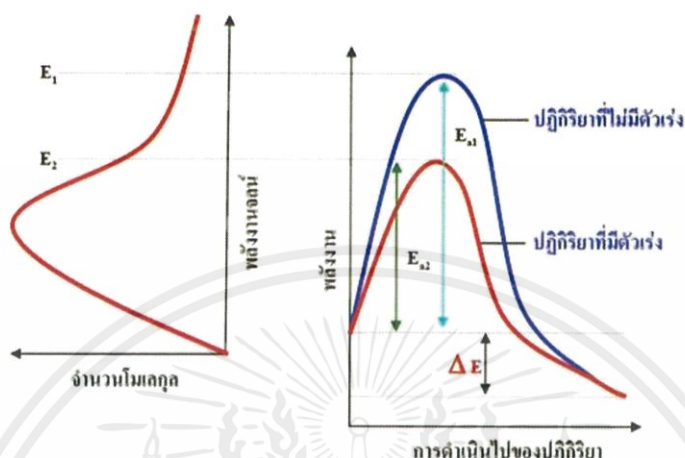
ประเภท	ปฏิกิริยา	ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา
โลหะ	ไฮโดรจีเนชัน ดีไฮโดรจีเนชัน (dehydrogenation) ไฮโดรจีโนไลซิส (hydrogenolysis) ออกซิเดชัน	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag
ออกไซด์ และซัลไฟด์ของสารกึ่งตัวนำ	ออกซิเดชัน ดีไฮโดรจีเนชัน ดีซัลเฟอไรเซชัน (desulphurization) ไฮโดรจีเนชัน	NiO, ZnO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ , MoO ₃ , WS ₂
ออกไซด์ของสารฉนวนไฟฟ้า	ดีไฮเดรชัน (dehydration)	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
กรวด	แครกกิงอัลคิลิเซชัน	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Zeolite

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้เพื่อการศึกษานี้เท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.2 คุณสมบัติเฉพาะของปฏิกิริยาเชิงเร่ง

1. ตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาให้เร็วขึ้นได้ โดยเปลี่ยนกลไกในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) ที่ต้องการสำหรับการเกิดปฏิกิริยาลดต่ำลง ดังแสดงในภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.8 บทบาทหน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลทำให้เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาโดยการลดพลังงานก่อกัมมันต์

2. บทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจอธิบายได้ คือ โมเลกุลของสารที่เป็นวัตถุดิบหรือสารตั้งต้น คาดว่าจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง และพลังงานกลายเป็นสารมัธยันตร์ (intermediate) ซึ่งเป็นสารที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาในบริเวณที่ใกล้กับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกดังกล่าวนี้สามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีต่างๆ คือ ทฤษฎีแรกกล่าวว่า “สารมัธยันตร์เกิดจากการรวมตัวระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นกับบริเวณตำแหน่งมัธยันตร์ที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา” ส่วนอีกทฤษฎีหนึ่งกล่าวว่า “โมเลกุลของสารตั้งต้นเคลื่อนที่จากบรรยากาศเข้าใกล้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยผลของแรงดึงดูด ในกรณีนี้โมเลกุลจะยังคงเคลื่อนที่พร้อมๆ กับเกิดการเปลี่ยนแปลง” ส่วนทฤษฎีที่สามเชื่อว่า “อนุมูลอิสระ (Free radical) ซึ่งเป็นสารเชิงซ้อนกัมมันต์ (Active complex) เกิดขึ้นที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และอนุมูลอิสระนี้เกิดการเคลื่อนที่กลับสู่บรรยากาศของก๊าซ ก่อให้เกิดปฏิกิริยาลุกโช่งขึ้นกับสารตั้งต้นอื่น และจะถูกทำลายเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา” สรุปคือ สองทฤษฎีแรกจะกล่าวว่าปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นบริเวณใกล้ๆ พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งแตกต่างจากทฤษฎีที่สามที่กล่าวว่า พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำหน้าที่เสมือนตัวก่อให้เกิดอนุมูลอิสระขึ้น และปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นในบรรยากาศของก๊าซ

3. ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวนเล็กน้อยจะสามารถผลิตสารที่เป็นผลิตภัณฑ์จำนวนมากๆ ได้
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่สามารถเปลี่ยนแปลงจุดสิ้นสุดของปฏิกิริยาได้ หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (Conversion) ที่ภาวะสมดุลจะยังคงเหมือนเดิม
5. ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดจะเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกันด้วย ซึ่งจะก่อให้เกิดผลกระทบต่อค่าการเลือก (Selectivity) ของปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.3 กลไกของปฏิกิริยา

โดยทั่วไปแล้วกลไกของการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวจะมีขั้นตอนที่สำคัญอยู่ 3 ขั้นตอน คือ

1. โมเลกุลของสารตั้งต้นจะถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตำแหน่งกัมมันต์
2. โมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับนั้นจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารตั้งต้นอีกโมเลกุลหนึ่งที่ถูกดูดซับและอยู่ข้างเคียง หรือจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารตั้งต้นอีกโมเลกุลหนึ่งที่มาจากวัฏภาคก๊าซ
3. ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนที่ 2 จะเกิดการคายซับและแพร่ออกสู่วัฏภาคของก๊าซ จากข้อที่ 2 จะเห็นได้ว่ากลไกจะแตกต่างกันได้จากข้อนี้ ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ กลไกแบบ Langmuir-Hinshelwood และกลไกแบบ Eley-Rideal [17]

2.2.3.1 กลไกแบบ Langmuir-Hinshelwood

กลไกแบบนี้ในขั้นตอนที่ 2 โมเลกุลของสารตั้งต้นหนึ่งที่ถูกดูดซับจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลที่ถูกดูดซับอีกโมเลกุลหนึ่งที่อยู่ข้างเคียง ซึ่งสามารถเขียนกลไกของการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้



เมื่อ X คือ ตำแหน่งกัมมันต์

2.2.3.2 กลไกแบบ Eley-Rideal

กลไกนี้ในขั้นตอนที่ 2 โมเลกุลของสารตั้งต้นหนึ่งที่ถูกดูดซับจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลอีกโมเลกุลหนึ่งที่มาจากวัฏจักรของก๊าซ ซึ่งสามารถเขียนกลไกของการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้



2.2.4 การประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

การประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในที่นี้จะยกตัวอย่างในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมเป็นหลัก โดยมีวัตถุประสงค์ทางอุตสาหกรรมดังนี้ กล่าวคือ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้นในธรรมชาติมีจำนวนมาก ซึ่งจะอยู่ในรูปของก๊าซธรรมชาติ (Natural gas) และน้ำมันดิบ (Crude oil) ซึ่งส่วนประกอบของไฮโดรคาร์บอนในแหล่งต่างๆไม่เท่ากัน ดังนั้นจุดมุ่งหมายทางปิโตรเลียมจึงเป็นการพิจารณาน้ำมันดิบในแง่ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโครงสร้างชนิดเส้นตรง และอะลิไซคลิก ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างๆ เพื่อปรับปรุงสารประกอบเหล่านี้และนำไปใช้ประโยชน์ต่อไป

การใช้ประโยชน์จากน้ำมันดิบนั้นจะเริ่มจากการนำน้ำมันดิบไปทำการกลั่นแยกตัวระเหยง่ายกับตัวระเหยยาก หรือตัวที่ไม่ระเหยเรียกอีกอย่างหนึ่งว่ากากน้ำมัน (Residual oil) แยกออกจากกันก่อน หลังจากนั้นจะนำตัวระเหยง่ายไปทำการกลั่นลำดับส่วนซึ่งก็จะทำให้ได้น้ำมันต่างๆตามสมบัติ

เอกลักษณะอันเฉพาะซึ่งมีผลต่อการปรับปรุงคุณภาพของผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของปิโตรเลียมและการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การระเหย เช่น สารประกอบไฮโดรคาร์บอน C_1 ถึง C_4 , ก๊าซโซลีนชนิดเบา, ก๊าซโซลีนชนิดหนัก, น้ำมันดีเซล, และก๊าซชนิดเบาเป็นต้น ส่วนตัวกาน้ำมันนั้นสามารถถูกนำไปกลั่นภายใต้ความดันต่ำ ทำให้ได้น้ำมันชนิดหนัก และน้ำมันชนิดที่มีจุดเดือดสูง ซึ่งสามารถนำไปทำเป็นเชื้อเพลิงได้ เช่น น้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องบิน, น้ำมันที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเตาเผาตามบ้านเรือน, น้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรมการผลิตสารเคมี, และน้ำมันที่ใช้เป็นน้ำมันหล่อลื่นในเครื่องยนต์เป็นต้น

ดังนั้นเพื่อให้บรรลุเป้าหมายในกระบวนการแยกส่วนประกอบของน้ำมันดิบ และเป็นการเพิ่มปริมาณผลิตภัณฑ์ในกระบวนการกลั่นเพื่อนำเอาน้ำมันชนิดหนักมาใช้ประโยชน์ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีกระบวนการแตกย่อยทางเคมีโดยตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเรียกว่า “กระบวนการแตกกิ่งโดยตัวเร่งปฏิกิริยา” (Catalytic cracking) และกระบวนการปรับเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลของน้ำมันโดยตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเรียกว่า “กระบวนการรีฟอร์มมิงโดยตัวเร่งปฏิกิริยา” (Catalytic reforming) เพื่อปรับปรุงค่าออกเทนของน้ำมันให้สูงขึ้น หรือมีค่าออกเทนที่เหมาะสมสำหรับการนำไปใช้งานเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงในรถยนต์ เครื่องบิน และเครื่องจักรกลอื่นๆ

2.2.4.1 ปฏิกิริยาเร่งโดยอะลูมิเนียมซิลิเกต

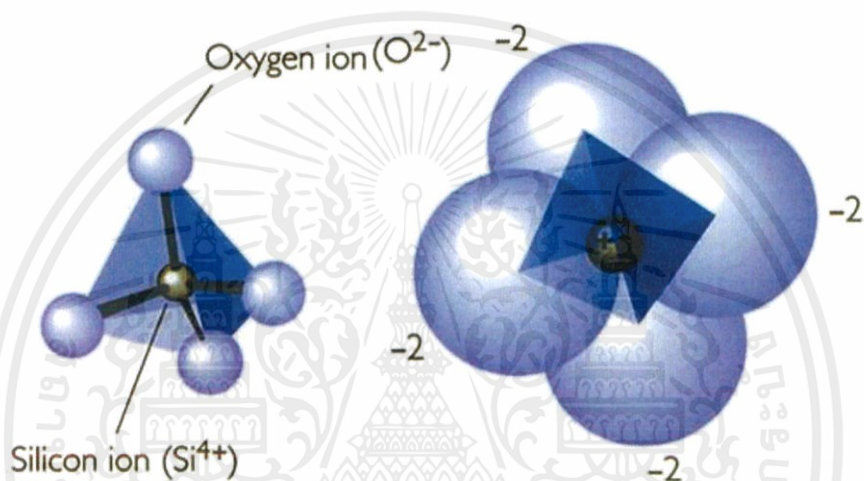
ความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต (Aluminosilicate) ได้แก่ ความเป็นกรด และเบสของสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต โดยปกติความเป็นกรดและเบสเกิดขึ้นเนื่องจากผิวของโลหะปกคลุมด้วยหมู่ไฮดรอกซิล (-OH group ; hydroxyl) แต่บนผิวของของแข็งนั้นส่วนมากจะแสดงลักษณะความเป็นกรด ซึ่งความเป็นกรดนั้นอาจสังเกตจากจำนวนโปรตอนที่ถูกเกาะอยู่บนสารประกอบนั้นๆ ตามคำจำกัดความของ กรดบรอนสเตด (Bronsted acid) นอกจากนี้ยังมีนิยามของกรดลิวอิส (Lewis acid) อีกซึ่งจะกล่าวถึงในภายหลัง

สารประกอบออกไซด์ที่เป็นออกไซด์เดี่ยวสามารถแสดงความเป็นกรดที่ตีมากในปฏิกิริยาเร่ง และสารประกอบออกไซด์คู่ อันได้แก่ สารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต ซึ่งออกไซด์ของสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตทำให้เกิดความเป็นกรดสูง ซึ่งความเป็นกรดนี้เกิดจากการที่อะตอมของอะลูมิเนียมไปแทนที่อะตอมของซิลิกอนในโครงสร้างทำให้โครงสร้างมีความเป็นลบเนื่องจากมีอิเล็กตรอนเกิน ดังนั้นโครงสร้างจึงต้องมีการทำให้สมดุล โปรตอนจึงสามารถไปเกาะติดและเกิดพันธะกับอะตอมของออกซิเจนในซิลิกาเลยเกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งโปรตอนที่ถูกเกาะอยู่นี้สามารถหลุดออกได้เลยทำให้สารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตนี้มีความเป็นกรด ดังนั้น ถ้าอะตอมของซิลิกอนถูกแทนที่ด้วยธาตุที่มีประจุแตกต่างกัน ก็จะทำให้ความเป็นกรดของสารประกอบนั้นแตกต่างกันอีกด้วย สารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตที่พูดถึงนี้เป็นผลึกอสัณฐาน (amorphous) ซึ่งสามารถเกิดเป็นผลึกได้โดยเกิดเป็นโครงสร้างที่เรียกว่า “ซีโอไลต์” [16]

2.2.4.2 ซีโอไลต์

ซีโอไลต์ (Zeolite) เป็นสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกที่มีการจัดตัวกันอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งประกอบด้วย SiO_4 และ AlO_4 ที่มีโครงสร้างแบบเตตระฮีดรอล (Tetrahedral) จับกันโดยใช้ออกซิเจนร่วมกัน ซีโอไลต์ถ้าแบ่งตามที่มาสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ แบบที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ และแบบที่สังเคราะห์ขึ้นเองโดยใช้สารประกอบของซิลิกอนและอะลูมิเนียม เช่น โซเดียมซิลิเกต โซเดียมอะลูมิเนต และอะลูมิเนียมไตรไฮดรอกไซด์ เป็นต้น โดยซีโอไลต์มีสูตรทั่วไปคือ $M_x(SiO_2)_x(AlO_2)_y \cdot nH_2O$ โดย M คือ ไอออนบวก โดยถ้า x มีค่าเท่ากับ y จะทำให้ M เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นประจุ +1 เช่น Na^+ หรือ K^+ แต่หากค่า x มีค่าเท่ากับ $y/2$ จะทำให้ M มีประจุเป็นบวกคู่ เช่น Ca^{2+} , Sr^{2+} เป็นต้น สาเหตุที่โครงสร้างต้องมีโลหะอยู่ด้วยนี้เป็นเพราะว่า เมื่อมีการแทนที่ของ Si^{4+} ด้วย Al^{3+} จะทำให้เกิดประจุลบขึ้นตามจำนวนอะตอมที่ถูกแทนที่ ดังนั้นจึงต้องมีไอออนบวกเพื่อทำการดุลประจุที่เกิดขึ้น ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นไอออนของโลหะ การเขียนโครงสร้างของซีโอไลต์มักเขียนอยู่ในรูปเส้น โดยอะตอมซิลิกอน, ออกซิเจน, และอะลูมิเนียมไว้โดยแต่ละเส้นแทนออกซิเจนที่เชื่อมระหว่างอะตอมซิลิกอนและอะตอมอะลูมิเนียม หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิของซีโอไลต์ คือ SiO_4 และ AlO_4 เมื่อหลายหน่วยจับตัวรวมกันจะกลายเป็น หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ และเมื่อหลายโครงสร้างทุติยภูมิจับตัวรวมกันจะเกิดเป็นหน่วยโครงสร้างตติยภูมิ

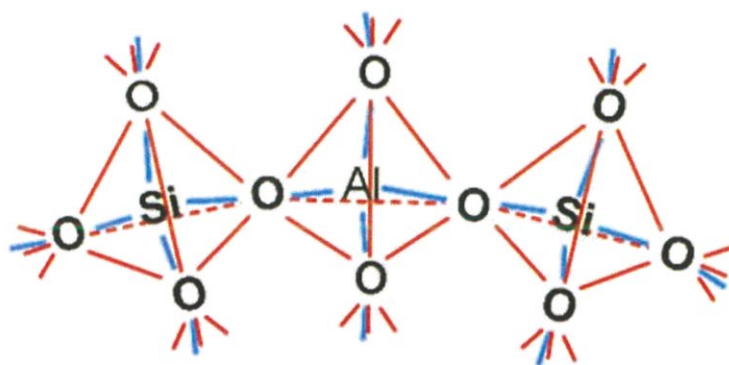


ภาพที่ 2.9 โครงสร้างของ SiO_4



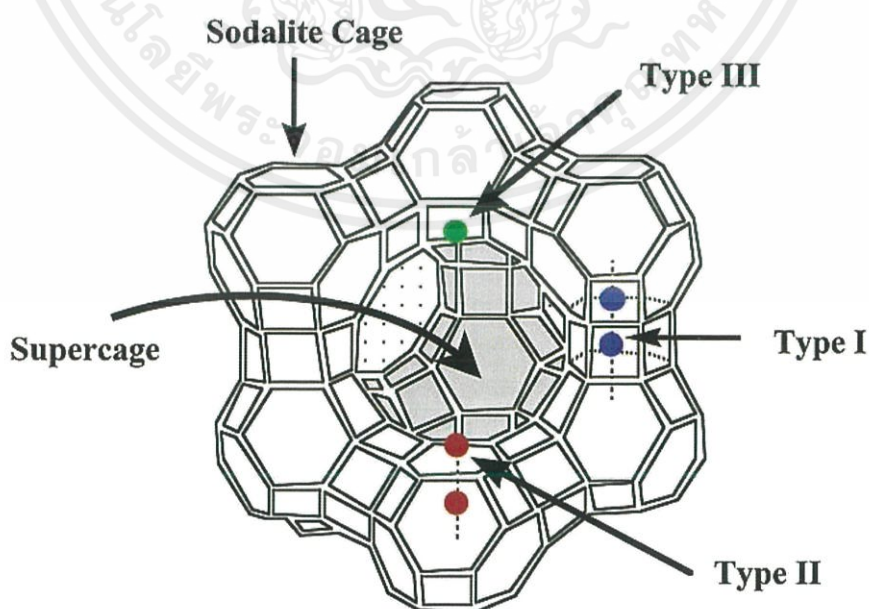
ภาพที่ 2.10 โครงสร้าง AlO_4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.11 การจับตัวรวมกันของโครงสร้างของ SiO_4 กับ AlO_4

การรวมกันระหว่างหน่วยโครงสร้างтетรายุมุมิ และ/หรือหน่วยโครงสร้างтетรายุมุมิ เกิดเป็นโครงสร้างซีโอไลต์ ลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์จะประกอบไปด้วยโพรง (Cavity) หรือ ช่อง (Channel) ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 3 ถึง 10 อังสตรอม ผลึกของซีโอไลต์ประกอบด้วยรูพรุนหรือช่องที่มีขนาดและรูปร่างที่แน่นอน รูพรุนจะประกอบด้วยอะตอมออกซิเจนเป็นวงแหวน ดังนั้นผิวภายในของซีโอไลต์จึงประกอบด้วยอะตอมของออกซิเจนเกือบทั้งหมด เนื่องจากขนาดอะตอมของออกซิเจนใหญ่กว่าขนาดอะตอมของไฮโดรเจน ขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ถือว่าเป็นรูพรุนแบบไมโคร (Micropore) เนื่องจากมีขนาดต่ำกว่า 2 นาโนเมตร ซึ่งรูพรุนของซีโอไลต์นั้นแบ่งออกเป็น 3 ขนาด คือ รูพรุนขนาดเล็ก (ขนาดของรูพรุนน้อยกว่า 5 อังสตรอม) เช่น ซีโอไลต์ A, รูพรุนขนาดกลางซึ่งมีรูพรุน 5 ถึง 6 อังสตรอม เช่น ซีโอไลต์ ZSM-5, และรูพรุนขนาดใหญ่ ขนาดรูพรุน 7 ถึง 8 อังสตรอม ซึ่งเรียกว่าเป็นโพรงขนาดใหญ่ หรือ ซูเปอร์เคจ (Supercage) เช่น ซีโอไลต์ฟูลาไซต์ตำแหน่ง X ($\text{Si}/\text{Al}=1-1.5$) และ Y ($\text{Si}/\text{Al}>1.5$)



ภาพที่ 2.12 ลักษณะของโพรงขนาดใหญ่ หรือซูเปอร์เคจ (Supercage)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซีโอไลต์ชนิด A และชนิด X และ Y มีคุณสมบัติการดูดซับทางเคมีที่ดีเยี่ยม คุณสมบัติเด่นของซีโอไลต์ชนิดนี้ คือ สมบัติการกรองเชิงโมเลกุล (Molecular sieve) โดยขนาดโพรงของซีโอไลต์เป็นตัวควบคุมขนาดของโมเลกุลที่ต้องการจะกรอง หากกล่าวถึงซีโอไลต์ในแง่การเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอาจแบ่งตามคุณสมบัติที่สำคัญ 3 ประการ ได้แก่ 1. ความสม่ำเสมอทางโครงสร้างผลึก และความสม่ำเสมอของขนาดรูพรุนหรือโพรงของซีโอไลต์ ซึ่งโมเลกุลที่เล็กกว่าขนาดของโพรงเท่านั้นที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ โดยที่สารตั้งต้นที่มีขนาดใหญ่กว่าโพรงจะไม่สามารถเข้าไปจับกับพื้นที่กัมมันต์ได้ 2. การคงสภาพของหมู่ไฮดรอกซิล หรือความเป็นกรดของซีโอไลต์ และ 3. ความแรงของสนามอิเล็กตรอนของอะตอมที่บริเวณข้างเคียงกับแคทไอออน ความแรงของสนามอิเล็กตรอนดังกล่าวสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นได้ หรืออาจสรุปได้ว่าความไวต่อปฏิกิริยาเร่งขึ้นกับธรรมชาติของแคทไอออนในสารประกอบซีโอไลต์สาเหตุเนื่องจากแคทไอออนดังกล่าวมีผลต่อความเป็นกรดของหมู่ไฮดรอกซิล

สำหรับสารประกอบอื่นๆ ที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับซีโอไลต์ ได้แก่ สารประกอบซีโอไลต์เทียม (Artificial zeolite) ซึ่งเป็นสารประกอบที่เกิดขึ้นจากการแทนอะตอมของซิลิกอนด้วยเจอร์เมเนียม (Germanium) และแทนอะตอมของอะลูมิเนียมด้วยแกลเลียม (Gallium) เป็นต้น [9-10,16]

2.2.4.3 กระบวนการแครกกิงโดยปฏิกิริยาเร่ง

กระบวนการแครกกิงเป็นกระบวนการแตกย่อยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่และมีน้ำหนักโมเลกุลสูง จนมีขนาดที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง เนื่องจากขนาดและโครงสร้างที่เหมาะสมจะทำให้เกิดการเผาไหม้ได้ดีภายในเครื่องยนต์ ซึ่งถ้าสารประกอบไฮโดรคาร์บอนนี้มีโครงสร้างที่ไม่เหมาะสมก็จะทำให้เกิดการจุดระเบิดในกระบอกสูบก่อนจังหวะของเครื่องยนต์ทำให้เกิดการน็อกของเครื่องยนต์ได้ (Knocking) ซึ่งการแก๊ซการน็อกของเครื่องยนต์นี้สามารถแก้ไขได้หลัก คือ ผสมสารเตตระเอทิลเลด (Tetra-ethyl lead) หรือ ผสมน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีส่วนผสมของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่เหมาะสมเพื่อให้เกิดการเผาไหม้ที่ดี โดยค่าที่บ่งบอกถึงการเผาไหม้นั้นจะดูจากค่าออกเทน (Octane number) ซึ่งเป็นค่าที่ถูกกำหนดว่าการเผาไหม้ของสารประกอบเอ็นเฮปเทน (n-Heptane) และไอโซออกเทน (Isooctane) มีค่าเป็นศูนย์และร้อยตามลำดับ

สำหรับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีผลต่อการเพิ่มค่าออกเทน ได้แก่ สารประกอบอะโรมาติก (Aromatic) และ อะลิฟาติก-ไฮโดรคาร์บอนชนิดกิ่ง (branch aliphatic hydrocarbon) ซึ่งมีค่าออกเทนสูงกว่าสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอะลิไซคลิก (Alicyclic) หรือ อะลิฟาติกชนิดเส้นตรง (linear aliphatic hydrocarbon)

ในสมัยก่อนนั้นทำการแครกกิงน้ำมันโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ จะทำการแครกกิงโดยใช้ความร้อน (Thermal cracking) ซึ่งจะกำหนดอุณหภูมิให้อยู่ในช่วงระหว่าง 490 ถึง 800 เคลวิน ซึ่งกระบวนการแครกกิงแบบนี้จะทำให้ได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดเล็กเกินไป อัตราการแตกย่อยของโมเลกุลไม่แน่นอน ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าออกเทนต่ำ มีค่าระหว่าง 70 ถึง 80 ต่อมาเลยได้มีการนำแร่เบนโทไนต์ (Bentonite) และดินกรด (Acid clay) มาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นก็ได้มีการนำสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแครกกิงทำให้ได้ค่าออกเทนสูงถึง 90 ถึง 95 เหตุผลที่ทำให้สารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตได้ค่าออกเทนสูงเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนสายไฮโดรคาร์บอนเส้นตรงเป็นสายไฮโดรคาร์บอนชนิดกิ่งในจำนวนคาร์บอนที่เท่ากัน โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้แก่ปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน ซึ่งทำให้เกิดเป็นสารประกอบแอลคีน และยังมีการปฏิกิริยาเอกลสารนี้เป็นเอกลสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยามให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อื่นๆ อีกเช่น ปฏิกิริยาเคลื่อนย้ายหมู่เมทิล (Methyl group migration) ปฏิกิริยาเคลื่อนย้ายไฮไดรด์ (Hydride transfer) เป็นต้น

กระบวนการแครกกิงโดยตัวเร่งปฏิกิริยา ในทางปฏิบัติเมื่อเกิดปฏิกิริยามากเกินไปก็จะทำให้เกิดการเกาะติดของคาร์บอนบนพื้นผิวเป็นผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ ซึ่งก็สามารถแก้ไขได้โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยานั้นไปเผา ก็จะทำให้คาร์บอนที่เกาะติดอยู่สลายออกมาอยู่ในรูปก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ แต่เนื่องจากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นก๊าซที่อันตรายจึงทำให้ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะเพื่อทำการออกซิไดซ์ให้อยู่ในรูปคาร์บอนไดออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการแครกกิง คือ ซีโอไลต์วาย (zeolite Y)

2.2.4.4 กระบวนการรีฟอร์มมิงโดยปฏิกิริยาเร่ง

กระบวนการรีฟอร์มมิงกล่าวโดยสั้นๆ คือ กระบวนการที่ทำให้สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่เป็นโซ่ตรง กลายเป็นโซ่กิ่ง หรือวงแหวนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยกระบวนการรีฟอร์มมิงโดยตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถจำแนกได้เป็นปฏิกิริยาต่างๆ ดังนี้

1. การเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของสารประกอบอะลิไซคลิก (Alicyclic species) หรือสารประกอบแนพทีน (Naphthene) จนเกิดสารประกอบอะโรมาติก
2. การเกิดปฏิกิริยาการสลายวงแหวนของสารประกอบวงแหวน ที่เป็นสารประกอบอนุพันธ์ของสารประกอบไซโคลเพนเทน (Cyclopentane derivative) ทำให้เกิดสารประกอบไซโคลเฮกเซน (Cyclohexane)
3. การเกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (isomerization) ของสารประกอบเอ็น-แอลเคน (n-alkane) เกิดเป็นสารประกอบไอโซแอลเคน (i-alkane)
4. การเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรไซโคลเซชัน (Dehydrocyclization) ของสารประกอบเอ็น-แอลเคน โดยเกิดเป็นสารประกอบอะลิไซคลิกและอะโรมาติก

โดยปฏิกิริยาที่กล่าวทั้ง 4 ข้างต้นนี้จะทำให้เกิดสารประกอบอะโรมาติก และสารประกอบแอลเคนชนิดกิ่ง ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ให้ค่าออกเทนสูง ดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 แสดงสัดส่วนเป็นเปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เกิดจากกระบวนการรีฟอร์มมิงซึ่งมีผลต่อค่าออกเทน [16]

สารประกอบ	อัลเคน	อะลิไซคลิก	อะโรมาติก	ค่าออกเทน
สัดส่วนเริ่มต้น	60	25	15	60
สัดส่วนหลังผ่านกระบวนการรีฟอร์มมิง	32	2	66	100

2.2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด-เบส

แนวความคิดที่ว่าพื้นผิวของของแข็งอาจจะมีคุณสมบัติความเป็นกรดเริ่มจากการพบว่า บางปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น ปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic cracking) ซึ่งถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตจะให้ผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างออกไปจากปฏิกิริยาการแตกตัวที่อาศัยความร้อนเพียงอย่างเดียว (Thermal cracking) ปฏิกิริยาที่มีของแข็งเหล่านี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้ผลคล้ายคลึงกับการเร่งปฏิกิริยาด้วยกรดต่างๆ นอกจากนี้ยังเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการแครกกิ่งนั้นสามารถไทเทรตได้ด้วยเบส และสามารถทำให้เสื่อมสภาพได้โดยเติมสารประกอบไฮโดรเจนที่เป็นเบสที่สามารถดูดซับบนพื้นผิวได้

ด้วยเหตุผลที่กล่าวมาข้างต้นนี้ทำให้เชื่อกันว่าพื้นผิวของเหล่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งพวกนี้มีคุณสมบัติความเป็นกรด และสามารถทำให้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนนี้เกิดเป็นคาร์โบแคทไอออนได้ ซึ่งไอออนเหล่านี้เป็นตัวกลางที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยากรแตกตัว, ปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชัน (polymerization), และปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (isomerization) ตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวของของแข็งอาจเป็นชนิดกรดบรอนสเตดซึ่งสามารถถ่ายโปรตอนให้กับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัว หรือเป็นชนิดกรดลิวอิสซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน และทำหน้าที่ดึงไฮโดรดีไอออนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

2.2.5.1 นิยามของความเป็นกรด-เบส

ความเป็นกรด หรือความเป็นเบสนั้นมีนิยามอยู่ด้วยกันหลายแบบ แต่ในปัจจุบันมีใช้กันอยู่เพียง 2 แบบ คือ ความเป็นกรดแบบบรอนสเตด (Bronsted acid) และความเป็นกรดแบบลิวอิส (Lewis acid)

ในปี ค.ศ. 1923 J.M. Brönsted และ T.M. Lowry ได้เสนอแนวความคิดว่ากรดคือสารประกอบที่มีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบและสามารถที่จะถ่ายโปรตอนให้กับไอออนหรือโมเลกุลใดก็ตามที่สามารถรับโปรตอนนั้นได้ โดยความหมายของกรดตามนิยามนี้ไม่ได้จำกัดตัวกลางเอาไว้เพียงแค่น้ำเท่านั้น ซึ่งเมื่อพิจารณาอันตรกิริยาระหว่างคู่กรด-เบสที่มีการแลกเปลี่ยนโปรตอนที่สามารถแสดงปฏิกิริยาดังแสดงในสมการที่ 2.13



โดยที่ A^- คือ คู่เบสของ HA และ BH^+ คือคู่กรดของ B

ต่อมาในปีเดียวกัน G.N. Lewis ได้เสนอนิยามเกี่ยวกับความเป็นกรดเบสในอีกรูปแบบหนึ่งที่แตกต่างกันออกไป ในนิยามนี้ กรดคือสารใดก็ตามที่สามารถรับคู่อิเล็กตรอนแล้วเกิดเป็นพันธะขึ้นมาได้ ส่วนเบสคือสารใดก็ตามที่สามารถให้คู่อิเล็กตรอนให้กับสารที่สามารถรับคู่อิเล็กตรอนได้ กรด-เบสตามนิยามของลิวอิสนี้สามารถแสดงได้ด้วยสมการที่ 2.14

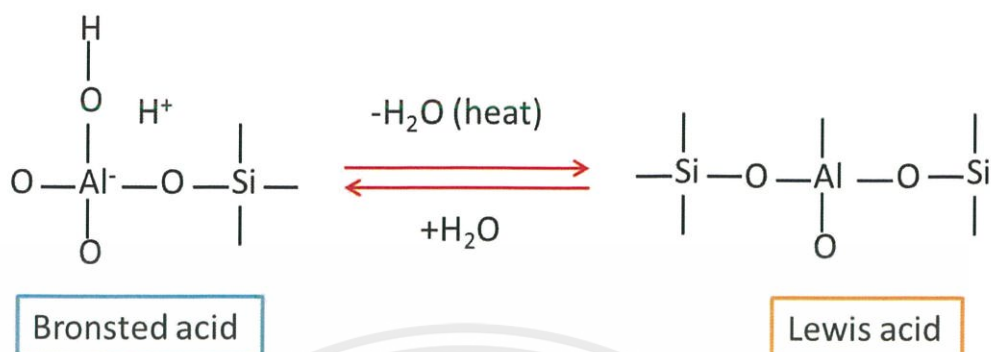


2.2.5.2 แหล่งที่มาของความเป็นกรด

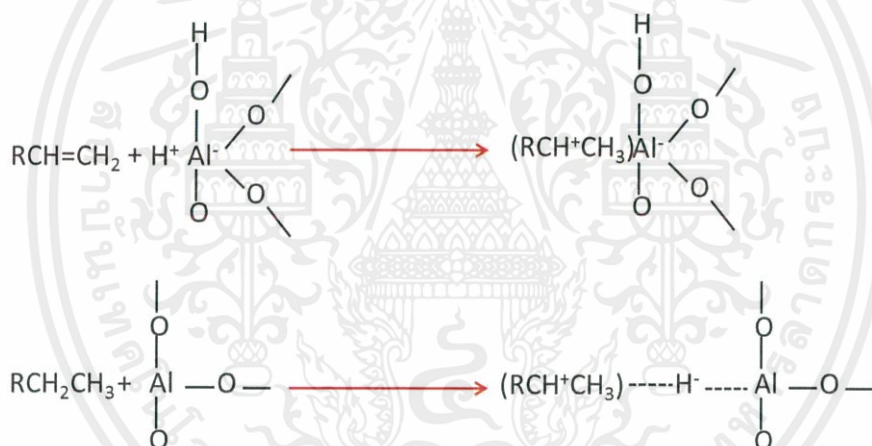
โครงสร้างที่แสดงความเป็นกรดบนพื้นผิวของของแข็งยังเป็นที่ถกเถียงกันอยู่ในกรณีของซิลิกา-อะลูมินาหรือตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม (Mixed-oxide catalysts) ที่มีโครงสร้างคล้ายๆกัน สมบัติความเป็นกรดอาจอธิบายได้โดยใช้ทฤษฎีที่พัฒนาขึ้นโดย Linus Pauling โดยสมมติว่าไอออนอะลูมิเนียมเข้าไปแทนที่ไอออนของซิลิกอนในโครงสร้างเตตระฮีดรอลของซิลิกาจะทำให้พื้นผิวของของแข็งมีค่าความเป็นลบเกิดขึ้น ซึ่งประจุลบนี้จะต้องถูกทำให้เสถียรด้วยไอออนบวก (เช่นโปรตอน) ซึ่งไอออนบวกเหล่านี้อาจเกิดจากการแตกตัวของของน้ำ ทำให้มีหมู่ไฮดรอกซิลมาเกาะบนอะตอมของอะลูมิเนียม โครงสร้างสุดท้ายที่ได้ คือ ทั้งไอออนอะลูมิเนียมและไอออนซิลิกอนจะมีโครงสร้างเป็นเต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตระฮีดรา และมีคุณสมบัติความเป็นกรด ซึ่งถ้าโครงสร้างนี้ได้รับความร้อนจะเกิดการคายน้ำออกมา ทำให้ตำแหน่งกรดบรอนสเตดถูกเปลี่ยนไปเป็นตำแหน่งลิวอิส ดังแสดงในภาพที่ 2.13



ภาพที่ 2.13 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของซิลิกา-อะลูมินาซึ่งทำให้มีสมบัติเป็นกรดบรอนสเตดและลิวอิส



ภาพที่ 2.14 การทำปฏิกิริยาของตำแหน่งกรดบรอนสเตด (บน) และกรดลิวอิส (ล่าง)

จากภาพที่ 2.14 (บน) จะเห็นได้ว่าเมื่ออะตอมอะลูมิเนียมไปแทนที่อะตอมของซิลิกอนทำให้โครงสร้างมีความเป็นลบ จึงต้องมีการดุลประจุเพื่อให้โครงสร้างเสถียรด้วยการดึงโปรตอนเข้ามา หลังจากนั้นเมื่อเจอสายโซ่แอลคีนจึงทำการให้โปรตอนกับสายโซ่แอลคีนทำให้สายโซ่แอลคีนกลายเป็นสายโซ่แอลเคน และเมื่อดูภาพที่ 2.14 (ล่าง) จะเห็นได้ว่าเมื่อดูจากค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity; EN) จะเห็นว่าออกซิเจนมีค่า EN สูงกว่าอะลูมิเนียมเลยทำให้ตัวอะลูมิเนียมประพฤติตัวเป็นอิเล็กโตรไฟล์ (Electrophile) ซึ่งก็หมายถึงอะลูมิเนียมเป็นตัวรับอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับไฮโดรคาร์บอนให้กลายเป็นคาร์บีนเนียมไอออน (Carbenium ion) ดูฉบับฉบับพิมพ์ได้ [19]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.6 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในกระบวนการผลิตหรือกระบวนการทางเคมี บ่อยครั้งที่พบว่าสารตัวเร่งปฏิกิริยาต้องถูกกำจัดทิ้งไปเนื่องจากไม่สามารถรักษาสภาพความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาให้คงที่ไว้ได้หรือไม่สามารถทำตัวเร่งปฏิกิริยานั้นกลับสู่สภาพเดิมได้ ด้วยเหตุนี้จึงมีความจำเป็นที่จะต้องเข้าใจว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการสูญเสียสภาพความว่องไวได้อย่างไร เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาแครกกิ่งที่มักจะมีการสูญเสียความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งการลดลงของความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยานี้มาจากความเป็นพิษ (Poisons) ของสารบางชนิดที่อาจจะปะปนอยู่ในสารตั้งต้นหรืออาจจะเกิดขึ้นหลังจากเกิดปฏิกิริยาเคมี

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างช้าๆ นี้ มักจะสืบเนื่องมาจากการดูดซับทางเคมีของสารตั้งต้น ผลิตภัณฑ์ หรือสารแปลกปลอมต่างๆ ส่วนการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว มันจะเกิดเนื่องจากการฉาบของสารเหล่านี้ในเชิงกายภาพที่ไปเคลือบอยู่บนตำแหน่งกัมมันต์ นอกจากนี้แล้วการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดขึ้นเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่ออยู่ในสภาวะแวดล้อมที่มีอุณหภูมิสูง

การเสื่อมสภาพหรือความเป็นพิษของตัวเร่งปฏิกิริยาจะแตกต่างกันออกไป ขึ้นอยู่กับการนำตัวเร่งปฏิกิริยานั้นไปใช้ ดังนี้

2.2.6.1 ความเป็นพิษเนื่องจากการฉาบ (Deposited poisons)

การฉาบด้วยคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมเป็นการเสื่อมสภาพที่จัดอยู่ในประเภทนี้ เนื่องจากคาร์บอนมันจะปกคลุมตำแหน่งกัมมันต์บนตัวเร่งปฏิกิริยา และมีจำนวนมากที่มักจะอุดตันที่ปากของทางเข้ารูพรุน การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้สามารถทำให้กลับคืนได้บางส่วน โดยการเผาในบรรยากาศเพื่อเปลี่ยนพวกคาร์บอนให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์

2.2.6.2 ความเป็นพิษเนื่องจากการดูดซับทางเคมี (Chemisorbed poisons)

สารประกอบจำพวกกำมะถันหรือสารอื่นๆ บ่อยครั้งมักจะถูกดูดซับทางเคมีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกนิกเกิล ทองแดง และทองคำขาว ซึ่งถ้าความแข็งแรงของพันธะการดูดซับไม่แข็งแรงมาก ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาอาจจะกลับสู่สภาพเดิมได้เมื่อสารพิษเหล่านั้นถูกกำจัดออก แต่ถ้าสารพิษถูกดูดซับไว้อย่างแข็งแรง ก็จะทำให้การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นอย่างถาวร

2.2.6.3 ความเป็นพิษที่มีต่อค่าการเลือก (Selectivity poisons)

บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีการเลือกที่จะเกิดเป็นสารหนึ่งมากกว่าอีกสารหนึ่ง ดังนั้นในสารตั้งต้นย่อมมีสารบางอย่างที่จะถูกดูดซับโดยพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเป็นผลทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาอื่นที่ไม่เป็นที่ต้องการ ทำให้ค่าการเลือกของปฏิกิริยาลดต่ำลง

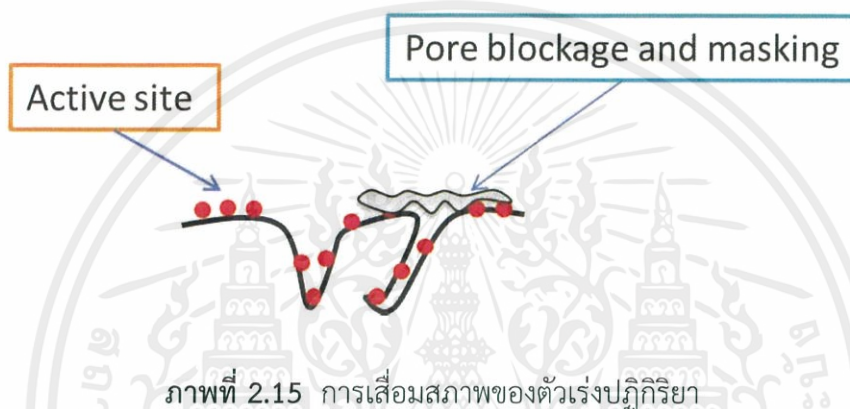
2.2.6.4 ความเป็นพิษที่มีต่อความเสถียร (Stability poisons)

คือการที่มีสารบางอย่างเข้าไปรบกวนระบบ เช่น การที่มีไอน้ำผสมอยู่ในก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ซึ่งถูกป้อนให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-อะลูมินา จะทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะลดลง การเสื่อมสภาพในลักษณะนี้เกิดขึ้นเนื่องจากผลของน้ำที่มีต่อโครงสร้างของเอกซานีเป็นเอกซานีที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยามให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อะลูมิเนียมซึ่งเป็นฐานรองรับ นอกจากนี้อุณหภูมิยังมีผลต่อความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิที่สูงมากอาจส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลอมเหลวหรืออาจทำให้โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ เป็นต้น

2.2.6.5 ความเป็นพิษที่มีต่อการแพร่ (Diffusion poisons)

ความเป็นพิษประเภทนี้ เช่น การฉาบของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคแรกกิง ที่ได้กล่าวไปแล้ว ในหัวข้อ 2.2.6.1 การบล็อกของคาร์บอนที่ปากรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขัดขวางการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปยังแหล่งกัมมันต์ ซึ่งการที่มีของแข็งปะปนกับสารตั้งต้นหรือการที่ของไหลสามารถทำปฏิกิริยากับตัวเร่งแล้วทำให้เกิดเศษของแข็งขึ้น ก็จะทำให้เกิดความเป็นพิษในลักษณะนี้เช่นกัน



2.3 เชื้อเพลิงชีวภาพ

เชื้อเพลิงชีวภาพ (Biofuel) คือ เชื้อเพลิงที่ได้จากชีวมวล (Biomass) หรือสารที่ได้จากพืช และสัตว์โดยมีพื้นฐานมาจากการสังเคราะห์ด้วยแสง แล้วเก็บรวบรวมพลังงานจากดวงอาทิตย์เอาไว้ในรูปแบบของพลังงานเคมี

พืชเป็นพลังงานชีวภาพรูปแบบหนึ่งเพราะเป็นพลังงานที่สังเคราะห์ขึ้นเองทางธรรมชาติโดยเรียกกระบวนการนั้นว่า กระบวนการสังเคราะห์แสง (Photosynthesis Process) ซึ่งพืชจะเปลี่ยนพลังงานจากแสงอาทิตย์ให้เป็นพลังงานที่สะสมอยู่ในรูปของสารอินทรีย์ที่เป็นประโยชน์ต่อการเจริญเติบโตของพืช ซึ่งเมื่อคนหรือสัตว์กินพืชเป็นอาหารก็จะได้สารอินทรีย์ที่เป็นประโยชน์ต่อร่างกาย โดยเรียกสารอินทรีย์จากสิ่งมีชีวิตทั้งหลายว่าชีวมวล (Biomass) และเมื่อเรานำสารอินทรีย์เหล่านั้นมาผ่านกระบวนการที่เหมาะสมก็จะสามารถเปลี่ยนชีวมวลเหล่านั้นให้เป็นพลังงานที่เป็นประโยชน์ได้

เชื้อเพลิงชีวภาพหลักมี 3 รูปแบบ

1. ของแข็ง ได้แก่ ไม้ ชี้อ้อย ฟางข้าว ชังข้าวโพด ชานอ้อย มูลสัตว์ ถ่าน เขา เปลือกสัตว์หรือเปลือกพืช เช่น แกลบข้าว ฝ้าย ถั่วลิสง เป็นต้น ไม้ฟืนเป็นพลังงานชีวภาพชนิดแรกที่มีมนุษย์นำมาใช้ในการหุงต้มอาหารให้แสงสว่างและสร้างความอบอุ่นให้แก่ครัวเรือนตั้งแต่สมัยดึกดำบรรพ์หลายพันปีมาแล้ว เนื้อไม้ประกอบด้วยสารประกอบต่างๆ โดยมีเซลลูโลส (Cellulose) เป็นสารประกอบหลักประมาณร้อยละ 50 สารประกอบแต่ละชนิดจะให้ความร้อนแตกต่างกันไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ของเหลว พลังงานจากเชื้อเพลิงชีวภาพที่อยู่ในรูปของเหลวอาจจะแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภทหลัก ได้แก่

แอลกอฮอล์ ซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ มีสถานะเป็นของเหลวระเหยง่าย แอลกอฮอล์ที่นำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงมี 2 ชนิดคือ เอทานอล (Ethanol) และเมทานอล (Methanol)

น้ำมันจากพืชและสัตว์ ได้แก่ น้ำมันพืชบริสุทธิ์ น้ำมันพืชที่ใช้แล้ว (Waste Vegetable Oil) ไขมันสัตว์ และไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันพืช ไขมันสัตว์ และน้ำมันพืชใช้แล้ว โดยผ่านกรรมวิธีทางเคมี

น้ำมันจากขยะ เป็นน้ำมันซึ่งมีคุณลักษณะทางเคมี และกายภาพคล้ายคลึงกับปิโตรเลียม สามารถสกัดจากขยะชีวมวลมาใช้งานได้

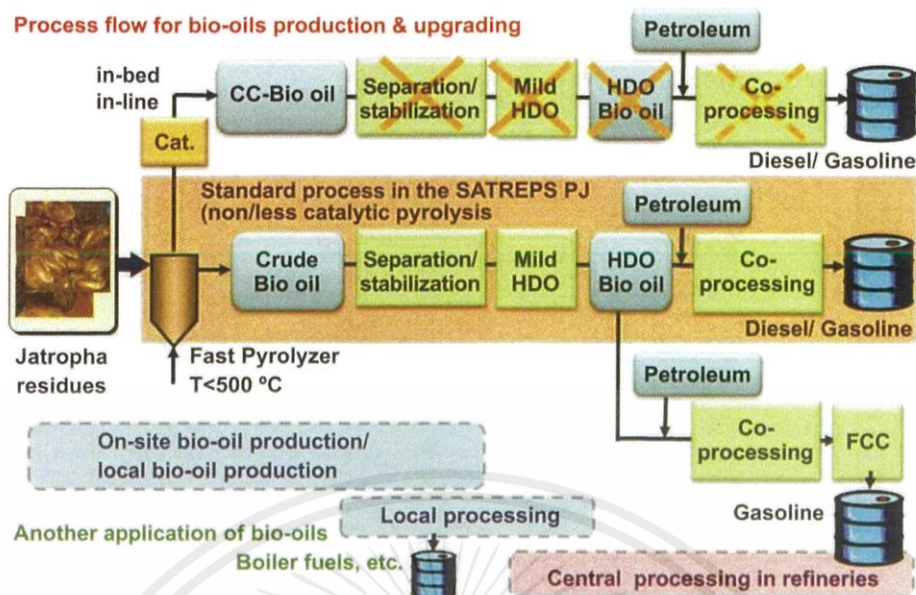
3. ก๊าซชีวภาพ (Biogas) ส่วนใหญ่ คือ ก๊าซมีเทนที่ได้จากการหมักมูลสัตว์หรือของเสียจากโรงเลี้ยงสัตว์ เช่น สุกร โค กระบือ โดยรวบรวมของเสียเหล่านี้ใส่ในถังหมักที่มีเชื้อจุลินทรีย์ เมื่อทิ้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยาในที่ที่ไม่มีอากาศ จุลินทรีย์จะใช้สารอินทรีย์ในของเสียและเกิดก๊าซมีเทนขึ้น ก๊าซมีเทนสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในการปรุงอาหารและกระบวนการอื่นๆ ที่ต้องการใช้ความร้อน ส่วนของเหลือจากถังหมักเมื่อสะสมมากๆ ยังนำไปใช้เป็นปุ๋ยได้อีกด้วย นอกจากนี้ก๊าซมีเทนแล้วยังมีก๊าซไฮโดรเจนซึ่งสามารถผลิตได้จากกระบวนการผลิตต่างๆ เช่น กระบวนการแครกกิง [26,28]

ปัจจุบันมีการนำชีวมวลมาทำเป็นน้ำมันเชื้อเพลิง โดยจะเรียกน้ำมันเชื้อเพลิงนั้นว่าน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ ซึ่งน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ คือ แอลกอฮอล์ (Alcohol), เอสเทอร์ (Ester) และสารเคมีชนิดต่างๆ ที่ได้จากมวลชีวภาพที่มีเนื้อเยื่อ (Cellulosic biomass) ทุกชนิด เช่น ชิ้นส่วนของต้นไม้, ของเหลือใช้จากการเกษตร, ขยะเทศบาล, ของเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม, และอื่นๆ ดังที่ได้กล่าวไปแล้วในข้างต้น น้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพที่กำลังใช้ในขณะนี้ เช่น แอลกอฮอล์ชีวภาพ (Bioethanol) น้ำมันแก๊สโซฮอล์ น้ำมันชีวภาพ (Biooil) และไบโอดีเซล (Biodiesel)

โดยในที่นี้จะยกตัวอย่างในการผลิตน้ำมันชีวภาพ อย่างที่ทราบกันดีนั้นน้ำมันชีวภาพส่วนใหญ่จะผลิตมาจากชีวมวล ซึ่งมีส่วนประกอบของเซลลูโลส (Cellulose) เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) และลิกนิน (Lignin) อยู่ โดยกระบวนการในการผลิตน้ำมันชีวภาพนี้จะเริ่มจากการนำชีวมวลใส่เข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) เพื่อทำการเผาในบรรยากาศไนโตรเจน หรือเรียกอีกอย่างว่าไพโรไลซิส (Pyrolysis) ซึ่งผลผลิตของการไพโรไลซิสนี้จะประกอบด้วย ของแข็ง ของเหลว และก๊าซ โดยของแข็งที่ได้ก็คือคาร์บอน (Char) ของเหลวที่ได้ คือ น้ำมันชีวภาพ และแก๊สที่ได้ คือ มีเทน โดยทั้งหมดนี้จะ เป็นเชื้อเพลิงที่สามารถนำไปใช้ได้ต่อไป โดยน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสนั้นจะมีสีออกน้ำตาลเข้ม ซึ่งในตัวน้ำมันชีวภาพจะประกอบไปด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น แอลเคน อะโรมาติก และสารประกอบฟีนอล เป็นต้น ซึ่งจะเห็นได้ว่าน้ำมันชีวภาพที่ได้มานี้ประกอบไปด้วยสารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างต่างกันซึ่งยังไม่สามารถนำไปใช้ได้โดยตรง ดังนั้นจึงต้องทำการปรับปรุงน้ำมันชีวภาพ (Upgrading bio-oil) ที่ได้ เช่น ถ้าน้ำมันชีวภาพที่ได้นั้นมีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดใหญ่ ก็ต้องนำไปผ่านกระบวนการแครกกิงก่อนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นซีโอไลต์ หรือถ้าน้ำมันชีวภาพที่ได้นั้นมีพันธะคู่ในโครงสร้างมากเกินไปก็ต้องนำไปทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) เป็นต้น

ในปัจจุบันนี้ได้มีกระบวนการไพโรไลซิสแบบรวดเร็ว (Fast pyrolysis) ซึ่งต่างจากการไพโรไลซิสแบบธรรมดา คือ เวลาที่ไบโอดีเซลอยู่ในระบบ (Residence time) โดยการไพโรไลซิสแบบรวดเร็วนั้น จะใช้เวลาในการไพโรไลซิสประมาณ 0.5 ถึง 2 วินาที ที่อุณหภูมิ 400 ถึง 500 องศาเซลเซียส ซึ่งจะ ให้ค่าผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวสูงถึง 80 เปอร์เซ็นต์ [27]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.16 กระบวนการในการผลิต และปรับปรุงน้ำมันชีวภาพระหว่างกระบวนการผลิตจากกากสับุดำ

2.4 กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเป็นกระบวนการที่สารละลายหรือสารแขวนลอยของสารตั้งต้นในน้ำเกิดปฏิกิริยาภายใต้อุณหภูมิ เวลา และแรงดันที่กำหนดภายในระบบปิด ซึ่งจะก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะ(เฟส) หรือการตกผลึกของสาร โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลนี้จะสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ ภาวะใต้วิกฤต (subcritical) และภาวะเหนือวิกฤต (supercritical) โดยในภาวะใต้วิกฤตนี้จะใช้อุณหภูมิในช่วง 100°C ถึง 240°C ในขณะที่ภาวะเหนือวิกฤตใช้อุณหภูมิมากกว่า 1000°C ซึ่งก็ จะทำให้ความดันสูงถึง 3000 บาร์ [11]

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

อย่างที่ทราบกันดีว่าดินขาวนั้นเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่มีอยู่ในประเทศไทย เช่น ที่จังหวัดลำปาง จังหวัดชลบุรี จังหวัดระนอง และจังหวัดราชบุรี เป็นต้น โดยตัวโครงสร้างของดินขาวนั้นจะประกอบด้วยแร่ควอตซ์เป็นหลักซึ่งตัวแร่นี้จะประกอบด้วยอะลูมินาที่มีโครงสร้างแบบออกตะระฮีดรอลวงซ้อนกับแผ่นซิลิกาที่มีโครงสร้างแบบเตตระฮีดรอล ซึ่งดินขาวนั้นสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลากหลาย ซึ่งโดยหลักๆแล้วจะใช้ในอุตสาหกรรมกระดาษคอนกรีตใช้แทนเยื่อกระดาษซึ่งมีราคาแพง นอกจากนั้นแล้วยังนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมสี พลาสติก อุตสาหกรรมเซรามิก วัสดุทนความร้อน และทางด้านโครงสร้าง [2]

โดยในปี 2015 Nasir Shafiq, Muhd Fadhil Nuruddin, Sadaqat Ullah Khan และ Tehmina Ayub ได้ทำการศึกษาอุณหภูมิและระยะเวลาในการเผาดินขาวเพื่อนำไปใช้แทนซิลิกาฟุ้งเพื่อเพิ่มความแข็งแรงของคอนกรีต โดยได้ทำการศึกษาอุณหภูมิในช่วงการเผา 600°C ถึง 800°C และเวลาในการเผา 1 ถึง 5 ชั่วโมง และนำไปทดสอบความแข็งแรงเป็นเวลา 7, 28, 56, และ 90 วัน ซึ่งพบว่าไม่ว่าการณ์ใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมตต้าคาโอลินที่ใช้แทนซิลิกาฟูมทำให้คอนกรีตมีความแข็งแรงขึ้น 5 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งอุณหภูมิในการเผาที่ต่ำที่สุดอยู่ที่ 800°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ดังแสดงในภาพที่ 2.17 [20]

Table 6
Cube compressive strength.

Mix	Average cube compressive strength MPa (ksi)					Comparison with C-0 and S-10 C-0 S-10 K-10 ↑↑↑ Maximum Strength Control C-0 Minimum Strength		
	C-0	S-10	K-10					
			Duration of calcination (h)					
Age (days)			1	2	3	4	5	
<i>Kaolin calcined at 600 °C (1112 °F)</i>								
7	67.42 (9.78)	75.54 (10.95)	58.81 (8.53)	59.22 (8.59)	65.47 (9.49)	74.17 (10.75)	65.74 (9.53)	
28	84.89 (12.30)	94.36 (13.68)	76.71 (11.12)	77.13 (11.18)	80.31 (11.64)	78.23 (11.34)	85.98 (12.47)	
56	91.16 (13.22)	97.90 (14.2)	78.33 (11.36)	79.16 (11.48)	82.81 (12.0)	81.71 (11.85)	94.26 (13.67)	
90	91.3 (13.24)	100.4 (14.56)	82.19 (11.92)	83.02 (12.04)	86.67 (12.57)	85.57 (12.40)	93.71 (13.59)	
<i>Kaolin calcined at 700 °C (1292 °F)</i>								
7			58.99 (8.55)	73.98 (10.73)	74.05 (10.74)	73.13 (10.6)	77.39 (11.22)	
28			77.74 (11.27)	89.68 (13.0)	92.77 (13.45)	82.89 (12.02)	82.24 (11.92)	
56			78.75 (11.42)	93.16 (13.5)	88.98 (12.9)	86.96 (12.6)	85.34 (12.37)	
90			81.6 (11.83)	95.99 (13.92)	87.1 (12.63)	89.8 (13.02)	88.18 (12.79)	
<i>Kaolin calcined at 800 °C (1472 °F)</i>								
7			67.74 (9.82)	73.39 (10.64)	78.43 (11.37)	76.26 (11.05)	70.51 (10.22)	
28			82.49 (11.96)	87.78 (12.73)	98.86 (14.33)	98.25 (14.25)	94.97 (13.77)	
56			84.66 (12.27)	90.79 (13.16)	100.6 (14.59)	100.08 (14.51)	97.75 (14.17)	
90			86.65 (12.56)	92.78 (13.45)	101.15 (14.67)	100.6 (14.59)	99.73 (14.46)	

ภาพที่ 2.17 ค่าความแข็งแรงของดินขาวที่เผาที่อุณหภูมิ และเวลาต่างๆ

ต่อมาในปี 2012 V. Matejka, P. Matejkova, P. Kovar, J. Vlcek, J. Prikryl, P. Cervenka, Z. Lacny, และ J. Kukutschova ได้ทำการศึกษาวัสดุคอมโพสิตโดยได้นำเมตต้าคาโอลินผสมกับไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งพบว่าตัวไททาเนียมไดออกไซด์นี้จะเกาะอยู่ที่พื้นผิวของเมตต้าคาโอลิน โดยจะนำวัสดุคอมโพสิตชนิดนี้มาใช้เป็นวัสดุในการก่อสร้าง โดยผลปรากฏว่าเมื่อนำเมตต้าคาโอลินที่ผสมกับไททาเนียมไดออกไซด์ในซีเมนต์ไปวัดความแข็งแรงพบว่าให้ค่าความแข็งแรงมากกว่าซีเมนต์ที่ไม่ได้ใส่ประกอบกับวัสดุคอมโพสิตที่ใส่ลงไปเป็นไททาเนียมไดออกไซด์ทำให้สามารถบำบัดก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO) ได้เมื่อเจอแสงเนื่องจากไททาเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง โดยพบว่าเมื่อผสมอัตราส่วนของไททาเนียมไดออกไซด์ในปริมาณที่มากขึ้นผลของการบำบัดก๊าซไนตริกออกไซด์ก็เพิ่มสูงขึ้นด้วยดังแสดงในตารางที่ 2.6 โดยในตารางที่ 2.5 แสดงสารประกอบที่อยู่ในเมตต้าคาโอลินในเงื่อนไขต่างๆ[21]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.5 สารประกอบต่างๆที่อยู่ในเมตาแคโอลิน

Sample	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	LOI
K	32.7	52.7	<0.005	1.58	1.15	0.65	11.2
K600	35.9	57.7	<0.005	1.61	1.27	0.72	2.5
KATI61	31.1	52.2	0.595	1.06	11.4	0.456	2.2
KATI66	12.2	20.0	2.45	0.465	59.0	0.148	4.6

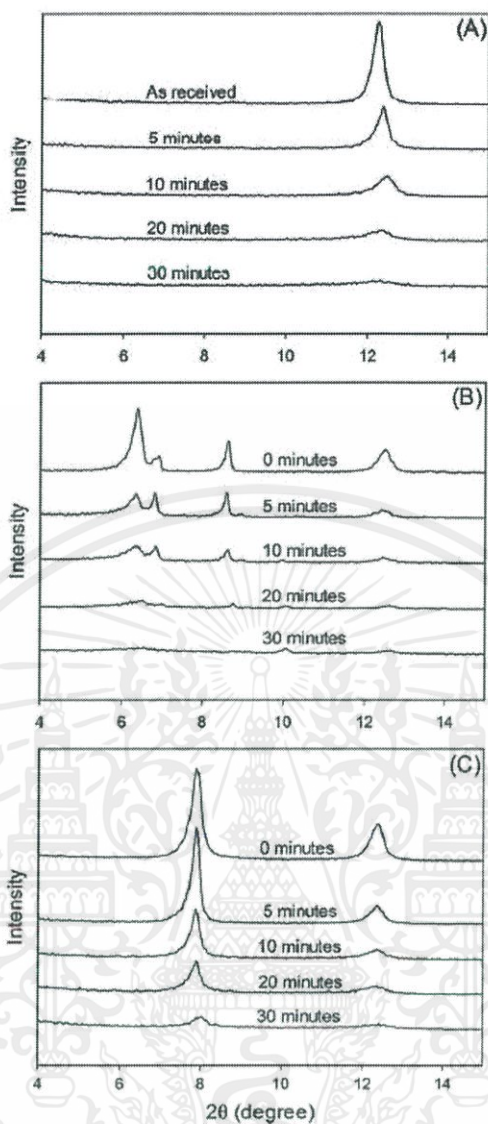
ตารางที่ 2.6 ค่าการบำบัดก๊าซไนตริกออกไซด์ที่เงื่อนไขต่างๆ

Sample	NO conversion (%)	Sample	NO conversion (%)	Sample	NO conversion (%)
S5K600	0.174±0.144	S5KATI61	0.925±0.210	S5KATI66	5.01±0.3
S10K600	0.474±0.216	S10KATI61	0.945±0.190	S10KATI66	6.13±0.18
S15K600	0.457±0.045	S15KATI61	1.44±0.30	S15KATI66	8.70±0.04

จากที่กล่าวไปข้างต้นเป็นการประยุกต์ใช้สมบัติทางด้านกายภาพของดินขาวแต่จริงๆแล้วนั้นดินขาวสามารถนำมาทำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้เนื่องจากแร่คาโอลินในดินขาวประกอบด้วยซิลิกา และอะลูมินาวางเรียงตัวซ้อนกันอยู่แต่อยู่ในโครงสร้างที่ยังไม่สามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ดังนั้นถ้าสามารถทำลายโครงสร้างเดิมของดินขาวได้และทำการฟอร์มโครงสร้างขึ้นมาใหม่ก็จะได้สารประกอบอะลูมินซิลิเกตที่สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยในที่นี้จะขอแบ่งวิธีการปรับปรุง หรือสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจากดินขาวออกเป็น 2 วิธี คือ วิธีทางกายภาพ (ใช้แรงเชิงกล) และวิธีทางเคมี

วิธีทางกายภาพนั้นในปี 2015 Khalil Shahverdi-Shahraki, Tamal Ghosh, Kamal Mahajan, Abdellah Aji, และ Pierre J. Carreau ได้ทำการศึกษาลักษณะทางกายภาพ และโครงสร้างของดินขาวเมื่อทำการบดแห้ง (dry grinding) กับสาร 2 ชนิด คือ โพแทสเซียมอะซิเตต (potassium acetate ; KAc) และไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (dimethyl sulfoxide ; DMSO) ซึ่งผลปรากฏว่าหลังจากการบดด้วย KAc พบว่าค่า d-spacing เพิ่มขึ้นจาก 0.72 นาโนเมตร เป็น 1.03, 1.30, 1.38 นาโนเมตรเนื่องมาจากอิทธิพลของความชื้น และการจัดเรียงตัวของโมเลกุล KAc และในการบดร่วมกับ DMSO ค่า d-spacing เพิ่มขึ้นถึง 1.13 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อดูจากผลของ XRD, TGA, และ FTIR พบว่าผลของดินขาวที่บดร่วมกับ KAc และ DMSO เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน และเมื่อดูที่ความเข้มของกราฟ XRD ในเงื่อนไขดินขาวพบว่าความเข้มของกราฟลดลงเมื่อดินขาวผ่านการบดเนื่องมาจากผลึกเกิดการเสื่อมสภาพ และที่เวลานานขึ้นความเข้มของพีคแทบจะหายไปจนหมด ดังแสดงในภาพที่ 2.18C [22]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

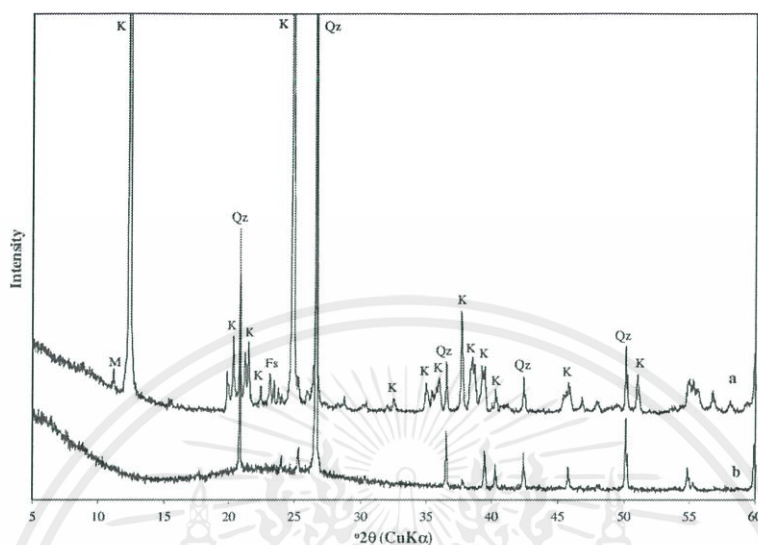


ภาพที่ 2.18 กราฟ XRD ของ (A) ดินขาวดกกับ KAc, (B) ดินขาวดกกับ DMSO, (C) ดินขาว

ดังนั้นเมื่อดูจากงานวิจัยนี้จะเห็นได้ว่าการใช้กระบวนการเชิงกลในการทำลายโครงสร้างของดินขาว เพื่อให้ดินขาวอยู่ในรูปอสัณฐานก็สามารถทำได้ ซึ่งต่อจากนี้ไปจะเป็นการศึกษางานวิจัยที่ใช้กระบวนการทางเคมีซึ่งก็คือกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจากดินขาว โดยอย่างที่กล่าวไปก่อนหน้านี้ว่าการที่จะนำดินขาวมาสังเคราะห์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นก็ต้องมีการทำลายโครงสร้างเดิมหรือเปลี่ยนรูปโครงสร้างของดินขาวก่อนแล้วนำโครงสร้างนั้นมาฟอร์มใหม่ โดยการทำลายโครงสร้างเดิมของดินขาวนั้นส่วนมากนิยมใช้วิธีการเผา (calcination)

โดยในปี 2010 Jalil R. Ugal, Karim H. Hassan, และ Inam H. Ali ได้ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ 4A จากดินขาวประเทศอิรักโดยใช้เทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) โดยจะทำการนำโซเดียมไอออนเข้าไปในโครงสร้างของคาโอลินโดยจะทำการตรวจวัดด้วยเครื่อง XRD โดยในงานวิจัยนี้ได้นำดินขาวไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำดินขาวที่เผาเสร็จ 1 ส่วนผสมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 8 M 5 ส่วน (Metakaolin : NaOH=1:5) แล้วปั่นจนเป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเพื่อเป็นการใส่โซเดียมเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์อื่นใด ไม่ว่าการณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

องศาเซลเซียสเพื่อที่จะต้องการให้ดินขาวเกิดการเปลี่ยนเป็นอะมอร์ฟัส (amorphous) ทั้งหมด พบว่าควอตซ์ (quartz, SiO₂) เป็นเฟสเดียวที่ยังหลงเหลืออยู่ในดินขาวเมื่อดูจากกราฟ XRD ดังแสดงในภาพที่ 2.20



ภาพที่ 2.20 กราฟ XRD ของ (a) ดินขาว และ (b) ดินขาวที่เผาที่ 650 °C

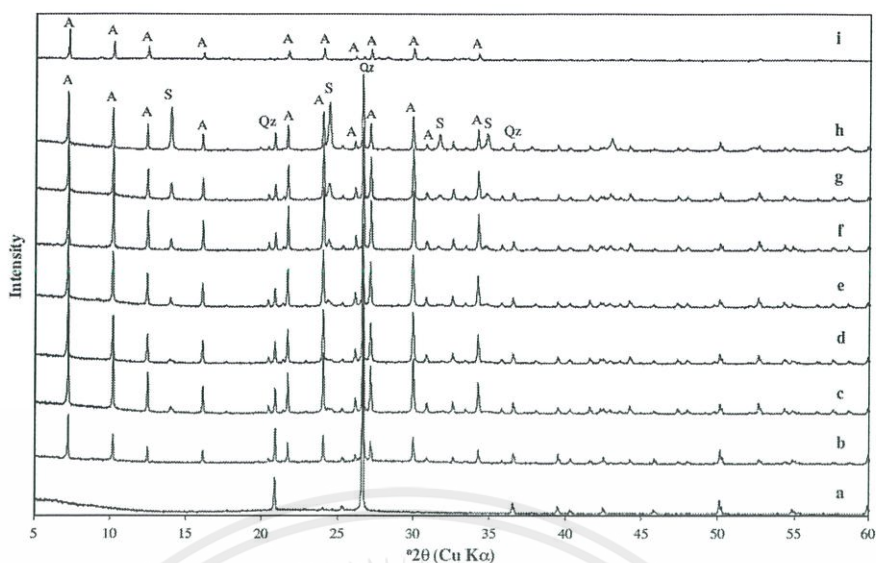
เมื่อนำดินที่เผาเสร็จไปทำการไฮโดรเทอมอลด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆได้ผลดังแสดงในตารางที่ 2.8

ตารางที่ 2.8 เฟสต่างๆที่พบในดินขาวที่ไฮโดรเทอมอลที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างกัน

NaOH (M)	Quartz	Hydroxysodalite (HS)	Zeolite A	Metakaolin (amorphous)	Total
1.0	30.2	0.0	39.7	30.1	100.0
1.5	25.6	4.2	70.2	0.0	100.0
2.0	24.3	3.8	71.9	0.0	100.0
2.5	18.0	7.8	74.2	0.0	100.0
3.0	16.9	8.5	74.6	0.0	100.0
3.5	16.3	15.4	68.2	0.0	100.0
4.0	15.4	33.8	50.8	0.0	100.0

จากตารางที่ 2.8 จะเห็นได้ว่า เมื่อไฮโดรเทอมอลด้วยความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มากขึ้นปริมาณของควอตซ์จะลดน้อยลงเรื่อยๆ แต่ในทางตรงกันข้ามนั้นจะเกิดเฟสที่เรียกว่า ไฮดรอกซีโซดาไลต์ (Hydroxysodalite) ขึ้นมาแทน ดังแสดงในภาพที่ 2.21

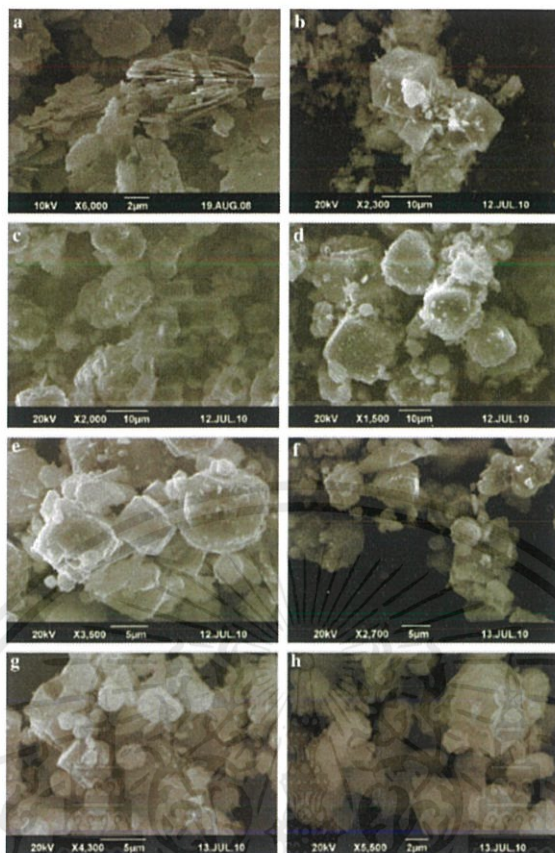
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



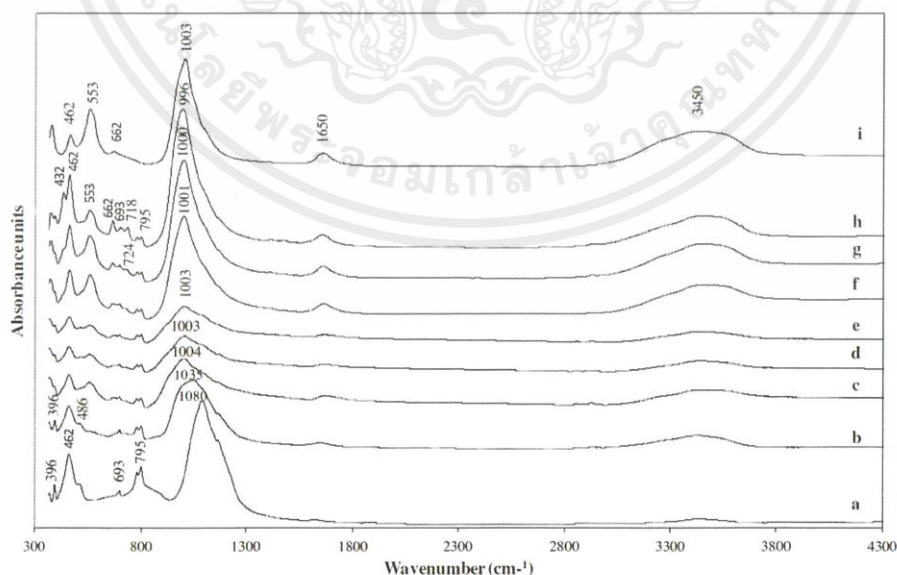
ภาพที่ 2.21 กราฟ XRD ของ ดินขาวที่ไฮโดรเทอมอลด้วย NaOH ที่ความเข้มข้นต่างๆกัน ตั้งแต่ 1 M ถึง 4 M ตั้งแต่ a-h ตามลำดับ ส่วน h คือ ซีโอไลต์เอที่ขายในท้องตลาด (commercial zeolite A) A: ซีโอไลต์ S: ไฮดรอกซีโซดาไลต์ (Hydroxysodalite) Qz : ควอตซ์

จากผลในตารางที่ 2.8 และภาพที่ 2.21 จะเห็นได้ว่าซีโอไลต์จะเกิดขึ้นในกรณีที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นน้อยกว่า 3.5 M เพราะที่ความเข้มข้นมากกว่านั้นจะทำให้ซีโอไลต์บางส่วนเกิดการเปลี่ยนไปเป็นไฮดรอกซีโซดาไลต์ ซึ่งตัวไฮดรอกซีโซดาไลต์นี้จะทำการฟอร์มตัวบนพื้นผิวของซีโอไลต์ ดังแสดงในภาพ SEM ภาพที่ 2.22 ซึ่งจะเห็นได้ว่า ที่ความเข้มข้น NaOH 1M นั้นเกิดการฟอร์มตัวเป็นซีโอไลต์เอบางส่วนและยังมีชิ้นส่วนของดินขาวเหลืออยู่ และที่ความเข้มข้น 1.5 M เห็นซีโอไลต์เป็นรูปลูกบาศก์ชัดเจน ส่วนที่ความเข้มข้น 2-3 M จะเห็นเป็นรูป Lephispheric ซึ่งจะมีการฟอร์มตัวของไฮดรอกซีโซดาไลต์บนพื้นผิวและอาจจะมีส่วนแทรกเข้าพื้นผิวลงไป ท้ายที่สุดที่ความเข้มข้น 3.5-4 M จะเห็นรูปร่างแบบ Lephispheric แบบชัดเจนเป็นการบ่งบอกว่าการฟอร์มตัวของไฮดรอกซีโซดาไลต์เกิดขึ้น ซึ่งจะมีลักษณะคล้าย cotton-ball

ต่อมาในภาพที่ 2.23 (a) แสดงกราฟ FTIR สามารถอธิบายได้ว่าการสั่นของพันธะในช่วง 690 ถึง 925 cm^{-1} เป็นการสั่นของพันธะ Al-O ซึ่งเป็นพันธะใน Al_2O_3 ซึ่งจะไม่ปรากฏในซีโอไลต์ ส่วนเลขคลื่นที่ประมาณ 1080 ถึง 1000 cm^{-1} จะบ่งบอกถึงการสั่นของพันธะ T-O (T=Si หรือ Al) ในสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตซึ่งเป็นโครงสร้างของซีโอไลต์ที่มีการจับกันแบบ Si-O-Al เป็นรูปทรง Tetrahedra (TO_4) และท้ายที่สุดที่เลขคลื่น 553 cm^{-1} เป็นการบ่งบอกถึงการเป็นผลึก cubic prism ของซีโอไลต์เอ [6]

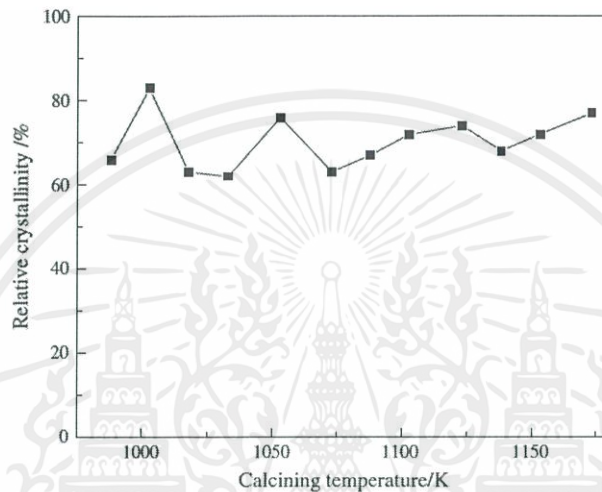


ภาพที่ 2.22 ภาพของสิ่งที่เกิดขึ้นบนซีโอไลต์ (a) ดินขาว (b) NaOH 1 M พอร์มเป็นคิวบิก (c) NaOH 1.5 M (d-f) 2-3 M เกิดการพอร์มตัวของไฮดรอกซีโซดาไลต์ซึ่งมีลักษณะเป็นทรงกลม (g-h) 3.5-4M เห็นการพอร์มตัวของไฮดรอกซีโซดาไลต์เป็นทรงกลมอย่างชัดเจน



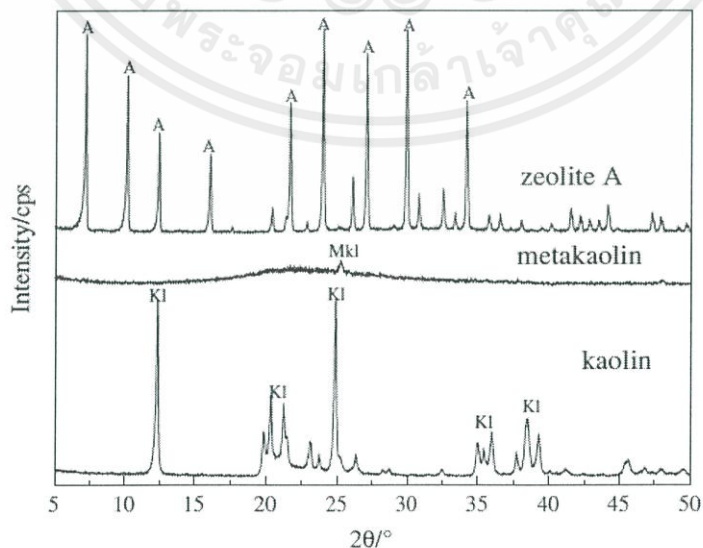
ภาพที่ 2.23 กราฟ FTIR ของซีโอไลต์เอที่ได้จากการสังเคราะห์จากดินขาวที่ความเข้มข้นของ NaOH ต่างๆกัน (a) Metakaolin, (b-h) 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4 M ของ NaOH ตามลำดับ และ (i) เอก commercial zeolite A ไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และในปีเดียวกันนี้ Zhihui Zhou, Ge Jin, Hong Liu, Jianxiong Wu, และ Jinfeng Mei ได้ทำการศึกษาสังเคราะห์ซีโอไลต์ A จากดินขาว โดยได้ทำการศึกษาอุณหภูมิในการเผาตั้งแต่ 600 องศาเซลเซียสถึง 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไป aging ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมงแล้วนำไปไฮโดรเทอมอลต์ต่อโดยทำการ pre-crystallization ที่ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงแล้วศึกษาเวลาที่ใช้ในการเกิดผลึก (crystallization) ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 0 ถึง 8 ชั่วโมง พบว่าอุณหภูมิที่ทำการเผาแล้วดินขาวเป็นผลึกมากที่สุด และเหมาะสมต่อการนำไปสังเคราะห์ซีโอไลต์ A อยู่ที่ 730 องศาเซลเซียสซึ่งคิดเป็น 83% ดังแสดงในภาพที่ 2.24

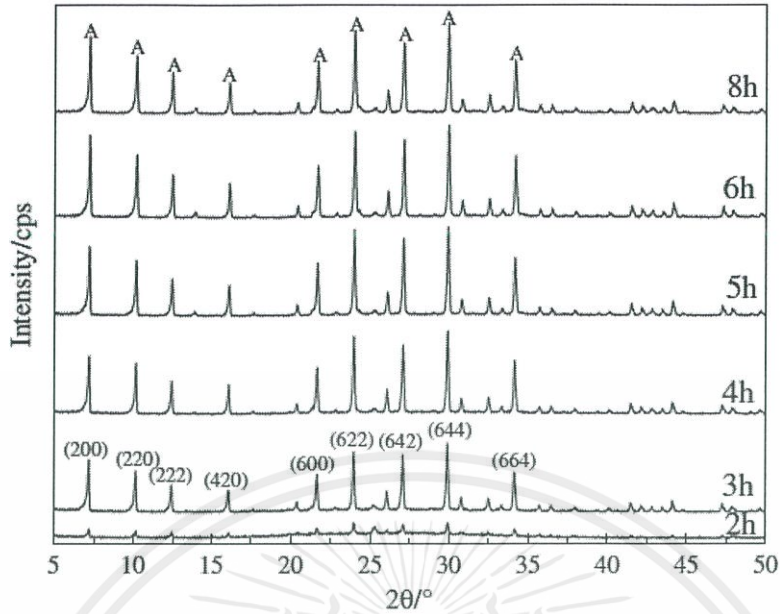


ภาพที่ 2.24 ผลของอุณหภูมิในการเผาต่อการเกิดผลึกซีโอไลต์ A

เมื่อดูจากผลของ XRD จะเห็นได้ว่าพีคของ XRD ที่ได้หลังจากการเผาดินที่ 730 องศาเซลเซียส ลักษณะเป็นอะมอร์ฟสยกเว้นที่มุม 22 องศา มีลักษณะเป็นพีคแหลมขึ้นมาซึ่งคาดว่าน่าจะมาจากพีคของไมก้า (mica) ดังแสดงในภาพที่ 2.25

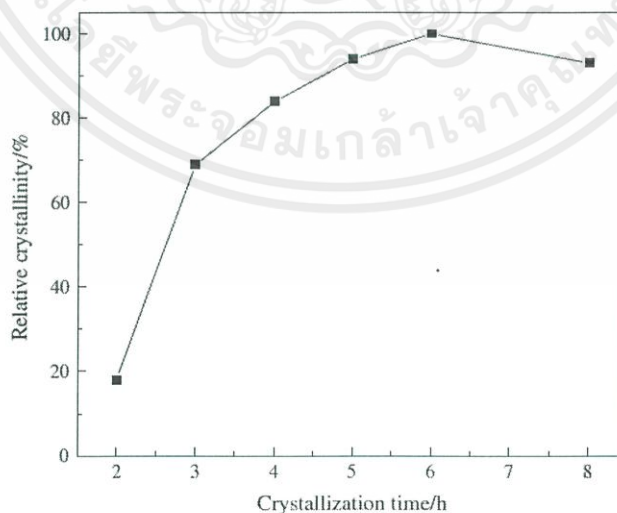


ภาพที่ 2.25 กราฟ XRD ของดินขาว (kaolin), ดินขาวหลังเผา (metakaolin), และซีโอไลต์ A เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่บนสื่อออนไลน์ใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.26 กราฟ XRD ของซีโอไลต์ A เจือในไซ pre-crystallization 70°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่ เวลาในการเกิดผลึกต่างกัน

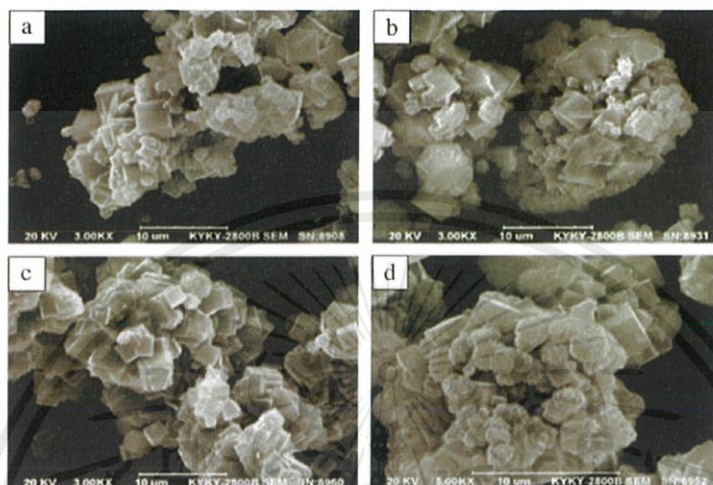
จากภาพที่ 2.26 จะเห็นได้ว่าที่เวลาในการเกิดผลึก 2 ชั่วโมงกราฟ XRD เริ่มมีพีคขึ้นมาเล็กน้อย ตำแหน่งที่พีคขึ้นสูงที่สุดที่ตำแหน่ง 27 องศา แต่โดยรวมแล้วก็ยังคงเป็นอะมอร์ฟัส และเมื่อเวลาในการเกิดผลึกเพิ่มขึ้นเรื่อยๆพบว่ามีพีคที่บ่งบอกถึงซีโอไลต์ A เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนถึงจุดสูงสุดที่ 6 ชั่วโมง ดังแสดงในภาพที่ 2.27 และเมื่อเจือไซที่ 8 ชั่วโมงพบว่าความเป็นผลึกของซีโอไลต์ A ลดลงเล็กน้อย



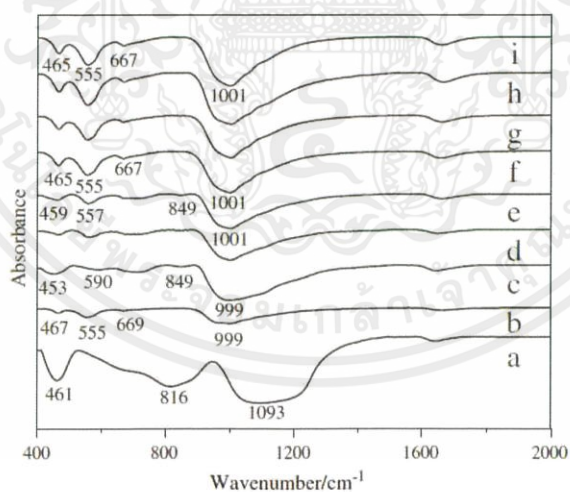
ภาพที่ 2.27 ผลของเวลาในการเกิดผลึกของซีโอไลต์ A

จากภาพที่ 2.28 ลักษณะของซีโอไลต์ A จะมีลักษณะเป็นลูกบาศก์ ซึ่งเมื่อดูจากภาพที่ 2.28a จะเห็นได้ว่าที่เวลาในการสังเคราะห์ 4 ชั่วโมงจะพบซีโอไลต์ A ปนกับดินขาวที่ยังฟอร์มตัวไม่เสร็จดี เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และเมื่อดูที่ภาพ 2.28c จะเห็นได้ว่าที่เวลาในการสังเคราะห์ 6 ชั่วโมงเกิดซีโอไลต์ A ซึ่งมีลักษณะลูกบาศก์เยอะที่สุด ท้ายที่สุดภาพ 2.28d จะเห็นได้ว่าที่เวลาประมาณ 8 ชั่วโมงลักษณะของซีโอไลต์ที่ได้จะเปลี่ยนไปโดยขอบจะเริ่มโค้งมน และพื้นผิวหน้าบางส่วนของซีโอไลต์ก็เริ่มหายไป ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าผลึกบางส่วนของซีโอไลต์ A ที่ไม่เสถียรละลายในสารละลายอัลคาไลร้อนจึงส่งผลให้ลดความเป็นผลึกของซีโอไลต์ A



ภาพที่ 2.28 ภาพ SEM ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ที่เวลาต่างๆ a, b, c, และ d คือ 4, 5, 6, และ 8 ชั่วโมงตามลำดับ

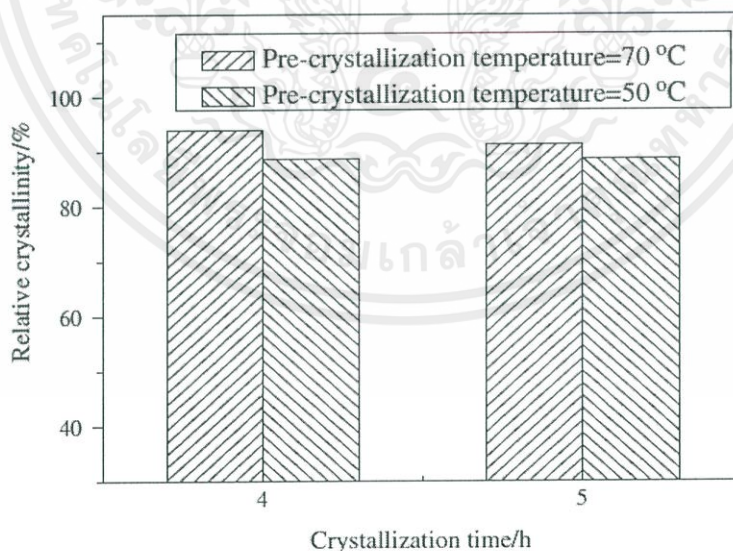


ภาพที่ 2.29 กราฟ IR (a) ดินขาวหลังเผา, (b) สารมัธยันตร์หลัง aging, (c), (d), (e), (f), (g), และ (h) คือ 0, 1, 2, 3, 4, 6, และ 8 ชั่วโมง ตามลำดับ

จากกราฟ IR ดังภาพที่ 2.29 ดินขาวหลังเผาแสดงพีคที่เลขคลื่น 1093 cm^{-1} , 816 cm^{-1} และ 461 cm^{-1} ซึ่งการสั่นของพันธะ Si-O และ Al-O อยู่ที่ 1093 cm^{-1} และ 816 cm^{-1} ตามลำดับ การสั่นของพันธะ T-O-T (T=Si หรือ Al) ที่เกิดการบิดรูปร่างอยู่ที่เลขคลื่น 465 cm^{-1} ซึ่งจะเห็นได้ว่าการสั่นของพันธะนี้ในทุกตัวอย่างด้านบน ซึ่งในกรณีของดินขาวหลังเผาน่าจะเป็นพันธะ Si-O-Si ส่วนในซีโอไลต์ A และอะลูมิโนซิลิเกตเจลนาจะเป็นพันธะ Si-O-Al ต่อมาเมื่อดูจากกราฟ b เป็นกราฟหลังไม่ว่าการณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

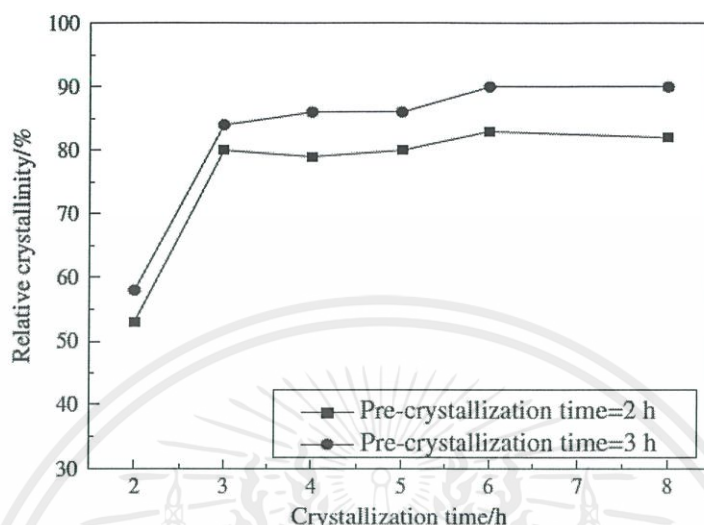
การ aging จะไม่พบการสั่นของพันธะที่เลขคลื่น 1093 cm^{-1} และ 816 cm^{-1} แต่จะพบการสั่นที่เลขคลื่น 999 cm^{-1} แทนซึ่งเป็นการสั่นของพันธะ T-O ในโครงสร้างเตตระไฮดรอลของซีโอไลต์ซึ่งเป็นการบ่งบอกว่า Si และ Al เกิดการเปลี่ยนรูปจากการทำปฏิกิริยาระหว่างดินขาวหลังเผากับโซเดียมไฮดรอกไซด์กลายเป็นอะลูมิโนซิลิเกตเจล และการสั่นของเลขคลื่นในช่วง 500 ถึง 650 cm^{-1} สามารถบ่งบอกได้ถึงเกิดการเกิดผลึกของซีโอไลต์ A ที่มีโครงสร้างวงแหวน ส่วนที่เลขคลื่นที่ 849 cm^{-1} บ่งบอกถึงการสั่นแบบ bending ของพันธะ Si-OH ซึ่งการสั่นของพันธะนี้เป็นแสดงถึงสารมัธยंत्रในการเกิดผลึกตั้งแต่ช่วง 1 ชั่วโมงถึง 2 ชั่วโมงซึ่งพบว่าที่ 3 ชั่วโมงการสั่นที่เลขคลื่นนี้หายไป จากที่กล่าวมานี้สามารถสรุปได้ว่าการเกิดผลึกนั้นจะเกิดหลังจากการ pre-crystallization ซึ่งการ pre-crystallization นั้นเป็นเพียงแค่ขั้นตอนการละลายดินขาวหลังเผาเพื่อฟอร์มเป็นอะลูมิโนซิลิเกตเจล การสั่นที่ความยาวคลื่น 667 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบไม่สมมาตรของโครงสร้างแบบเตตระไฮดรอลในซีโอไลต์ A ท้ายที่สุดนี้จากการสั่นในช่วง 465 ถึง 555 cm^{-1} จะบ่งบอกถึงการที่นิวคลีโอเริ่มจะโตเป็นผลึกซีโอไลต์ ซึ่งจะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของกราฟ IR (กราฟในช่วงหลัง 3 ชั่วโมง)

นอกจากนั้น Zhihui Zhou และคณะยังได้ทำการศึกษาอุณหภูมิในขั้นตอน pre-crystallization ที่อุณหภูมิ 50 และ 70 องศาเซลเซียส และทำการศึกษาสัดส่วนขององค์ประกอบในของเหลวได้ผลดังนี้ ผลของอุณหภูมิในการ pre-crystallization พบว่าความเป็นผลึกที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสมีค่าสูงกว่าที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสซึ่ง ดังแสดงในภาพที่ 2.30 เป็นการบ่งบอกว่าที่อุณหภูมิในการ pre-crystallization สูงกว่าจะไปเร่งการละลายของดินขาวทำให้ไอออน SiO_4^{4-} และ $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ในของเหลวเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนถึงจุดที่ความเข้มข้นสูงที่สุดที่จะสามารถฟอร์มเป็นนิวคลีโอ เพราะฉะนั้นแล้วการที่เพิ่มอุณหภูมิในการเกิด pre-crystallization ขึ้นไปอีกจะส่งผลให้ไปเร่งการเกิดนิวคลีโอชันของซีโอไลต์ A



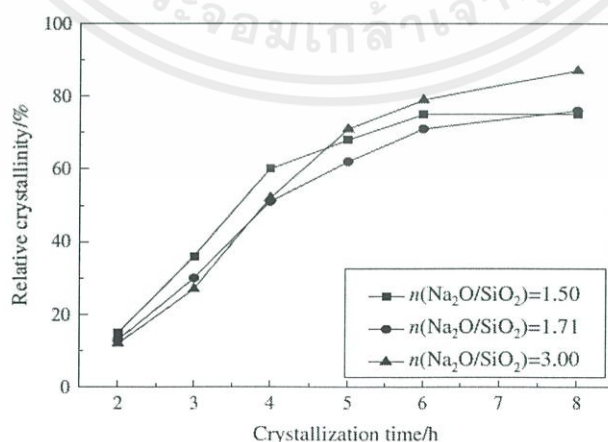
ภาพที่ 2.30 ผลของอุณหภูมิในการ pre-crystallization ที่ส่งผลต่อความเป็นผลึกของซีโอไลต์ A ที่เงื่อนไข $n(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)=2.00$, $n(\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O})=45$ และ เวลา pre-crystallization 3 ชั่วโมง

จากภาพที่ 2.31 แสดงผลของเวลาในการ pre-crystallization ที่ส่งผลต่อการเกิดผลึกตั้งแต่ 2 ชั่วโมงถึง 8 ชั่วโมง พบว่าถ้าทำการ pre-crystallization ที่เวลานานกว่า (3 ชั่วโมง) จะส่งผลให้ได้ความเป็นผลึกที่สูง



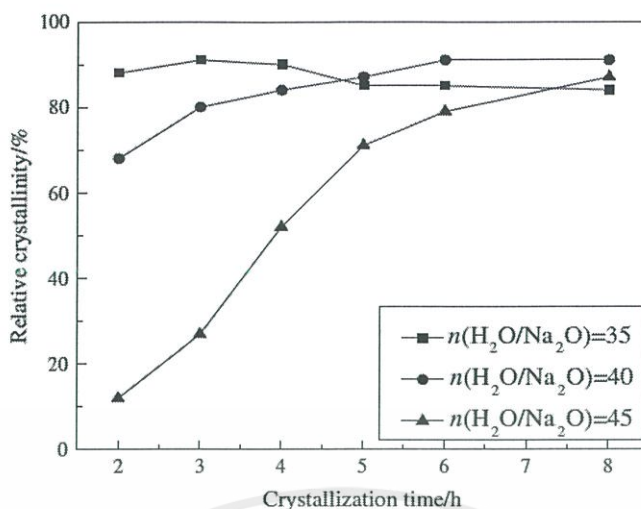
ภาพที่ 2.31 ผลของเวลาในการ pre-crystallization ที่ส่งผลต่อความเป็นผลึกของซีโอไลต์ A ที่เงื่อนไข $n(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)=1.71$, $n(\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O})=40$ และอุณหภูมิในการเกิดผลึก 70 องศาเซลเซียส

จากผลของอัตราส่วน $n(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ ดังแสดงในภาพที่ 2.32 จะเห็นได้ว่าที่อัตราส่วนของ $n(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ ที่สูงจะส่งผลให้ได้ผลึกของซีโอไลต์ A ที่สูง เนื่องจากมี Na^+ ที่อยู่ในสารละลายสูงซึ่งจะส่งผลต่อการโตของผลึก ต่างจากที่อัตราส่วน $n(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ ต่ำ ($n(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ เท่ากับ 1.5) ซึ่งเมื่อดูจากลักษณะกราฟในช่วงเวลา 6 ถึง 8 ชั่วโมงจะเห็นได้ว่ากราฟเริ่มเป็นเส้นตรงซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณ Na^+ ในระบบเริ่มลดลงทำให้ความเป็นผลึกลดลง และจากภาพที่ 2.32 แสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วน $n(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ เท่ากับ 3 เมื่อเวลาผ่านไป 8 ชั่วโมงจะได้ค่าผลึกสูงถึง 87%



ภาพที่ 2.32 ผลของอัตราส่วน $n(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ ที่ส่งผลต่อความเป็นผลึกของซีโอไลต์ A ที่เงื่อนไข $n(\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O})=45$, อุณหภูมิในการ pre-crystallization = 70 องศาเซลเซียส และเวลาในการ pre-crystallization 2 ชั่วโมง

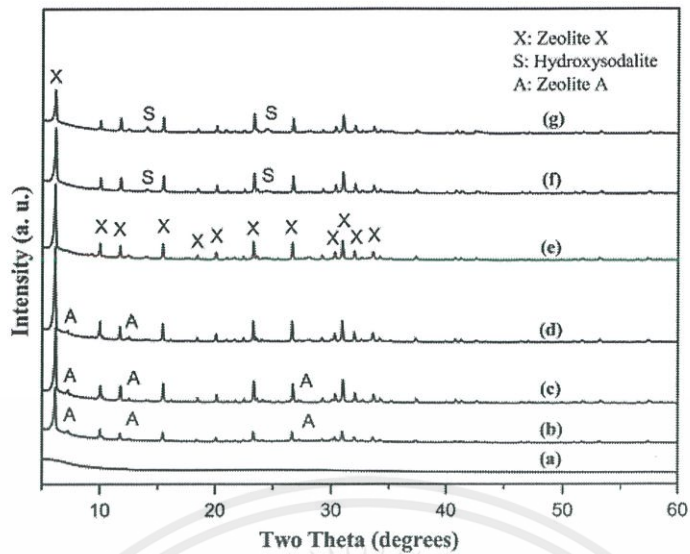
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



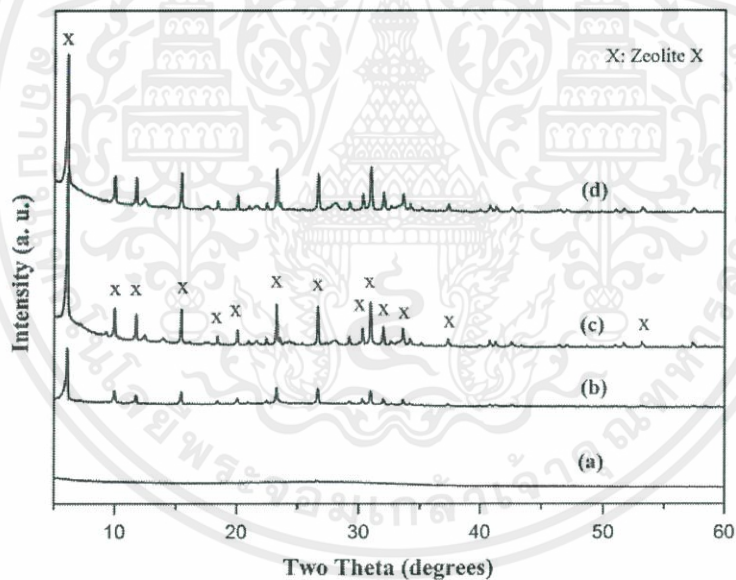
ภาพที่ 2.33 ผลของอัตราส่วน $n(\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O})$ ที่ส่งผลต่อความเป็นผลึกของซีโอไลต์ A เงื่อนไข $n(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)=3.00$, อุณหภูมิในการ pre-crystallization = 70 องศาเซลเซียส และเวลาในการ pre-crystallization 2 ชั่วโมง

จากภาพที่ 2.33 จะเห็นได้ว่าที่อัตราส่วนของ $n(\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O})$ น้อยๆ คือที่ $n(\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O})$ เท่ากับ 35 พบว่าให้ค่าความเป็นผลึกสูงที่สุด คือ 91% ที่เวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าที่ความเป็นต่างสูงจะไปเร่งการโตของผลึกซีโอไลต์ A ทำให้ผลึกมีความสมบูรณ์สูง [5]

ซึ่งต่อมาในปีเดียวกัน Yunan Ma, Chunjie Yan, Aref alshameri, Xiumei Qiu, Chunya Zhou, และ Dan li ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ 13X จากดินขาวเกรดต่ำ โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลกล่าวคือ ได้นำดินขาวมาบดผสมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์คิดอัตราส่วนเป็นน้ำหนัก 2 ต่อ 1 หลังจากนั้นนำไปไฮโดรเทอร์มอลที่ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำสารที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มอลมา 10 กรัมมาผสมกับน้ำ 75 มิลลิลิตร แล้วนำไปปั่นกวนด้วยความเร็วรอบ 800 รอบต่อนาทีที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาทำการลดความเร็วรอบเหลือ 300 รอบต่อนาทีแล้วปรับอุณหภูมิขึ้นเป็น 90 องศาเซลเซียส โดยจะทำการปั่นกวนเป็นเวลา 8 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการล้างด้วยน้ำปลอดประจุแล้วนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส โดยจะนำสารที่ได้ไปตรวจวัดด้วยเครื่อง XRD, SEM, BET, และ FTIR



ภาพที่ 2.34 กราฟ XRD แสดงผลของเวลาในการเกิดผลึกซีโอไลต์ (a) 0, (b) 1, (c) 4, (d) 6, (e) 8, (f) 12, และ (g) 24 ชั่วโมง

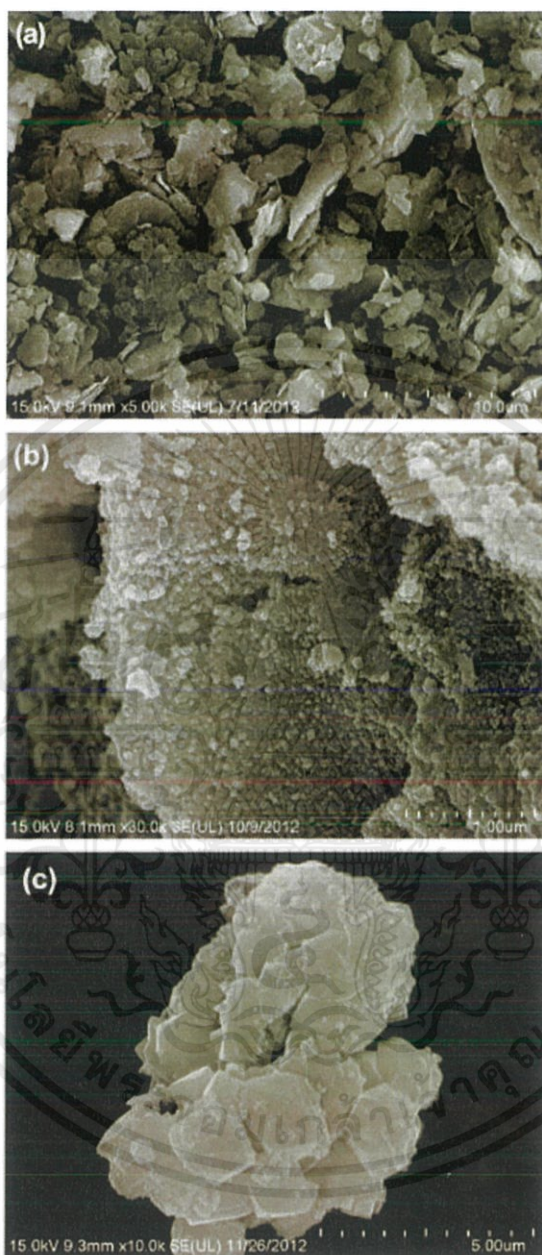


ภาพที่ 2.35 กราฟ XRD แสดงผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ (a) 50°C, (b) 70°C, (c) 90°C, และ (d) 100 °C

จากภาพที่ 2.34 สามารถอธิบายได้ว่าที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมงเป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมที่ทำให้เกิดซีโอไลต์ X โดยถ้าใช้เวลาในการทำปฏิกิริยามากกว่านั้นจะทำให้เกิดเฟสไฮดรอกซีโซดาไลต์ (Hydroxysodalite) และเมื่อดูผลจากภาพที่ 2.35 จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดที่ทำให้เกิดซีโอไลต์ X

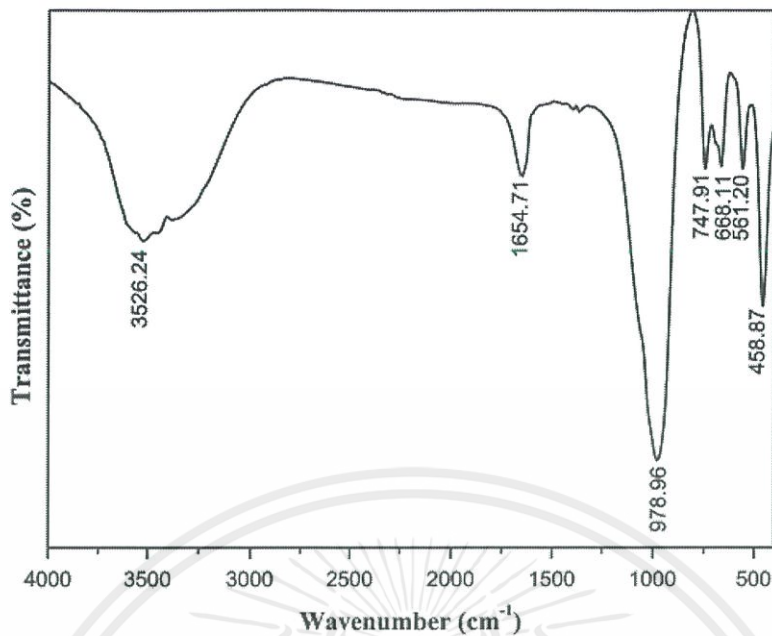
ผลจากภาพ SEM ดังแสดงในภาพที่ 2.36 เมื่อดินขาวผ่านการไฮโดรเทอมอลแล้วจะได้ดังภาพที่ 2.36b โดยจะเห็นเป็นลักษณะเกรนเล็กๆซึ่งเป็นผลมาจากการไฮโดรเทอมอลด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และภาพที่ 2.36c เป็นภาพซีโอไลต์ X ที่สังเคราะห์ได้ซึ่งมีลักษณะรูปร่างเป็นออกตะฮีดรอล (Octahedral) มีขนาดประมาณ 1 ถึง 3 ไมโครเมตร



ภาพที่ 2.36 ภาพ SEM (a) ดินขาว, (b) ดินขาวที่ผ่านการไฮโดรเทอมอล, และ(c) ซีโอไลต์ X ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

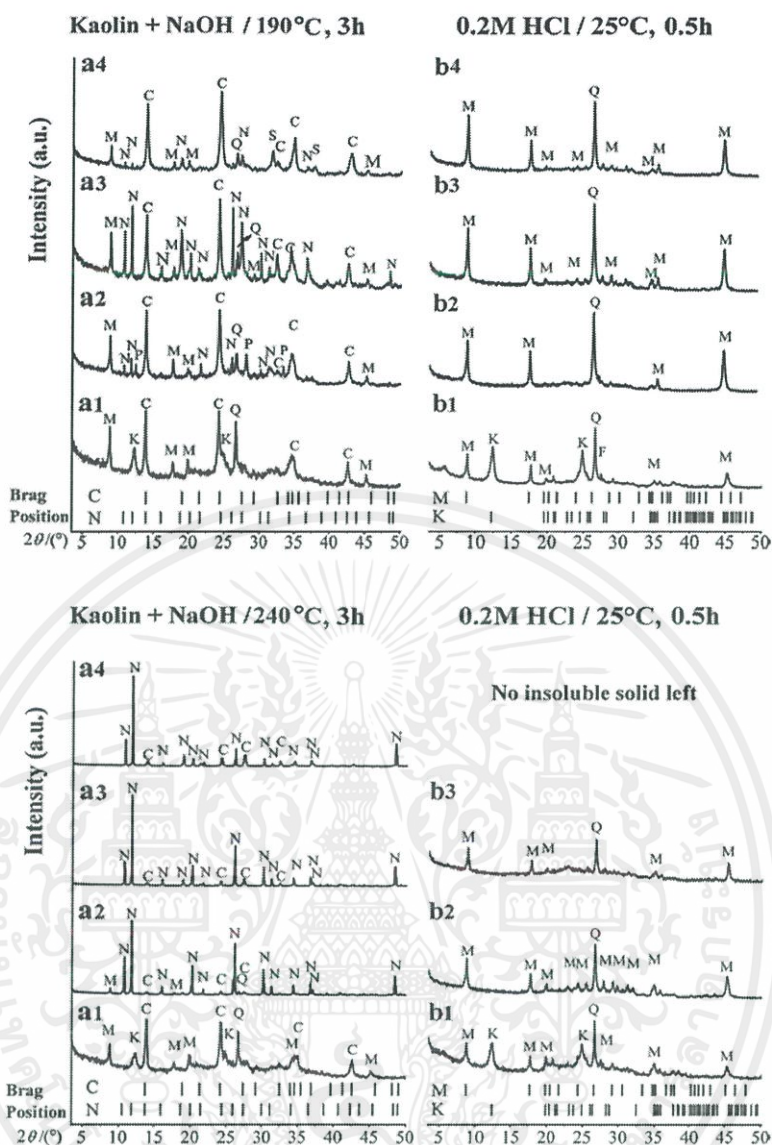


ภาพที่ 2.37 กราฟ FTIR ของซีโอไลต์ X ที่การสังเคราะห์ได้จากดินขาว

จากภาพที่ 2.37 สามารถอธิบายได้ว่าที่เลขคลื่น 458 cm^{-1} เป็นการสั่นของพันธะ T-O (T=Si, Al) ที่เลขคลื่น 561 cm^{-1} เป็นการสั่นของ double ring และที่ 668 cm^{-1} , และ 978 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบสมมาตรและไม่สมมาตรตามลำดับ ท้ายสุดที่เลขคลื่น 1640 cm^{-1} , และ 3526 cm^{-1} แสดงการสั่นของหมู่ OH ซึ่งน่าจะมาจากโมเลกุลน้ำในรูพรุนของซีโอไลต์ [4]

จากที่กล่าวไปแล้วงานวิจัยข้างบนเป็นการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจากดินขาวโดยใช้ขั้นตอนการเผาเป็นขั้นตอนในการทำลายโครงสร้างของดินขาว ซึ่งต่อมาในปี 2014 Jing-Quan Wang, Ya-Xi Huang, Yuanming Pan, และ Jin-Xiao Mi ได้ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์เอ (zeolite A) ที่มีความบริสุทธิ์สูงจากดินขาวโดยไม่ใช้การเผา โดยเริ่มจากนำดินขาวมาไฮโดรเทอร์มอลด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้นต่างๆกัน 1-4 M ที่อุณหภูมิ 190 และ 240 องศาเซลเซียส เพื่อให้ Kaolinite หรือพวกควอทซ์ (quartz) และ muscovite บางส่วนฟอร์มเป็นไฮดรอกไซด์อะลูมิเนียม (Hydrous sodium aluminat) เช่น Hydroxycancrinite และ Nepheline hydrate หลังจากนั้นพวกควอทซ์ (quartz) และ Muscovite ที่มีความเสถียรสูงก็จะนำไปละลายในไฮโดรคลอริก 0.2 M เป็นเวลา 30 นาที แล้วนำไปกรองเพื่อนำตัวที่ไม่ทำปฏิกิริยากับกรดและตัวปนเปื้อนออก จากนั้นนำสารละลายหลังกรองมาปรับ pH ให้เป็น 7 ด้วย NaOH และเกิดการฟอร์มตัวเป็นอะมอร์ฟัสอะลูมิเนียมซิลิเกตเจลขึ้นมา ซึ่งจะนำเจลนี้ไปไฮโดรเทอร์มอลอีกรอบด้วย NaOH 1 M ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 วันก็จะได้เป็นซีโอไลต์เอขึ้นมา ซึ่งในขั้นตอนต่างๆจะทำการตรวจวัดด้วยเรื่อง XRD, SEM, และ FTIR

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

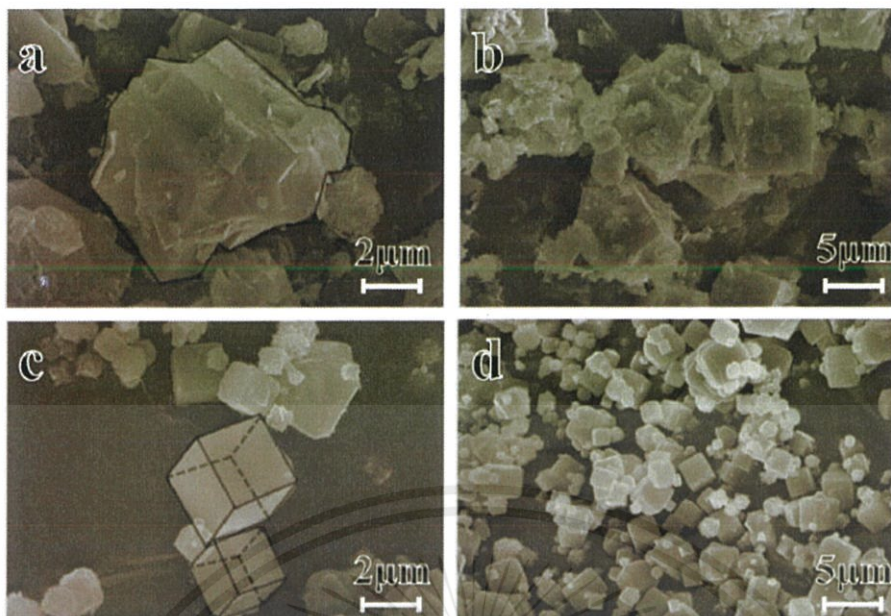


ภาพที่ 2.38 กราฟ XRD ของ ดินขาวที่ไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 190 °C (บน) และ 240°C (ล่าง) ที่ NaOH ความเข้มข้น 1-4 M ตั้งแต่ a1-a4 เรียงตามลำดับ M: muscovite, C: hydroxycancrinite, N: nepheline hydrate, K: Kaolinite

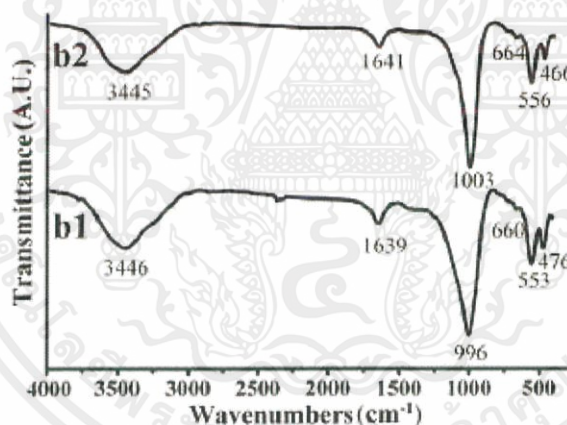
จากภาพที่ 2.38 จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิและความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ส่งผลอย่างมากต่อการเปลี่ยน muscovite และ quartz เป็น hydroxycancrinite และ nepheline hydrate ซึ่งเงื่อนไขที่ดีที่สุด คือ การทำไฮโดรเทอร์มอลที่ 240 องศาเซลเซียส ที่ความเข้มข้น NaOH 4 M เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งพบว่า muscovite และ quartz ได้เปลี่ยนเป็น hydroxycancrinite และ nepheline hydrate ทั้งหมด

เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM จะเห็นว่าวิธีที่ใช้ในการเผาจะให้รูปร่างที่เป็นแบบ xenomorphic (ภาพที่ 2.39a) หรือ irregular shape (ภาพที่ 2.39b) แต่ในขณะที่วิธีที่ไม่ใช้การเผาให้โครงสร้างแบบ euhedral (ภาพที่ 2.39c) หรือ cubic monocrystalline (ภาพที่ 2.39d)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.39 ภาพลักษณะของซีโอไลต์เอที่สังเคราะห์ได้ (a-b) มาจากวิธีที่ใช้การเผา ส่วน(c-d) มาจากวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่ไม่ใช้การเผา



ภาพที่ 2.40 กราฟ FTIR ของซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์แบบ (b1) วิธีที่ไม่ใช้การเผา และ(b2) วิธีที่ใช้การเผา

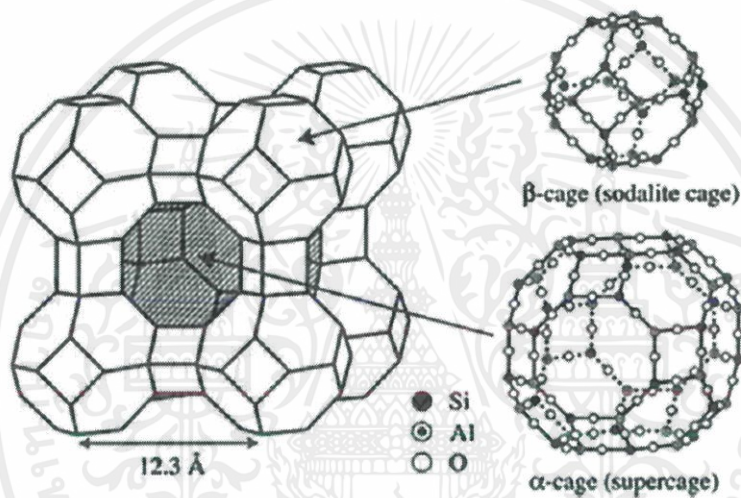
จากภาพที่ 2.40 ที่เลขคลื่น 466 cm^{-1} และ 476 cm^{-1} แสดงการสั่นของพันธะระหว่าง TO_4 ($T = \text{Si}$, และ Al) ที่จับกันแบบเตตระฮีดรอล (tetrahedral) ส่วนที่เลขคลื่น 556 cm^{-1} และ 553 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นแบบ double ring ในซีโอไลต์ ที่เลขคลื่น 1003 cm^{-1} และ 996 cm^{-1} แสดงการสั่นของพันธะ T-O แบบไม่สมมาตร และท้ายที่สุดที่เลขคลื่น 3445 , 3446 , 1641 , 1639 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นของหมู่ OH ในโมเลกุลน้ำ [7]

ท้ายที่สุดในปีเดียวกันนี้ E. B. G. Johnson, และ Sazmal E. Arshad ได้ทำการรวบรวมทบทวนวรรณกรรมทั้งหมดที่เกี่ยวกับการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากแร่คาโอลิไนต์ โดยได้แบ่งเป็นหัวข้อย่อยๆ ดังนี้

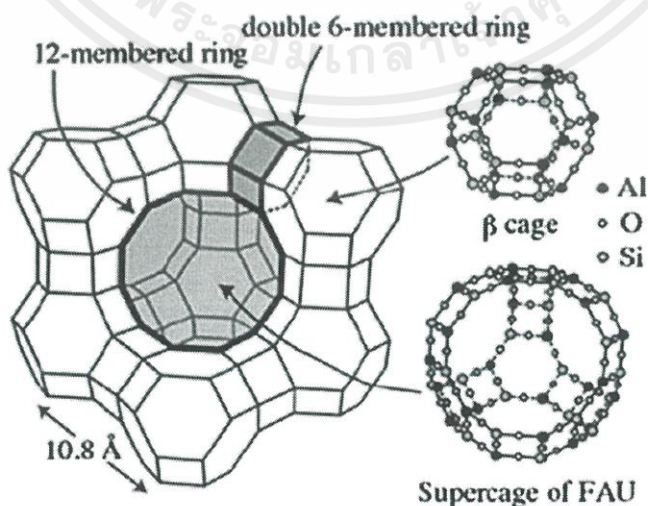
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. ซีโอไลต์ (Zeolites)

ซีโอไลต์เป็นวัสดุรูพรุนชนิดหนึ่งที่มีโครงสร้างเป็น 3 มิติซึ่งประกอบด้วยสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต ตัวอย่างโครงสร้าง 3 มิติ เช่น แบบ LTA และ FAU ดังแสดงในภาพที่ 2.41 และ 2.42 ผลึกอะลูมิเนียมซิลิเกตในซีโอไลต์จะสร้างจากโลหะหมู่ 1 และหมู่ 2 เช่น โซเดียม, โพแทสเซียม, แมกนีเซียม, และแคลเซียม โดยซีโอไลต์มีสูตรทั่วไปเป็น $M_{2/n}Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot wH_2O$ โดย y มีค่าตั้งแต่ 2 ถึง 200, n คือประจุบวก, และ w คือจำนวนโมเลกุลของน้ำในโครงสร้าง โครงสร้างของซีโอไลต์นั้นจะประกอบไปด้วย SiO_4 และ AlO_4 ที่มีโครงสร้างแบบเตตระฮีดรอลทำการจับกันผ่านอะตอมของไฮโดรเจน โดยซีโอไลต์นั้นมีโครงสร้างแบบ 1, 2, และ 3 มิติ โดยแต่ละโครงสร้างก็จะประยุกต์ใช้ในงานทางด้านต่างๆกัน แต่ถ้าจะใช้งานทางด้านการดูดซับ และตัวเร่งปฏิกิริยาควรจะใช้ซีโอไลต์โครงสร้าง 3 มิติ ซีโอไลต์แต่ละชนิดจะมีความเฉพาะทางด้านโครงสร้าง และขนาดรูพรุน ดังนั้นอุณหภูมิมีผลต่อการเปลี่ยนโครงสร้าง และขนาดของรูพรุน



ภาพที่ 2.41 โครงสร้างซีโอไลต์แบบ LTA



ภาพที่ 2.42 โครงสร้างซีโอไลต์แบบ FAU

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. วิวัฒนาการของซีโอไลต์ (Evolution of Zeolites)

วิวัฒนาการการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ดังแสดงในภาพที่ 2.44 โดยในช่วงปี ค.ศ. 1980 เป็นยุคที่มีการพบโครงสร้างใหม่ของซีโอไลต์ โดยจำนวนของซีโอไลต์ที่ค้นพบในปี ค.ศ. 1978 มี 38 ประเภท ต่อมาในปี ค.ศ. 1987 มีเพิ่มเป็น 64 ประเภท และในปี 1992 และ 2007 มีเพิ่มขึ้นมาเป็น 85 และ 176 ประเภท โดยล่าสุดเมื่อปี 2014 มีการรายงานว่ามีซีโอไลต์ทั้งหมด 218 แบบโดยอ้างอิงจาก Commission of International Zeolite Association

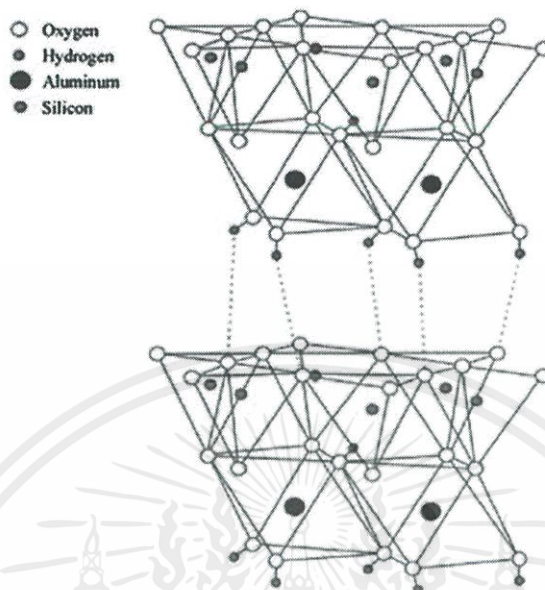
ตารางที่ 2.9 วิวัฒนาการของการสังเคราะห์ซีโอไลต์

Time of discovery	Composition	Number of structure type discovered
Late 1940s to early 1950s	Low Si/Al ratio zeolite	38 structure types (until 1978)
Mid-1950s to late 1960s	High Si/Al ratio zeolite	64 structure types (until 1987)
Early 1970s	SiO ₂ molecular sieves	
Late 1970s	AlPO ₄ molecular sieves	
Late 1970s to early 1980s	SAPO and MeAPO molecular sieves	
Late 1970s	Metallophosphates	85 structure types (until 1992)
Early to mid-1980s	AlPO ₄ based molecular sieves	
Early to mid-1980s	Mesoporous molecular sieve Octahedral-tetrahedral frameworks	176 structure types (until 2007)
Late 1990s	Metal organic frameworks	
2000s to present	UZM aluminosilicate zeolite, Si/Al = 2-30 Germanosilicate zeolite SiO ₂ molecular sieves in fluoride media	201 structure types (until 2012)

3. แร่คาโอลินไนต์สำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์ (Kaolinite for Zeolitization)

แร่คาโอลินไนต์เป็นองค์ประกอบสำคัญในดินขาว ซึ่งแร่นี้มาจากการผุพังของหินแกรนิต และเฟลด์สปาร์ โดยกระบวนการทางธรรมชาติ กระบวนการการฟอร์มตัวจากดินขาวจะเรียกว่า กระบวนการคาโอลินไนเซชัน (Kaolinization) ดินขาวโดยส่วนมากจะมีสีขาวหรือออกสีน้ำตาลอ่อนๆ แร่คาโอลินไนต์ มีโครงสร้างประกอบด้วยซิลิกาซึ่งมีโครงสร้างแบบเตตระฮีดรอลจับกับแผ่นอะลูมินาที่เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มีโครงสร้างแบบออกตะฮีดรอลในอัตราส่วน 1 : 1 โดยแผนซิลิกา และอะลูมินาในดินขาวนี้จะจับกันด้วยพันธะไฮโดรเจน ดังแสดงในภาพที่ 2.43



ภาพที่ 2.43 โครงสร้างของแร่คาโอลินไนต์

การนำแร่คาโอลินมาใช้ในการเป็นแหล่งกำเนิดของซิลิกา และอะลูมินาเพื่อใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์นั้นมีการรายงานครั้งแรกโดย Barrer ในปี 1982 โดยได้ทำการเผาที่ 700 ถึง 1000 องศาเซลเซียสเพื่อทำให้เกิดเป็นเมต้าคาโอลิน (metakaolin) โดยกระบวนการดีไฮดรอกซีเลชัน (dehydroxylation) หลังจากนั้นนำเมต้าคาโอลินที่ได้ไปสังเคราะห์เป็นซีโอไลต์โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอมอลด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โดยในปี 1991 Chang และ Bell ได้มีการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาซึ่งสามารถแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ ในขั้นตอนแรกจะเป็นการทำลายพันธะระหว่างซิลิกอนและอะลูมิเนียม ส่วนในขั้นตอนที่ 2 จะเป็นการเกิดการพอร์มตัวกันเป็นโครงสร้างอะลูมิโนซิลิเกตโดยใช้ไฮดรอกซีไอออนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ต่อมากระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ A จากดินขาวที่ Chandrasekhar และ Pramada ได้ศึกษาไว้ในปี 1999 ได้นำดินขาวไปให้ความร้อนที่ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างของคาโอลินหรือดินขาวเป็นเมต้าคาโอลิน และทำการเติมโซเดียมซิลิเกตที่อัตราส่วนต่างๆเพื่อทำการเปลี่ยนอัตราส่วนของ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ โดยทำการทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 87 องศาเซลเซียสวกลับไม่เกิน 2 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำออกมารองแล้วทำการปรับพีเอช แล้วนำไปอบให้แห้ง หลังจากนั้นนำไปตรวจวัดด้วยเครื่อง XRD, SEM, และ XRF

4. การสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอมอล (Hydrothermal synthesis of zeolites)

การทำไฮโดรเทอมอลของดินขาวได้มีการศึกษาครั้งแรกโดย Barrer ในปี 1948 โดยสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ คือ แบบ Subcritical synthetic และ supercritical synthetic โดยเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Subcritical synthetic จะทำการไฮโดรเทอมอลในช่วงอุณหภูมิ 100 ถึง 240 องศาเซลเซียส ส่วน Supercritical synthetic จะใช้อุณหภูมิในการไฮโดรเทอมอลมากกว่า 1000 องศาเซลเซียส และใช้ความดันมากกว่า 3000 บาร์ ในการทำไฮโดรเทอมอลนั้นน้ำเป็นตัวแปรสำคัญ เช่น ปริมาณน้ำ สารละลาย, น้ำเป็นตัวเปลี่ยนสมบัติทางกายภาพและทางเคมี, น้ำช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น และมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยา, ปริมาณน้ำมีผลต่อความดัน โดยส่วนมากแล้วการทำไฮโดรเทอมอลของดินขาวจะทำในขวดพลาสติกที่ทำจาก โพลีโพรพิลีน, พีทีเอฟอี, และเทฟลอน โดยข้อดีของกรใช้กระบวนการไฮโดรเทอมอล คือ เกิดปฏิกิริยาได้ทั่วถึง ใช้พลังงานน้อย ง่ายต่อการควบคุมปริมาณสารละลาย

5. ปัจจัยต่างๆที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ (Factor affecting zeolite synthesis)

ปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์นอกจากอุณหภูมิ และความดันแล้ว ยังมีอัตราส่วนของสารเคมีที่ใส่ลงไปในแต่ละครั้งของการทดลอง แหล่งที่มาของสารตั้งต้นที่ต่างกัน การตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง (aging) การปั่นกววน ปริมาณน้ำ สารละลาย และตัวที่ทำให้เกิดการฟอร์มตัว (Seeding)

5.1 อัตราส่วนของ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Molar ratio) สามารถแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆ คือ Si/Al น้อยกว่าหรือเท่ากับ 5 สภาพพื้นผิวจะชอบน้ำมาก เช่นพวก ซีโอไลต์ A ซีโอไลต์ X และอีกกลุ่มที่ Si/Al มากกว่า 5 สภาพพื้นผิวไม่ชอบน้ำ เช่น ซีโอไลต์เบต้า ZSM-5 ZSM-11 โดยจากที่ได้กล่าวไปแล้วในช่วงต้น คือ สามารถปรับอัตราส่วนของ Si/Al ได้โดยการเติมสารประกอบของซิลิกอนหรือสารประกอบของอะลูมิเนียมลงไป แต่ในปี 2007 Jihong รายงานว่าการคำนวณอัตราส่วนของ Si/Al ก่อนไฮโดรเทอมอลนั้นไม่ได้หมายความว่า จะได้ซีโอไลต์ที่อยากได้ตามต้องการ โดยตารางที่ 2.10 ได้แสดงอัตราส่วนของ Si/Al ที่สังเคราะห์ได้

ตารางที่ 2.10 อัตราส่วนของ Si/Al ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้

Zeolite	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	References
SAPOs	1	Wang et al. (2010)
NaA	1.9	Kazemimoghdam and Mohammadi (2006)
NaA	2.3	Alkan et al. (2005)
4A	2	Melo et al. (2012)
4A	2.6	Ugal et al. (2010)
A	2	Mostafa et al. (2011)
LTA	2.3	Reyes et al. (2010)
X	3	Kovo (2012)
X	3.2	Caballero et al. (2007)
Y	15	Kovo and Holmes (2010)
NaY	16	Sun et al. (2011)
ZSM-5	20	Holmes et al. (2011)
ZSM-5	83.4	Kovo et al. (2009)
ZSM-5	100	Feng et al. (2009b)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Beta	88	Zhang et al. (2007)
Beta	100	Duan et al. (2011)

5.2 ผลของเวลาและอุณหภูมิในการทำให้เกิดเมต้าคาโอไลน์ (Metakaolinization based on time and temperature) กระบวนการเผาดินขาวนั้นคือ กระบวนการที่ทำให้แร่คาโอไลน์ในดินกลายเป็นอะมอร์ฟัสโดยใช้การดึงน้ำออก (Dehydration) ในการทำให้พันธะแตกตัว โดยในปี 2005 Alkan และคณะได้ทำการเผาดินที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และในปีเดียวกัน Kovo และ Edoga ได้ออกมาสนับสนุนการเผาที่อุณหภูมินี้ แต่ในงานวิจัยหลายๆงานได้ศึกษาการเผาที่อุณหภูมินี้แต่ในเวลา 10, 50, และ 60 นาที มีการรายงานว่าการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสนั้นเป็นการอุณหภูมิที่ทำให้ดินขาวเปลี่ยนเป็นเมต้าคาโอไลน์ ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ทำลายโครงสร้างเตตระไฮดรอล โดย Alkan และคณะ ยังได้บอกอีกว่าการเผาดินขาวที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียสนั้นจะทำให้เมต้าคาโอไลน์เกิดการสลายตัว โดยเมต้าคาโอไลน์สามารถทนอุณหภูมิสูงสุดได้ 924 องศาเซลเซียสจากรายงานของ Melo และคณะ ท้ายสุดนี้ Madani และคณะได้รายงานว่าการเผาที่อุณหภูมิปานกลางคือ ที่ 600 ถึง 800 องศาเซลเซียสนั้นจะทำให้ได้ค่าพื้นที่ผิวและรูพรุนสูงกว่าการเผาที่อุณหภูมิต่ำ

5.3 Aging condition การ aging นั้นเป็นขั้นตอนระหว่างการพอร์มตัวเป็นอะลูมิโนซิลิเกตเจลและการเกิดผลึก Kovo และ Holmes ได้ทำการศึกษาผลของการ aging โดยได้ทำการบ่มกวนอะลูมิโนซิลิเกตเจลที่อุณหภูมิห้องตั้งแต่ 0 ถึง 48 ชั่วโมงซึ่งพบว่าการ aging นี้สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวได้เนื่องจากทำให้ตัวซิลิเกตไอออนเกิดปฏิกิริยากับสารละลายได้ดีขึ้น นอกจากนี้แล้วการ aging ยังเพิ่มความเป็นผลึกของซีโอไลต์อีกด้วย จากงานวิจัยของ Caballero ที่กล่าวมาสารสรุปได้ว่า การ aging ที่เวลาต่ำกว่า 12 ชั่วโมงนั้นจะให้ผลึกน้อย การ aging ที่เวลาน้อยๆจะทำให้เกิดการนิวเคลียชันของเฟสที่ไม่ต้องการ โดยช่วงเวลาการ aging ที่เหมาะสมจะอยู่ในช่วง 12 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส

5.4 สภาพด่าง (Alkalinity) ค่าอัลคาไลน์ดินนี้จะนิยามให้อยู่ในอัตราส่วนโดยโมลของ H_2O/Na_2O หรือ OH/Si ค่าอัลคาไลน์ที่สูงจะทำให้ค่าการละลายของ Al และ Si สูงด้วย และจะไปเร่งการเกิดโพลีเมอร์ไฮดรอกซีซิลิเกต และอลูมิเนียมไฮดรอกซีซิลิเกตทั้งยังไปเร่งการตกผลึกของซีโอไลต์อีกด้วย ซึ่งการที่ค่าอัลคาไลน์เพิ่มขึ้นนั้นจะไปลดขนาดของอนุภาค และทำให้มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ต่ำ เมื่อค่าความเข้มข้นของ NaOH มากกว่า 3.5M จะทำให้เกิดเฟสไฮดรอกซีโซดาไลต์ และที่ความเข้มข้นน้อยกว่า 3.5M จะทำให้เกิดซีโอไลต์ Na-P1 ต่อจากนั้น Reyes และคณะได้รายงานที่โซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่ำๆประมาณ 1.33M สามารถใช้สังเคราะห์ซีโอไลต์ LTA ในเวลาสั้น และที่ความเข้มข้นที่สูงขึ้นประมาณ 3.99M จะเกิดเฟสผสมของซีโอไลต์ LTA, โซดาไลต์, แคนโครไนต์, JBW, และอนาโคม ต่อมา Mostafa และคณะได้รายงานที่สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ A ที่โซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 3.0M โดยไม่เกิดเฟสไฮดรอกซีโซดาไลต์ แต่ในขณะที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6M พบว่าเกิดเฟสของไฮดรอกซีโซดาไลต์ ในปี 2007 Lapides และ Heller-Kallai ได้ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ X และซีโอไลต์ A ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 2.2N (นอร์มอล) เป็นเวลา 120 ชั่วโมง ต่อจากนั้น Lapides และ Heller-Kallai ได้ทำการสังเคราะห์เงื่อนไขเดิมแต่ทำการเปลี่ยนความเข้มข้นเป็น 4.25N และ 10.75N ซึ่งพบเฟสของไฮดรอกซีโซดาไลต์ โดย Alkan และคณะ, และ Breck และคณะได้ทำการสรุปว่าความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 4M ถึง 8M จะนำไปสู่การเปลี่ยนซีโอไลต์ A เป็นไฮดรอกซีโซดาไลต์ ท้ายที่สุด Xu และคณะได้บอกว่าการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพิ่มขึ้นของความเข้มข้น OH^- จะไปเร่งการเกิดเป็นเจล และการเกิดโพลีเมอร์โซลชันของอะลูมิเนียมและซิลิกาในสารละลาย

5.5 เวลาและอุณหภูมิที่ส่งผลต่อการเกิดผลึก (Crystallization time and temperature) ของซิลิกาที่เฟสต่างกันย่อมสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างกัน และเวลาต่างกัน โดยการเพิ่มอุณหภูมิจะเป็นการเพิ่มอัตราในการเกิดผลึก ซึ่งโดยทั่วไปแล้วการที่จะเกิดผลึกแบบสมบูรณ์นั้นจะต้องใช้เวลาในการเกิดผลึกที่นาน จากรายงานของ Zhang และคณะได้ทำการศึกษากการสังเคราะห์ซิลิกาโซลด์เบต้าที่อุณหภูมิ 94 องศาเซลเซียส แต่ในทางกลับกัน Duan และคณะได้ทำการสังเคราะห์ซิลิกาโซลด์ชนิดเดียวกันที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 16 ชั่วโมงโดย Duan และคณะได้บอกต่ออีกว่าถ้าเวลาในการเกิดผลึกน้อยกว่า 5 ชั่วโมงนั้นถือว่าน้อยเกินไปเวลาที่เหมาะสมควรจะมากกว่า 16 ชั่วโมงเนื่องจากหลัง 16 ชั่วโมงไปแล้วผลึกถึงจะเสถียร ต่อมา Kovo, Caballero และคณะได้ทำการสังเคราะห์ซิลิกาโซลด์ X ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส โดยยังได้บอกต่ออีกว่าถ้าทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสนั้นไม่เพียงพอต่อการฟอร์มตัวเป็นผลึก โดยการเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์ซิลิกาโซลด์ X นั้นจะทำให้ความเป็นผลึกของซิลิกาโซลด์ X เพิ่มขึ้นแต่การที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสนั้นจะทำให้เกิดซิลิกาโซลด์ P ซึ่งเป็นสารปนเปื้อนเกิดขึ้นมาด้วย ต่อมา Lapides และ Heller-Kallai ได้ทำการสังเคราะห์ซิลิกาโซลด์ X ที่อุณหภูมิ 93 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 120 ชั่วโมง ต่อมา Sun และคณะได้ทำการสังเคราะห์ซิลิกาโซลด์ Y ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง แต่ Kovo และ Holmes ได้ทำการสังเคราะห์ซิลิกาโซลด์ตัวเดียวกันที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 9 ชั่วโมง Caballero และคณะได้ทำการสังเกตอิทธิพลของเวลาในการเกิดผลึกซึ่งพบว่าเวลาในการเกิดผลึกในช่วง 8 ถึง 24 ชั่วโมงจะเพิ่มความเป็นผลึกขึ้นมาเล็กน้อย และการสังเคราะห์ที่เวลานานเกินไปจะทำให้เกิดไฮดรอกซีโซดาไลต์

จากการทบทวนวรรณกรรมข้างต้นนี้สามารถสรุปได้ว่าเป็นไปได้ที่จะทำการสังเคราะห์ซิลิกาโซลด์ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจากดินขาว โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลนั้น จะต้องใช้เวลาในการ Aging เป็นเวลา 48 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งพบว่าที่อุณหภูมินี้เหมาะกับซิลิกาโซลด์ทุกชนิด ส่วนอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเพื่อให้เกิดเมตาควาโอลินควรจะอยู่ในช่วง 600 ถึง 700 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ไม่ควรเกิน 3 โมลาร์ และท้ายที่สุดเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดผลึกควรจะอยู่ในช่วง 24 ถึง 120 ชั่วโมง และ 70 ถึง 200 องศาเซลเซียสตามลำดับ [11]

ตารางที่ 2.11 เปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียระหว่างการเผา (calcination) และการไฮโดรเทอร์มอลในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของดินขาว

วิธีในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง	ข้อดี	ข้อเสีย
การเผา (calcination)	-ไม่ยุ่งยาก กระบวนการไม่ซับซ้อน -รวดเร็ว	-ใช้พลังงานสูง -ใช้อุณหภูมิสูง -มีสารปนเปื้อน
การไฮโดรเทอร์มอล	-ประหยัดพลังงาน -ใช้อุณหภูมิต่ำ -เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม -ไม่มีสารปนเปื้อน	-ต้องใช้สารเคมี -กระบวนการในกาทำยุ่งยาก

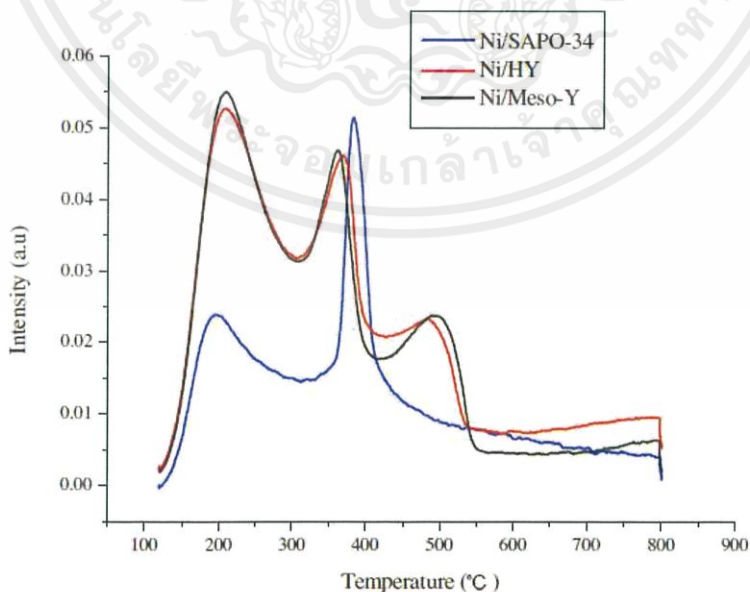
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่อไปนี้จะเป็นการยกตัวอย่างงานวิจัยในการประยุกต์ใช้ซีโอไลต์เป็นตัวรองรับ โดยในปี 2015 Tao Li, Jun Cheng, Rui Huang, Junhu Zhou, และ Kefa Cen ได้ทำการศึกษาการใช้ซีโอไลต์ 3 ชนิดเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Ni) เพื่อใช้ในการเปลี่ยนน้ำมันที่ใช้แล้วในการทำอาหารเป็น น้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพที่ใช้กับเครื่องบิน (jet biofuel) โดยซีโอไลต์ 3 ชนิดนั้นได้แก่ Meso-Y, SAPO-34, และ HY โดยในน้ำมันที่ใช้แล้วนั้นจะประกอบไปด้วยกรดไขมันเป็นจำนวนมากซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะต้องทำการกำจัดออกซิเจนในสายโซ่เพื่อเปลี่ยนให้เป็นโซ่ตรงจำพวกแอลเคนตั้งแต่ C_8 ถึง C_{16} (alkane) และวงอะโรมาติก (aromatic) นิดหน่อย ซึ่งเป็นส่วนประกอบที่อยู่ในน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ

โดยมีขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนฐานรองรับที่เป็นซีโอไลต์ดังนี้ ใช้ $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 2.97 กรัมละลายในน้ำปอดประจุ 10 มิลลิลิตร หลังจากนั้นใส่ซีโอไลต์ 5.4 กรัมแล้วทำการปั่นกวนเป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ $70^\circ C$ เป็นเวลา 8 ชั่วโมงแล้วจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกาะอยู่บนตัวรองรับไปเผาที่อุณหภูมิ $550^\circ C$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมงโดยอัตราในการเผา $5^\circ C$ ต่อนาที โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ที่มิตัวรองรับต่างกันจะนำไปวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิค TPD และ BET ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 2.12 และภาพที่ 2.44

ตารางที่ 2.12 สมบัติทางกายภาพ และเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

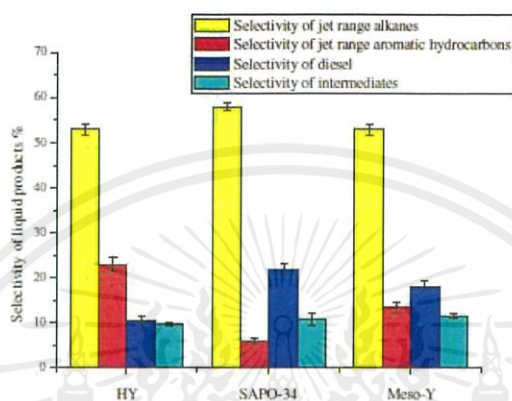
Catalyst	BET surface area (m^2/g)	Micropore volume (cm^3/g)	Mesopore volume (cm^3/g)	Pore size (nm)	Acid density (mmol/g)
Ni/HY	537.1	0.25	0.05	0.71	4.54
Ni/SAPO-34	89.2	0.05	0.05	0.57	2.26
Ni/Meso-Y	517.6	0.26	0.03	3.9	4.55



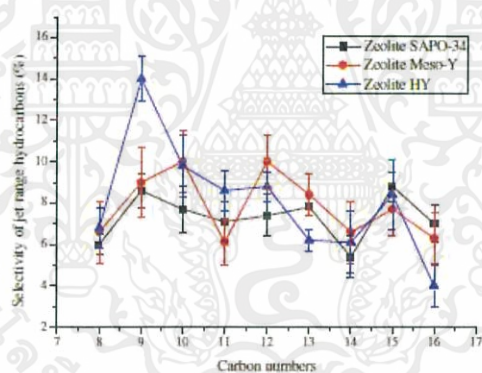
ภาพที่ 2.44 กราฟที่ได้จาก NH_3 -TPD ของ Ni/SAPO-34, Ni/HY, และ Ni/Meso-Y

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

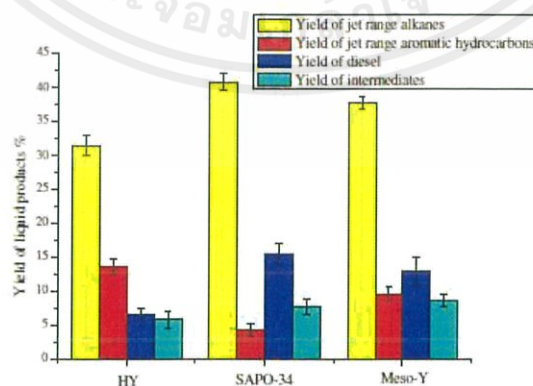
จากภาพที่ 2.44 จะเห็นว่า Ni/SAPO-34 ให้พีคที่เด่นๆ 2 พีค คือ ที่อุณหภูมิ 197.9°C และ 383.6°C ซึ่งหมายถึงความเป็นกรดแบบอ่อน และความเป็นกรดแบบแรงตามลำดับ โดย Ni/SAPO-34 นี้ให้ค่าความหนาแน่นของกรด 2.26 mmol/g ส่วนกราฟ TPD ของ Ni/HY, และ Ni/Meso-Y มีลักษณะกราฟคล้ายกันมากโดยให้พีคหลักๆที่ 208.7°C, 367.3°C และ 483.9°C ซึ่งแสดงถึงความเป็นกรดแบบอ่อน, ปานกลาง, และแรงตามลำดับ ซึ่ง Ni/HY, และ Ni/Meso-Y มีค่าความหนาแน่นกรด 4.54 และ 4.55 mmol/g ตามลำดับ



(a) Selectivity of liquid products over zeolites HY, SAPO-34, Meso-Y



(b) Selectivity of jet range hydrocarbon of various carbon numbers

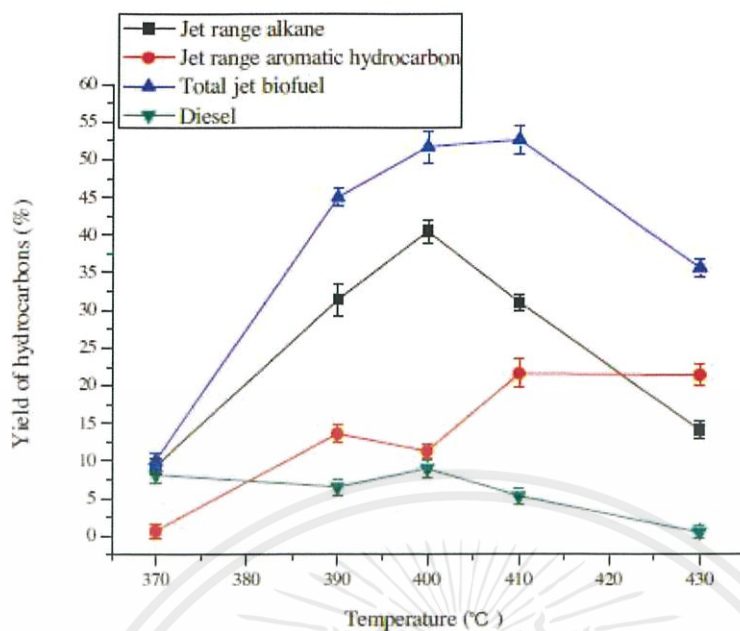


(c) Yields of liquid products over zeolites HY, SAPO-34, Meso-Y

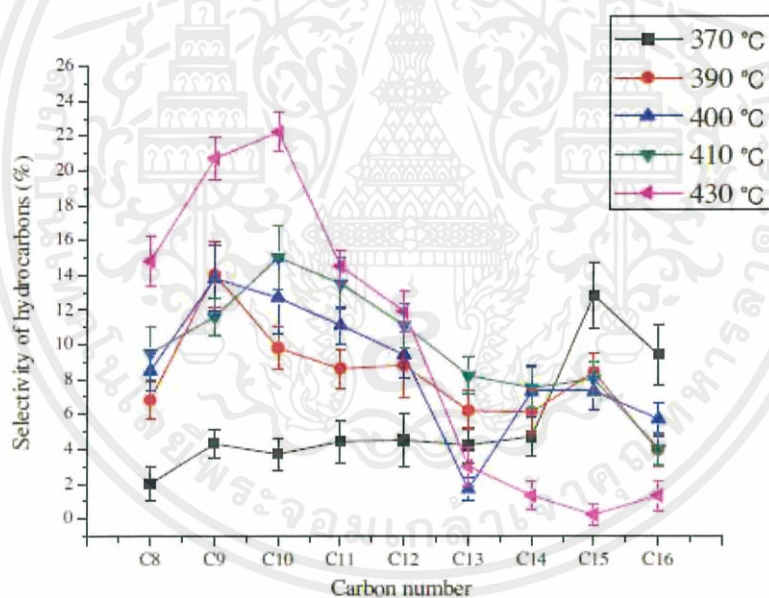
ภาพที่ 2.45 ค่าการเลือกเป็นสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่เปลี่ยนมาจากน้ำมันที่ใช้แล้วโดยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SAPO-34, Ni/HY, และ Ni/Meso-Y ภายใต้เงื่อนไขความดันไฮโดรเจน 3 MPa ที่อุณหภูมิ 390°C เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

น้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพที่มีคุณภาพนั้นจะต้องประกอบด้วยอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน โดยถ้ามีอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนปริมาณน้อยจะทำให้ค่าการหล่อลื่นต่ำ (poor lubrication) แต่ถ้ามีอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนปริมาณมากก็จะให้ค่าความร้อนที่ต่ำ (low heating value) จากภาพที่ 2.45a จะเห็นว่าค่าการเลือกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนของ Ni/HY, Ni/SAPO-34, และ Ni/Meso-Y มีค่า 23, 6.1, และ 13.4 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่า Ni/HY ให้ค่าการเลือกเป็นอะโรมาติกสูงที่สุดซึ่งจะลดค่าความร้อน (heating value) ของน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ ในทางตรงกันข้าม Ni/SAPO-34 ให้ค่าการเลือกเป็นอะโรมาติกต่ำที่สุดซึ่งจะทำให้น้ำมันมีค่าการหล่อลื่นที่ต่ำ โดย Ni/Meso-Y เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าการเลือกเป็นอะโรมาติกเหมาะสมที่สุด ประกอบกับเมื่อดูจากผลจากภาพที่ 2.45b จะเห็นได้ว่า Ni/Meso-Y ให้ช่วงของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่สม่ำเสมอในช่วง C_8 ถึง C_{16} ซึ่งต่างจาก Ni/HY ที่ให้ค่าไม่สม่ำเสมอ และเมื่อดูภาพที่ 2.45c จะแสดงคาร์บอนอะโรมาติกของสายโซ่แอลเคน, วงอะโรมาติก, ดีเซล, และสารมัธยันต์ (intermediate)

อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาถูกปรับให้เหมาะสมเพื่อให้ได้สายโซ่แอลเคนที่สูง และอะโรมาติกที่ต่ำ โดยที่อุณหภูมิ 370°C ให้คาร์บอนอะโรมาติกของของเหลวที่ต่ำ และเกิดกระบวนการออริโกเมอไรเซชัน (oligomerization) จากภาพที่ 2.46a จะเห็นได้ว่าคาร์บอนอะโรมาติกของสายโซ่แอลเคนเพิ่มขึ้นถึง 31.4 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่อะโรมาติกเพิ่มขึ้นถึง 13.6 เปอร์เซ็นต์เมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาขึ้นถึง 390°C โดยคาร์บอนอะโรมาติกของสายโซ่แอลเคน และอะโรมาติกเพิ่มขึ้นถึง 40.5 เปอร์เซ็นต์ และ 11.3 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับที่อุณหภูมิ 400°C ซึ่งเหตุผลที่เป็นแบบนี้เนื่องมาจากการเปลี่ยนกลไกจากกระบวนการออริโกเมอไรเซชันเป็นกระบวนการแครกกิง ต่อมาที่อุณหภูมิ 410°C คาร์บอนอะโรมาติกของแอลเคนลดลงเหลือ 31 เปอร์เซ็นต์ และค่าอะโรมาติกเพิ่มขึ้นเป็น 21.6 เปอร์เซ็นต์ เนื่องมาจากแอลเคนบางส่วนเกิดการเปลี่ยนไปเป็นอะโรมาติกโดยกระบวนการอะโรมาไทเซชัน (aromatization) ที่อุณหภูมิ 430°C คาร์บอนอะโรมาติกของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน และแอลเคนลดลงเหลือ 35.6 เปอร์เซ็นต์ และ 14.1 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาแครกกิง โดยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เป็นของเหลวเกิดการเปลี่ยนเป็นก๊าซ และเมื่อดูที่ภาพที่ 2.46b จะเห็นว่าที่อุณหภูมิ 370°C C_{15} และ C_{16} มีค่าการเลือกที่สูงมากเมื่อเทียบกับไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่น ต่อมาเมื่อดูที่อุณหภูมิ 430°C และ 410°C จะมีสายโซ่ตั้งแต่ C_8 ถึง C_{12} เป็นจำนวนมากซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาแครกกิง และท้ายที่สุดเมื่อมาดูที่อุณหภูมิ 390°C และ 400°C ค่าการเลือกของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนมีค่าใกล้เคียงกันมาก ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดคืออุณหภูมิ 400°C



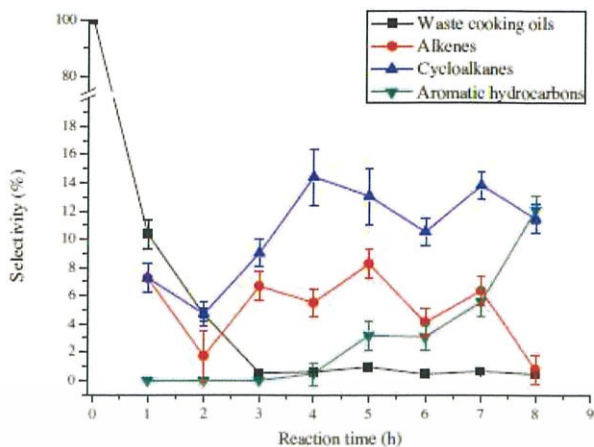
(a) Yield of hydrocarbons under different reaction temperature



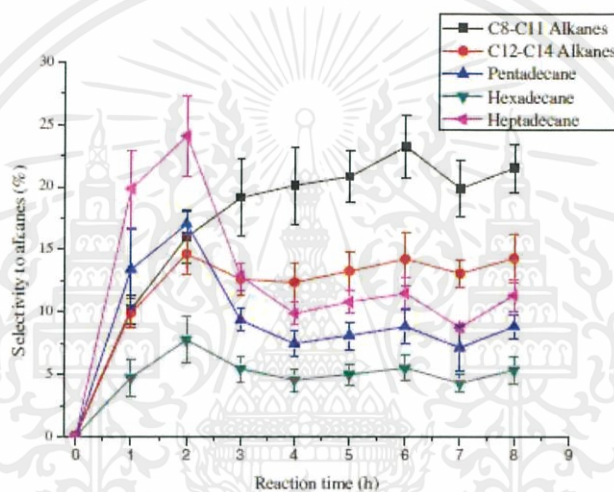
(b) Selectivity to hydrocarbons of different carbon number

ภาพที่ 2.46 ร้อยละผลได้ของไฮโดรคาร์บอนที่อุณหภูมิ 370°C ถึง 430°C ของ Ni/Meso-Y

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(a) Selectivity to waste cooking oil and hydrocarbons at varied hours

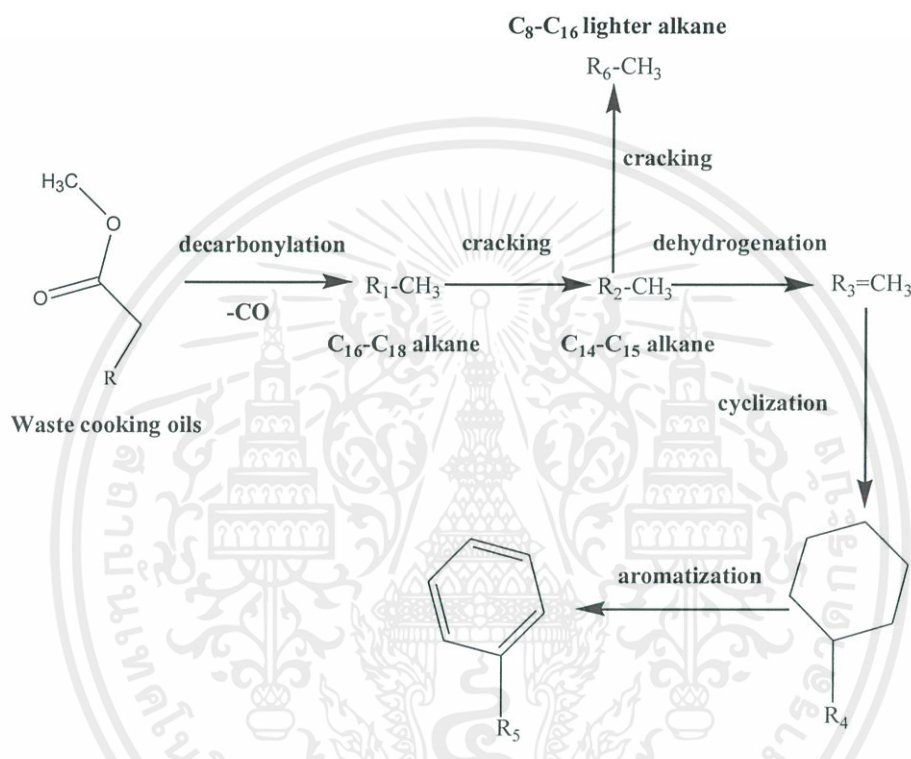


(b) Selectivity to alkanes at varied hours

ภาพที่ 2.47 ค่าการเลือกเป็นไฮโดรคาร์บอน และแอลเคนของน้ำมันที่ใช้แล้วที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างโดยใช้ Ni/Meso-Y

จากผลทั้งหมดสามารถสรุปได้ว่าปริมาณ 89.6 เปอร์เซ็นต์ของ fatty acid methyl esters (FAMES) ที่อยู่ในน้ำมันที่ใช้แล้วจะถูกย่อยไปเป็นสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน เช่น เพนตะเดเคน (pentadecane), เฮปตะเดเคน (heptadecane), เป็นแอลเคนสายสั้นๆ ไฮโคลแอลเคน และแอลคีนโดยกระบวนการดีคาร์บอนิลเลชัน (decarbonylation) ในชั่วโมงแรก ดังแสดงในภาพที่ 2.47 โดยต่อมาในชั่วโมงที่ 2 ก็ให้ผลเหมือนชั่วโมงแรก คือ พยายามจะเปลี่ยนให้เป็นสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนจนมาถึงชั่วโมงที่ 3 FAMES ถูกเปลี่ยนไปเป็นสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนทั้งหมด สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่ยาวถูกแตกกิ่งให้ไปเป็นสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่สั้น โดยสามารถสรุปได้ว่าตั้งแต่ 4 ชั่วโมงแรกของการทำปฏิกิริยาสารที่เกิดจะเป็นพวกไฮโดรคาร์บอน ไม่พบพวกอะโรมาติก แต่เมื่อที่เวลา 5 ถึง 8 ชั่วโมงพบค่าการเลือกเป็นอะโรมาติกเพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงทำให้ทราบว่ากระบวนการดีคาร์บอนิลเลชัน (decarbonylation) และกระบวนการแตกกิ่ง (cracking) จะเกิดที่ 2 ชั่วโมงแรก โดยมีกระบวนการดีคาร์บอนิลเลชันเป็นกระบวนการหลัก หลังจากนั้นเพนตะเดเคน (pentadecane), และเฮปตะเดเคน สารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คเคน (heptadecane) จะเกิดการแตกกิ่งไปเป็นสายโซ่เล็กๆ ที่เวลา 2 ถึง 4 ชั่วโมง ในขณะที่การเกิดกระบวนการอะโรมาไทเซชัน (aromatization) จะเกิดที่ 5 ถึง 8 ชั่วโมง โดยสารมัธยันตร์ (intermediate) ที่พบได้แก่ แอลคีน (alkene), และไซโคลแอลเคน (cycloalkane) ท้ายที่สุดนี้สามารถสรุปกลไกหลักๆ ได้ดังนี้ คือ ขั้นตอนแรกแอลเคนเกิดการดีไฮโดรจีเนต (dehydrogenated) เป็นแอลคีน หลังจากนั้นก็เกิดการเปลี่ยนเป็นไซโคลแอลเคน (cycloalkane) และสุดท้ายไซโคลแอลเคนถูกดีไฮโดรจีเนต (dehydrogenated) เปลี่ยนไปเป็นอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน ดังแสดงในภาพที่ 2.48 [25]



ภาพที่ 2.48 กลไกการเปลี่ยนของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันใช้แล้วเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพที่ใช้กับเครื่องบิน

2.6 เทคนิคและเครื่องมือวัด

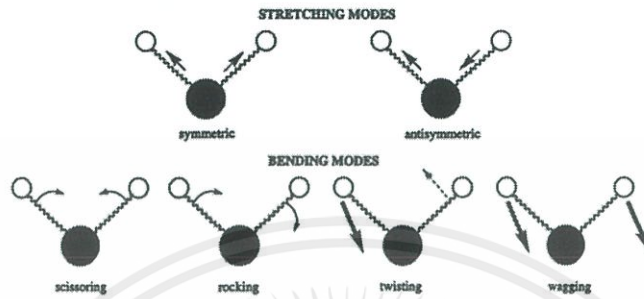
2.6.1 เทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

เทคนิคการตรวจวัดนี้ใช้หลักการเชิงแสง (คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า) ในการตรวจวัดแต่ใช้ในช่วงอินฟราเรดซึ่งมีเลขคลื่นในช่วงตั้งแต่ $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ หรือความยาวคลื่นระหว่าง $2.5 - 15$ ไมโครเมตร โดยกราฟอินฟราเรดสเปกตรัมนี้จะเป็นการพลอตค่าการทะลุผ่าน (transmittance) ซึ่งเป็นอัตราส่วนของความเข้มรังสีที่ผ่านสารตัวอย่าง และความเข้มของรังสีที่ผ่านการตกกระทบ โดยมีแกน x เป็นเลขคลื่น และแกน y เป็นค่าการทะลุผ่าน

การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดนี้จะดูดกลืนแบบกระบวนการควอนไทส์ (quantized) ซึ่งหมายความว่า จะดูดกลืนที่ค่าหนึ่งเท่านั้น ซึ่งก็คือค่าที่ตรงกับควมถี่ของการสั่นของพันธะ โดยเมื่อโมเลกุลมีการ

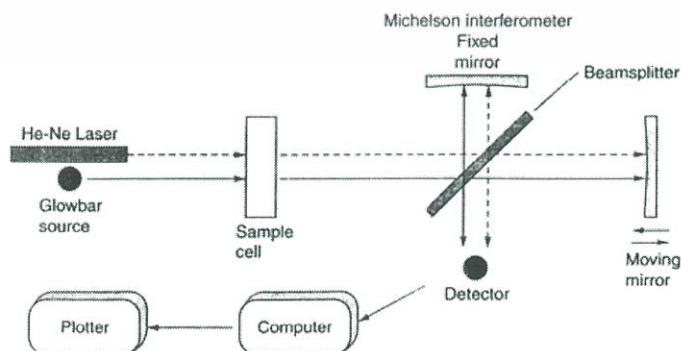
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สั้นของพันธะที่สอดคล้องกับค่าความถี่ก็จะเกิดการดูดกลืนค่าพลังงานนั้นแล้วเกิดการสั่นพ้อง (resonance) ซึ่งการสั่นของโมเลกุลนั้นจะมีการสั่นแบบ ยืดหด (stretching) และแบบงอ (bending) แสดงในภาพที่ 2.49 ท้ายที่สุดนี้การสั่นของพันธะโมเลกุลทุกประเภทไม่ได้ตอบสนองต่อค่าอินฟราเรดเสมอไป ซึ่งจะตอบสนองต่อค่าอินฟราเรดได้ดีในโมเลกุลที่มีความแตกต่างของไดโพล (ขั้ว) เท่านั้น



ภาพที่ 2.49 การสั่นของพันธะในโมเลกุลแบบต่างๆ

หลักการของเครื่อง FTIR โดยทั่วไปนั้นก็จะมีแหล่งกำเนิดคลื่นอินฟราเรด ซึ่งคลื่นอินฟราเรดนี้จะผ่านออกจากเซลล์บรรจุสารตัวอย่างแล้วผ่านเข้าอินเตอร์เฟอโรมิเตอร์ (interferometer) ในการทำการแยกแสงให้ออกเป็นความยาวคลื่นต่างๆ โดยอาศัยหลักการของ Michelson interferometer ดังแสดงในภาพที่ 2.50 กล่าวคือ แสงจะถูกแยกออกเป็น 2 ทางโดยใช้ตัวแยกลำแสง (beam splitter) ครึ่งหนึ่งของลำแสงจะทะลุผ่าน beam splitter เข้าไปสู่กระจก (fixed mirror) ในขณะที่อีกครึ่งหนึ่งของลำแสงที่เหลือจะหักเหไปสู่กระจกที่เคลื่อนที่ (moving mirror) ผลจากการแยกแสงและการสะท้อนของแสงในลักษณะดังกล่าวจะทำให้รูปแบบของคลื่นแสงที่จะเข้าสู่ดีเทคเตอร์ถูกรบกวนให้เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งสัญญาณของแสงที่รวมกันใหม่ที่เข้าสู่ดีเทคเตอร์ในลักษณะนี้มีลักษณะเป็น time domain (หรือกราฟคลื่น sine wave ที่สัมพันธ์กับแกนระยะทางหรือเวลา เนื่องจากกระจกเคลื่อนที่ด้วยความเร็วคงที่) จะถูกถอดรหัสหรือแปลงไปเป็น frequency domain หรือกราฟที่สัมพันธ์กับแกนความถี่ โดยใช้วิธีการทางคณิตศาสตร์ที่เรียกว่า Fourier transform ซึ่งข้อมูลที่ได้จากการแปลงจะถูกนำไปเขียนเป็นสเปกตรัมอินฟราเรด [23]

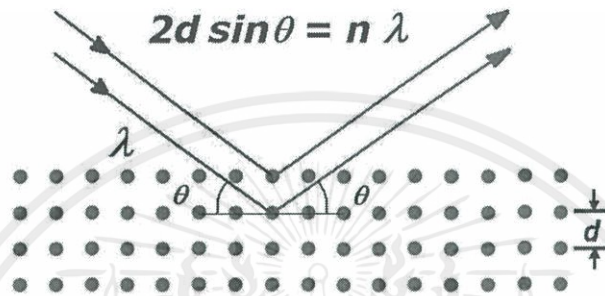


ภาพที่ 2.50 Michelson interferometer ใน FTIR สเปกโตรมิเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

เนื่องจากรังสีเอ็กซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดหนึ่ง ดังนั้นมันจึงมีคุณสมบัติในการหักเหเหมือนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงที่ตามองเห็น แต่เนื่องจากรังสีเอ็กซ์มีความยาวของคลื่นสั้นกว่าความยาวคลื่นแสงมาก ดังนั้นการที่จะหักเหรังสีเอ็กซ์ได้จำเป็นต้องใช้ระนาบระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลในโครงสร้างผลึก เนื่องจากในระหว่างการหักเหรังสีเอ็กซ์จำเป็นต้องเดินทางผ่านระนาบระหว่างอะตอมในผลึกอย่างน้อย 2 ครั้ง ดังแสดงในภาพที่ 2.51 Bragg จึงได้ทำการเสนอสมการเพื่ออธิบายการหักเหของรังสีเอ็กซ์ดังแสดงในสมการที่ 2.15



ภาพที่ 2.51 การหักเหของรังสีเอ็กซ์ผ่านผลึก

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

(2.15)

โดย n คือเลขจำนวนเต็ม

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์

โดยการหักเหของรังสีเอ็กซ์นี้ได้ถูกนำมาใช้เป็นเครื่องมือในการวิเคราะห์ที่สำคัญในการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลและกรวิเคราะห์ห่อหุ้มประกอบทางเคมีของผลึกต่างๆ ทั้งนี้เนื่องจากการยากมากที่จะมีผลึกมากกว่าหนึ่งชนิดที่จะมีการเรียงตัวเหมือนกันและระยะห่างระหว่างอะตอมเท่ากันในทุกทิศทาง ด้วยเหตุผลนี้จึงทำให้รูปแบบการหักเหของรังสีเอ็กซ์ผ่านผลึกต่างๆ เป็นลักษณะเฉพาะตัวของผลึกชนิดนั้น

ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพของตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD การระบุงค์ประกอบและการเรียงตัวของอะตอมในผลึก ทำได้จากการเปรียบเทียบความเข้มสัมพัทธ์ของรังสีเอ็กซ์ที่สะท้อนออกมาจากมุมตกกระทบต่างๆ กับค่ามาตรฐานซึ่งได้ถูกจัดทำไว้ในหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง เช่น International Centre for Diffraction Data และ Joint Committee on Powder Diffraction Standards [19]

2.6.3 การวัดพื้นที่ผิว ขนาดและปริมาตรรูพรุนโดยวิธีบีอีที (BET)

การวัดพื้นที่ผิวของวัสดุที่มีความเป็นรูพรุนนั้นสามารถวัดได้โดยการศึกษากการดูดซับของก๊าซไนโตรเจน หรือก๊าซอื่นๆ ที่มีขนาดเล็กโดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทอร์มของการดูดซับทางกายภาพหรือวิธีบีอีที (Brunauer-Emmett-Teller Method) โดยจะทำการหาจำนวนโมเลกุลเพื่อให้เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งจะทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในได้ ดังแสดงในสมการที่ 2.16

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (2.16)$$

เมื่อ P คือความดันย่อยของก๊าซไนโตรเจน

P_0 คือความดันอิ่มตัวของก๊าซไนโตรเจน ณ อุณหภูมิที่ศึกษา

V คือปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ความดัน P

V_m คือปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ทำให้เกิดการถูกปกคลุมชั้นเดียว

C คือค่าคงที่

จากนั้นจัดสมการให้อยู่ในภาพเส้นตรงก็จะสามารถหาค่า V_m ได้แล้วนำค่า V_m ที่ได้ขึ้นไปแทนในสมการหาพื้นที่ผิวจำเพาะ ดังแสดงในสมการที่ 2.17

$$S_{sp} = N_A a_{max} S_0 / W \quad (2.17)$$

โดยที่ S_{sp} คือ พื้นที่ผิวจำเพาะของสาร (ตารางเมตรต่อกรัม)

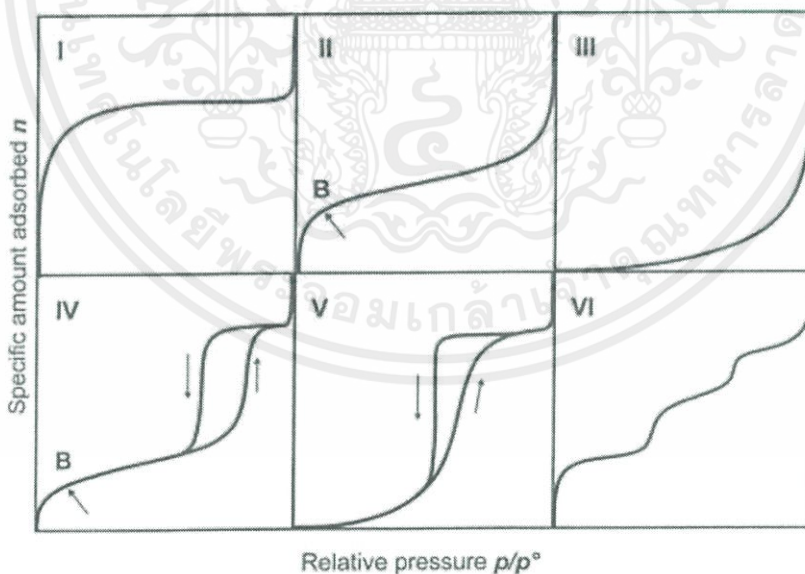
N_A คือ เลขอวกาโตร (6.02x10²³) (โมเลกุลต่อกรัมโมล)

a_{max} คือ จำนวนโมเลกุลของก๊าซที่ถูกดูดซับ 1 ชั้น ($V_m/22414$)

S_0 คือ พื้นที่ผิวหน้าตัดของโมเลกุลของก๊าซที่ถูกดูดซับ (ตารางเมตร)

W คือ น้ำหนักของสารหรือตัวดูดซับ (กรัม)

ไอโซเทอร์มของการดูดซับออกเป็น 5 ชนิด ดังแสดงในภาพที่ 2.52 [24]



ภาพที่ 2.52 ไอโซเทอร์มของการดูดซับของ

ชนิดที่ I บ่งบอกถึงพวกรูพรุนไมโครพอร์รัส (microporous, ต่ำกว่า 2 nm) เช่น พกคาร์บอน (activated carbon), ซีโอไลต์

ชนิดที่ II บ่งบอกถึงพวกไม่มีรูพรุน (nonporous) หรือมีรูพรุนขนาดใหญ่ (macroporous, 50 nm ขึ้นไป)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชนิดที่ III บ่งบอกถึงพวกไม่มีรูพรุน (nonporous) หรือมีรูพรุนเป็นไมโครพอร์รัส (microporous) ซึ่งการดูดซับแบบนี้แรงดึงดูดระหว่างตัวดูดซับ และตัวถูกดูดซับไม่แข็งแรง

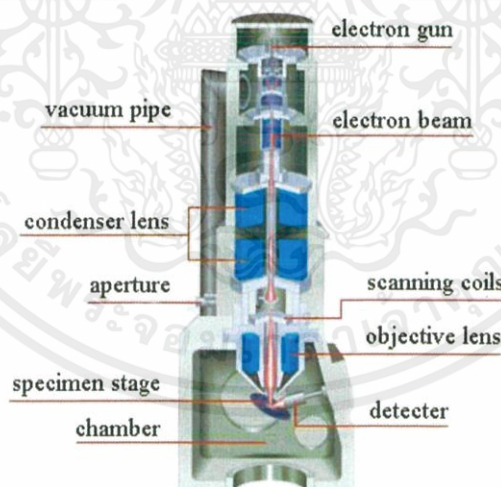
ชนิดที่ IV พบมากในพวกวัสดุมีรูพรุนเป็นส่วนใหญ่ บ่งบอกถึงพวกที่มีรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous, 2-50 nm) กราฟเป็น Hysteresis loop

ชนิดที่ V บ่งบอกถึงพวกรูพรุนไมโครพอร์รัส (microporous) และมีโซพอร์รัส (mesoporous) กราฟเป็น Hysteresis loop

ชนิดที่ VI บ่งบอกถึงพวกไม่มีรูพรุน (nonporous) เป็นการดูดซับแบบ multistep

2.6.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาลักษณะทางกายภาพของวัสดุ โดยอาศัยหลักการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากพื้นผิว (secondary electron) ซึ่งมีหลักการทำงานดังนี้ คือ ลำอิเล็กตรอนจะถูกปลดปล่อยจากขดลวดที่สแตนด์ผ่านสนามแม่เหล็กเพื่อบีบให้อิเล็กตรอนรวมตัวกัน และควบคุมทิศทางของอิเล็กตรอนให้ตกกระทบลงไปยังพื้นผิวของวัสดุที่ต้องการวัด ซึ่งอิเล็กตรอนนี้จะเกิดปฏิสัมพันธ์ขึ้นระหว่างชั้นงานที่จะส่งผลให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอน หรือโฟตอนออกมา อนุภาคเหล่านี้จะถูกรวบรวมเข้ากับเครื่องตรวจจับที่เหมาะสมเพื่อนำไปประมวลผลออกมาเป็นข้อมูลที่ต้องการ ภาพที่ได้จาก SEM จะแสดงลักษณะรูปร่างของชิ้นงานที่ลำอิเล็กตรอนตกกระทบออกมาให้เห็น โดยหลักการของเครื่อง SEM ดังแสดงในภาพที่ 2.53



ภาพที่ 2.53 องค์ประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

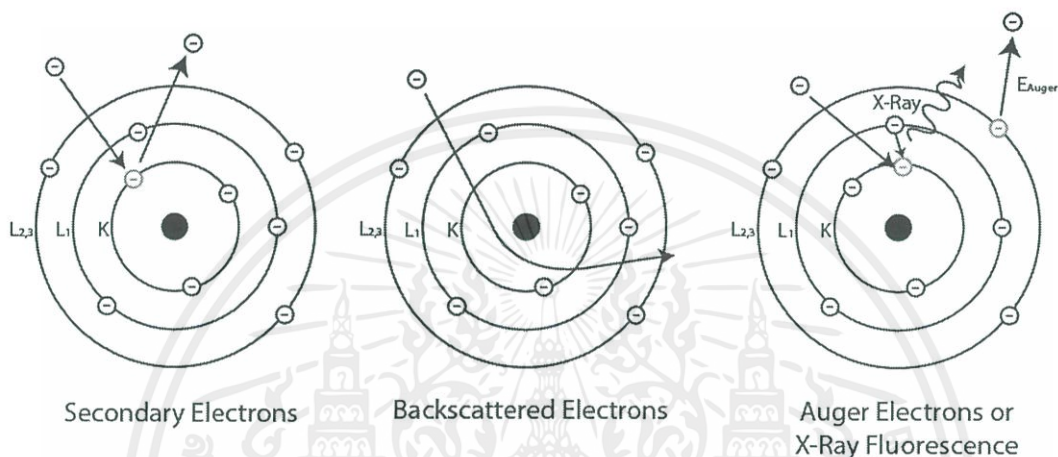
2.6.5 เครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ และคุณภาพโดยการตรวจวัดรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive X-ray spectrometer, EDX)

ในทางปฏิบัติแล้วเทคนิคชนิดนี้จะรวมอยู่กับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยจะมีเครื่องตรวจจับรังสีเอ็กซ์แล้วจะเปลี่ยนพลังงานของรังสีให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าในรูปของศักย์ไฟฟ้า โดยขนาดของสัญญาณไฟฟ้าที่ทางออกของตัวตรวจวัดจะแปรผันตรงกับพลังงานของรังสีที่ตกกระทบบน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวตรวจวัด จากนั้นก็จะเก็บสัญญาณไฟฟ้าจากตัวตรวจวัด และแสดงผลการวิเคราะห์บนจอภาพในรูปแบบของสเปกตรัม พร้อมทั้งผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณและคุณภาพโดยโปรแกรมสำเร็จรูป

โดยรังสีเอ็กซ์ที่ทำการตรวจวัดนี้จะมาจากการที่ลำอิเล็กตรอนยิงมาชนกับวัสดุทำให้อิเล็กตรอนวงในเกิดการหลุดออกเรียกอิเล็กตรอนตัวนั้นว่า secondary electron ซึ่ง SEM จะทำการตรวจจับอิเล็กตรอนตัวนี้ โดยขณะที่อิเล็กตรอนวงในหลุดออกอิเล็กตรอนวงนอกจึงต้องคายพลังงานเพื่อลงมาแทนที่ โดยพลังงานที่คายออกมานั้นอยู่ในรูปของรังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในภาพที่ 2.54 ซึ่งเทคนิค EDX ก็ จะตรวจจับรังสีเอ็กซ์ตรงนั้นแล้วนำไปวิเคราะห์ออกมาอยู่ในรูปสเปกตรัมของธาตุ



ภาพที่ 2.54 กระบวนการเกิด secondary electron และการเกิดรังสีเอ็กซ์

2.6.6 เทคนิคการคายซับโดยเพิ่มอุณหภูมิ (Temperature programmed desorption, TPD)

เป็นเทคนิคการวัดความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีหลักการก็คือ จะทำการทำความสะอาดพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการก่อนโดยการให้อุณหภูมิในระบบที่มีก๊าซเฉื่อย โดยก๊าซเฉื่อยที่ใช้ในที่นี้ คือ ฮีเลียม (He) หลังจากนั้นจะทำการปล่อยก๊าซแอมโมเนีย (NH₃) เข้าไปในระบบเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการดูดซับก๊าซแอมโมเนียเอาไว้ จากนั้นก็จะทำการให้อุณหภูมิไปเรื่อยๆจนถึงอุณหภูมิหนึ่งก็จะเห็นพีคของแอมโมเนียที่หลุดออกมาโดยกราฟจะเป็นการพลอตระหว่างแกน x คือ อุณหภูมิ กับแกน y คือ ระดับความเข้มสัมพันธ์ โดยถ้าพีคขึ้นที่อุณหภูมิสูงๆ จะหมายถึงแอมโมเนียมีการทำอัตรากับพื้นที่กัมมันต์ได้ดีซึ่งจะบอกถึงค่าความแรงของกรด (acid strength) ส่วนความเข้มของกราฟนั้นจะบอกถึงปริมาณของพื้นที่กัมมันต์ (acid site) ว่ามีอยู่มากหรือน้อย

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

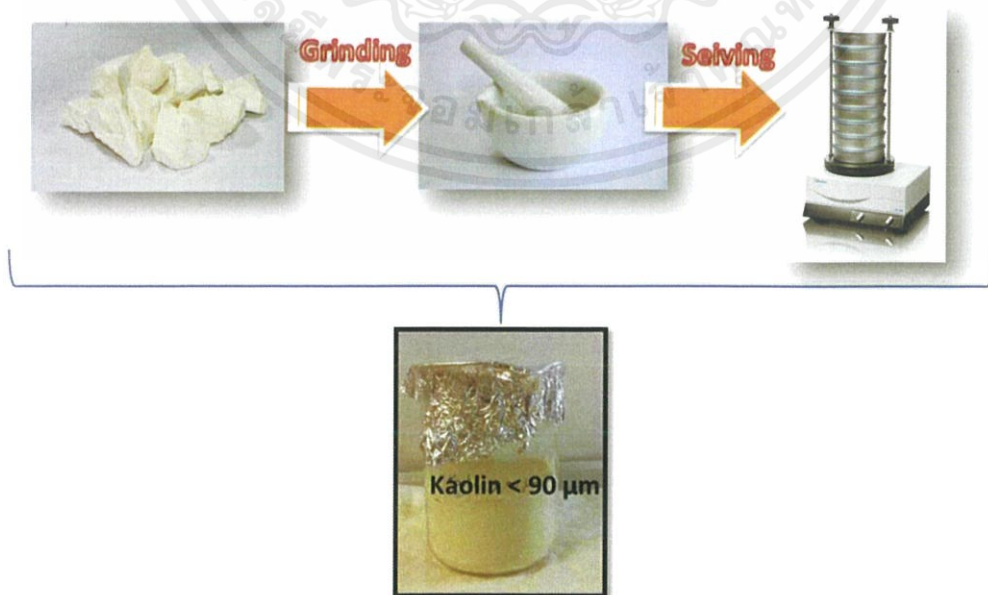
สืบเนื่องจากดินขาวนั้นมืองค์ประกอบเป็นอะลูมิเนียมซิลิเกต ดังนั้นผู้วิจัยจึงคาดว่าน่าจะสามารถนำมาทำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ และจากการศึกษางานวิจัยในข้างต้นพบว่าการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจากดินขาวนั้นสามารถทำได้ด้วย 2 วิธีการหลักๆ คือ การนำไปเผาก่อนแล้วค่อยนำมาไฮโดรเทอร์มอล ก็กับการนำมาไฮโดรเทอร์มอลก่อนเพื่อเปลี่ยนโครงสร้างแล้วนำมาไฮโดรเทอร์มอลอีกที เพื่อให้ฟอร์มเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทางผู้วิจัยจะเลือกกระบวนการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลสองครั้ง เนื่องจากให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่า อีกทั้งยังเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากกว่า

โดยในงานวิจัยครั้งนี้จะทำการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจากดินขาวก่อน แล้วจึงทำการศึกษาอัตราส่วนของ Si/Al ซึ่งอัตราส่วนนี้จะมีผลต่อความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทางผู้วิจัยคาดว่าถ้าทำการเติมอัตราส่วนของอะลูมิเนียมในปริมาณที่มากขึ้นก็จะส่งผลให้ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นด้วย โดยมีรายละเอียดของสารตั้งต้น กระบวนการทดลอง สารเคมีที่ใช้ และขั้นตอนการดำเนินงานดังนี้

3.1 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้

3.1.1 ดินขาว และการคัดกรองขนาด

เนื่องจากดินขาวที่ซื้อมาจากจังหวัดลำปางนั้นมีลักษณะเป็นก้อนใหญ่ๆ บวมมากับผงๆ จึงจำเป็นต้องใช้ครกบดดินขาวที่ก้อนใหญ่นั้นให้กลายเป็นผงเสียก่อน หลังจากนั้นนำดินขาวที่มีลักษณะเป็นผงนั้นไปเข้าเครื่องแยกขนาด (sieving) โดยจะเลือกนำดินขาวที่ขนาดต่ำกว่า 90 ไมโครเมตรไปใช้ในกระบวนการทดลอง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับครูในโรงเรียนที่ศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.2 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH) ดังแสดงในภาพที่ 3.2

โซเดียมไฮดรอกไซด์ใช้เป็นสารละลายในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

1. เป็นของแข็งสีขาวลักษณะเป็นเม็ด (beads)
2. มีค่ามวลโมเลกุล 39.997 กรัมต่อโมล
3. สูตรโมเลกุล คือ NaOH
4. ซื้อจากบริษัท SIGMA-ALDRICH ขนาด 2.5 กิโลกรัม

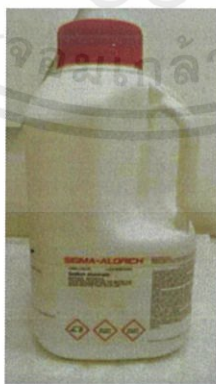


ภาพที่ 3.2 โซเดียมไฮดรอกไซด์

3.1.3 โซเดียมอะลูมิเนต (Sodium aluminate, NaAlO₂) ดังแสดงในภาพที่ 3.3

โซเดียมอะลูมิเนตใช้ในการปรับอัตราส่วนของ Si/Al ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เป็นผงของแข็งสีขาว
2. มีค่ามวลโมเลกุล 81.97 กรัมต่อโมล
3. สูตรโมเลกุล คือ NaAlO₂
4. ซื้อจากบริษัท SIGMA-ALDRICH ขนาด 2.5 กิโลกรัม

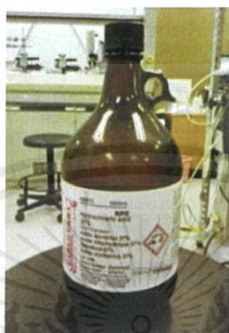


ภาพที่ 3.3 โซเดียมอะลูมิเนต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.4 กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) ดังแสดงในภาพที่ 3.4 ใช้ในการทำปฏิกิริยากับสารปนเปื้อน (impurity) ที่อยู่ในดินขาว

1. เป็นของเหลวสีใส
2. มีค่ามวลโมเลกุล 36.461 กรัมต่อโมล
3. สูตรโมเลกุล คือ HCl
4. ซื้อจากบริษัท CARLO ERBA ปริมาตร 2500 มิลลิลิตร ความเข้มข้น 37 เปอร์เซ็นต์



ภาพที่ 3.4 กรดไฮโดรคลอริก

3.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจากดินขาวด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยปราศจากการเผา

3.2.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้

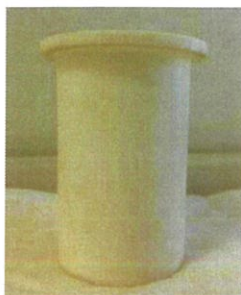
1. ออโตเคลป (Autoclave) ขนาด 100 มิลลิลิตร



ภาพที่ 3.5 ออโตเคลป

2. เทฟลอนไลน์ (Teflon lined) ขนาด 100 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.6 เทฟลอนไลน์

3. ตู้อบลมร้อนแบบมีพัดลม (Oven) จากบริษัท Memmert รุ่น UF 160
 - ความจุ 161 ลิตร
 - ช่วงอุณหภูมิ 5°C ถึง 300°C



ภาพที่ 3.7 ตู้อบลมร้อน

4. ช้อนตักสาร (Spatula)
5. ชุดเมมเบรนกรองสารระบบสุญญากาศ (Vacuum filtration membrane)
 - ขนาด 250 ml/1000 ml จากบริษัท SUPELCO



ภาพที่ 3.8 ชุดเมมเบรนกรองระบบสุญญากาศ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. เยื่อกรองไนลอน (Nylon membrane filters) จากบริษัท Whatman, CAT No 7404-004

-ขนาดรูกรอง 0.45 μm

-เส้นผ่านศูนย์กลางเยื่อกรอง 47 mm



ภาพที่ 3.9 เยื่อกรองไนลอน

7. ขวดพลาสติก (plastic bottles) ขนาด 60 ml

8. ปีกเกอร์พลาสติก (plastic beaker) ขนาด 250 ml

9. ปีกเกอร์แก้ว (beaker) ขนาด 250 ml

10. แผ่นเปลวอะลูมิเนียม (aluminium foil)

11. เครื่องเขย่าคัดแยกอนุภาคด้วยตะแกรง (sieving machine)

-จากบริษัท Retch รุ่น AS200



ภาพที่ 3.10 เครื่องเขย่าคัดแยกอนุภาคด้วยตะแกรง

12. ปั๊มสุญญากาศ (Rotary pump)



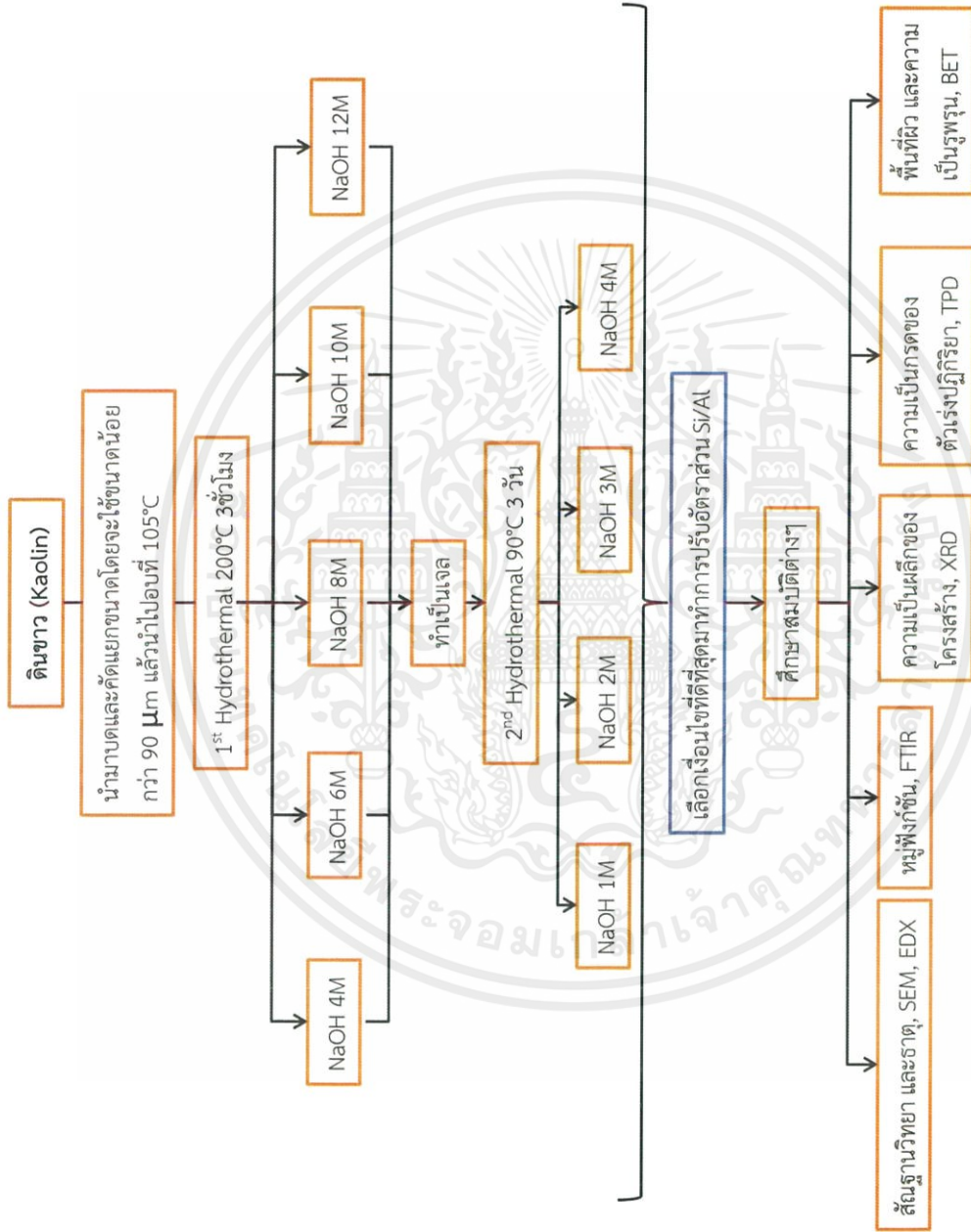
ภาพที่ 3.11 ปั๊มสุญญากาศ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

13. เครื่องชั่งสาร (weight balance)
14. เครื่องปั่นกวนสาร (Stirrer)
15. กระบอกตวง (Cylinder)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.12 แผนภาพแสดงขั้นตอนการวิจัย (Scope of study)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจากดินขาว

ทำการทดลองเบื้องต้นตามผลงานวิจัยของ Jing-Quan Wang, Ya-Xi Huang, Yuanming Pan, และ Jin-Xiao Mi คือ ทำการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 240°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงที่โซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์ แต่ในการทดลองนี้ได้ลดอุณหภูมิลงเหลือ 200 °C และทำการศึกษาความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มเพื่อที่จะศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ดังนี้

การทำไฮโดรเทอร์มอลครั้งแรก (1st Hydrothermal)

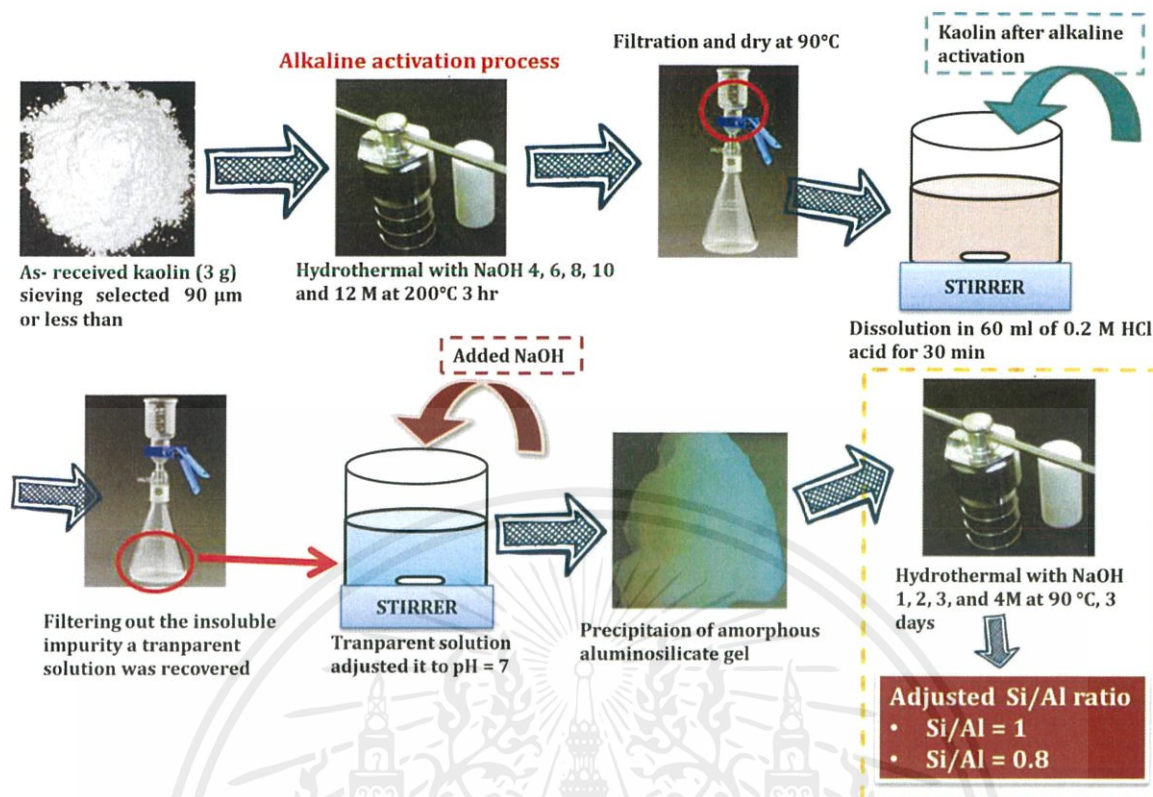
1. นำดินขาวไปคัดขนาดโดยจะเอาขนาดต่ำกว่าหรือเท่ากับ 90 ไมโครเมตร
2. นำดินขาวหนัก 3 กรัมมาผสมกับ NaOH ความเข้มข้น 4, 6, 8, 10, และ 12M ปริมาณ 16 มิลลิลิตร คนให้เข้ากัน
3. นำไปไฮโดรเทอร์มอล 200 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาทำการหยุดปฏิกิริยา (Quench) โดยนำไปแช่ในถังน้ำแข็ง
4. เมื่อออโตเคลฟ (autoclave) เย็นลงนำดินขาวที่ผสมกับ NaOH ออกมารองโดยใช้ Vacuum filtration membrane แล้วปรับ pH ให้เป็นกลางโดยใช้น้ำปอดประจุ
5. เมื่อดินขาวเป็นกลางแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 1 คืน
6. นำดินขาวที่อบแล้วมาใส่น้ำปริมาณ 10 มิลลิลิตรแล้วปั่นกวนให้เข้ากัน เพื่อช่วยให้ดินขาวกระจายตัวดีขึ้น
7. เมื่อดินขาวกระจายตัวดีแล้วเติมกรด HCl 0.2 M ปริมาตร 60 มิลลิลิตรแล้วปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที
8. เมื่อครบเวลา 30 นาทีแล้วนำสารละลายกรดที่มีดินขาวอยู่มารองแล้วนำสารละลายที่ผ่านการกรองแล้วมาปรับ pH ให้เป็น 7
9. ทำการปรับ pH สารละลายโดยเติม NaOH โดยในขณะที่ใส่ NaOH สารละลายจากสีใสก็จะเกิดการฟอร์มตัวเป็นเจลสีขาว
10. นำสารละลายที่เกิดการฟอร์มตัวเป็นเจลมารองเอาน้ำออก แล้วเก็บเจลที่ได้ใส่ขวดพลาสติกปริมาตร 60 มิลลิลิตร

การทำไฮโดรเทอร์มอลครั้งที่ 2 (2nd Hydrothermal)

11. นำเจลที่อยู่ในขวดพลาสติก 60 มิลลิลิตร ใส่ NaOH ความเข้มข้น 1, 2, 3, และ 4M ปริมาตร 45 มิลลิลิตร แล้วนำไปผสมให้เข้ากันโดยเครื่อง homogenizer ที่ความเร็วรอบ 30000 รอบต่อนาที
12. หลังจากนั้นปิดฝาให้แน่นแล้วนำไปไฮโดรเทอร์มอล 90 °C เป็นเวลา 3 วัน หลังจากนั้นล้างด้วยน้ำปอดประจุแล้วนำไปอบที่ 90 °C ซ้ำมคืน

ขั้นตอนการปรับอัตราส่วน Si/Al

13. นำเงื่อนไขที่ดีที่สุดของการทดลองในข้อที่ 11 มาทำการเติม NaAlO₂ โดยคำนวณเป็นอัตราส่วนโดยโมล (นำโซเดียมอะลูมิเนตละลายในโซเดียมไฮดรอกไซด์ก่อนแล้วค่อยผสมกับเจล)



ภาพที่ 3.13 กระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจากดินขาว

3.3 การตรวจวัดและวิเคราะห์สมบัติต่างๆ

นำตัวอย่างของดินขาวหลังไฮโดรเทอร์มอลเสร็จทั้ง 2 ครั้ง ไปทำการวิเคราะห์เพื่อศึกษาข้อเหมือน และข้อแตกต่างของแต่ละเงื่อนไข อีกทั้งยังศึกษาลักษณะและสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้ในแต่ละกรณีเพื่อให้ได้เงื่อนไขที่ดีที่สุด

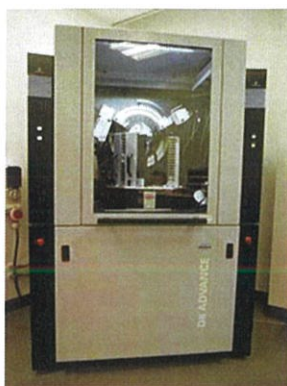
3.3.1 วิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ใช้วิเคราะห์ความเป็นผลึกของสารหลังจากการไฮโดรเทอร์มอลทั้ง 2 ครั้งเพื่อดูอิทธิพลของความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยเงื่อนไขที่ใช้ในการวิเคราะห์ดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขในการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์

X-ray Diffractometer	Bruker model AXS, d8 Advance
2θ	5 – 65 degree
Power	40 kV, 40 mA
Increment (Step size)	0.016 degree
Scanspeed (Step time)	0.5 s

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.14 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

3.3.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

เป็นการศึกษาหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยในการวัดจะมีการเตรียมตัวอย่างตามขั้นตอนดังนี้

1. นำผงของตัวอย่าง 0.5 mg ผสมกับผง Potassium bromide (KBr) 250 mg
2. นำผงที่ทำการผสมในข้อ 1 ไปอัดด้วยเครื่องไฮดรริก เป็นเวลา 5 นาที เพื่อขึ้นรูปให้เป็นแผ่นซึ่งจะเอามาใช้ในการวิเคราะห์ แสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

FTIR Spectrometer	Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer
Measurement mode	Transmission
Wavenumber range	400–4000 cm^{-1}



ภาพที่ 3.15 เครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.3 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิคการดูดซับ การคายซับของก๊าซไนโตรเจน (N_2 – adsorption desorption isotherm)

เป็นการวัดพื้นที่ผิว (Surface area) และความเป็นรูพรุน (Porosity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้การดูดซับ (adsorption) และการคายซับ (desorption) ของก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิคงที่ โดยมีเงื่อนไขของการวิเคราะห์ดังแสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 เงื่อนไขในการวิเคราะห์พื้นผิว และความเป็นรูพรุน

เครื่องวัดการดูด คายซับก๊าซไนโตรเจน	Quantachrome NOVA 2000e
Sample weight	0.1000 g
Degas status	300°C , 3 hr
Analysis Point	Adsorption 40 point, Desorption 34 point และ BET 11 point
Carrier gas	N_2



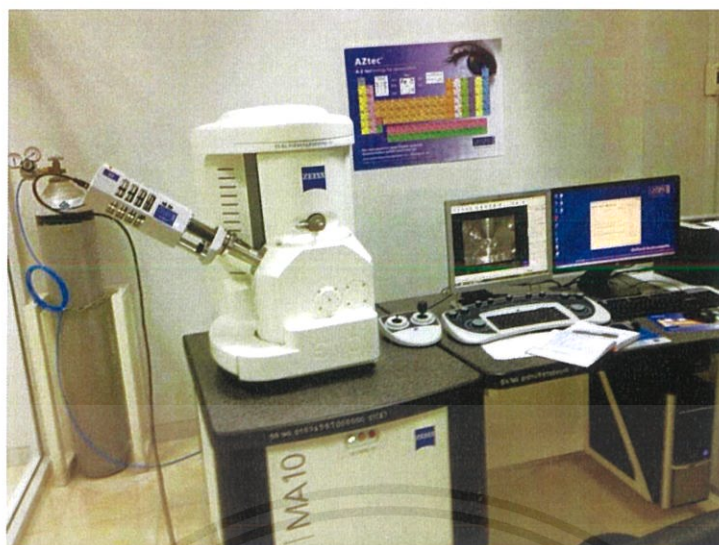
ภาพที่ 3.16 เครื่องวัดการดูดซับด้วยไนโตรเจน

3.3.4 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

เป็นการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพ หรือสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ โดยตัวอย่างก่อนนำไปวัดจะต้องทำการเคลือบทองด้วยเทคนิคสปัตเตอริง (Sputtering) ก่อนเพื่อให้เห็นภาพได้คมชัดมากยิ่งขึ้น โดยมีเงื่อนไขในการวัดดังแสดงในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 เงื่อนไขในการวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด

Scanning electron microscope	ZEISS, EVO MA10
Magnification	300X, 500X, 1000X, และ 3000X



ภาพที่ 3.17 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

3.3.5 การวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการคายซับโดยเพิ่มอุณหภูมิ (Temperature programmed desorption, TPD)

เป็นการวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยจะให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำการดูดซับก๊าซแอมโมเนียไว้ หลังจากนั้นก็จะทำการให้อุณหภูมิเพื่อดูการคายซับของก๊าซแอมโมเนีย โดยมีเงื่อนไขการทดลองดังนี้ [25] ดังแสดงในตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 เงื่อนไขในการวัดความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

Temperature programmed desorption	Metal dispersion analyzer, BELCAT-B
Purging He	300°C, 60 min, flow rate 30ml/min
Cooled	100°C
Purging NH ₃	100°C, 75 min, flow rate 50ml/min
Purging He (removed physisorbed)	Flow rate 50ml/min, 60 min
heated	600°C, rate 10°C/min

3.3.6 การวิเคราะห์ธาตุวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ และคุณภาพโดยการตรวจวัดรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive X-ray spectrometer, EDX)

เป็นเทคนิคที่ใช้หาธาตุในตัวอย่างหลังสังเคราะห์เสร็จ เพื่อที่จะทราบอัตราส่วนของ Si/Al ที่อยู่ในตัวอย่าง

โดยใช้เครื่องวัดรังสีเอ็กซ์จากบริษัท Hitachi รุ่น S3400N

3.3.7 Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry (Pyrolysis-GCMS)

เป็นการใช้ gas chromatography ในการหาสารประกอบจากกากสบูดำ และกากสบูดำที่ใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะมีตัว furnace ที่ใช้ในการเผากากสบูดำ และเผากากสบูดำที่ใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาให้กลายเป็นไอ แล้วต่อตรงเข้าตัว GCMS เพื่อวิเคราะห์สารประกอบที่ได้ โดยจะใช้เครื่องเอกซเรย์เป็นเอกซเรย์ที่ส่งวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยามให้นำไปใช้ประโยชน์การค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Pyrolysis-GCMS เพื่อทำการวิเคราะห์หาปริมาณ กรดไขมัน สายโซ่ตรงที่มีพันธะเดี่ยว พันธะคู่ พันธะสาม วงอะโรมาติก รวมถึงสารประกอบที่มีออกซิเจน และไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ



ภาพที่ 3.18 เครื่อง Pyrolysis-GCMS และถ้วยใส่ตัวอย่างและลำดับการใส่สารในการนำไปวิเคราะห์

3.3.8 การวิเคราะห์ความชื้นด้วยการไตเตรต (Karl Fischer)

เป็นการใช้สาร Hydranol ในการจับกับโมเลกุลของน้ำแล้วทำการเก็บเป็นตัวอ้างอิง หลังจากนั้นทำการเทียบหาปริมาณ Hydranol ที่ใช้ในสารละลายก็จะสามารถรู้ว่ามีปริมาณน้ำอยู่เท่าไรในสารตัวอย่าง



ภาพที่ 3.19 เครื่อง Karl Fischer

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

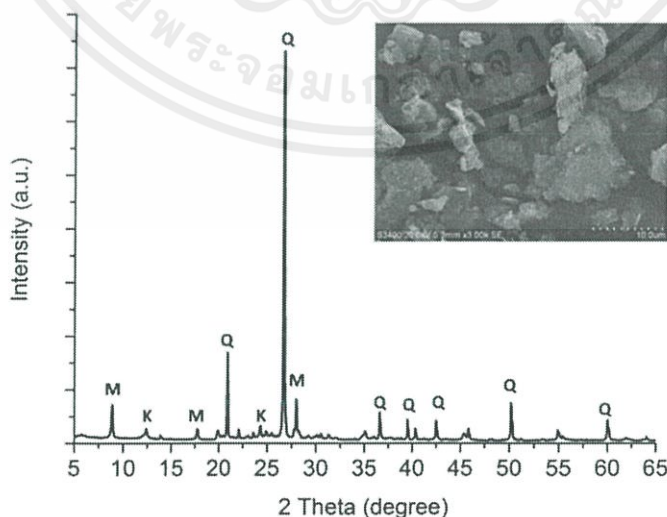
บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในงานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากดินขาว ซึ่งกระบวนการในการสังเคราะห์นั้นจะต้องทำการทำลายโครงสร้างเดิมของดินขาวก่อน ซึ่งวิธีการโดยทั่วไปนั้นจะใช้กระบวนการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (Calcination) เพื่อทำให้เฟสแปลกปลอม เช่น Muscovite และ Quartz ที่อยู่ในดินขาวนั้นกลายเป็นอะมอร์ฟัส ซึ่งกระบวนการเผานี้ไม่สามารถทำลายเฟสแปลกปลอมได้หมด เนื่องจากเฟสแปลกปลอมดังกล่าวทนต่ออุณหภูมิสูง ดังนั้นวิธีการที่ผู้ทำการทดลองเลือกใช้ในงานวิจัยนี้ คือ จะนำดินขาวไปไฮโดรเทอร์มอลไนโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อให้เกิดกระบวนการ Alkaline activation หลังจากนั้นจะนำไปทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริก แล้วนำไปไฮโดรเทอร์มอลต่ออีกหนึ่งครั้ง เพื่อให้เกิดการฟอร์มตัวขึ้นใหม่เป็นซีโอไลต์ ดังนั้นจึงสามารถสรุปเพื่อให้เกิดความเข้าใจตรงกันว่ากระบวนการในการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากดินขาวที่ผู้ทำการทดลองใช้นั้นจะแบ่งออกเป็นการไฮโดรเทอร์มอล 2 รอบ รอบแรกเพื่อให้เกิดกระบวนการ Alkaline activation รอบที่ 2 เพื่อให้เกิดกระบวนการเกิดผลึก (Crystallization)

4.1 การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในกระบวนการ alkaline activation (ไฮโดรเทอร์มอลครั้งแรก)

ในกระบวนการ Alkaline activation นั้นจะนำดินขาว 3 กรัมมาไฮโดรเทอร์มอลด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นที่ 4, 6, 8, 10 และ 12 โมลาร์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งเมื่อดูจากกราฟ XRD และภาพ SEM ของดินขาวที่ยังไม่ได้ผ่านการไฮโดรเทอร์มอลนั้นจะเห็นว่ามีเฟสของ Quartz และ Muscovite ค่อนข้างสูงโดยมีเฟสของดินขาวอยู่เพียงเล็กน้อย ส่วนจากภาพ SEM นั้นดินขาวจะมีลักษณะโครงสร้างเป็นแผ่นๆ ดังแสดงในภาพที่ 4.1

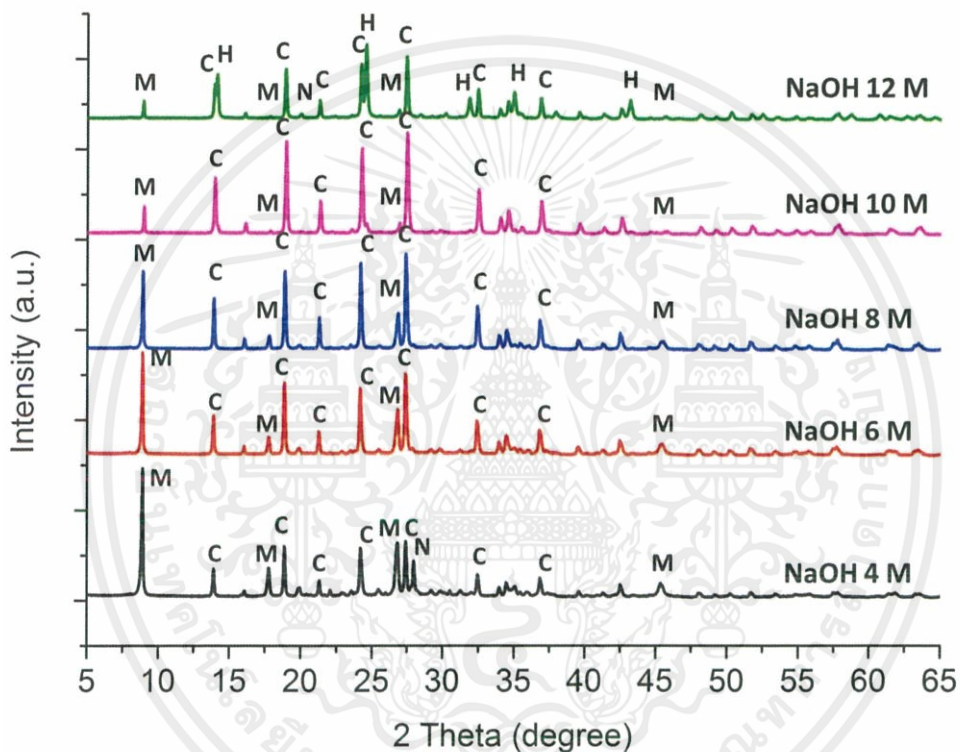


ภาพที่ 4.1 กราฟ XRD และภาพ SEM กำลังขยาย 3000X ของดินขาวจากธรรมชาติ

(M=Muscovite, K=Kaolin, และ Q=Quartz)

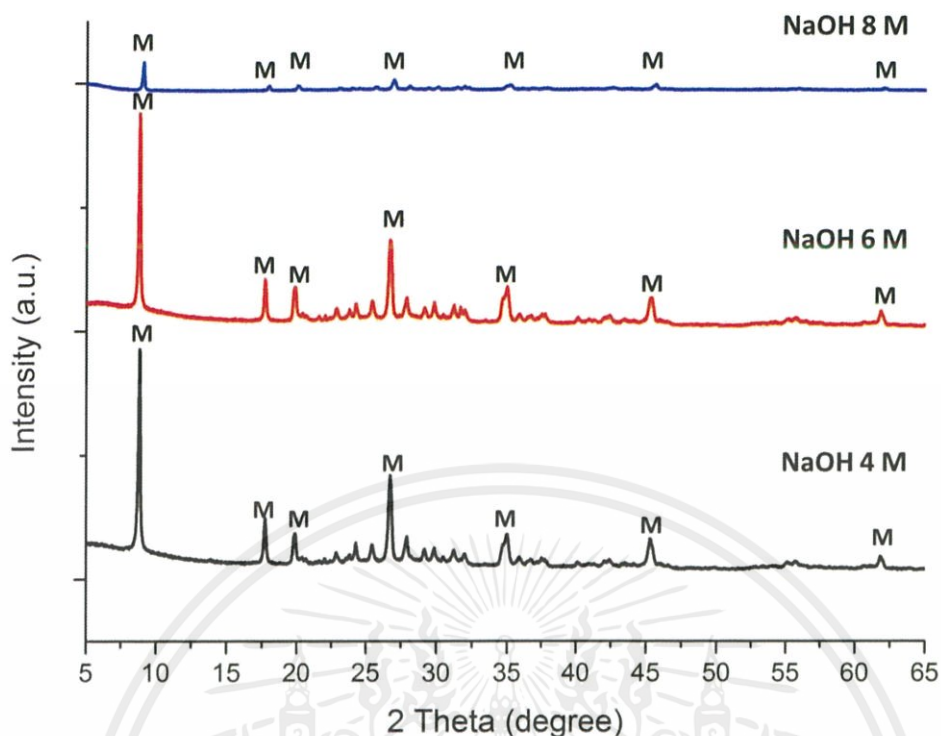
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลังจากนำดินขาวไปผ่านกระบวนการ Alkaline activation กับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆกัน พบว่าที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่สูงขึ้นเรื่อยๆ เฟสแปลกปลอมของดินขาวก็ลดลงเรื่อยๆ ซึ่งเฟสแปลกปลอมในที่นี้หมายถึง Muscovite ($KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$) และ Quartz (SiO_2) โดยเฟสแปลกปลอมพวกนี้จะถูกเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบโซเดียมอะลูมิโนซิลิเกตที่เรียกว่า Cancrinite ($Na_4Al_3Si_3O_{12}(OH)$) และ Nepheline hydrate ($Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$) โดยในเงื่อนไขที่ทำการไฮโดรเทอร์มอลด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 12 โมลาร์เฟสของ Quartz และ Muscovite ถูกเปลี่ยนไปเป็นเฟสของ Cancrinite ได้มากที่สุดแต่ในขณะเดียวกันนั้นก็เกิดเฟสของไฮโดรโซดาไลต์ (Hydrosodalite) ขึ้นมาด้วย ดังแสดงในภาพที่ 4.2



ภาพที่ 4.2 กราฟ XRD ของดินขาวที่ผ่านกระบวนการ Alkaline activation ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 4, 6, 8, 10, และ 12 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง (M=Muscovite, C=Cancrinite, N=Nepheline hydrate และ H=Hydrosodalite)

โดยหลังจากผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลครั้งแรกหรือกระบวนการ Alkaline activation แล้วจะนำดินขาวนั้นไปปั่นลงในกรดไฮโดรคลอริก 0.2 โมลาร์เพื่อเป็นการสกัดเอาอะลูมิเนียมและซิลิกอนออกจากโครงสร้างของดินขาว แล้วนำดินขาวที่เหลือ (insoluble impurity) ไปทำการตรวจวัดด้วย XRD พบว่าในเงื่อนไขที่ผ่านการ Alkaline activation ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นสูงตัว insoluble impurity จะเห็นเฟสของสิ่งแปลกปลอมน้อยซึ่งจากภาพที่ 4.3 จะเห็นได้ว่าเงื่อนไขที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ 8 โมลาร์เห็นเฟสของ Muscovite น้อยมากเมื่อเทียบกับเงื่อนไขที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ 4 และ 6 โมลาร์

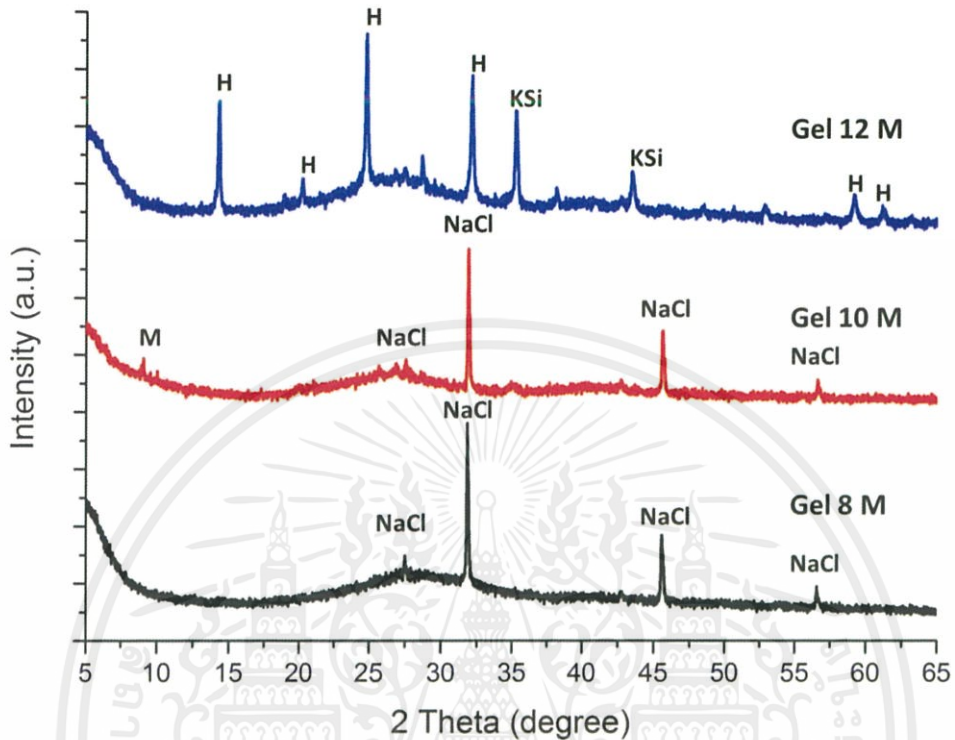


ภาพที่ 4.3 ดินขาวหลังจากผ่านกระบวนการ alkaline activation แล้วนำไปปั่นกวนในกรดไฮโดรคลอริก (Insoluble impurity) (M=Muscovite)

จากภาพที่ 4.3 จะเห็นได้ว่าได้ทำการแสดงผลถึงแค่เงื่อนไขที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ 8 โมลาร์ โดยเงื่อนไขไฮโดรเทอร์มอลด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10 และ 12 โมลาร์ไม่ได้แสดงผลเนื่องจากในขณะที่ดินขาวที่ผ่านกระบวนการ Alkaline activation ไปปั่นกวนในกรดนั้นพบว่าเมื่อครบเวลา 30 นาที ดินขาวในสารละลายกรดได้เกิดการฟอร์มตัวกันเป็นเจลจึงไม่สามารถแยกดินขาวออกจากสารละลายกรดได้ โดยที่ดินขาวฟอร์มตัวเป็นเจลนั้นน่าจะเกิดจากสาเหตุที่ทำการ Alkaline activation ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นสูงเกินไป ซึ่งสามารถอธิบายกลไกของการ Alkaline activation ได้ดังนี้ คือ เมื่อในระบบมีพลังงานมากพอโซเดียมไอออนจากสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะเข้าไปใช้ยึดเกาะร่วมกับพันธะ Si-O หรือ Al-O ซึ่งการที่ไปใช้ยึดเกาะร่วมกันนั้นก็ทำให้พันธะระหว่าง Si-O กับ Al-O อ่อนตัวลงทำให้เมื่อนำมาทำปฏิกิริยากับกรดแล้วซิลิกอนไอออน และอะลูมิเนียมไอออนสามารถหลุดออกมาอยู่ในสารละลายกรดได้ แต่ในขณะที่ซิลิกอนไอออน และอะลูมิเนียมไอออนหลุดมาอยู่ในสารละลายกรดนั้นโซเดียมไอออนก็หลุดออกมาด้วยเช่นกัน จึงทำให้ในสารละลายกรดมี โซเดียมไอออน อะลูมิเนียมไอออน และซิลิกอนไอออน ซึ่งโดยปกติในธรรมชาติของพวกซิลิกอนไอออน และ อะลูมิเนียมไอออนนั้นจะฟอร์มตัวอยู่ในรูป AlOH หรือ SiOH ซึ่งตัวไฮโดรเจนนั้นต่อมาจะหลุดออกแล้วตัวโซเดียมไอออนในระบบจะเข้ามาจับออกซิเจนแทนแล้วเกิดกระบวนการ Polymerization จับตัวกันเป็นเจลขึ้นมา หรือให้กล่าวอีกแง่หนึ่งได้ว่าเจลนั้นเกิดขึ้นเนื่องจากมีโซเดียมไอออนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ในกรณีที่ทำการไฮโดรเทอร์มอลด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4, 6, และ 8 โมลาร์นั้นหลังจากที่ทำการสกัดซิลิกอน และอะลูมิเนียมที่อยู่ในดินขาวให้ออกมาละลายอยู่ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกแล้ว จะนำสารละลายนั้นไปเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อให้เกิดการจับตัวเป็นอะลูมิเนียมซิลิเกตเจลซึ่งไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กลไกในการเกิดเจลเมื่อเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์นั้นก็สอดคล้องกับเหตุผลที่ได้กล่าวไปแล้วในข้างต้น



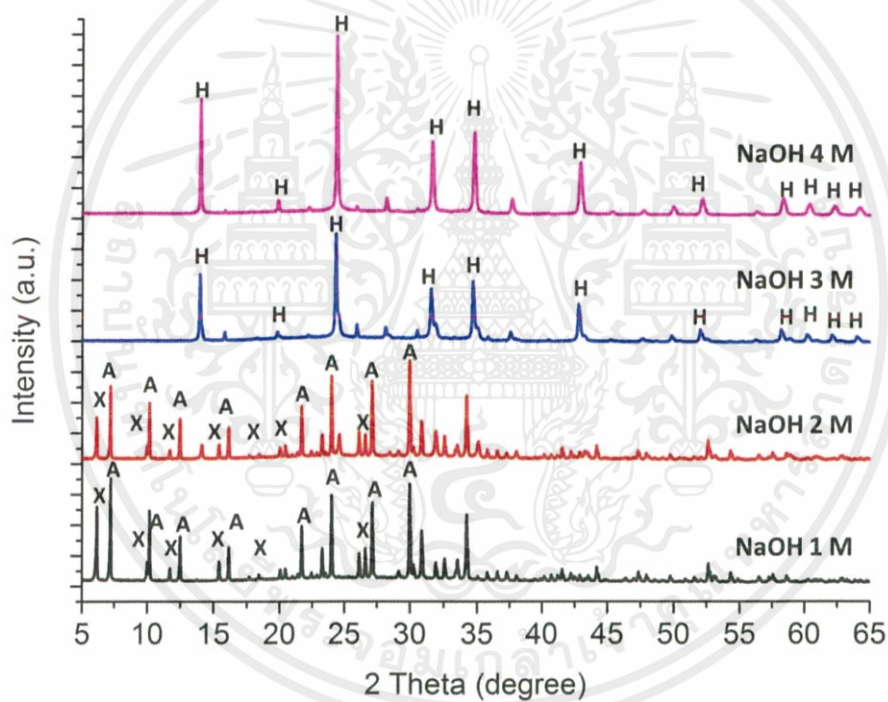
ภาพที่ 4.4 กราฟ XRD ของอะลูมิโนซิลิเกตเจลที่ได้จากดินขาวที่ผ่านการ alkaline activation ที่ 8, 10, g และ 12 โมลาร์ (NaCl=Sodiumchloride, M=Muscovite, H=Hydrosodalite, และ KSi=Potassium Silicon Hydride)

จากภาพที่ 4.4 แสดงกราฟ XRD ของเจลที่เงื่อนไขต่าง ๆ โดยจะเป็นการเปรียบเทียบเจลที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มอลด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 8, 10, และ 12 โมลาร์เพื่อให้เห็นความแตกต่างของเจลที่ผ่านการกรองเอาเฟสแปลกปลอมออก และเจลที่เกิดการกลายเป็นเจลในขณะการปั่นกวานกับกรดซึ่งยังมีเฟสแปลกปลอมปนอยู่ โดยจากสมมติฐานที่ตั้งไว้ คืออะลูมิโนซิลิเกตเจลที่ได้จากเงื่อนไขที่โซเดียมไฮดรอกไซด์ 4, 6, และ 8 โมลาร์นั้นตัวเจลควรจะมีลักษณะเป็นอะมอร์ฟัส (Amorphous) แต่เมื่อนำเจลนั้นมาวัดด้วย XRD พบว่าเจลมีผลึกบางอย่างปนอยู่ ซึ่งผลึกนั้นก็คือผลึกของโซเดียมคลอไรด์ หรือเกลือ ซึ่งโซเดียมคลอไรด์นี้น่าจะมาจาก 2 กระบวนการด้วยกัน กระบวนการแรก คือ เมื่อนำดินไปผ่านกระบวนการ Alkaline activation ทำให้มีโซเดียมแทรกอยู่ในโครงสร้างดินขาว พอนำดินไปทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริกจึงอาจทำให้โซเดียมไอออนไปจับกับคลอไรด์ไอออนเกิดเป็นผลึกโซเดียมคลอไรด์ขึ้นมาได้ หรือ อีกกระบวนการหนึ่ง คือ สารละลายของกรดไฮโดรคลอริกที่ผ่านการทำปฏิกิริยากับดินขาวแล้วนั้นจะต้องผ่านการเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อให้เกิดการตกตะกอนเป็นเจลออกมาซึ่งกระบวนการนี้ก็อาจทำให้เกิดเกลือได้ ส่วนในกรณีของเจล 10 โมลาร์นั้นจะเห็นว่ายังมีเฟสของ Muscovite และ เฟสของโซเดียมคลอไรด์เกิดขึ้น ในกรณีของการเกิดเฟสของโซเดียมคลอไรด์นั้นจะเห็นได้ว่าเงื่อนไขนี้เป็นเจลโดยไม่ต้องเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังนั้นจึงสามารถบอกได้ว่าเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่เกิดขึ้นเกิดจากโซเดียมที่เข้าไปแทรกในดินขาวในกระบวนการ Alkaline การค้าไม่ว่าการณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

activation ทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริก ส่วนในกรณีของเฟส Muscovite นั้นเกิดจากการที่ดินขาวที่ทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริกเกิดการกลายเป็นเจลทำให้ไม่สามารถร่อนเฟสแปลกปลอมที่ไม่ละลายในกรดไฮโดรคลอริกออกไปได้จึงทำให้พบเฟสของ Muscovite อยู่ในเจลด้วย ท้ายที่สุดในกรณีของเจล 12 โมลาร์นั้นพบเฟสของไฮโดรโซดาไลต์ และเฟสของโพแทสเซียมซิลิกอนไฮดรอกไซด์

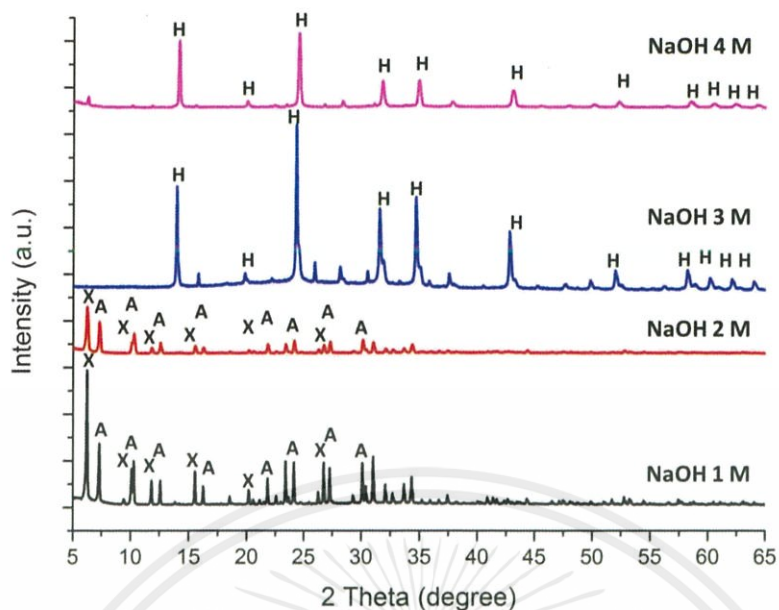
4.2 การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในกระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ (ไฮโดรเทอร์มอลครั้งที่สอง)

หลังจากที่ทำการสังเคราะห์อะลูมิโนซิลิเกตเจลจากดินขาวแล้ว จะนำเจลในเงื่อนไขต่างๆ มาทำการไฮโดรเทอร์มอลด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 1, 2, 3, และ 4 โมลาร์ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วัน

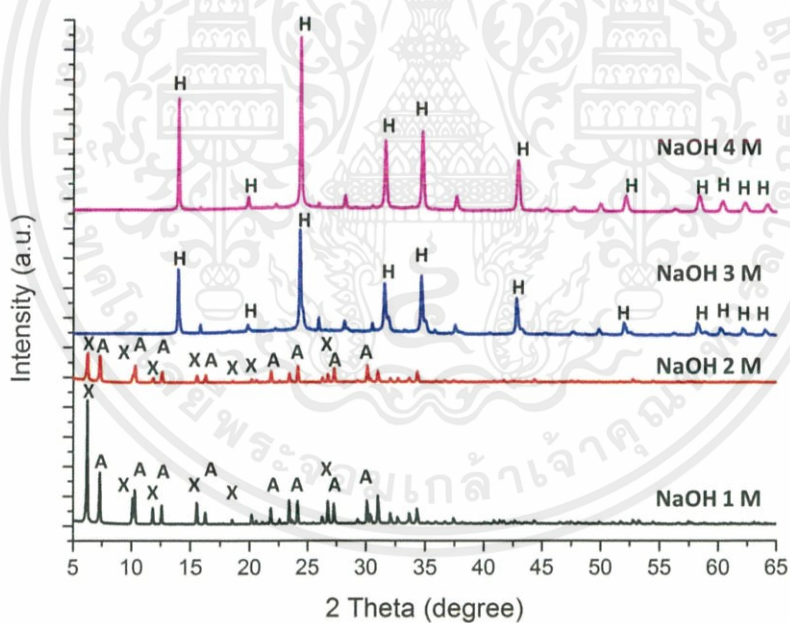


(ก) Alkaline activation NaOH 4 M

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ข) Alkaline activation NaOH 6 M



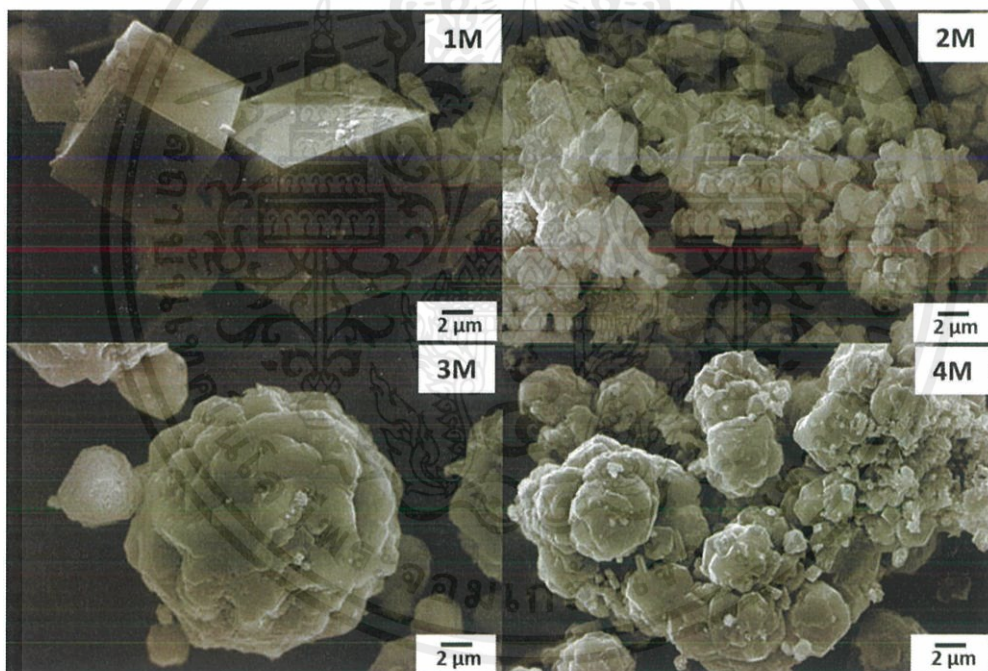
(ค) Alkaline activation NaOH 8 M

ภาพที่ 4.5 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ในเงื่อนไข Alkaline activation ที่ 4, 6, และ 8 โมลาร์ ก, ข, และค ตามลำดับที่ทำการไฮโดรเทอร์มอลในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่างๆกันที่ อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วัน (A=Zeolite A, X=Zeolite X, และH=Hydrosodalite)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

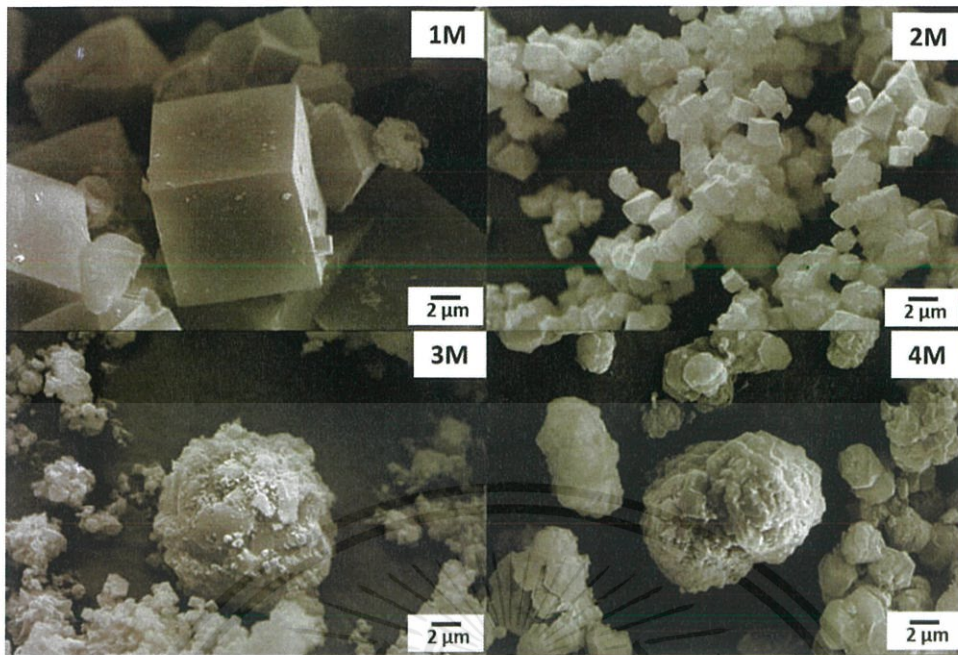
จากภาพที่ 4.5 แสดงกราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ในเงื่อนไข Alkaline activation ที่ 4, 6, และ 8 โมลาร์ ก, ข, และค ตามลำดับที่นำมาไฮโดรเทอร์มอลกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน โดยจะเห็นได้ว่ากราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ในแต่ละเงื่อนไขจะมีลักษณะคล้ายคลึงกัน

จากผลการทดลองที่นำเจล 8 โมลาร์ (เจลในเงื่อนไข Alkaline activation ที่ 8 โมลาร์) มาไฮโดรเทอร์มอลกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วันนั้นพบซีโอไลต์ A ปริมาณมากปะปนกับซีโอไลต์ X บางส่วน โดยลักษณะซีโอไลต์ A ที่พบนั้นมีผลึกสมบูรณ์ ลักษณะเป็นลูกบาศก์ (Cubic) เห็นขอบ เห็นเหลี่ยมชัดเจน ส่วนในกรณีที่นำมาไฮโดรเทอร์มอลกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ 2 โมลาร์นั้นพบว่าซีโอไลต์ A เกิดการหลอมติดกัน เริ่มเห็นขอบของลูกบาศก์ไม่ชัดเจน ต่อมาในกรณีที่นำมาไฮโดรเทอร์มอลกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ 3 โมลาร์นั้นพบว่าซีโอไลต์ A ที่สังเคราะห์ได้นั้นเกิดการหลอมรวมกลายเป็นก้อนกลมๆขนาดใหญ่ ในขณะที่เดียวกันก็พบเฟสของไฮโดรโซดาไลต์ด้วย ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องมาจากใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นสูงเกินไป และท้ายที่สุดเมื่อนำไปไฮโดรเทอร์มอลกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4 โมลาร์พบว่าก้อนกลมๆที่เกิดจากซีโอไลต์ A หลอมรวมกันนั้นได้มาอยู่รวมๆกัน ดังแสดงในภาพที่ 4.6

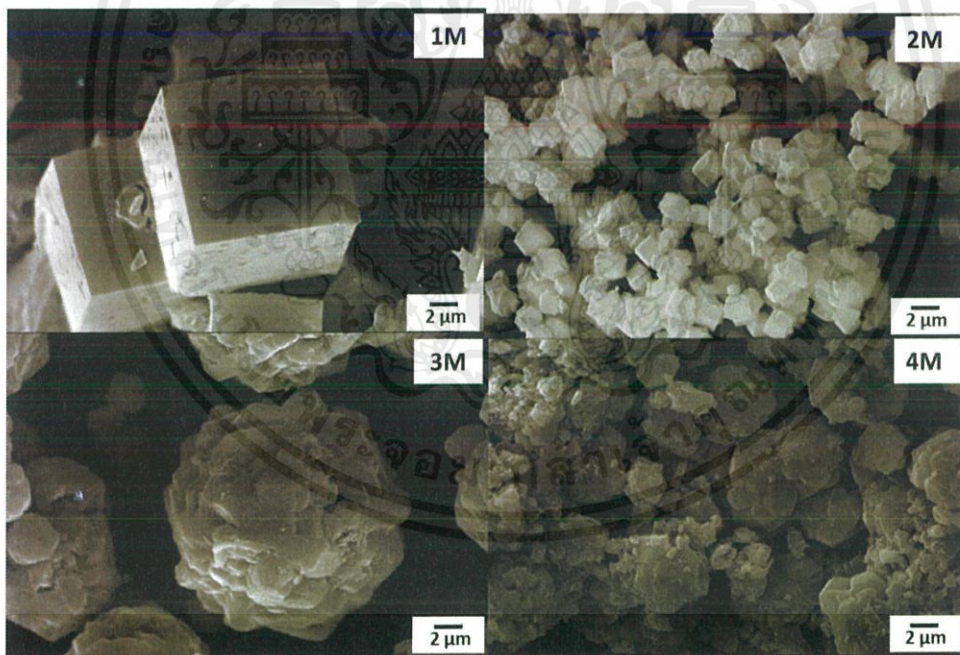


(ก)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



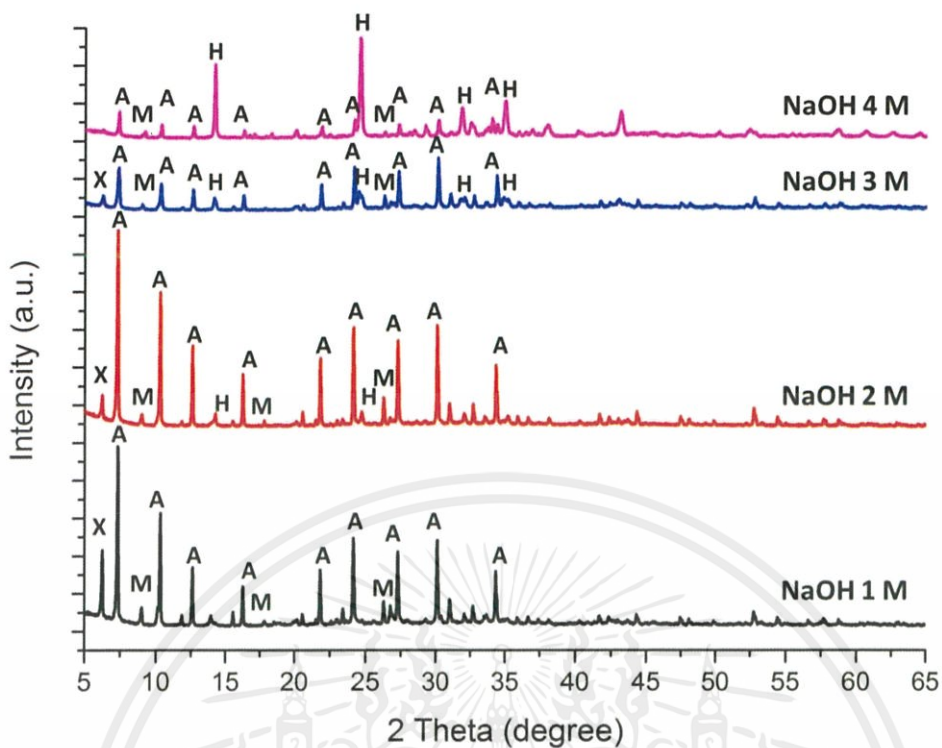
(ข)



(ค)

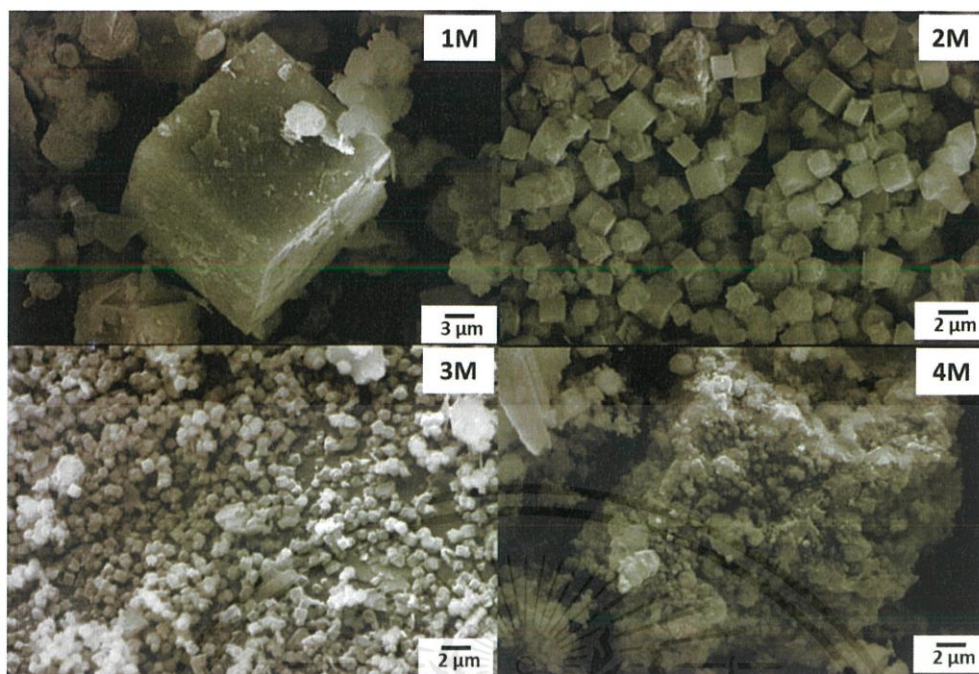
ภาพที่ 4.6 ภาพ SEM กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากดินขาวที่ผ่านการ Alkaline activation ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4, 6, และ 8 โมลาร์ ก, ข, และค ตามลำดับแล้วนำมาไฮโดรเทอร์มอลต่อด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่างๆกันที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วัน (1M=NaOH 1 M, 2M=NaOH 2 M, 3M=NaOH 3 M, และ 4M=NaOH 4 M)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



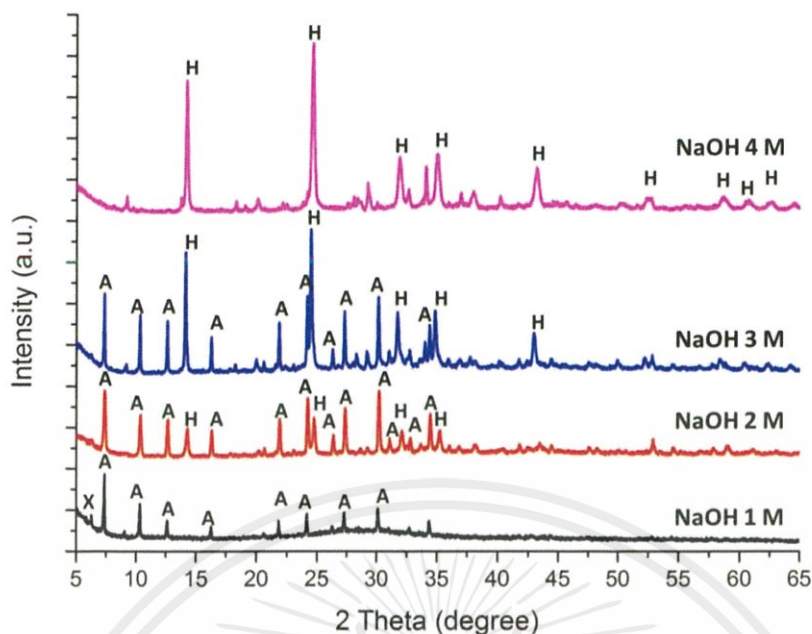
ภาพที่ 4.7 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ในเงื่อนไข Alkaline activation ที่ 10 โมลาร์ที่ทำการไฮโดรเทอร์มอลในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่างๆกันที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วัน (A=Zeolite A, X=Zeolite X, H=Hydrosodalite และ M=Muscovite)

จากภาพที่ 4.7 แสดงกราฟ XRD ของเจล 10 โมลาร์ที่นำไปไฮโดรเทอร์มอลกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ จะเห็นได้ว่าในกราฟของทุกๆความเข้มข้นจะมีเฟสของ Muscovite อยู่เนื่องจากในเงื่อนไขนี้ตอนนำดินขาวไปปั่นกวนในกรดไฮโดรคลอริกดินขาวได้กลายเป็นเจลทำให้ไม่สามารถแยก Insoluble impurity ออกได้ซึ่งเฟสของ Muscovite นี้จะส่งผลต่อผลึกของซีโอไลต์ได้ โดยในกรณีที่ทำการไฮโดรเทอร์มอลกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์นั้นจะพบเฟสของซีโอไลต์ A ปะปนอยู่กับเฟสของซีโอไลต์ X และรอบๆซีโอไลต์นั้นจะประกอบไปด้วยเศษผงเล็กๆซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นของเฟส Muscovite ส่วนในการไฮโดรเทอร์มอลกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ 2 โมลาร์นั้นพบว่าเห็นเฟสของซีโอไลต์ A มากขึ้นแต่ในขณะเดียวกันก็เกิดเฟสของไฮโดรโซดาไลต์ขึ้นมาซึ่งเฟสนี้จะไปเกาะตามพื้นผิวของซีโอไลต์ทำให้ซีโอไลต์ที่ได้มีขอบของลูกบาศก์ไม่ชัดเจน ต่อมาในกรณีไฮโดรเทอร์มอลกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ 3 โมลาร์พบว่าพบเฟสของไฮโดรโซดาไลต์สูงขึ้น และพบว่าผลึกของซีโอไลต์ A เริ่มเกาะกลุ่มรวมกัน ท้ายที่สุดในการไฮโดรเทอร์มอลด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4 โมลาร์นั้นพบเฟสไฮโดรโซดาไลต์สูงมากที่สุดจนทำให้เห็นรูปร่างของซีโอไลต์ A ไม่ชัดเจนโดยจะเห็นลักษณะเป็นก้อนใหญ่ๆ ดังแสดงในภาพที่ 4.8

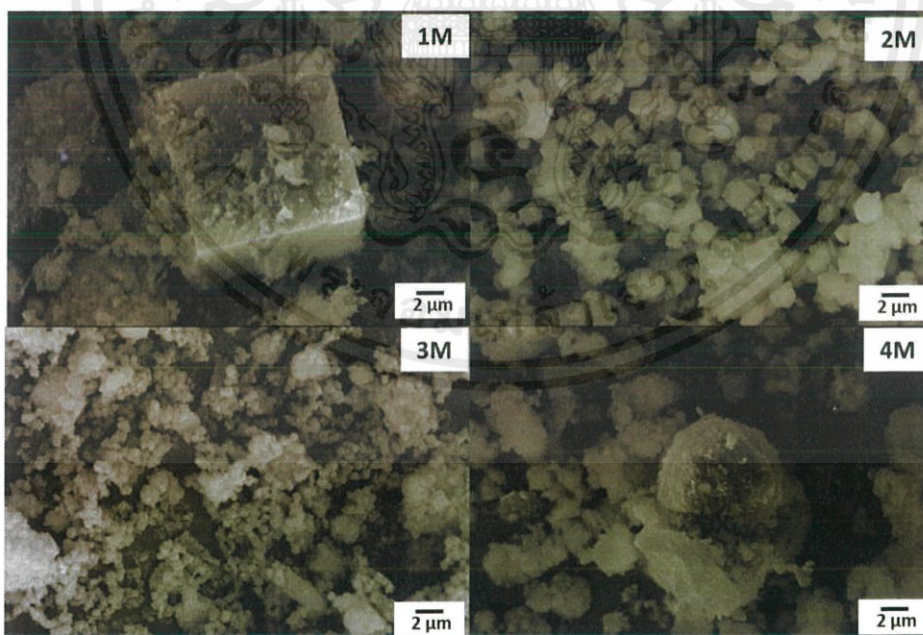


ภาพที่ 4.8 ภาพ SEM กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากดินขาวที่ผ่านการ Alkaline activation ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10 โมลาร์แล้วนำมาไฮโดรเทอร์มอลต่อด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้นต่าง ๆ กันที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วัน (1M=NaOH 1 M, 2M=NaOH 2 M, 3M=NaOH 3 M, และ 4M=NaOH 4 M)

จากภาพที่ 4.9 แสดงกราฟ XRD ของเจล 12 โมลาร์ที่นำไปไฮโดรเทอร์มอลกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน โดยผลจากการที่ไฮโดรเทอร์มอลกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์นั้นพบว่า มีผลึกของซีโอไลต์ A ปนอยู่กับผลึกของซีโอไลต์ X และรอบๆ ผลึกนั้นประกอบด้วยเศษผงเล็กๆ ในกรณีของไฮโดรเทอร์มอลกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ 2 โมลาร์นั้นจากกราฟ XRD จะพบว่ามีเฟสของไฮโดรโซดาไลต์เกิดขึ้น และลักษณะของซีโอไลต์ A ที่ได้เริ่มเกิดการหลอมรวมติดกัน ส่วนในกรณีที่ไฮโดรเทอร์มอลด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 3 และ 4 โมลาร์นั้นพบว่าเฟสของไฮโดรโซดาไลต์สูงขึ้นเรื่อยๆ ตามความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ โดยในกรณีของ 3 โมลาร์นั้นยังพบผลึกของซีโอไลต์ A อยู่บ้าง แต่ในกรณี 4 โมลาร์นั้นไม่พบผลึกของซีโอไลต์ A อยู่เลย ดังแสดงในภาพที่ 4.10



ภาพที่ 4.9 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ในเงื่อนไข Alkaline activation ที่ 12 โมลาร์ที่ทำการไฮโดรเทอร์มอลในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่างๆกันที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วัน (A=Zeolite A, X=Zeolite X, และ H=Hydrosodalite) (1M=NaOH 1 M, 2M=NaOH 2 M, 3M=NaOH 3 M, และ 4M=NaOH 4 M)



ภาพที่ 4.10 ภาพ SEM กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากดินขาวที่ผ่านการ Alkaline activation ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 12 โมลาร์แล้วนำมาไฮโดรเทอร์มอลต่อด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่างๆกันที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วัน (1M=NaOH 1 M, 2M=NaOH 2 M, 3M=NaOH 3 M, และ 4M=NaOH 4 M)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้นจากการทดลองทั้งหมดข้างต้นผู้ทำการทดลองได้ทำการไฮโดรเทอร์มอลจำนวน 2 ครั้ง ครั้งแรกทำเพื่อให้เกิดกระบวนการ Alkaline activation โดยจะไฮโดรเทอร์มอลกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4, 6, 8, 10, และ 12 โมลาร์ และครั้งที่ 2 จะทำการไฮโดรเทอร์มอลเพื่อให้เกิดการ Crystallization กับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 1, 2, 3, และ 4 โมลาร์ โดยผู้ทำการทดลองจะทำการเลือกเงื่อนไขที่ดีที่สุดไปทำการวัด FTIR, N₂ adsorption desorption isotherm, และ TPD แล้วนำไปปรับอัตราส่วน Si/Al โดยการเติมโซเดียมอะลูมิเนต

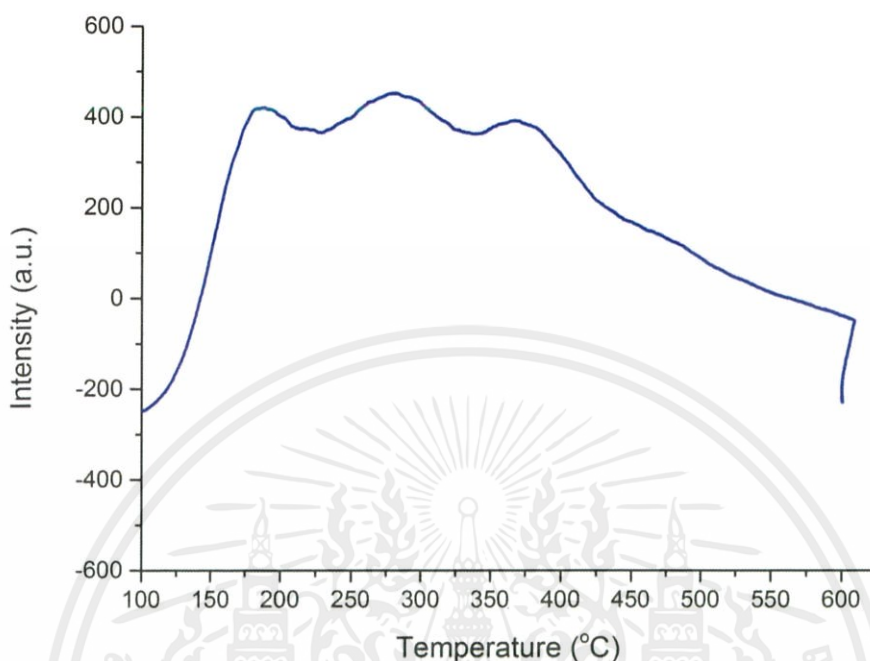
โดยผลการทดลองที่ดีที่สุดคือ การ Alkaline activation ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 8 โมลาร์ แล้วนำเจลที่ได้ไปไฮโดรเทอร์มอลต่อด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์



ภาพที่ 4.11 กราฟ FTIR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากดินขาวที่ผ่านการ Alkaline activation ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 8 โมลาร์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมงแล้วนำมาไฮโดรเทอร์มอลต่อด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วัน

จากภาพที่ 4.11 แสดงกราฟ FTIR เพื่อเป็นการยืนยันผลว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นเป็นซีโอไลต์ A จริงๆ โดยที่เลขคลื่น 455 cm⁻¹ หมายถึงการสั่นของพันธะ TO₄ (T=Si, Al) โดยเป็นการสั่นแบบ Tetrahedral bending ส่วนเลขคลื่นที่ 557 cm⁻¹ หมายถึง การสั่นของ Double ring ในซีโอไลต์ ต่อมาที่เลขคลื่น 665 cm⁻¹ บ่งบอกถึงการสั่นของพันธะ T-O-T (T=Si, Al) ซึ่งเป็นการสั่นแบบ Symmetric stretching ที่เลขคลื่น 978 cm⁻¹ บ่งบอกถึงการสั่นของพันธะ T-O-T (T=Si, Al) โดยเป็นการสั่นแบบ Asymmetric stretching และสุดท้ายที่เลขคลื่น 1673 และ 3491 cm⁻¹ เป็นการบ่งบอกถึงการสั่นของ H-O-H bending และหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ตามลำดับ นอกจากนี้เมื่อนำซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ไปวัด N₂ adsorption desorption isotherm พบว่ามีพื้นที่ผิว 283.89 m²/g และมีขนาดรูพรุนประมาณ 3.204 นาโนเมตร หลังจากนั้นได้นำซีโอไลต์ A ที่สังเคราะห์ได้ไปทำการวัดค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TPD พบว่าเจอพีคหลักทั้งหมด 3 พีค ที่อุณหภูมิ 188, 283, และ 378 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่ง 2 พีคแรกจะบ่งบอกถึงความเป็นกรดแบบอ่อน (Weak acid) ไม่ว่การณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

acid) และพีคหลังบ่งบอกถึงความเป็นกรดแบบปานกลาง (Medium acid) โดยพีคทั้ง 3 ให้ค่าความเป็นกรด (Acidity) 1.789 mmol/g ดังแสดงในภาพที่ 4.12

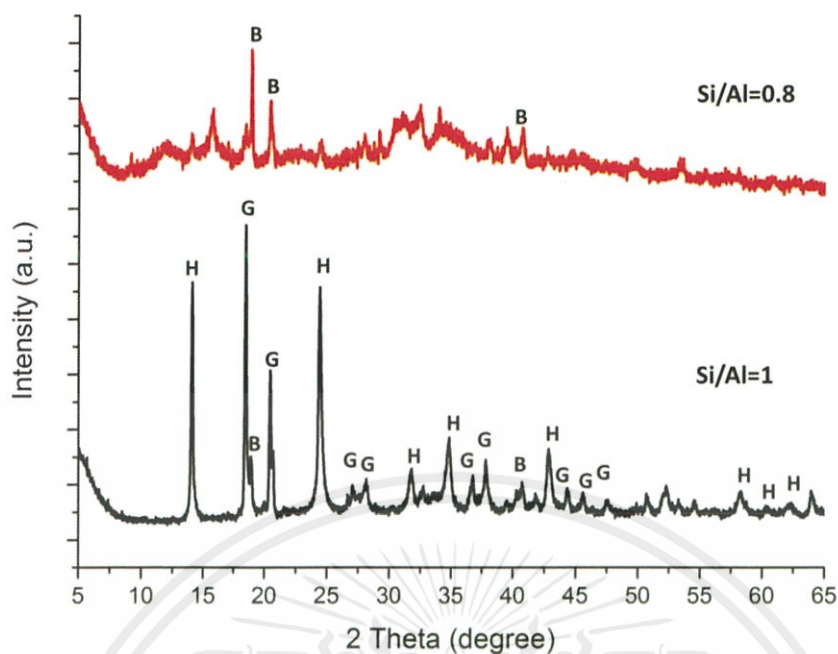


ภาพที่ 4.12 กราฟ TPD ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากดินขาวที่ผ่านการ Alkaline activation ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 8 โมลาร์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมงแล้วนำมาไฮโดรเทอร์มอลด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วัน

4.3 การปรับอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมเพื่อศึกษาผลของผลิตภัณฑ์ที่ได้

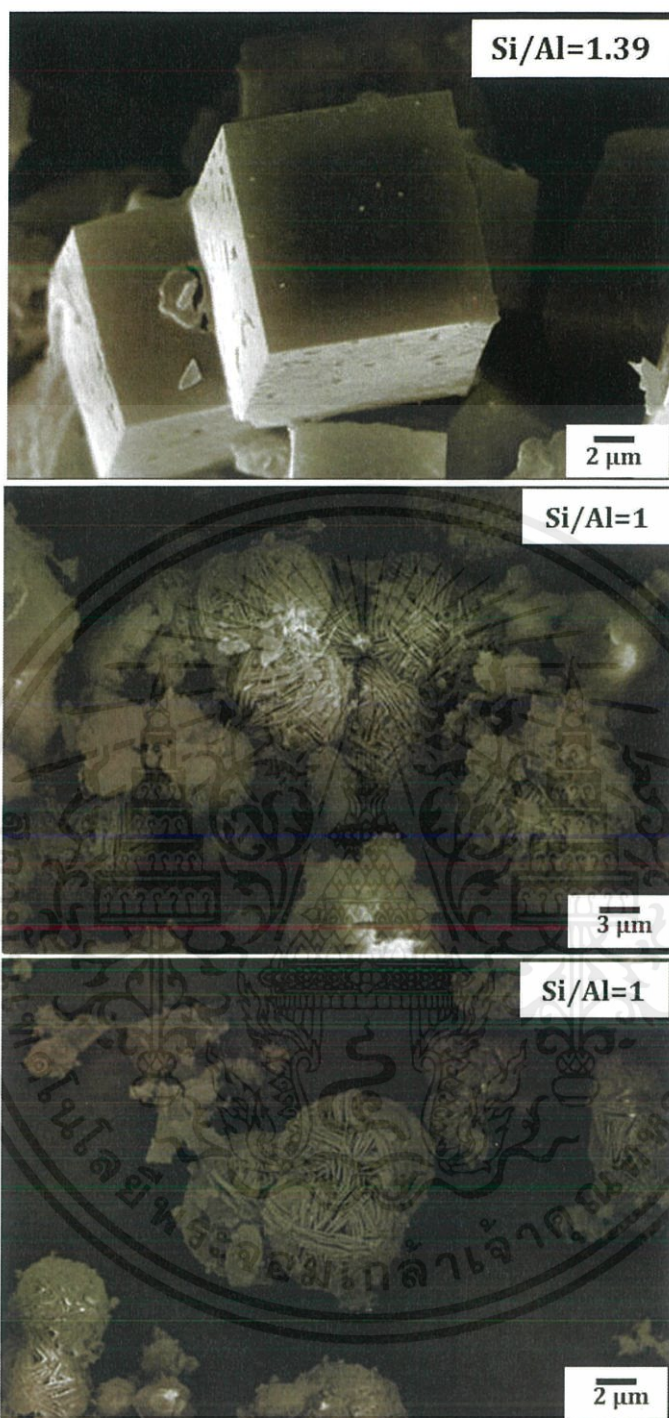
หลังจากที่ได้เงื่อนไขที่เหมาะสมแล้วผู้ทำการทดลองจะนำเงื่อนไขดังกล่าวมาทำการปรับอัตราส่วน Si/Al โดยจะทำการนำเจลที่ได้ไปวัดอัตราส่วน Si/Al โดยใช้เทคนิค EDX ซึ่งพบว่าได้อัตราส่วนโดยโมลของ Si/Al อยู่ที่ 1.396 โดยผู้ทำการทดลองจะทำการปรับให้อัตราส่วน Si/Al ลดลงอยู่ที่ 1 และ 0.8 ตามลำดับ

จากภาพที่ 4.13 แสดงกราฟ XRD ของเจลที่ทำการปรับอัตราส่วน Si/Al ให้ลดลงเหลือ 1 และ 0.8 ซึ่งพบว่าในเงื่อนไขที่ทำการปรับอัตราส่วนให้เท่ากับ 1 นั้นพบว่ามีเฟสของไฮโดรโซดาไลต์เกิดขึ้น นอกจากนี้ยังมีเฟสของกิบไซต์ (Gibbsite, α -Al(OH)₃) และเบเยอไรต์ (Bayerite, β -Al(OH)₃) อีกด้วย ส่วนในเงื่อนไขที่ทำการปรับอัตราส่วนให้ลดลงเหลือ 0.8 นั้นพบว่ามีเฟสของ Bayerite อยู่ และจากลักษณะของกราฟสามารถบ่งบอกได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ค่อนข้างเป็นอะมอร์ฟัส



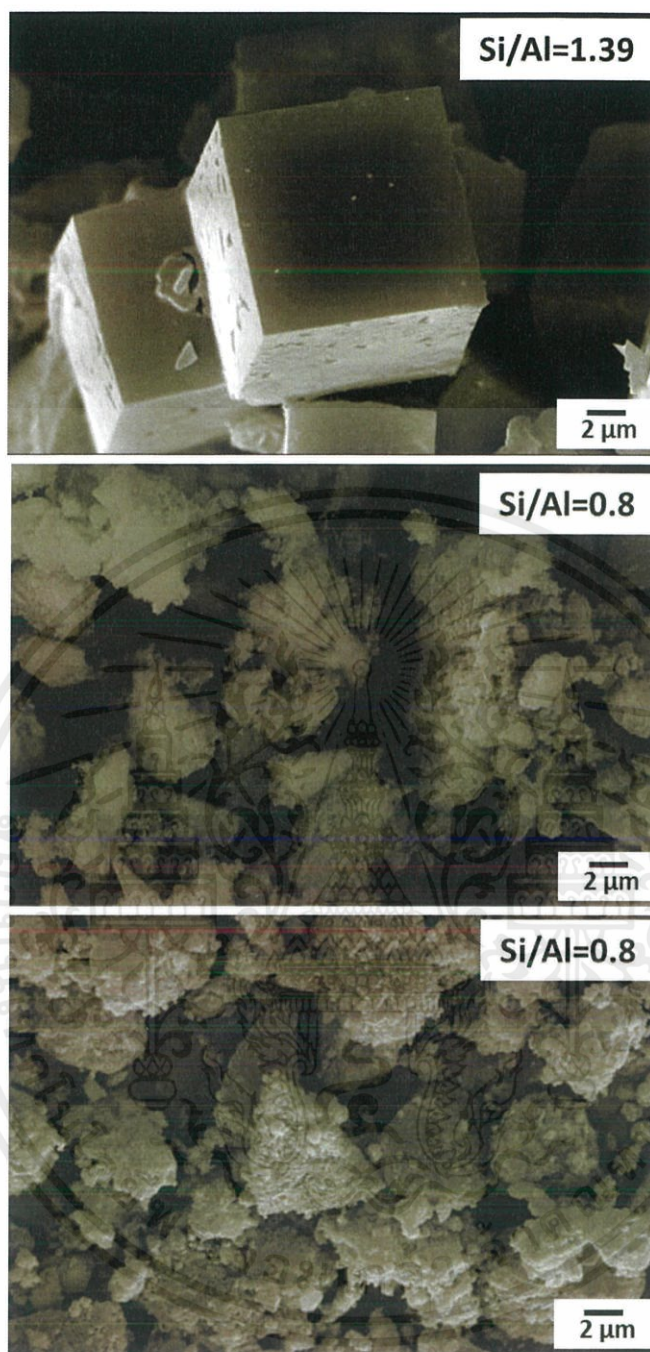
ภาพที่ 4.13 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปรับอัตราส่วน Si/Al ให้ลดลงเหลือ 1 และ 0.8 แล้วนำไปไฮโดรเทอร์มอลที่ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วัน (B=Bayerite, G=Gibbsite, และ H=Hydrosodalite)

ต่อมาเมื่อดูจากภาพ SEM ดังแสดงในภาพที่ 4.14 และ 4.15 นั้นจะเห็นได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในเงื่อนไข Si/Al เท่ากับ 1 นั้นจะมีลักษณะเป็นเส้นๆมาทำการสานต่อกันเป็นก้อนๆกลม หรือเรียกอีกอย่างว่า Ball of wool เหตุที่เกิดเป็น Ball of wool นี้เนื่องมาจากการที่เติมโซเดียมอะลูมิเนตลงไปทำให้อัตราส่วนระหว่างซิลิกอน และอะลูมิเนียมไม่เหมาะสมทำให้เกิดภาวะการเลือกเกิดปฏิกิริยา (Competitive reaction) จึงทำให้เกิดการฟอร์มตัวของเฟส gibbsite ขึ้นซึ่งเป็นเฟสของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ส่วนในกรณีที่ Si/Al เท่ากับ 0.8 นั้นจะมีลักษณะของผลิตภัณฑ์เป็นก้อนใหญ่เกาะรวมกันไม่มีรูปร่างของผลิตภัณฑ์ที่ชัดเจน ซึ่งเหตุผลที่ทำให้เงื่อนไข Si/Al เท่ากับ 0.8 เป็นอะมอร์ฟิสนั้นน่าจะเป็นเพราะการเติมโซเดียมอะลูมิเนตในอัตราส่วนที่มากเกินไปทำให้สารละลายมีความเป็นเบสสูงทำให้ส่งผลต่อการฟอร์มผลึกเนื่องจากสภาวะไม่เหมาะสม



ภาพที่ 4.14 ภาพ SEM กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปรับอัตราส่วน Si/Al ให้ลดลงเหลือ 1 แล้วนำไปไฮโดรเทอร์มอลที่ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วันเปรียบเทียบกับอัตราส่วน Si/Al 1.39

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

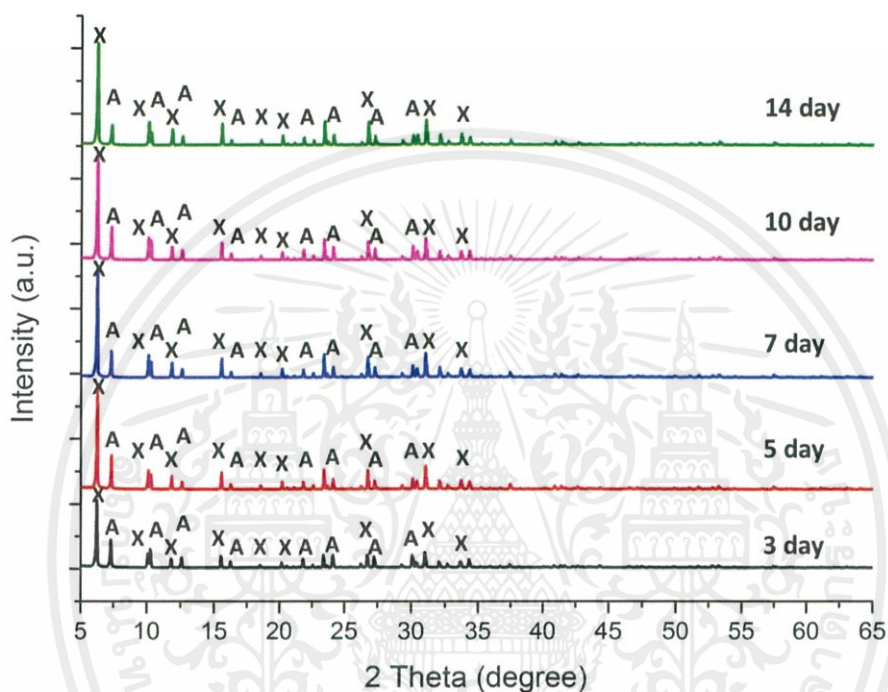


ภาพที่ 4.15 ภาพ SEM กำลังขยาย 3000X ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปรับอัตราส่วน Si/Al ให้ลดลงเหลือ 0.8 แล้วนำไปไฮโดรเทอร์มอลที่ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วันเปรียบเทียบกับอัตราส่วน Si/Al 1.39

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4 การศึกษาอิทธิพลของเวลาในการไฮโดรเทอร์มอล

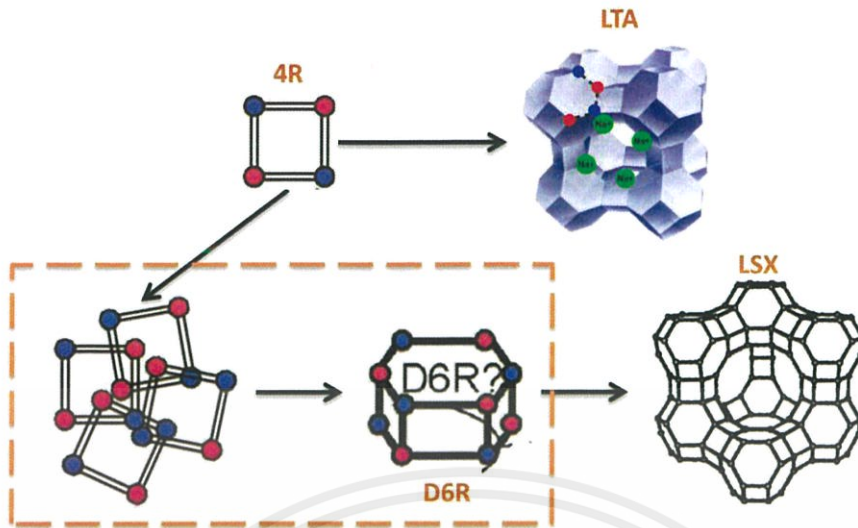
หลังจากได้เงื่อนไขในการไฮโดรเทอร์มอลที่เหมาะสมแล้วผู้ทำการทดลองจะนำเงื่อนไขนั้นมาศึกษาอิทธิพลของเวลาในการไฮโดรเทอร์มอล โดยจะทำการศึกษาเฉพาะเวลาในการไฮโดรเทอร์มอลครั้งที่ 2 เท่านั้น โดยจะทำการศึกษาเวลาในการไฮโดรเทอร์มอลออกเป็น 5, 7, 10, และ 14 วัน ซึ่งจะให้ผล XRD ดังแสดงในภาพที่ 4.16



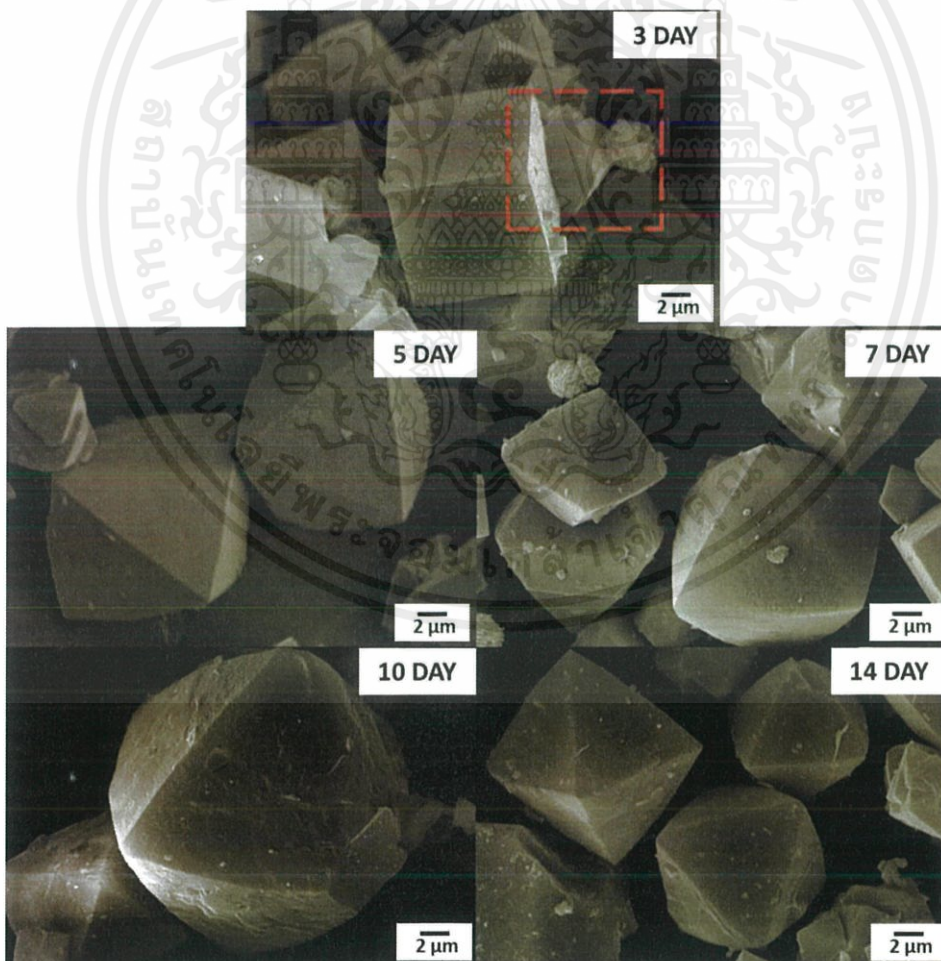
ภาพที่ 4.16 กราฟ XRD ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มอลที่ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3, 5, 7, 10, และ 14 วัน (A=Zeolite A, X=Zeolite X)

จากภาพที่ 4.16 จะเห็นว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มอลที่นานขึ้นจะได้เป็นซีโอไลต์ A ปนอยู่กับซีโอไลต์ X ต่อมาเมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำการวัดด้วย SEM จะเห็นได้ว่าที่เงื่อนไข 3 วัน ผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่จะเป็นซีโอไลต์ A ปนอยู่กับซีโอไลต์ X ส่วนน้อย แต่เมื่อทำการวัด SEM ในเงื่อนไขที่ทำการไฮโดรเทอร์มอลด้วยเวลาที่นานขึ้นเรื่อยๆ ก็พบว่าจะมีอัตราส่วนของซีโอไลต์ X เพิ่มขึ้นตามลำดับ

โดยสาเหตุที่เวลาในการทำไฮโดรเทอร์มอลนานขึ้นส่งผลต่อการเกิดซีโอไลต์ X มากขึ้นนั้นเนื่องมาจากตัวซีโอไลต์ A บางส่วนเกิดการละลายในสารละลายไฮดรอกไซด์ ทำให้โครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary building unit, SBU) ของซีโอไลต์ A ซึ่งก็คือ 4R เกิดการรวมตัวกันจึงทำให้เกิดโครงสร้างทุติยภูมิอีกชนิดหนึ่งซึ่งก็คือ D6R ซึ่งตัวโครงสร้างทุติยภูมินี้เป็นโครงสร้างของซีโอไลต์ X จึงเป็นเหตุผลที่ว่าเวลาในการไฮโดรเทอร์มอลนานขึ้นจะทำให้มีเฟสของซีโอไลต์ X เพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 4.17



ภาพที่ 4.17 กลไกการเกิดการเปลี่ยนเฟสจากซีโอไลต์ A เป็นซีโอไลต์ X



ภาพที่ 4.18 ภาพ SEM กำลังขยาย 3000X ของซีโอไลต์ X ที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ

90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3, 5, 7, 10, และ 14 วัน

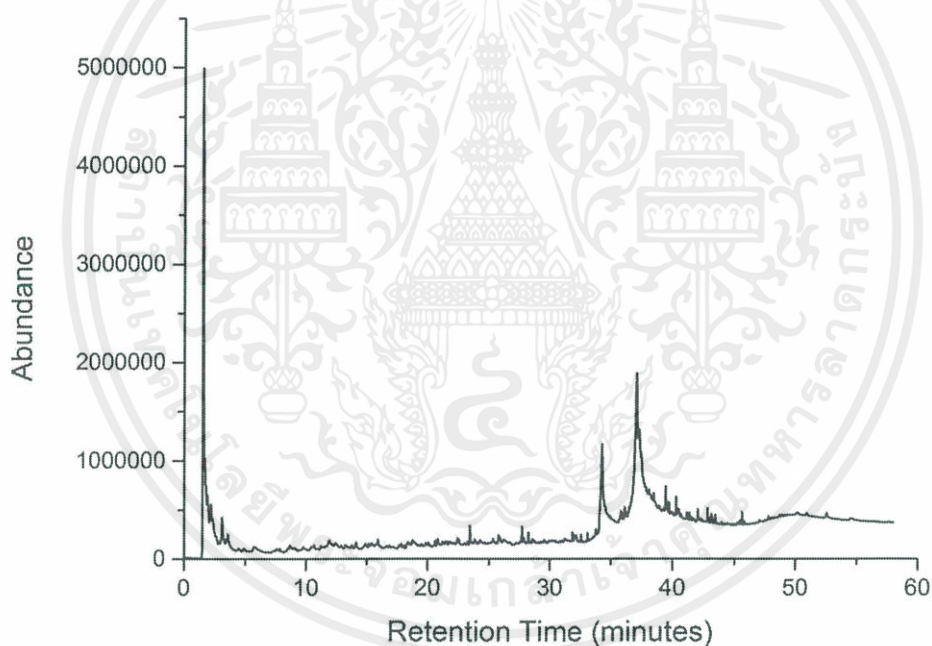
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.5 การนำซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ไปประยุกต์ใช้

หลังจากที่ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ A จากดินขาวได้แล้ว ทางผู้ทำการทดลองจึงนำซีโอไลต์ A ที่สังเคราะห์ได้นั้นนำไปประยุกต์ใช้ในการดูดซับน้ำในเมทานอล และใช้ในกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันจากกากสบู่ดำ

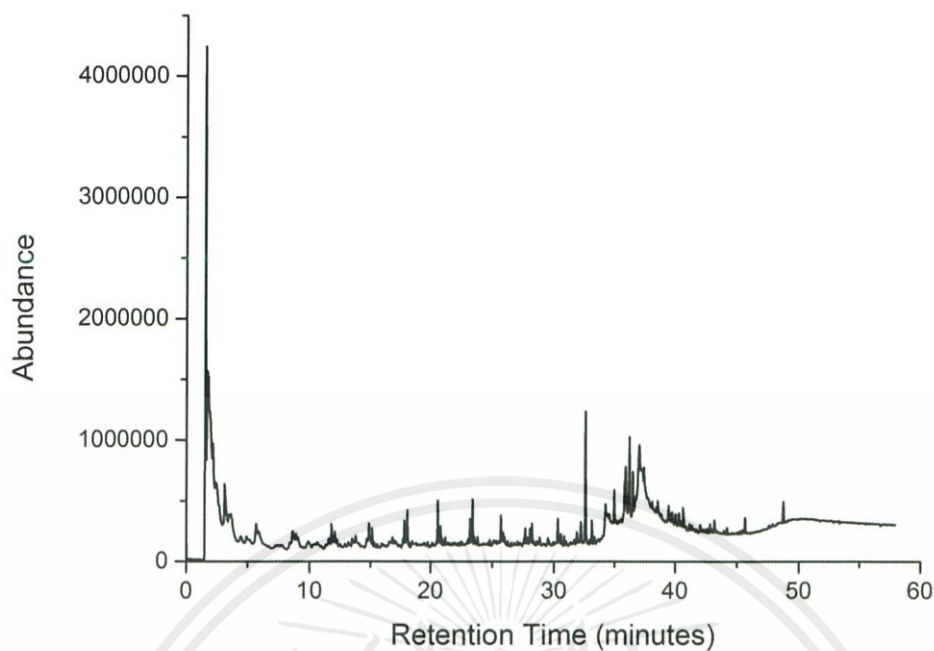
จากการนำซีโอไลต์ A ที่สังเคราะห์ได้ในเงื่อนไข Alkaline activation 8 โมลาร์ และไฮโดรเทอร์มอลด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์ไปทำการดูดน้ำในเมทานอลในอัตราส่วน 1 ต่อ 20 โดยใช้ซีโอไลต์ A 0.5 กรัมลงในเมทานอล 10 มิลลิลิตรแล้วทำการปั่นกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วทำการวัดหาหน้าที่เหลือโดยใช้เครื่อง Karl Fischer พบว่าซีโอไลต์ A ที่สังเคราะห์ได้นั้นสามารถดูดซับน้ำได้ถึง 6.26 เปอร์เซ็นต์

ต่อมาได้ลองนำซีโอไลต์ A ที่สังเคราะห์ได้มาประยุกต์ใช้ปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันที่ได้จากกากสบู่ดำโดยจะทำการใส่กากสบู่ดำ และซีโอไลต์ A ในอัตราส่วน 1 ต่อ 5 แล้วนำไปวัดด้วยเครื่อง GC-Pyrolyzer ได้ผลดังนี้

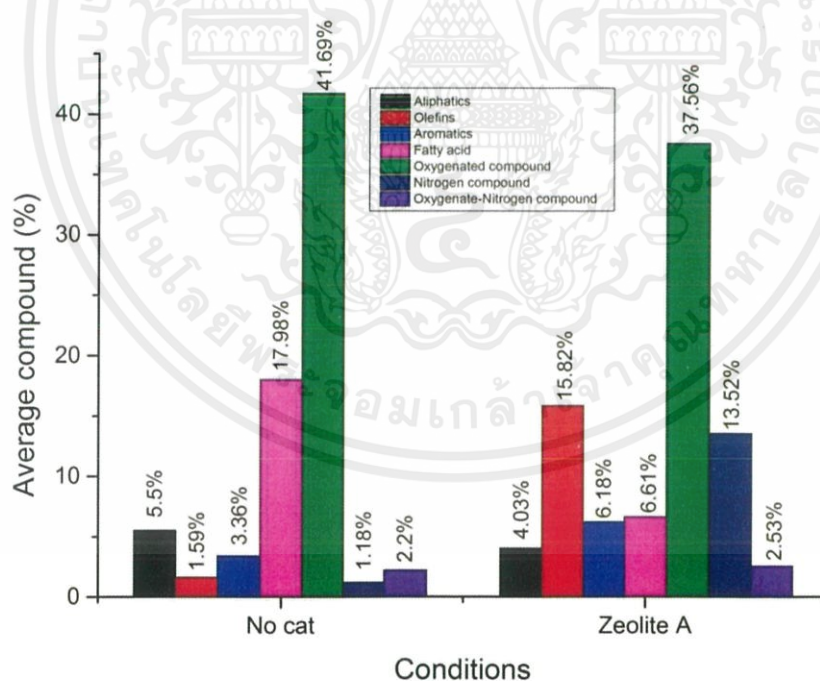


ภาพที่ 4.19 กราฟจากเครื่อง GC-Pyrolyzer ของส่วนต่างๆที่มีอยู่ในกากสบู่ดำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.20 กราฟจากเครื่อง GC-Pyrolyzer ของสารประกอบต่างๆที่ได้จากกากสับดูดำที่ผ่านการปรับปรุงโดยซีโอไลต์ A



ภาพที่ 4.21 สารประกอบต่างๆที่ได้จากกากสับดูดำ และจากกากสับดูดำที่ผ่านการปรับปรุงโดยตัวเร่งปฏิกิริยา

จากภาพที่ 4.21 แสดงสารประกอบต่างๆที่ได้จากกากสับดูดำ และจากกากสับดูดำที่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่กล่าวถึงก็คือ ซีโอไลต์ A ที่สังเคราะห์ได้จะเห็นได้ว่าในกากสับดูดำมีกรดไขมันอยู่ถึง 17.98 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อใส่ซีโอไลต์ A ลงไปกรดไขมันเหลืออยู่เพียง 6.61 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น ซึ่งสิ่งนี้แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ A มีผลในการลดปริมาณกรดไขมันในกากสับดูดำได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งสิ่งนี้แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ A มีผลในการลดปริมาณกรดไขมันในกากสับดูดำได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งสิ่งนี้แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ A มีผลในการลดปริมาณกรดไขมันในกากสับดูดำได้อย่างมีประสิทธิภาพ

เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเป็นการบ่งบอกว่ามีการเปลี่ยนกรดไขมันให้กลายเป็นสารตัวอื่น นอกจากนี้แล้วกากสบู่ดำที่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยานั้นให้เปอร์เซ็นต์ไฮโดรคาร์บอนที่สูงกว่ากากสบู่ดำที่ไม่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเปอร์เซ็นต์ไฮโดรคาร์บอนนั้นคิดได้จากการนำเปอร์เซ็นต์ของ Aliphatics, Olefins, และ Aromatics มาบวกกัน โดยในกากสบู่ดำมีไฮโดรคาร์บอนอยู่ 10.45 เปอร์เซ็นต์ แต่ในขณะที่กากสบู่ดำที่ผ่านการปรับปรุงโดยซีโอไลต์ A นั้นมีไฮโดรคาร์บอนถึง 26.03 เปอร์เซ็นต์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการดำเนินงาน

จากการดำเนินงานที่ผ่านมาในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ A จากดินขาว โดยใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอลเพียงอย่างเดียวในการทำการทดลองสามารถสรุปขั้นตอนการทำการทดลองได้ดังนี้ คือ ขั้นแรกจะนำดินขาวไปไฮโดรเทอร์มอลกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดกระบวนการ Alkaline activation เพื่อทำให้พันธะระหว่าง Si-O และ Al-O อ่อนลง ซึ่งในกระบวนการนี้เงื่อนไขที่ดีที่สุดคือการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 8 โมลาร์ เนื่องจากทำให้สารปลอมแปลงจำพวก Muscovite และ Quartz เปลี่ยนไปเป็นพวกสารประกอบโซเดียมอะลูมิโนซิลิเกต เช่น Cancrinite และ Nepheline hydrate ได้มากที่สุด หลังจากนั้นในขั้นตอนที่สองจะนำดินที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มอลครั้งแรกนั้นไปปั่นกวนในกรดเพื่อทำการสกัดซิลิกอน และอะลูมิเนียมจากโครงสร้างของดินขาว ซึ่งในขั้นตอนนี้พบว่าในเงื่อนไขที่ทำการไฮโดรเทอร์มอลกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10 และ 12 โมลาร์นั้นเกิดการกลายเป็นเจลระหว่างปั่นกวนกับกรดไฮโดรคลอริก ซึ่งน่าจะเกิดจากปริมาณโซเดียมที่แทรกอยู่ในโครงสร้างของดินขาวที่สูงเกินไป จึงทำให้เวลาสกัดออกมาให้อยู่ในรูปสารละลายกรดนั้นประพุดตัวคล้ายตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ตัวอะลูมิโนซิลิเกตเกิดกระบวนการ Polymerization กันเร็วขึ้นทำให้เกิดเป็นเจลเร็วขึ้นจึงไม่สามารถแยกเฟส แผลกปลอมออกจากตัวสารละลายกรดได้ ต่อมาในขั้นตอนที่ สามจะนำสารละลายกรดที่สกัดตัวซิลิกอน และอะลูมิเนียมจากดินขาวแล้วมาทำการเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อให้เกิดการตกตะกอนเป็นอะลูมิโนซิลิเกตเจล แล้วนำเจลที่ได้นี้ไปไฮโดรเทอร์มอลต่ออีกรอบในขั้นตอนที่สี่ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วัน เพื่อให้เกิดการฟอร์มตัวเป็นซีโอไลต์ A ซึ่งเงื่อนไขที่ดีที่สุด คือ การไฮโดรเทอร์มอลกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์ จากเงื่อนไขการทดลองที่กล่าวข้างต้นเป็นเงื่อนไขที่ให้ซีโอไลต์ A ออกมามีผลึกที่สมบูรณ์ เป็นลูกบาศก์ชัดเจน และมีความบริสุทธิ์สูง โดยหลังจากที่ได้เงื่อนไขที่เหมาะสมแล้วจะนำเงื่อนไขดังกล่าวมาทำการปรับอัตราส่วน Si/Al โดยการเติมโซเดียมอะลูมิเนตโดยจะทำการปรับ Si/Al ให้ลดลงเหลือ 1 และ 0.8 ตามลำดับ ซึ่งผลที่ออกมา คือ ในเงื่อนไข Si/Al กับ 0.8 ให้ผลิตภัณฑ์รูปร่างคล้าย Ball of wool ซึ่งเป็นเฟสของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งน่าจะเกิดจากการที่มีอัตราส่วนซิลิกอน และอะลูมิเนียมไม่เหมาะสมทำให้เกิดปฏิกิริยาแข่งขัน (Competitive reaction) ส่วนในเงื่อนไข Si/Al เท่ากับ 1 นั้นมีลักษณะเป็นอะมอร์ฟัสปนกับเฟสของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ซึ่งการที่ผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นเป็นอะมอร์ฟัสน่าจะเกิดจากสารละลายที่มีความเป็นเบสสูงเกินไปเนื่องจากเติมโซเดียมอะลูมิเนตในปริมาณมากทำให้ไม่เหมาะสมต่อการเกิดผลึก ในขั้นตอนต่อมาผู้ทำการทดลองได้ศึกษาอิทธิพลของเวลาในการไฮโดรเทอร์มอลซึ่งพบว่าถ้าเวลาในการไฮโดรเทอร์มอลสูงขึ้นซีโอไลต์ A จะสามารถเปลี่ยนกลายเป็นซีโอไลต์ X ได้ เนื่องจากโครงสร้าง 4R ของซีโอไลต์ A จะเกิดการรวมตัวกันกลายเป็นโครงสร้าง D6R ซึ่งเป็นโครงสร้างของซีโอไลต์ X

ท้ายที่สุดผู้ทำการทดลองได้นำซีโอไลต์ A ที่สังเคราะห์ได้ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการปรับปรุงสารประกอบที่ได้จากกากสบู่ดำ ซึ่งพบว่าซีโอไลต์ A ที่สังเคราะห์ได้นั้นสามารถเปลี่ยนกรดไขมันที่มีอยู่ในกากสบู่ดำให้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในปริมาณที่มากขึ้นได้ นอกจากนี้ผู้ทำการทดลองยัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ได้นำซีโอไลต์ A ไปทำการดูดซับน้ำในเมทานอลซึ่งพบว่าก็สามารถดูดซับน้ำในเมทานอลได้ปริมาณหนึ่ง

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยครั้งนี้ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากดินขาวโดยใช้วิธีการไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งพบว่าอุณหภูมิ และเวลาที่มีผลต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นอย่างมาก ซึ่งทางผู้วิจัยคาดว่าถ้าในการไฮโดรเทอร์มอลครั้งแรกลองเพิ่มการศึกษาอิทธิพลของเวลาในการไฮโดรเทอร์มอล ผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกมาก็จะเปลี่ยนแปลงไป เช่นเดียวกับการนำดินขาวไปปั่นกวนในกรด ถ้าลองลดเวลาในการปั่นกวนดินขาวกับกรดในเงื่อนไข 10 และ 12 โมลาร์ก็อาจจะทำการแยกตัวเฟสแปลกปลอมออกจากตัวสารละลายได้ ในขณะที่เดียวกันในการไฮโดรเทอร์มอลครั้งสุดท้ายถ้าทำการลดเวลาลง แล้วทำการเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ก็อาจจะทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ A ได้โดยใช้เวลาไม่นาน นอกจากนี้ อุณหภูมิยังมีผลอย่างมากต่อการเกิดผลึกซีโอไลต์โดยถ้าลองทำการเปลี่ยนอุณหภูมิก็อาจจะสามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดใหม่ได้ ส่วนในด้านของการนำซีโอไลต์ที่ได้ไปปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพนั้นยังถือว่าให้ปริมาณไฮโดรคาร์บอนที่ยังน้อยอยู่เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นซึ่งทางผู้ทำการทดลองคิดว่าน่าจะมาจากซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้เป็นซีโอไลต์ A ซึ่งไม่เหมาะสมในการนำไปปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพเนื่องจากมีรูพรุนขนาดเล็กเกินไปซึ่งก็ต้องลองนำซีโอไลต์ที่ขนาดรูพรุนใหญ่นำมาทำการวัดเพื่อเป็นการเปรียบเทียบหรืออีกเหตุผลหนึ่งคือ เงื่อนไขในการวัด Pyrolysis-GCMS ไม่เหมาะสมเนื่องจากใช้อุณหภูมิในการเผาที่สูงไปอาจทำให้โครงสร้างซีโอไลต์เกิดการพังทลายได้

บรรณานุกรม

- [1] นายวิรัชชัย ทอดเสียง. ดิน หิน แร่. สืบค้นเมื่อวันที่ 29 กันยายน, 2558 จาก <http://www.bwc.ac.th/e-learning/virachai/mineralborn.html>
- [2] M. S. Prasad., K. J. Reid., H. H. Murray., “Kaolin: processing, properties and applications”, Applied Clay Science, 6 (1991) 87-119.
- [3] กรมทรัพยากรธรณี. ดินขาว. สืบค้นเมื่อวันที่ 29 กันยายน, 2558 จาก http://www.dmr.go.th/download/document/minerals/clays/e_004_006.pdf
- [4] Y. Ma., C. Yan., A. Alshameri., X. Qiu., C. Zhou, D. Li., “Synthesis and characterization of 13X zeolite from low-grade natural kaolin”, Advanced Powder Technology, 25 (2014) 495-499.
- [5] Z. Zhou., G. J. H. Liu., J. Wu., J. Mei., “Crystallization mechanism of zeolite A from coal kaolin using a two-step method”, Applied Clay Science, 97-98 (2014) 110-114.
- [6] M. Gougazeh., J. Ch. Buhl., “Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin”, Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, 15 (2014) 35-42.
- [7] J. Q. Wang., Y. X. Huang., Y. Pan., J. X. Mi., “Hydrothermal synthesis of high purity zeolite A from natural kaolin without calcination”, Microporous and Mesoporous Materials, 199 (2014) 50-56.
- [8] J. R. Ugal., K. H. Hassan., I. H. Ali., “Preparation of type 4A zeolite from Iraqi kaolin : Characterization and properties measurements”, Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, 9 (2010) 2-5.
- [9] กรมทรัพยากรธรณี. ซีโอไลต์. สืบค้นเมื่อวันที่ 29 กันยายน, 2558 จาก <http://www.dmr.go.th/main.php?filename=zeolite>
- [10] ผศ.ดร. จตุพร วิทยาคูณ. (2547). ซีโอไลต์, หัวข้อที่เลือกสรรทางเคมีอนินทรีย์ (15-23). สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- [11] E. B. G. Johnon., S. E. Arshad., “Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite : A review”, Applied Clay Science, 97-98 (2014) 215-221.
- [12] ดินขาว. สืบค้นเมื่อวันที่ 8 พฤศจิกายน, 2558 จาก <http://www.mne.eng.psu.ac.th/knowledge/student/ceramic/clay1.htm>
- [13] Kaolin. สืบค้นเมื่อวันที่ 8 พฤศจิกายน, 2558 จาก <http://shortbus-kaolin.blogspot.com/>
- [14] เซรามิก-ดินขาว. สืบค้นเมื่อวันที่ 8 พฤศจิกายน, 2558 จาก <http://saw-a-for.blogspot.com/2011/11/blog-post.html>
- [15] นางสุจินต์ พรราวพันธุ์. การใช้ประโยชน์จากดินขาว. สืบค้นเมื่อวันที่ 8 พฤศจิกายน, 2558 จาก <http://www.mne.eng.psu.ac.th/knowledge/student/ceramic/use.htm>
- [16] รศ.ดร. วิทยา เรืองพรวิสุทธิ. (2547). ปฏิกริยาเร่งเคมีเกี่ยวกับผิวและปิโตรเคมี. กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์ ส.ส.ท. (สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยีไทย-ญี่ปุ่น)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [17] ผศ. ดร. สมชัย อัครทิวา. (2546). *ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง*. กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์ที่ออป
- [18] รศ.ดร. วิทยา เรืองพรวิสุทธิ. (2554). *เคมีพื้นผิวและปฏิกิริยาเร่ง*. กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์ที่ออป
- [19] ผศ.ดร. ธราธร มงคลศรี. *หลักมูลทางวิศวกรรมปฏิกิริยาตัวเร่ง*. กรุงเทพมหานคร : วิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- [20] N. Shafiq., M. F. Nuruddin., S. U. Khan., T. Ayub., “Calcined kaolin as cement replacing material and its use in high strength concrete”, *Construction and Building Materials*, 81 (2015) 313-323.
- [21] V. Matejka., P. Matejkova., P. Kovar., J. Vlcek., J. Prikryl., P. Cervenka., Z. Lacny., J. Kukutschova., “Metakaolinite/TiO₂ composite: Photoactive admixture for building materials based on Portland cement binder”, *Construction and Building Materials*, 35 (2012) 38-44.
- [22] K. S. Shahraki., T. Ghosh., K. Mahajan., A. Ajji., P. J. Carreau., “Effect of dry grinding on chemically modified kaolin”, *Applied Clay Science*, 105-106 (2015) 100-109.
- [23] บทที่ 10 อินฟราเรด สเปกโตรสโคปี สืบค้นเมื่อวันที่ 13 พฤศจิกายน, 2558 จาก <http://e-book.ram.edu/e-book/c/CM328/CM328-10.pdf>
- [24] ไอโซเทอร์มของการดูดซับ สืบค้นเมื่อวันที่ 13 พฤศจิกายน, 2558 จาก <http://kb.psu.ac.th/psukb/bitstream/2010/6169/9/Chapter2.pdf>
- [25] T. Li., J. Cheng., R. Huang., J. Zhou., K. Cen., “Conversion of waste cooking oil to jet biofuel with nickel-based mesoporous zeolite Y catalyst”, *Bioresource Technology*, 197 (2015) 289-294.
- [26] เชื้อเพลิงชีวภาพ (Biofuel) : พลังงานจากธรรมชาติ...เพื่อธรรมชาติ สืบค้นเมื่อวันที่ 16 พฤศจิกายน, 2558 จาก <http://www.vcharkarn.com/varticle/374>
- [27] W. N. R. W. Isahak., M. W. M. Hisham., M. A. Yarmo., T. Y. Y. Hin., “A review on bio-oil production by using pyrolysis method”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 5910-5923.
- [28] อำพล เสนาณรงค์. *น้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ*. สืบค้นเมื่อวันที่ 16 พฤศจิกายน, 2558 จาก <http://www.eto.ku.ac.th/neweto/e-book/other/other25.pdf>



ภาคผนวก (ก)
(ผลการทดลองเพิ่มเติม)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 1(ก) สารประกอบต่างๆที่ได้จากกากสบู่ดำ และจากกากสบู่ดำที่ผ่านการปรับปรุงโดยตัวเร่งปฏิกิริยา

Conditions	Average Compounds						
	Aliphatics	Olefins	Aromatics	Fatty acid	O-comp	N-comp	O/N-comp
Jatropha	5.5	1.59	3.36	17.98	41.69	1.18	2.2
Jatropha/Zeolite A	4.03	15.82	6.18	6.61	37.56	13.52	2.53



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก (ข)
(การเผยแพร่งานวิจัย)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Removal of NO_x compounds using wetted-wall corona discharge reactor

Panuruj Asawaworarit¹, Apiluck Eiad-ua¹, Weerawut Chaiwat², Tatporn Suntornlohanakul³, Siriporn Monchayaapisut³, Tawatchai Charinpanitkul^{3*}, Komkrit Suttiponpanit⁴

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang 10520, Bangkok, Thailand

²Environmental Engineering and Disaster Management Program, Mahidol University, Kanchanaburi Campus, Sai Yok 71150, Kanchanaburi, Thailand

³Center of Excellence in Particle Technology, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Pathumwan 10330, Bangkok, Thailand

⁴PTT Research and Technology Institute, Wang Noi 13170, Ayutthaya, Thailand

*Corresponding Author, E-mail address: ctawat@chula.ac.th

Abstract

Removal of NO_x compounds, which are nitrogen oxide (NO) and nitrogen dioxide (NO₂), has been experimentally examined using a wetted-wall corona discharge reactor which is composed of a cathode made of 0.3 mm stainless steel wire and an anode made of stainless steel tube with a diameter of 73.5 mm. Concentration of oxygen (O₂) and nitrogen (N₂), which are supplied for carrying the NO_x, is varied for investigating its effects on removal efficiency of the NO_x. Our experimental results suggest that the highest removal efficiency of nitrogen oxide and nitrogen dioxide could be achieved when the lowest oxygen concentration is supplied in the reactor. Based on all experimental results, possible mechanism and reaction pathway are examined and discussed.

1. Introduction

In recent year, there are many reasons that why Volatile Organic Compounds (VOCs), organic chemicals which are evaporated by ambient condition and hazardous. To begin, VOCs effect in respiratory system, some type of VOCs may be cause of cancer so it is significantly concerned in VOCs treatment. Corona technique is the best choices which could remove VOCs with high efficiency. Since 1995s, the first study in gas purification by electron attachment was investigated [1]. Afterward, there are many experiments about removal of various kinds of VOCs such as sulfur compound [2], aromatic compound [3], and nitrogen oxide (NO, NO₂, N₂O) [4-7] in difference reactor and catalyst such as wet-walled, dry walled and packed-bed reactor. In comparison wetted-wall reactor may be suitable for this experiment because liquid film in reactor can absorb VOCs. Therefore, there are attention to use this type of reactor. Among the VOCs, nitric oxide are the most considerably gas because it can be reaction with water and change to nitric acid. Most of this gas release from motor vehicles and industrial factory. Nitric oxide are usually found in contaminated air in petrochemical plants. In this project, the wire-tube type of wetted-wall corona reactor was developed to remove nitric oxide for a pollute air stream. Effect of parameter such as flow rate, applied current and power for generating corona discharge were examined. Furthermore, not only effect of oxygen but also absorbents were investigated.

2. Experimental

As shown in Fig. 1, the wet-walled corona discharge reactor was made of stainless steel cathode wire and anode tube with diameter 0.30 and 73.5 mm, respectively.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

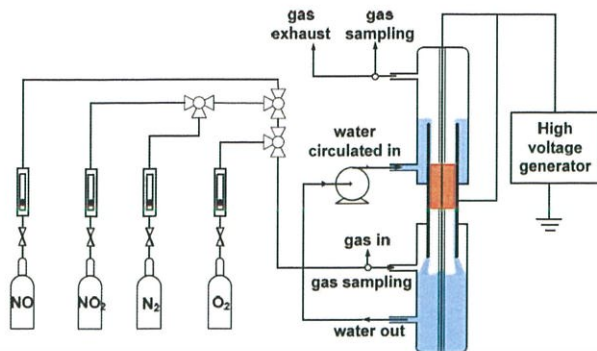


Fig. 1 Schematic of corona reactor

A wire cathode inside the reactor was connected to DC-high voltage generator (Matsusada, HAR-30N5) for supplying high voltage. Pyrex glass tube was inserted to both top and bottom side to fixed corona length 100 mm at the central of reactor. The transport in this reactor is counter-current, the continuous flow of water from top to bottom but gas flow bottom to top. In this experiment use total water volume 1200 ml and the flow rate is 1100 ml/min. N₂, carrier gas, and target gas were controlled by flow meter then flow to the reactor and wait until the concentration of gas in inlet and outlet are equal. After that the high voltage was supplied to wire cathode to generate the electric field. NO_x concentration gas was analyzed by flue gas analyzer (testo 340). Removal efficiency (η) was calculated from $\eta = \frac{(C_i - C_o)}{C_i} \times 100$ whereas; C_i and C_o: inlet and outlet concentration of gas components.

3. Results and Discussion

3.1 Effect of nitrogen gas flow rate on NO₂ and NO removal efficiency

In this experiment varied the concentration of NO and NO₂ in range of 150, 300 and 450 ppm. It is found that the concentration of NO decreased when applied more power. This result show that NO can decomposed by corona field as shown in Fig. 2 (a), (b), and (c) respectively. On the other hand, the system of NO₂ removal found that the effect of water moderately decreased the concentration of NO₂ as shown in Fig 3 (a), (b), and (C) in concentration 150, 300, and 450 ppm respectively.

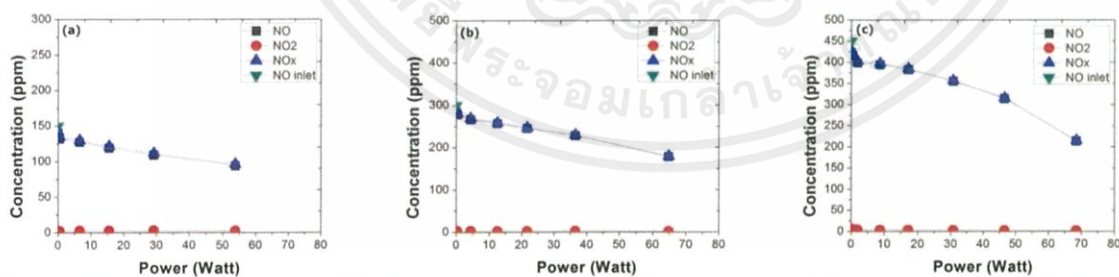


Fig. 2 The concentration of NO in corona reactor; (a) 150 ppm (b) 300 ppm and (c) 450 ppm

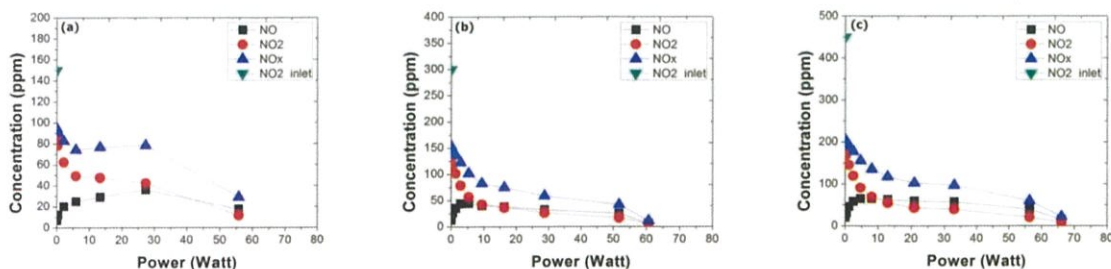


Fig. 3 The concentration of NO₂ in corona reactor; (a) 150 ppm (b) 300 ppm (c) 450 ppm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 Effect of the presence of oxygen on removal efficiency of NO and NO₂

Fig. 4 (a) and (b) show the removal efficiency of NO and NO₂ in different concentration of oxygen. It was found that the removal efficiency in nitrogen gas increased with increasing of power. On the other hand, the removal efficiency increased with the presence of oxygen. It found that the highest removal efficiency in NO is 94% with 5% oxygen. Moreover, removal efficiency of NO₂ is 88% in the same concentration of oxygen.

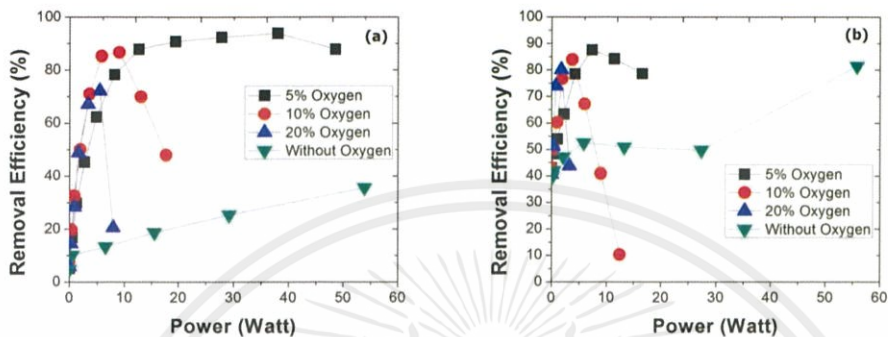


Fig. 4 Removal efficiency of (a) NO and (b) NO₂ in different concentration of oxygen

Fig. 5 (a) and (b) show the effect of absorbents in (a) NO and (b) NO₂ in concentration of 150 ppm. The removal efficiency decreased with increasing of power. On the other hand, the presence of oxygen could provide the higher removal efficiency due to ozonation reaction. When the current applied the area between wire cathode and anode generated corona field. It mean electron move from cathode to anode. When flow oxygen to the reactor, free electron collide oxygen molecule and ozone was generated. Ozone oxidized NO the result is NO₂ and O₂. Due to NO₂ higher solubility than NO, it reasonable when in pure nitrogen did not applied current the concentration of NO₂ moderately decreased. From this reason it should study effect of pH in water. Therefore, absorbents were investigated. The result show that buffer solutions (Na₂SO₃, NaOH, and Na₂SO₃/NaOH) can makes pH stable. It found that the Na₂SO₃/NaOH show the remarkable of absorbent because it help to absorb hazardous gases more than 90% and 95% with not applied current in NO and NO₂ system with presence of 20% oxygen respectively.

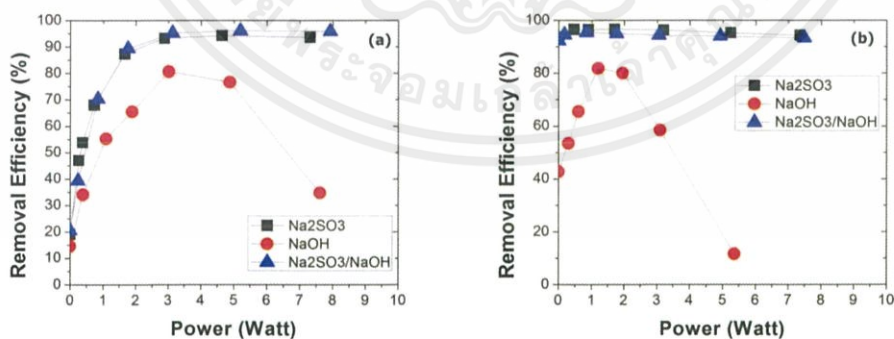


Fig. 5 Effect of absorbents in (a) NO and (b) NO₂ in concentration of 150 ppm

4. Conclusion

In this research, a wetted walled corona discharge reactor was successfully removed NO and NO₂. The purpose of this research to implementation in industrial gas pollution treatment. The effect of parameters were discussed such as oxygen concentration, applied current, absorbents. It found that effect of absorbent help to decrease concentration of NO_x and the presence of oxygen enhance the removal efficiency. However, if more oxygen in system it may be cause of decrease in removal efficiency due to electronegativity of oxygen, it make decrease of electron attachment to pollutant gas. In addition, the power play an important

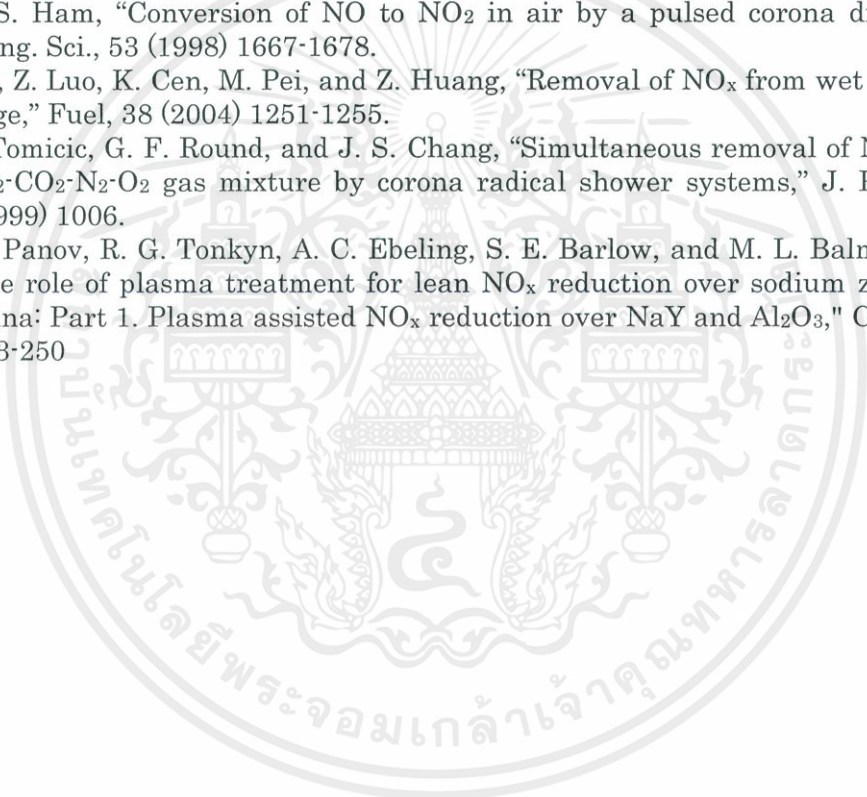
row in removal efficiency in case of pure nitrogen. In this research do in lab scaling if order to applied in industrial must more investigated.


Acknowledgement

This work is financially supported by PTT Public Company Limited. Technical support from CEPT, CU is also gratefully acknowledged.

Reference

- [1] H. Tamon, H. Mizota, N. Sano, S. Schulze, and M. Okazaki, "New concept of gas purification by electron attachment," *AIChe Journal*, 41 (1995) 1701-1711.
- [2] H. Tamon, H. Imanaka, N. Sano, M. Okazaki, and W. Tanthapanichakoon, "Removal of aromatic compounds in gas by electron attachment," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 2770-2774.
- [3] H. Tamon, N. Sano, and M. Okazaki, "Influence of oxygen and water vapor on removal of sulfur compounds by electron attachment," *AIChe journal*, 42 (1996) 1481-1486.
- [4] Y. Mok, and S. Ham, "Conversion of NO to NO₂ in air by a pulsed corona discharge process," *Chem. Eng. Sci.*, 53 (1998) 1667-1678.
- [5] H. Lin, X. Gao, Z. Luo, K. Cen, M. Pei, and Z. Huang, "Removal of NO_x from wet flue gas by corona discharge," *Fuel*, 38 (2004) 1251-1255.
- [6] J. Y. Park, I. Tomicic, G. F. Round, and J. S. Chang, "Simultaneous removal of NO_x and SO₂ from NO-SO₂-CO₂-N₂-O₂ gas mixture by corona radical shower systems," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 32 (1999) 1006.
- [7] S. Yoon, A. G. Panov, R. G. Tonkyn, A. C. Ebeling, S. E. Barlow, and M. L. Balmer, "An examination of the role of plasma treatment for lean NO_x reduction over sodium zeolite Y and gamma alumina: Part 1. Plasma assisted NO_x reduction over NaY and Al₂O₃," *Catalysis today*, 72(2002)243-250






Removal of NO_x compounds using wetted-wall corona discharge reactor

Phatruj Asawaworavit¹, Apichak Eiad-us¹, Weerawit Chaiwatt², Tarporn Sontornjohannakul³, Siriporn Monchayaprasit⁴,
Trawichai Charitpanitkul⁵, Komkrit Sattapornpanit⁶

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang 10520, Bangkok, Thailand
²Environmental Engineering and Disaster Management Program, Mahidol University Kanchanaburi Campus, Sai Yok 71150, Kanchanaburi, Thailand
³Center of Excellence in Particle Technology, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Patumwan 10330, Bangkok, Thailand
⁴PTT Research and Technology Institute, Wang Noi 13170, Ayutthaya, Thailand
E-mail address: crw@kmutl.ac.th



Introduction

Source of Nitrogen oxide Compounds

Natural source

- flash of lightning
- volcano eruption

Man made

- factory
- combustion of engine

Appearance

NO
Colourless gas
Low solubility

NO₂
Red-Brown gas
High solubility

Nitrogen oxide Compounds; decomposition technique

Pollution Prevention

- Reduced combustion temperature

End-of-pipe Pollution control

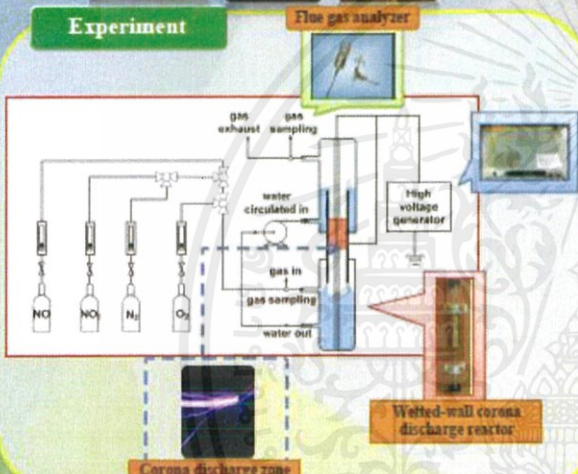
- Reduce
- Oxidize
- plasma

Thermal
Non-thermal

Aim of this work

The purpose of this research to implementation in industrial gas pollution treatment and developed corona discharge technology for removal nitrogen oxide compounds in petrochemical process.

Experiment



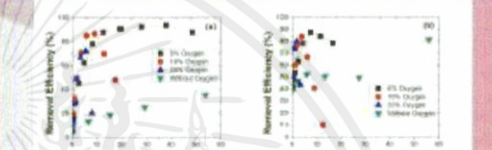


Fig 3. Removal efficiency of (a) NO and (b) NO₂ in different concentration of oxygen

Fig. 3 (a) and (b) show the removal efficiency of NO and NO₂ in different concentration of oxygen. It was found that the removal efficiency in nitrogen gas increased with increasing of power. On the other hand, the removal efficiency increased with the presence of oxygen. It found that the highest removal efficiency in NO is 94% with 5% oxygen. Moreover, removal efficiency of NO₂ is 88% in the same concentration of oxygen.

Result and Discussion

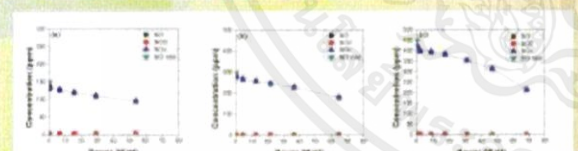


Fig.1 The concentration of NO after treatment (a) 150 ppm (b) 300 ppm and (c) 450 ppm

In this experiment varied the concentration of NO and NO₂ in range of 150, 300 and 450 ppm. It is found that the concentration of NO decreased when applied more power. This result show that NO can decomposed by corona field as shown in Fig. 1 (a), (b), and (c) respectively. On the other hand, the system of NO₂ removal found that the effect of water moderately decreased the concentration of NO₂ as shown in Fig 2 (a), (b), and (C) in concentration 150, 300, and 450 ppm respectively.

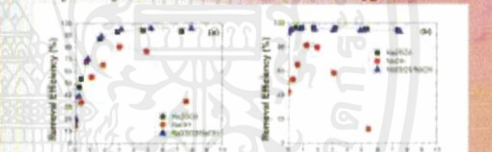


Fig 4. Effect of absorbents in (a) NO and (b) NO₂ in concentration of 150 ppm

Fig. 4 (a) and (b) show the effect of absorbents in (a) NO and (b) NO₂ in concentration of 150 ppm. The removal efficiency decreased with increasing of power. On the other hand, the presence of oxygen could provide the higher removal efficiency due to ozonation reaction. When the current applied the area between wire cathode and anode generated corona field. It mean electron move from cathode to anode. When flow oxygen to the reactor, free electron collide oxygen molecule and ozone was generated. Ozone oxidized NO the result is NO₂ and O₂. Due to NO₂ higher solubility than NO, it reasonable when in pure nitrogen did not applied current the concentration of NO₂ moderately decreased. From this reason it should study effect of pH in water. Therefore, absorbents were investigated. The result show that buffer solutions (Na₂SO₄/NaOH and Na₂SO₄/NaOH) can makes pH stable. It found that the Na₂SO₄/NaOH show the remarkable of absorbent because it help to absorb hazardous gases more than 90% and 95% with not applied current in NO and NO₂ system with presence of 20% oxygen respectively.

Conclusion

In this research, a wet walled corona discharge reactor was successfully in removed pollutant gases, which were nitric oxide compounds (NO_x). The effect of parameters were discussed such as oxygen concentration, applied current, absorbents. It found that effect of absorbent help to decrease concentration of NO_x and the presence of oxygen enhance the removal efficiency. However, if more oxygen in system it may be cause of decrease in removal efficiency due to electronegativity of oxygen, it make decrease of electron attachment to pollutant gas. In addition, the power play an important row in removal efficiency in case of pure nitrogen

Acknowledgement

This work is financially supported by PTT Public Company Limited. Technical support from CEPT, CU is also gratefully acknowledged.

Nanoporous Material Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

ภาพที่ 1(ข) โปสเตอร์เผยแพร่ในงานวิจัยในงาน Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN2014) ระหว่างวันที่ 21 - 23 ธันวาคม 2557

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Effect of alkaline activation on low grade natural kaolin for synthesis of zeolite A

Panuruj Asawaworarit^{1,a}, Nuwong Chollacoop^{2,b}, Nawin Viriya-empikul^{3,c} and Apiluck Eiad-ua^{1,d}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Paholyothin Rd, KlongNueng, KlongLuang, Pathumthani 12120, Thailand

³The Thailand Research Fund (TRF), Paholyothin Rd, Samsan Nai, Phyathai, Bangkok 10400, Thailand
^aa.panuruj@gmail.com, ^bnuwongc@mtec.or.th, ^cv.nawin@gmail.com, ^dapiluck.ei@kmitl.ac.th

Keywords: Kaolin, Zeolite A, Hydrothermal, Alkaline activation

Abstract. The conventional technique to synthesizes zeolite A from kaolin is calcination. However, this technique has one drawback since, the impurities in kaolin, such as muscovite and quartz, remain. Therefore, the hydrothermal process without calcination is used to synthesize high purity zeolite A. Hydrothermal synthesis without calcination can be separated into two steps, namely first and second hydrothermal steps. Alkaline activation reaction in the first hydrothermal step was used to study the effect of NaOH concentration ranging from 4M, 6M, 8M, 10M to 12M at 200°C for 3 hours. In this step, sodium aluminosilicate (cancrinite and nepheline hydrate) was produced and then dissolved in HCl. After filtration, the impurity was removed, and adjusted for neutral pH of 7 to form amorphous aluminosilicate gel. For the second hydrothermal step, amorphous gel was mixed with NaOH (1-4M) to form zeolite A at 90°C for 3 days. The x-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM) were used for characterization.

Introduction

Zeolites are porous materials composed of crystalline aluminosilicate as a three-dimension framework structure. Zeolites framework is consisted of aluminatetrahedra (AlO₄) connected with silicatetrahedra (SiO₄) by sharing of oxygen ion. Zeolites are commercially used as absorbents, catalyst in petrochemical process, water purification and waste treatment [10-14]. Zeolite A (Na₁₂[(AlO₂)₁₂(SiO₂)₁₂]•27H₂O) is consisted of α-cage, which gives an excellent property in term of ion-exchange capacity without any impact on the environment. Kaolin is the easiest natural materials that could be used to synthesize zeolite A due to suitable Si/Al ratio. When compared with other natural source such as rice husk, the kaolin is obviously remarkable because the rice husk contains only silica [15].

Kaolin is the name, which is derived from Chinese word “Kauling” meaning high ridge. The main components in kaolin are consisted of alumina octahedral sheet and silica tetrahedral sheet stacked alternately in ratio 1:1. Kaolin is one of the most versatile materials used in industry. Due to white color, Kaolin is used as a pigment in rubber and paint. Moreover, the great physical properties of kaolin are not only high strength but also low shrinkage, where it is used in ceramics and refractories [1]. However, since 1991, kaolin has not been used to synthesize zeolite until recently. The conventional technique is calcination (thermal treatment at 550-900°C) of Kaolin into amorphous form called metakaolin. After mixing metakaolin with alkaline media, zeolite was finally formed. There are many techniques after calcination to form zeolite, such as ion-exchange and hydrothermal, but the zeolite obtained is not of high purity due to the fact that calcination process [2-6, 9] could not transform kaolin mineral into amorphous phase completely. Impurities, such as muscovite, quartz, and feldspar, in the raw materials have higher thermal and chemical stabilities than kaolinite. Moreover, the calcination process is costly to synthesis zeolite with some effects on the environment.

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Jie Wang and Akira Tomita [7] studied hydrothermal reaction of kaolinite with calcium hydroxide and dissolution of reaction product in HCl acid. These result was interesting since the hydrothermal reaction with Ca(OH)₂ formed in Ca-bearing compound, which can be dissolved in HCl acid. Therefore, this new hydrothermal route was developed to transform natural kaolin in alkaline activation process, where the impurity minerals can be removed to form high purity zeolite [8]. The objective of this research was to study the effect of alkaline concentrations, which were used in hydrothermal reaction, to form high purity zeolite A from low grade natural kaolin.

Materials and Methods

Kaolin pretreatment

Firstly, raw material of natural kaolin from Lumpang, Thailand was sieved for the size less than 90 μm. Secondly, for alkaline activation, 3 g of sieved kaolin was mixed with NaOH of 4, 6, 8, 10, 12M for 100 ml in Teflon-lined stainless steel autoclave, and kept for 3 hours at 200°C. When the reaction was finished, autoclave was immediately cooled down in ice bath and dried at 90°C overnight. Thirdly, the solid after alkaline activation was brought to dissolve in 0.2M HCl acid for 30 minutes at room temperature. After that, the insoluble impurity was filtered out yielding a transparent solution. Finally, NaOH was added to adjust transparent solution with pH=7, where the amorphous aluminosilicate gel was obtained.

Synthesis of zeolite A via hydrothermal process

The aluminosilicate gel, which was obtained in kaolin pretreatment process, was mixed with 45 ml of NaOH at 1-4M in plastic bottles for hydrothermal crystallization at 90°C for 3 days. Then, the zeolites A were produced. The solid product was filtered out, washed with deionized water and dried at 90°C overnight.

Characterization of solid products

The solid product after alkaline activation and the solid product after hydrothermal crystallization were analyzed for phase, morphology and chemical composition by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), Energy dispersive X-ray (EDX), respectively.

Result and Discussion

The natural kaolin composition was shown in Table 1 with XRD pattern shown in Fig. 1. From the result, natural kaolin showed mostly quartz with a little kaolinite.

Table 1 Composition of the natural kaolin by EDX analysis

Composition	Si	Al	O	Na	Mg	K	Fe	Total
wt%	39.24	12.238	41.338	0.544	0.25	5.148	1.182	100

The XRD pattern of solid product after alkaline activation with NaOH of 4, 6, 8, 10, and 12M at 200°C for 3 hours was shown in Fig. 2. It can be clearly seen that the alkaline activation contributed to the sodium aluminosilicate phase (Cancrinite and Nepheline hydrate). When the sodium hydroxide concentration increased, the intensity of cancrinite was dramatically increased till 12M NaOH, where the cancrinite gradually decreased with emerging hydrosodalite phase. Moreover, the impurity, muscovite was dramatically decreased. Due to the alkaline activation, the muscovite phase was transformed to cancrinite phase. As shown in Fig. 2, the nepheline hydrate peak was observed in 4M NaOH but disappeared in the higher concentration.

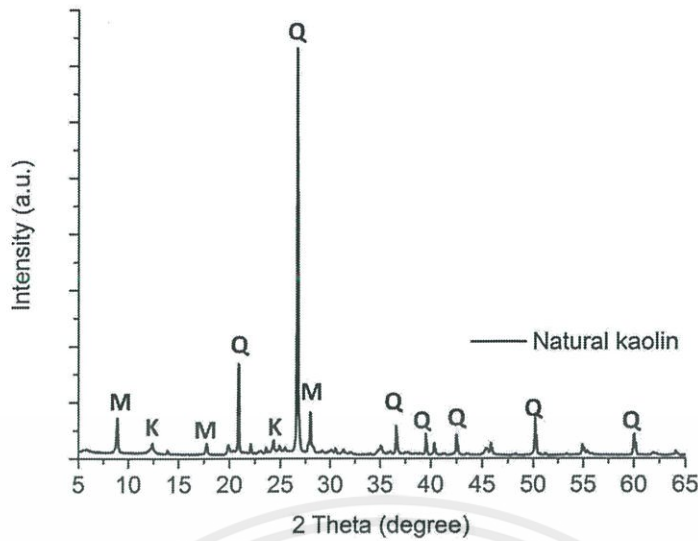


Fig. 1 XRD analysis of natural kaolin (M=Muscovite, K=Kaolinite and Q=Quartz)

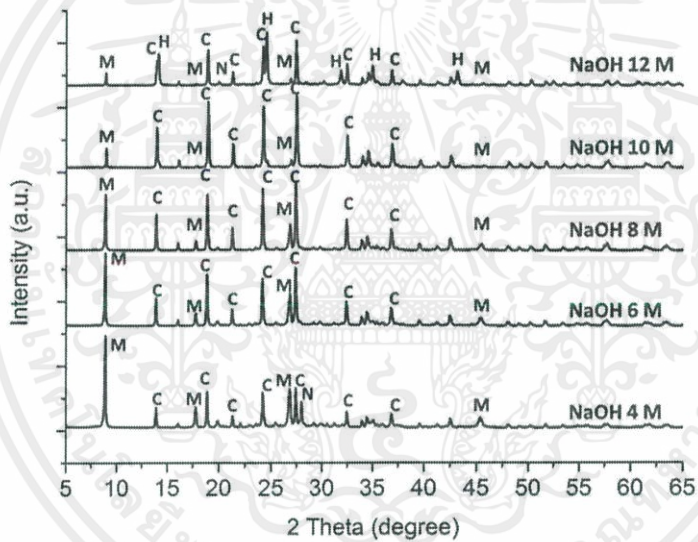
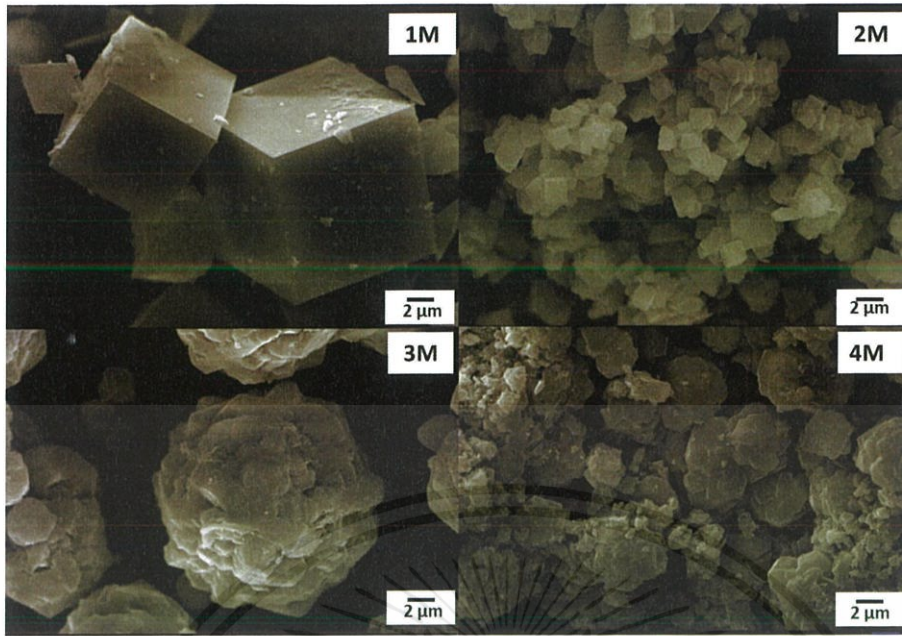


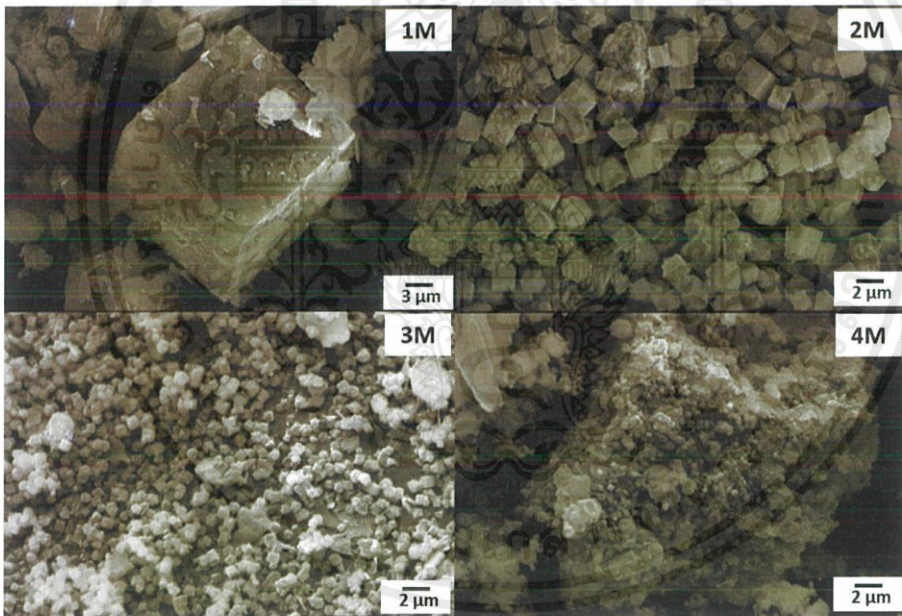
Fig. 2 XRD analysis of kaolin after alkaline activation with NaOH of 4, 6, 8, 10 and 12M at 200°C for 3 hours (M=Muscovite, C=Cancrinite, N=Nepheline hydrate, H=Hydrosodalite)

With alkaline activation by NaOH of 4, 6, and 8M, the solid product was dissolved in HCl acid with the insoluble impurity being removed. The transparent solution was obtained and then adjusted to the pH=7 before white gel was precipitated. On the other hand, when reacted with NaOH of 10 and 12M, the solid product was dissolved in HCl acid for 0.5h yielding the aluminosilicate gel with some insoluble impurity. Then, the gels, which occurred in NaOH of 4, 6, 8, 10, and 12M were used to synthesize zeolite A in hydrothermal crystallization process.

The effect of different NaOH concentrations of 1-4M is shown in Fig. 3, where the morphology of solid product obtained with hydrothermal crystallization was similar for the cases of alkaline activation at 4M, 6M and 8M in Fig. 3(a); whereas, those at 10M and 12M in Fig. 3(b).



(a)



(b)

Fig. 3 SEM image (3000X) in case of pretreatment at (a) 8M and (b) 10M NaOH, the solid product with hydrothermal crystallization under different NaOH concentrations of 1-4M at 90°C for 3 days

The morphology in Fig. 3(a) can be explained as follows. With NaOH concentration of 1M the zeolite A showed uniformly euhedral cubes. When the concentration of NaOH increased, the morphology of the particles aggregated. On the other hand, Fig. 3(b) showed similar morphology of particles to Fig. 3(a) but around the surface of zeolite A, there were some impurity, which could not be removed due to its gelation during process. Therefore, this was the reason why zeolite A obtained from alkaline activation of 4, 6 and 8M has the particle shape of higher purity than zeolite A from conditions of 10 and 12M.

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Summary

The synthesis of zeolite A from natural kaolin without calcination can be separated into two steps. Firstly, alkaline activation reaction at 200°C for 3 hours transformed impurity into sodium aluminosilicate compound and dissolved in HCl acid. After the insoluble impurity was filtered out, the transparent solution occurred. With pH=7 adjustment, the amorphous aluminosilicate gel precipitated. Secondly, mixing the gel with NaOH solution in hydrothermal process, zeolite A was obtained. In summary, the optimal condition was achieved with alkaline activation reaction of 4M NaOH at 200°C for 3 hours and hydrothermal crystallization with 1M NaOH at 90°C 3 days to obtain zeolite A with uniform particle size and morphology.

Acknowledgments

This work is financial supported by Office of Higher Education Commission. Furthermore, we thank the National Nanotechnology Center (NANOTEC) and National Metal and Material Center (MTEC) National Science and Technology Development Agency (NSTDA) and College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for their technical supports.

References

- [1] M.S. Prasad, K.J. Reid and H.H. Murray: Applied Clay Science Vol. 6 (1991), p. 87-119
- [2] J.R. Ugal, K.H. Hassan, and I.H. Ali: Journal of Association of Arab University for Basic and Applied Sciences Vol. 9 (2010), p. 2-5
- [3] M. Gougazeh and J.Ch. Buhl: Journal of Association of Arab University for Basic and Applied Sciences Vol. 15 (2014), p. 35-42
- [4] Z. Zhou, G. Jin, H. Liu, J. Wu, and J. Mei: Applied Clay Science Vol. 97-98 (2014), p. 110-114
- [5] Y. Ma, C. Yan, A. Alshameri, X. Qiu, C. Zhou, and D. Li: Advanced Powder Technology Vol. 25 (2014), p. 495-499
- [6] L. Ayele, J.P. Pariente, Y. Chebude, and I. Diaz: Micropore and Mesopore Materials Vol. 215 (2015), p. 29-36
- [7] J. Wang, and A. Tomita: Industrial and Engineering Chemistry Research Vol. 36 (1997), p. 5258-5264
- [8] J.Q. Wang, Y.X. Huang, Y. Pan, and J.X. Mi: Microporous and Mesoporous Materials Vol. 199 (2014), p. 50-56
- [9] E.B.G. Johnson and S.E. Arshad: Applied Clay Science Vol. 97-98 (2014), p. 215-221
- [10] A. Galadima and O. Muruza: Microporous and Mesoporous Materials Vol. 213 (2015), p. 169-180
- [11] A. Ates and G. Akgul: Powder Technology Vol. 287 (2016), p. 285-291
- [12] P.K. Pandey, S.K. Sharma and S.S. Sambhi: Journal of Environmental Chemical Engineering Vol. 3 (2015), p. 2604-2610
- [13] L. Li, Z. Ding, K. Li, J. Xu, F. Liu, S. Liu and S. Yu: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Vol. 117 (2016), p. 268-272
- [14] A.A.A Shammari, S.A. Ali, N.A. Yassir, A.M. Aitani, K.E. Ogunronbi, K.A.A. Majnoui and S.S.A Khatf: Fuel Processing Technology Vol. 122 (2014), p. 12-22
- [15] S. Gu, J. Zhou, C. Yu, Z. Luo, Q. Wang and Z. Shi: Industrial Crops and Products Vol. 65 (2015), p. 1-6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Effect of alkaline activation on low grade natural kaolin for synthesis of zeolite A

Panuruj Asawarorit^{1,a}, Nuwong Chollacoop^{2,b}, Nawin Viriya-empikul^{3,c}, and Apiluck Eiad-ua^{1,d}

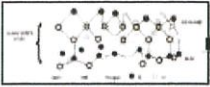
¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMUTL), Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Paholyothin Rd, KlongNueng, KlongLuang, Pathumthani 12120, Thailand

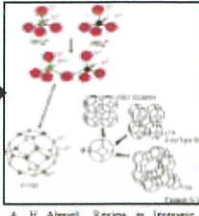
³The Thailand Research Fund (TRF), Paholyothin Rd, Samsan Nai, Phaythai, Bangkok 10400, Thailand

E-mail address : ^apa.panuruj@gmail.com, ^bnuwongc@mtec.or.th, ^cv.nawin@gmail.com, ^dapiluck.ei@kmitl.ac.th

Introduction

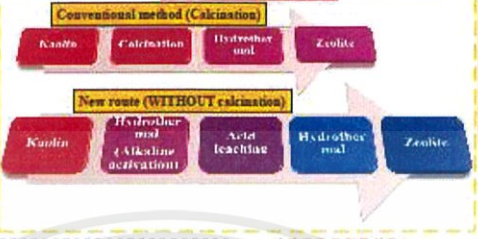


M. S. Prasad, S. I. Reddy, and H. H. Maruy, Applied Clay Science, (1991)



A. H. Alameddini, Review in Inorganic Chemistry, (2014)

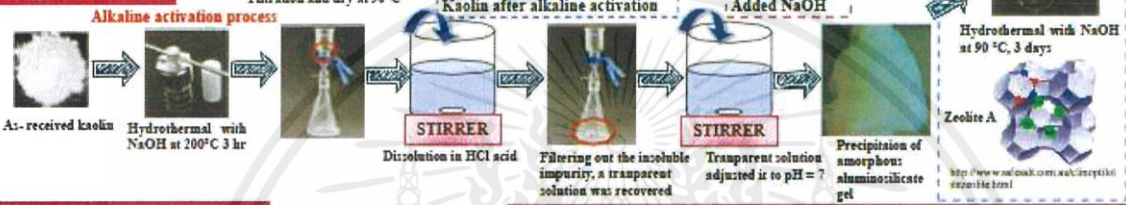
SYNTHESIS ROUTE



Aim of this work

To study effect of NaOH on hydrothermal processes for synthesis of high purity zeolite A from natural kaolin via hydrothermal without calcination

Experimental



Result and Discussion

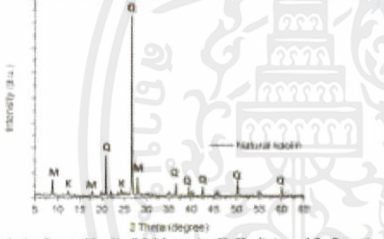


Fig. 1 XRD analysis of natural kaolin (M=Muscovite, K=Kaolinite and Q=Quartz)

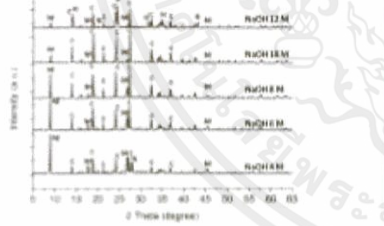


Fig. 2 XRD analysis of kaolin after alkaline activation with NaOH of 4, 6, 8, 10 and 12M at 200°C for 3 hours (M=Muscovite, C=Cancrinite, N=Nepheline hydrate, H=Hydrosodalite)

The XRD pattern of solid product after alkaline activation with NaOH of 4, 6, 8, 10, and 12M at 200°C for 3 hours was shown in Fig. 2. It can be clearly seen that the alkaline activation contributed to the sodium aluminosilicate phase (Cancrinite and Nepheline hydrate). When the sodium hydroxide concentration increased, the intensity of cancrinite was dramatically increased till 12M NaOH, where the cancrinite gradually decreased with emerging hydrosodalite phase. Moreover, the impurity, muscovite was dramatically decreased. Due to the alkaline activation, the muscovite phase was transformed to cancrinite phase. As shown in Fig. 2, the nepheline hydrate peak was observed in 4M NaOH but disappeared in the higher concentration.

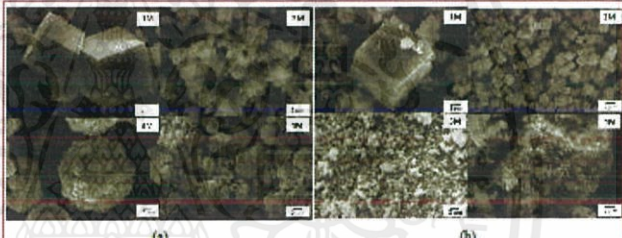


Fig. 3 SEM images (3000X) in case of pretreatment at (a) 4M and (b) 10M NaOH, the solid product with hydrothermal crystallization under different NaOH concentrations of 1-12M at 90°C for 3 days

The affect of different NaOH concentrations of 1-12M is shown in Fig. 3, where the morphology of solid product obtained with hydrothermal crystallization was similar for the cases of alkaline activation at 4M, 6M and 8M in Fig. 3(a), whereas, those at 10M and 12M in Fig. 3(b).

The morphology in Fig. 3(a) can be explained as follows. With NaOH concentration of 1M the zeolite A showed uniformly euhedral cubes. When the concentration of NaOH increased, the morphology of the particles aggregated. On the other hand, Fig. 3(b) showed similar morphology of particles to Fig. 3(a) but around the surface of zeolite A, there were some impurity, which could not be removed due to its gelation during process. Therefore, this was the reason why zeolite A obtained from alkaline activation of 4, 6 and 8M has the particle shape of higher purity than zeolite A from conditions of 10 and 12M.

Summary

The synthesis of zeolite A from natural kaolin without calcination can be separated into two steps. Firstly, alkaline activation reaction at 200°C for 3 hours transformed impurity into sodium aluminosilicate compound and dissolved in HCl acid. After the insoluble impurity was filtered out, the transparent solution occurred. With pH=7 adjustment, the amorphous aluminosilicate gel precipitated. Secondly, mixing the gel with NaOH solution in hydrothermal process, zeolite A was obtained. In summary, the optimal condition was achieved with alkaline activation reaction of 4M NaOH at 200°C for 3 hours and hydrothermal crystallization with 1M NaOH at 90°C 3 days to obtain zeolite A with uniform particle size and morphology.

Acknowledgment

This work is financial supported by Office of Higher Education Commission. Furthermore, we thank the National Nanotechnology Center (NANOTEC) and National Metal and Material Center (MTEC) National Science and Technology Development Agency (NSTDA) and College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for their technical supports.

Nanoporous Material Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMUTL)

ภาพที่ 2(ข) โปสเตอร์เผยแพร่ในงานวิจัยในงาน 7th International Conference on Material and Manufacturing Technology (ICMMT) ระหว่างวันที่ 14-16 พฤษภาคม 2559

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน



Name: Mr.Panuruj Asawaworarit

ชื่อ นามสกุล : นายภาณุรุจ อัสวารฤทธิ์

Date of Birth: August 6, 1994 (21 years old)

Sex / Marital Status: Male / Single

Nationality / Religion: Thai / Buddhism

Height/Weight: 180 cm. / 85 kg.

Hobbies: Internet, Shopping, Traveling/Camping, Reading, Watching T.V., and Badminton

Language: Thai (Native), English (Good), Chinese (Fair)

Home-address: 343 39/5 Phanu Village, Taling-chan, Bangkok 10170, Thailand

Tel: (+66)87-365-1559, Mobile: (+66)94-456-3914

Present-address: House No.343 39/5 Phanu Village, Asawapichet Road, Bangramad sub-district, Taling-chan district, Bangkok 10170, Thailand

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

E-mail address: a.panuruj@gmail.com

EDUCATION:

- (Present)B.Eng. in Nanomaterial Engineering, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) , Thailand. Supervised by Asst. Prof. Dr. Apiluck Eiad-ua.
- High School Diploma, Major Science-Math, March 2011, Debsirin school, Bangkok, Thailand.
- Junior High School Diploma, March 2008, Debsirin School, Bangkok, Thailand.
- Primary School Diploma, March 2005, Wat Plubplachai School, Bangkok, Thailand.

ACADEMIC & TRAINING:

Training: Trainee at Nano Delivery System Laboratory (NDS), National Nanotechnology Center (NANOTEC)

Trainee at PTT Research and Technology Institute, Environmental Research and Management Department.

Field of Interest: Porous Carbon, Nanoporous Materials, Nanotechnology, Air Pollution and Control, Wastewater treatment, Biodiesel, Energy Technology, and Catalyst for Energy.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ACADEMIC & SOCIAL ACTIVITIES:

- Research Assistant of Nanoporous laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), 2013-2015
- Attend the Workshop on higher blending of biodiesel (H-FAME) for automotive utilization in ASEAN, Vibhavadee Ballroom A, Centara Grand Ladpao, 17-18 September 2015
- Research Assistant of Center of Excellence of Particle Technology, Chemical Engineering, Chulalongkorn University, 2014.
- Attend the Chemical engineering process scale-up training by Emeritus. Prof .Dr. Wiwut Tanthapanichakoon (Tokyo Institute of Technology), Wiroon Tanthapanichakoon (Siam Cement Group (SCG)), Assist. Prof. Dr. Apinan Soottitantawat (Chulalongkorn University), Mandarin hotel, 8th August 2014.
- Staff in King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) of Nanomaterial Engineering Freshmen Welcoming Activities, 2013.
- Representative of College of Nanotechnology in Caresad sport day, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), 2013.
- Attend The 4th Nano innovation contest, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), March 15-16th, 2013, Bangkok, Thailand.
- Head of Freshmen Welcoming Activities, Nanomaterial Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), 2012.

WORK EXPERIENCES:

- | | |
|-------------------|---|
| 2014, March-May | Trainee at Nano Delivery System laboratory, National Nanotechnology Center (NANOTEC), 130 Phaholyothin Rd., Klong 1, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand. |
| 2014, June-August | Research Assistant at Center of Excellence in Particle Technology, Chemical Engineering, Chulalongkorn University |
| 2015, June-August | Trainee at PTT Research and Technology Institute, Environmental Research and Management Department, 71 Phaholyothin Rd., Sanubtub, Wang Noi, Ayutthaya. |

REFERENCES:

- Assistant Professor Dr.Apiluck Eiad-ua, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), 1 Soi Chalongsong, 1,

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์การเรียงในเอกสารศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปเผยแพร่หรือใช้
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand Tel: (+66)-2329-8000 ext. 3132 Fax:
Tel: (+66)-2329-8265 E-mail address: apiluck.ei@kmitl.ac.th

- Associate Professor Dr.Tawatchai Charinpanitkul, Director of Center of Excellence in Particle Technology, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand. Tel: (+66)-2218-6894 E-mail address: ctawat@chula.ac.th.
- Dr.Nawin Viriya-empikul, Nanomaterials for Energy and Catalysis laboratory (NEC), National Nanotechnology Center (NANOTEC), 130 Phaholyothin Rd., Klong 1, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand. E-mail address: nawin@nanotec.or.th
- Dr.Suwat Soonglerdsongpha, Environmental Research and Management Department, PTT Research and Technology Institute, 71 Phaholyothin Rd., Sanubtub, Wang Noi, Ayutthaya, Thailand. E-mail address : suwat.so@pttplc.com
- Dr.Komkrit Suttiponpanit, Environmental Research and Management Department, PTT Research and Technology Institute, 71 Phaholyothin Rd., Sanubtub, Wang Noi, Ayutthaya, Thailand. E-mail address : komkrit.su@pttplc.com
- Dr.Nuwong Chollacoop, Renewable energy laboratory (REN), National Metal and Materials Technology Center (MTEC), 114 Paholyotin Rd., Klong 1, Klong Luang, Pathumthani, 12120, Thailand. E-mail address : nuwongc@mtec.or.th

EXPERIENCE FOR RESEARCH PROJECTS:

- Study the pulse corona discharge to removal aromatics compounds with high concentration.
- Developed and made highest released efficiency of mosquito repellent in nanoemulsion and starch with encapsulation techniques.
- Feasibility on removal NO_x compounds with wetted- wall corona discharge.
- Study Effect of photocatalytic support on benzene removal efficiency.
- Study Fingerprint and Weathering characteristic of oil spill on sea surface.
- Synthesis of high acidity catalyst from natural kaolin.

INTERNATIONAL SYMPOSIUMS:

- Panuruj Asawaworarit, Apiluck Eiad-ua, Weerawut Chaiwat, Tatporn Suntornlohanakul, Siriporn Monchayaapisut, Tawatchai Charinpanitkul, Komkrit Suttiponpanit, Removal of NO_x compounds using wetted-wall corona discharge reactor, The 3rd Joint Conference on Renewable Energy and

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Nanotechnology, JCREN, December 22-23rd, 2014, Bangkok, Thailand. (Poster Presentation)

- Apiluck Eiad-ua, Panuruj Asawaworarit, Sorakit Wettayavong, Promporn Reangchim, Siwakorn Sangnoi, Paripark Ruangthep, Nipawan Chaleiwchalard, Nawin Viriya-empikul, **Natural Kaolin/Carbon Nanocomposites for Roof Insulation Material**, 8th International Conference on Materials Science and Technology, MSAT, December 15-16th, 2014, Bangkok, Thailand (Poster Presentation).
- Panuruj Asawaworarit, Nuwong Chollacoop, Nawin Viriya-empikul, Apiluck Eiad-ua, **Effect of alkaline activation on low grade natural kaolin for synthesis of zeolite A**, 7th International Conference on Material and Manufacturing Technology, ICMMT, May 14-16th, 2016, Chiang Mai, Thailand (Poster Presentation).
- Pimpreeya Thungngern, Panuruj Asawaworarit, Nuwong Chollacoop, Nawin Viriya-empikul and Apiluck Eiad-ua, **Influence of Temperature and Alkaline concentration for synthesis zeolite A from natural kaolin**, Science and Technology of Emerging Materials, STEMa, July 27-29th, 2016, Pattaya, Thailand (Poster Presentation).

INTERNATIONAL PUBLICATION:

- Panuruj Asawaworarit, Apiluck Eiad-ua, Weerawut Chaiwat, Tatporn Suntornlohanakul, Siriporn Monchayaapisut, Tawatchai Charinpanitkul, Komkrit Suttiponpanit, **Removal of NO_x compounds using wetted-wall corona discharge reactor**, JCREN2014 proceedings book (2014).
- Panuruj Asawaworarit, Nuwong Chollacoop, Nawin Viriya-empikul, Apiluck Eiad-ua, **Effect of alkaline activation on low grade natural kaolin for synthesis of zeolite A**, 7th International Conference on Material and Manufacturing Technology, ICMMT, Proceeding of Materials Science Forum (Accepted).
- Pimpreeya Thungngern, Panuruj Asawaworarit, Nuwong Chollacoop, Nawin Viriya-empikul and Apiluck Eiad-ua, **Influence of Temperature and Alkaline concentration for synthesis zeolite A from natural kaolin**, Science and Technology of Emerging Materials, STEMa, Materials Today Proceeding (In review).