

โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์ ZSM-5 จากเถ้าชานอ้อย

Synthesis of ZSM-5 from bagasse ash

ชื่อนิสิต นางสาวติพร จินประยูร เลขประจำตัว 5333136923

นางสาวอรรณพ แสงจันทร์ เลขประจำตัว 5333140323

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2556



ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสังเคราะห์ ZSM-5 จากเถ้าขานอ้อย

Synthesis of ZSM-5 from bagasse ash

โดย

นางสาวอติพร จินประยูร เลขประจำตัว 5333136923

นางสาวอรรณณ แสงจันทร์ เลขประจำตัว 5333140323

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2556

เรื่อง การสังเคราะห์ ZSM-5 จากเถ้าขานอ้อย

โดย นางสาวอดิพร จินประยูร
นางสาวอรรณณ แสงจันทร์

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

.....ประธานกรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร. ธวัชชัย ต้นทุลานี)

.....อาจารย์ที่ปรึกษา

(อ.ดร. ดวงกมล ตุงคะสมิต)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

(ดร.เรวดี อนุวัฒนา)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปรีชา ภูวไพโรศิริสาล)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดย หัวหน้าภาควิชาเคมี

(รศ.ดร. วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่.....เดือน.....พ.ศ.....

ชื่อโครงการ	การสังเคราะห์ ZSM-5 จากเถ้าขานอ้อย	
นิสิตที่ดำเนินโครงการ	นางสาวอติพร	จินประยูร เลขประจำตัว 5333136923
	นางสาวอรรวรรณ	แสงจันทร์ เลขประจำตัว 5333140323
อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ	อาจารย์ ดร. ดวงกมล ตุงคะสมิต	
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ดร.เรวดี อนุวัฒนา	
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยปีการศึกษา 2556		

บทคัดย่อ

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil Five) จากเถ้าขานอ้อยด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้ TPABr เป็นสารชี้นำโครงสร้าง ซึ่งมีองค์ประกอบของเจลเป็น $0.01 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.10 \text{ TPABr} \cdot x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 37.2 \text{ H}_2\text{O}$ ($x = 0.34-7.86$) ตัวแปรที่ศึกษามี 2 ประการคือเวลาในการตกผลึก และอัตราส่วนในการหลอมเถ้าขานอ้อยกับ NaOH จากนั้นตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะของซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เทคนิคการดูดซับไนโตรเจน กว้างจุดทรานส์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และตรวจสอบความเป็นกรดด้วยวิธีการไทเทรต ผลการทดลองพบว่าซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ระยะเวลาในการตกผลึก 5 วัน ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนในการหลอมเถ้าขานอ้อยกับ NaOH เท่ากับ 1:3 มีความเป็นผลึก MFI สูงที่สุด นอกจากนี้ได้ทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ (steam reforming) โดยศึกษาตัวแปร อุณหภูมิ และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน Mg-ZSM-5 ให้ประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการในกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 700°C และที่อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 10.0 SCCM (Standard Cubic Centimeters per Minute)

คำสำคัญ : ZSM-5, เถ้าขานอ้อย, กระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ

Title Synthesis of ZSM-5 from bagasse ash

Student name Miss Atiporn Jinpayoon ID 5333136923
Miss Orawan Sangjan ID 5333140323

Advisor Dr. Duangamol Tungasmita

Co-advisor Dr. Rewadee Anuwattana

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic 2013

Abstract

ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil Five) was synthesized from bagasse ash by conventional hydrothermal treatment using tetrapropylammonium bromide (TBABr) as a structure directing agent. The gel composition was $0.01 \text{ Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : 0.10 \text{ TPABr} : x \text{ Na}_2\text{O} : 37.2 \text{ H}_2\text{O}$ ($x = 0.34-7.86$). Hydrothermal synthesis time and weight ratio of bagasse ash to NaOH were also studied. The resulting ZSM-5 materials were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), N_2 adsorption and desorption technique, scanning electron microscope (SEM) and acid titration. The ZSM-5 from five-day hydrothermal synthesis at 170°C with 1:3 mole ratio of bagasse ash fused and NaOH exhibited the most highly crystalline MFI structure. In addition, the synthesized ZSM-5 catalysts were tested for their catalytic activities in steam reforming reaction. Reaction temperature and nitrogen gas flow rate were studied as reaction parameters. Mg-ZSM-5 showed good catalytic activity in steam reforming reaction at 700°C with nitrogen gas flow rate of 10.0 SCCM (Standard Cubic Centimeters per Minute).

Keyword: ZSM-5, bagasse ash, steam reforming

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเล่มนี้ได้รับความอนุเคราะห์สมบรูณ์จากคณาจารย์ นิสิตคณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาเคมี และเจ้าหน้าที่หลายฝ่ายที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้ความร่วมมือเป็นอย่างดี ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณท่านอาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ อาจารย์ ดร. ดวงกมล ตุงคะสมิตและท่านอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร.เรวดี อนุวัฒนา ฝ่าย เทคโนโลยีสิ่งแวดล้อมและทรัพยากร (ฟสท.) ตำแหน่งนักวิจัย สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) ที่กรุณาให้คำปรึกษาและคำแนะนำที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อผู้ทำงานวิจัย ตลอดจนแนวทางให้การแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นระหว่างการทำงานวิจัยในครั้งนี้ รวมทั้งการตรวจทานและแก้ไขการเขียนรายงานฉบับนี้จนเสร็จสมบรูณ์

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร. ธวัชชัย ต้นทุลานี ที่ให้เกียรติเป็นประธานการสอบ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปรีชา ภูวไพโรศิรสาด ที่ให้เกียรติเป็นกรรมการสอบ

ขอขอบพระคุณภาควิชาเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และฝ่าย เทคโนโลยีสิ่งแวดล้อมและทรัพยากร (ฟสท.) สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) ที่ให้การเอื้อเฟื้อสถานที่ เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ตลอดระยะเวลาที่ทำงานวิจัยในครั้งนี้ จนสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบคุณ นางสาวดวงกมล จิราโรจน์ นางสาวศิริมา จินปฏิพัทธ์ นายณพัช ไซย ก้องเดชา วิวัฒน์ นางสาวพรพิมล วงศ์สุวรรณ และพี่ๆ ในหน่วยปฏิบัติการวิจัยเคมีวัสดุและการเร่งปฏิกิริยา และ นางสาวภาวณี ตาลเถื่อน นางสาวนฤมล โสภารัตน์ นางสาวพรรณิภา กมลพรรณพร และพี่ๆ ในฝ่าย เทคโนโลยีสิ่งแวดล้อมและทรัพยากร (ฟสท.) สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) ที่ให้ความรู้และเทคนิคต่างๆ ตลอดจนคำแนะนำในการใช้และดูแลรักษาเครื่องมือและอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องในงานวิจัยครั้งนี้เป็นอย่างดี

คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตารางประกอบ	ฉ
สารบัญรูปภาพประกอบ	ฐ
สารบัญแผนภาพประกอบ	ฑ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ด
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาเป็นมูลเหตุจูงใจ	1
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
1.3 วัตถุประสงค์	4
1.4 หลักการและทฤษฎี	5
1.4.1 เถ้าخانอ้อย	5
1.4.2 ซีโอดี	6
1.4.3 ZSM-5	11
1.4.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา	13

1.4.5 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะ	14
1.4.5.1 เทคนิค X-ray powder diffraction	14
1.4.5.2 เทคนิคการดูดซับและคายไนโตรเจน	16
1.4.5.3 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	19
1.4.5.4 การรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำ	20
บทที่ 2 วิธีการทดลอง	
2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง	24
2.2 สารเคมี	25
2.2.1 สารเคมีในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5	25
2.2.2 สารเคมีในการตรวจสอบเอกลักษณ์	25
2.2.3 สารเคมีในการทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง	25
2.3 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5	26
2.3.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 จากสารเคมีทางการค้าด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล	26
2.3.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 จากเถ้าขานอ้อย	28
2.3.2.1 การเตรียมเถ้าขานอ้อย	28

2.3.2.2 การหลอมเก้าชานอ้อยกับ โซเดียมไฮดรอกไซด์	28
2.3.2.3 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5	28
2.4 ศึกษาภาวะการทดลองที่เหมาะสม	31
2.4.1 ภาวะที่เหมาะสมสำหรับสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 จากสารเคมีทางการค้า	31
2.4.2 ภาวะที่เหมาะสมสำหรับสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 จากเก้าชานอ้อย	31
2.5 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของซีโอไลต์ ZSM-5	31
2.5.1 เทคนิค XRD	31
2.5.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วย SEM	31
2.5.3 การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption	32
2.5.4 การทดสอบหาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี acid-base titration	32
2.5.4.1 การเตรียมสารละลายที่ต้องการทราบความเข้มข้น	32
2.5.4.2 การเตรียมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้นใกล้เคียง 2.00 โมลาร์ ปริมาตร 250 มิลลิลิตร	32
2.5.4.3 การเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นใกล้เคียง 0.01 โมลาร์ ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร	33

2.6 การทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งในกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ (steam-reforming)	34
2.6.1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	34
2.6.2. ขั้นตอนการทดลอง	34
2.7 ทาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งในกระบวนการรีฟอร์มด้วยน้ำ (steam reforming)	35
2.8 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ (steam-reforming)	36
2.8.1. Gas chromatography (GC)	36
บทที่ 3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	
3.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5	37
3.1.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 จากสารเคมีทางการค้า	37
3.1.1.1 ศึกษาผลของระยะเวลาในการตกผลึก (Crystallization time)	42
3.1.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 จากเถ้าขานอ้อย	44
3.1.2.1 ศึกษาผลอัตราส่วนการหลอมเถ้าขานอ้อยกับโซเดียมไฮดรอกไซด์	44
3.2 ทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งในกระบวนการรีฟอร์มด้วยน้ำ (steam reforming)	51
3.2.1 ศึกษาผลของปัจจัยต่างๆที่ใช้ในกระบวนการรีฟอร์มด้วยน้ำ	51

3.2.1.1	ศึกษาผลของโลหะที่เติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการรีฟอร์มด้วยน้ำ	51
3.2.1.2	ศึกษาผลของอัตราการใช้ไพลของแก๊สที่มีผลต่อกระบวนการรีฟอร์มด้วยน้ำ	55
3.2.1.3	ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อกระบวนการรีฟอร์มด้วยน้ำ	57
3.2.2	ศึกษาผลของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จากสารเคมีทางการค้าและเถ้าขานอ้อยที่ใช้ในกระบวนการรีฟอร์มด้วยน้ำ	58
บทที่ 4 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ		
4.1	สรุปผลการทดลอง	67
4.2	ข้อเสนอแนะ	68
ภาคผนวก		69
เอกสารอ้างอิง		74
ประวัติผู้วิจัย		77

ภาควิชาเคมี
 คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตารางประกอบ

	หน้า
ตารางที่ 1.1 ปริมาณธาตุที่มีอยู่ในถ้ำซานอ้อย	5
ตารางที่ 1.2 รูปแบบ adsorption isotherms	17
ตารางที่ 2.1 อัตราส่วนของการหลอมถ้ำซานอ้อยกับ NaOH และองค์ประกอบของเจล	29
ตารางที่ 3.1 สมบัติต่างๆของสารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 และซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากสารเคมีทางการค้า	41
ตารางที่ 3.2 การทดสอบหาความเป็นกรดของสารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 และซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากสารเคมีทางการค้าโดยวิธี acid-base titration	41
ตารางที่ 3.3 สมบัติต่างๆของสารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 และผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากถ้ำซานอ้อยที่อัตราส่วนการหลอมถ้ำซานอ้อยกับ NaOH เท่ากับ 1:1, 1:2, 1:3, 1:3.5 และ 1:4 ตามลำดับ	50
ตารางที่ 3.4 การทดสอบหาความเป็นกรดของสารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 และซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากถ้ำซานอ้อย โดยวิธี acid-base titration	51
ตารางที่ 3.5 สมบัติต่างๆของสารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 ที่เติมโลหะ Mg	54

<p>ตารางที่ 3.6 ผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มด้วยน้ำ (steam reforming) ด้วยเทคนิค Gas chromatography (GC) ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สที่ 5.0 และ 10.0 SCCM</p>	55
<p>ตารางที่ 3.7 ผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มด้วยน้ำ (steam reforming) ด้วยเทคนิค Gas chromatography (GC) ที่อุณหภูมิ 300°C, 500°C, 700°C และ 900°C</p>	57
<p>ตารางที่ 3.8 สมบัติต่างๆของซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้จากสารเคมีทางการค้าและเถ้าชานอ้อย ในอัตราส่วนของการหลอมระหว่างเถ้าชานอ้อยกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยมีอัตราส่วน 1:3, 1:3.5 และ 1:4 โดยน้ำหนักและเติมโลหะ Mg ลงบนซีโอไลต์ ZSM-5</p>	63
<p>ตารางที่ 3.9 ผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มด้วยน้ำ (steam reforming) ด้วยเทคนิค Gas chromatography ของซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้จากสารเคมีทางการค้าและเถ้าชานอ้อยในอัตราส่วนของการหลอมระหว่างเถ้าชานอ้อยกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยมีอัตราส่วน 1:3, 1:3.5 และ 1:4 โดยน้ำหนัก และเติมโลหะ Mg ลงบนซีโอไลต์ ZSM-5</p>	64
<p>ตารางที่ 3.10 เปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยอื่น</p>	66

สารบัญแผนภาพประกอบ

	หน้า
แผนภาพที่ (2.1) ขั้นตอนการสังเคราะห์ ZSM-5 จากสารเคมีทางการค้าด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล	27
แผนภาพที่ (2.2) ขั้นตอนการสังเคราะห์ ZSM-5 จากเถ้าขานอ้อยด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล	30
แผนภาพที่ (2.3) ขั้นตอนการทำ acid-base titration	33
แผนภาพที่ (2.4) ขั้นตอนการทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ (steam reforming)	35

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูปภาพประกอบ

	หน้า
รูปที่ 1.1 โครงสร้างปฐภูมิ TO_4 (SiO_4 และ AlO_4^-) และ T-O-T	6
รูปที่ 1.2 โครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์	7
รูปที่ 1.3 การแลกเปลี่ยนไอออนของโซเดียมในซีโอไลต์ด้วยไอออนของเหล็ก	8
รูปที่ 1.4 กระบวนการ โซล-เจล (Sol-gel process)	9
รูปที่ 1.5 หน่วยของโครงสร้างย่อยเป็นวงแหวนห้าเหลี่ยมจำนวนแปดวงในโครงสร้างซีโอไลต์ ZSM-5	11
รูปที่ 1.6 การเชื่อมต่อเป็นสายโซ่ของหน่วย โครงสร้างย่อยในซีโอไลต์ ZSM-5	11
รูปที่ 1.7 โครงสร้างสามมิติของซีโอไลต์ ZSM-5	11
รูปที่ 1.8 XRD Pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ ZSM-5	12
รูปที่ 1.9 กราฟแสดงการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา	13
รูปที่ 1.10 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	15
รูปที่ 1.11 adsorption isotherm ชนิดต่างๆตามระบบ IUPAC	16
รูปที่ 3.1 XRD pattern ของ (a) สารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5, (b) ZSM-5 จากการผลิต สังเคราะห์จากสารเคมีทางการค้าด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล	38
รูปที่ 3.2 ภาพจากเทคนิค SEM ของ (a) สารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5, (b) ซีโอไลต์ ZSM-5 จากการสังเคราะห์จากสารเคมีทางการค้าโดย 1 และ 2 แสดง ลักษณะผลึกที่กำลังขยาย 3,000 และ 10,000 ตามลำดับ	39

	หน้า
<p>รูปที่ 3.3 (1A-1B) แสดง adsorption-desorption isotherm, (2A-2B) แสดง BJH-pore size distribution ของสารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 และผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากสารเคมีทางการค้าตามลำดับ</p>	40
<p>รูปที่ 3.4 XRD pattern ของซีโอไลต์ ZSM-5 จากการสังเคราะห์จากสารเคมีทางการค้าด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่ระยะเวลาในการตกผลึก (a) 3 วัน (b) 5 วัน และ (c) 7 วัน</p>	43
<p>รูปที่ 3.5 XRD pattern ของซีโอไลต์ ZSM-5 จากการสังเคราะห์จากเถ้าชานอ้อยด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อัตราส่วนการหลอมเถ้าชานอ้อยกับ NaOH ต่างๆ (a) สารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5, (b) ซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากสารเคมีทางการค้า, (c) 1:0, (d) 1:1, (e) 1:2, (f) 1:3, (g) 1:3.5 และ (h) 1:4</p>	45
<p>รูปที่ 3.6 ภาพจากเทคนิค SEM ของ (a-e) ซีโอไลต์ ZSM-5 ที่ได้จากการสังเคราะห์จากเถ้าชานอ้อยที่อัตราส่วนการหลอมเถ้าชานอ้อยกับ NaOH เท่ากับ 1:1, 1:2, 1:3, 1:3.5 และ 1:4 ตามลำดับ โดย 1 และ 2 แสดงลักษณะผลึกที่กำลังขยาย 3,000 และ 10,000 ตามลำดับ</p>	46
<p>รูปที่ 3.7 (1a-1f) แสดง adsorption-desorption isotherm และ (2a-2f) แสดง BJH-pore size distribution ของ ซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากเถ้าชานอ้อยที่อัตราส่วนการหลอมเถ้าชานอ้อยกับ NaOH เท่ากับ 1:1, 1:2, 1:3, 1:3.5 และ 1:4</p>	47

- รูปที่ 3.8** ภาพจากเทคนิค SEM ของ a) สารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 ที่ไม่เติมโลหะ Mg และ b) สารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 ที่เติมโลหะ Mg โดยที่ 1 และ 2 แสดงลักษณะผลึกที่กำลังขยาย 3,000 และ 10,000 ตามลำดับ 52
- รูปที่ 3.9** (1a-1b) แสดง adsorption-desorption isotherm, (2a-2b) แสดง BJH-pore size distribution ของสารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 ที่เติมโลหะ Mg 53
- รูปที่ 3.10** ภาพจากเทคนิค SEM ของ a) ซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากสารเคมีทางการค้า และเติมโลหะ Mg b-d) ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากเถ้าชานอ้อยที่อัตราส่วนการหลอมเถ้า ชานอ้อยกับ NaOH เท่ากับ 1:3, 1:3.5 และ 1:4 และเติมโลหะ Mg ตามลำดับ โดยที่ 1 และ 2 แสดงลักษณะผลึกที่กำลังขยาย 3,000 และ 10,000 ตามลำดับ 59
- รูปที่ 3.11** (1a-1d) แสดง adsorption-desorption isotherm และ (2a-2d) แสดง BJH-pore size distribution ของซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้จากสารเคมีทางการค้าและเถ้าชานอ้อย ในอัตราส่วนของการหลอมระหว่างเถ้าชานอ้อยกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยมีอัตราส่วน 1:3, 1:3.5 และ 1:4 โดยน้ำหนัก และเติมโลหะ ตามลำดับ 61

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

BJH	Barclay James Harvest
BET	Brunauer, Emmett และ Teller
GC	Gas hromatography
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LOI	Loss on Ignition
MFI	Mordenite Framework Inverted
SEM	Scanning Electron Microscope
SCCM	Standard Cubic Centimeters per Minute
TPABr	Tetrapropylammonium bromide
XRD	X-ray powder diffraction
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil Five
Å	Angstrom
%	Percent

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

การผลิตน้ำตาลจากอ้อยในประเทศไทยนับว่าเป็นอุตสาหกรรมที่มีความสำคัญอย่างมากต่อวงการอุตสาหกรรมการเกษตร และในปัจจุบันประเทศไทยมีโรงงานน้ำตาลรวมทั้งสิ้น 47 โรงงาน ตั้งอยู่ในภาคต่างๆทั่วประเทศได้แก่ ภาคเหนือจำนวน 9 โรงงาน ภาคกลางจำนวน 17 โรงงาน ภาคตะวันออกจำนวน 5 โรงงาน และภาคตะวันออกเฉียงเหนือจำนวน 16 โรงงาน ซึ่งฤดูการหีบอ้อยผลิตน้ำตาลจะเริ่มประมาณเดือนพฤศจิกายน และจะสิ้นสุดประมาณเดือนพฤษภาคมของทุกปี โรงงานน้ำตาลที่มีกำลังการผลิตสูงสุดของประเทศในปัจจุบันคือ โรงงานน้ำตาลเกษตรไทย มีกำลังการผลิตประมาณ 40,000 ตันอ้อยต่อวันขณะที่โรงงานน้ำตาลที่มีกำลังการผลิตต่ำสุด ของประเทศคือ โรงงานอุตสาหกรรมน้ำตาลอุตรดิตถ์ซึ่งมีกำลังการผลิตประมาณ 2,683 ตันอ้อยต่อวัน [1] จากตลาดการส่งออกพบว่าปริมาณการส่งออกน้ำตาลในปี 2555 (ช่วงเดือนมกราคม – กันยายน) มีปริมาณ 6.208 ล้านตัน คิดเป็นมูลค่า 111,083 ล้านบาท [2] จะเห็นว่าอุตสาหกรรมการผลิตน้ำตาลจากอ้อยสามารถสร้างรายได้ต่อเกษตรกรในประเทศไทยอย่างมาก แต่จากกระบวนการผลิตน้ำตาลจากอ้อยพบว่าเกิดขานอ้อย (ขานอ้อยคือส่วนของลำต้นอ้อยที่หีบเอาน้ำอ้อย หรือน้ำตาลออกแล้ว) ซึ่งเป็นของเสียที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำตาลซึ่งมีปริมาณมาก ส่วนหนึ่งถูกนำมาใช้ประโยชน์เป็นเชื้อเพลิง อาหารสัตว์ ผลิตภัณฑ์ และทำเป็นปุ๋ยหมัก เป็นต้น [3] ดังนั้นในโครงการวิจัยครั้งนี้จึงสนใจการนำขานอ้อยในรูปแบบเถ้าขานอ้อย (เถ้าขานอ้อยคือ ขานอ้อยที่เหลือจากการบีบน้ำอ้อยนำมาทำการตากแห้งและเผา) มาทำการคัดแปลงให้มีประโยชน์สูงสุดและเพิ่มมูลค่าให้มากขึ้น จากการศึกษาในงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าในเถ้าขานอ้อยประกอบไปด้วยปริมาณซิลิกาและอะลูมินาอยู่ปริมาณมาก ดังนั้นจึงมีความสนใจที่จะนำเถ้าขานอ้อยที่มีองค์ประกอบของซิลิกาและอะลูมินานำมาสังเคราะห์เป็นซีโอไลต์ ZSM-5 เพราะกระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 นั้น จำเป็นจะต้องอาศัยแหล่งซิลิกา (Silica source) และแหล่งอะลูมินา (Alumina source) ซึ่ง ZSM-5 ก็คือซี

โอไลต์ชนิดหนึ่งและซีโอไลต์ (zeolite) [4] คือสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตที่มีรูปผลึกหลายแบบ ซึ่งมีความเป็นกรดสูง ซีโอไลต์จึงถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแตกย่อย (cracking) และรีฟอร์มมิ่ง (reforming) ซีโอไลต์เป็นสารประกอบที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ และซีโอไลต์หลายชนิดเป็นสารสังเคราะห์ที่ไม่มีในธรรมชาติ ซีโอไลต์ประกอบด้วยโครงสร้างอะลูมินา $[AlO_4]^-$ และซิลิกา $[SiO_4]^+$ ซึ่งมีโครงสร้างแบบเตตระฮีดรอน โครงสร้างที่เกิดจากการรวมตัวของอะลูมินาและซิลิกาเรียกว่า สารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicate) หรือ อะลูมินาซิลิกา (alumina silica)

โครงสร้างของอะลูมินาและซิลิกาถูกเชื่อมโยงเข้าด้วยกัน โดยอะตอมของออกซิเจน ซึ่งเป็นอะตอมอยู่ตรงมุมของโครงสร้างเตตระฮีดรอน (T : tetrahedron) ทำให้เกิดเป็นซีโอไลต์ที่มีลักษณะเป็นโพรง ซึ่งโพรงดังกล่าวเป็นส่วนที่ทำให้โมเลกุลของน้ำและสารประกอบหลายชนิดสามารถเข้าไปเกาะติดบนผิวของโพรง

เนื่องจากโครงสร้างของซีโอไลต์ที่เป็นแบบเปิดประกอบด้วยช่องว่าง และการเชื่อมต่อระหว่างโมเลกุลจำนวนมาก ซึ่งมีแคโทไอออน และ โมเลกุลของน้ำเกาะอยู่ภายใน โดยสามารถแลกเปลี่ยนกับแคโทไอออนอื่นได้ คือมีสมบัติเป็น ion exchange นำไปใช้ในกระบวนการ water softening และ water treatment นอกจากนี้โลหะอื่นๆ เช่น ตะกั่ว ปรอท แคดเมียม ซิลเวอร์ไอออนก็สามารถแลกเปลี่ยนได้เช่นเดียวกัน อีกทั้งยังมีสมบัติเป็น reversible dehydration ซึ่งเป็น Molecular sieve ที่ทำให้มีสมบัติต่างจากตัวดูดซับอื่น และยังคงสมบัติเป็นสารดูดซับที่ดีสามารถแยกแก๊สและไอของสารผสม เช่น แอมโมเนีย ออกซิเจน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ ซัลเฟอร์ได-ออกไซด์ได้ด้วย เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลที่แตกต่างกัน ดังนั้นจึงมีสมบัติทางเคมีและกายภาพแตกต่างกัน [5]

ZSM-5 เป็นซีโอไลต์ชนิดหนึ่ง โดย ZSM-5 ย่อมาจาก Zeolite Socony Mobil Five เป็นซีโอไลต์ในตระกูลเพนตะซิล (Pentasil) ลักษณะของโครงสร้างประกอบด้วยหน่วยของโครงสร้างย่อย (Building unit) เป็นวงแหวนห้าเหลี่ยม (five-membered ring) จำนวนแปดวง ที่เชื่อมทรงสี่หน้าของอะลูมินาและซิลิกาเข้าด้วยกันหน่วยของโครงสร้างย่อยในซีโอไลต์ ZSM-5 จะต่อเรียงกันตรงบริเวณขอบต่อเรียงกันเป็นสายโซ่ ซึ่งสายโซ่เหล่านี้ได้เชื่อมโยงต่อกันเป็นแผ่นและมีการเชื่อมจาก

แผ่นไปเป็นโครงสร้างสามมิติ [6] ด้วยสมบัติที่โดดเด่นและประโยชน์ที่มากมายของซีโอไลต์ ดังนั้นจึงมีผู้สนใจที่จะสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 อยู่ตลอดเวลา

สำหรับการสังเคราะห์ในโครงการวิจัยนี้ เริ่มจากการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 จากสารเคมีทางการค้าก่อน เพื่อศึกษาภาวะการทดลองที่เหมาะสมและนำภาวะที่ดีที่สุดนำไปใช้สังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 จากเถาชันอ้อย ต่อไป

1.2. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี 2004 เมตตา เจริญพานิช และคณะ [7] ได้ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 จากเถาชันของถ่านหินลิกไนต์และเถาชันแกลบข้าว โดยมีเถาชันของถ่านหินลิกไนต์และเถาชันแกลบข้าวเป็นแหล่งซิลิกาและแหล่งอะลูมินา tetrapropylammonium bromide ทำหน้าที่เป็นสารชี้นำโครงสร้าง พบว่าที่ระยะเวลาในการตกผลึก 4 ชั่วโมง อุณหภูมิ 210°C ความดันเริ่มต้น 4 บาร์ และ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 40 ได้ปริมาณของซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้สูงสุด 59 %

ในปี 2005 Mohamed และคณะ [8] ได้ทำการสังเคราะห์ ZSM-5 ซึ่งในการสังเคราะห์นี้ใช้ fumed silica เป็นแหล่งซิลิกา ใช้ sodium aluminate (NaAlO_2) เป็นแหล่งอะลูมินา โดยใช้ Template ได้แก่ tetrapropylammonium hydroxide ในการสังเคราะห์ โดยทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 230°C เป็นเวลา 12-55 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่า ระยะเวลาในการตกผลึก 45 ชั่วโมงให้ผลิตภัณฑ์เป็น ZSM-5 ที่มีคุณภาพผลึกดีที่สุด โดยมีขนาดผลึก 55.6 นาโนเมตร และมีพื้นที่ผิวของผลึกเท่ากับ 360 ตารางเมตรต่อกรัม

ในปี 2009 Penpa และคณะ [9] ได้ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 และ silicalite จากเถาชันที่มี tetrapropylammonium bromine เป็นสารชี้นำโครงสร้าง โดยมีระยะเวลาในการตกผลึก 4-24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 150°C ซึ่งพบว่าที่ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 80 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นซีโอไลต์ ZSM-5 สูงสุดร้อยละของผลได้เท่ากับ 85% และที่ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ มากกว่า 200 ได้ผลิตภัณฑ์เป็น silicalite

ในปี 2012 Teng Xue และคณะ [10] ได้ทำการสังเคราะห์ ZSM-5 โดยเติม seed เข้าไป และได้มีการใช้ tetrapropylammonium hydroxide เป็นสารชั้นนำโครงสร้าง ใช้ colloidal silica เป็นแหล่งซิลิกาและ Sodium aluminate เป็นแหล่งอะลูมินา มีอัตราส่วนจำนวน โมลเป็น $\text{SiO}_2: \text{Al}_2\text{O}_3: 0.12 \text{Na}_2\text{O}: 25 \text{H}_2\text{O}$ โดยมีระยะเวลาในการตกผลึก 2-24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 180°C ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกขนาดไมโครเมตรและมีรูพรุนหรือโพรงขนาดกลางคือมีขนาด อยู่ระหว่าง 2-50 นาโนเมตร

ในปี 2012 Reza Karimi และคณะ [11] ได้ทำการสังเคราะห์ ZSM-5 ด้วยเทคนิค hydrothermal ที่มี tetra-n-propylammonium hydroxide ทำหน้าที่เป็นสารชั้นนำโครงสร้าง ใช้ tetraethylorthosilicate เป็นแหล่งซิลิกา และ aluminum isopropoxide (AIP) เป็นแหล่งอะลูมินา เติม triethylene tetramine (Trien) เป็น chelating agent มีอัตราส่วนจำนวน โมลเป็น $\text{Al}_2\text{O}_3: 46 \text{SiO}_2: 2.67 \text{TPAOH}: 5 \text{Na}_2\text{O}: 1.3 \text{Trien}: 2500 \text{H}_2\text{O}$ โดยมีระยะเวลาในการตกผลึก 120 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 175°C ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกขนาดไมโครเมตร

จะเห็นได้ว่างานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการสังเคราะห์ ZSM-5 จากสารเคมีเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งส่งผลให้ต้นทุนในการผลิตค่อนข้างสูง ดังนั้นหากสามารถนำเถ้าชานอ้อยมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 ได้สำเร็จ ก็จะทำให้สามารถลดต้นทุนในการผลิต ลดปริมาณของเสียที่เกิดขึ้นจากโรงงานน้ำตาลได้ และสามารถเพิ่มมูลค่าของกากชานอ้อยที่เกิดจากโรงงานน้ำตาลให้ได้ประโยชน์สูงสุดได้อีกด้วย

1.3. วัตถุประสงค์

(1) สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 จากเถ้าชานอ้อยด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal method) และทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เพื่อให้ได้ซีโอไลต์ ZSM-5 ที่มีความบริสุทธิ์สูง

(2) ศึกษาผลของซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้ในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ (steam reforming)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.4 หลักการและทฤษฎี

1.4.1 ถ้ำซานอ้อย [12]

ถ้ำซานอ้อย คือ เศษเหลือจากการหีบเอาน้ำอ้อยออกจากท่อนอ้อยแล้ว เมื่อท่อนอ้อยผ่านลูกหีบชุดแรก อาจจะมีน้ำอ้อยตกค้างเหลืออยู่ยังหีบออกไม่หมด แต่พอผ่านลูกหีบชุดที่ 3-4 ก็จะมีน้ำอ้อยตกค้างอยู่น้อยมาก หรือแทบจะไม่เหลืออยู่เลย คือเหลือแต่เส้นใยล้วนๆ ซึ่งเศษเหลือจากการหีบเอาน้ำอ้อยออกจากท่อนอ้อยออกหมดแล้วเรียกว่า ซานอ้อย จากนั้นนำซานอ้อยที่ได้มาทำการตากให้แห้งและเผา ก็จะได้ถ้ำซานอ้อยที่มีลักษณะเป็นถ้ำสีดำๆ

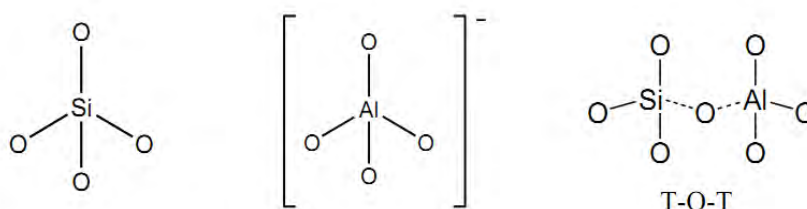
ตารางที่ 1.1 ปริมาณธาตุที่มีอยู่ในถ้ำซานอ้อย

ตัวอย่าง	ปริมาณธาตุ (ร้อยละ โดยน้ำหนัก)			
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	% LOI*
ถ้ำซานอ้อย	5.22	63.94	1.21	8.90

* LOI (Loss on Ignition) คือค่าการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการเผา

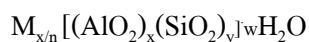
1.4.2 ซีโอไลต์ (Zeolite) [13]

ซีโอไลต์ คือสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต (crystalline aluminosilicates) มีโครงสร้างผลึกที่เกิดจากการเชื่อมต่อกันของหน่วยทรงสี่หน้า (tetrahedron) ของซิลิเกต (SiO_4) และอะลูมินेट (AlO_4) โดยอะตอมของอะลูมิเนียมซึ่งหน่วยทรงสี่หน้านี้จะเชื่อมต่อกันที่มุม (ใช้ออกซิเจนร่วมกัน) ก่อให้เกิดเป็นโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้นและเกิดเป็นช่องว่างระหว่างโมเลกุล ทำให้ซีโอไลต์เป็นผลึกแข็ง มีรูพรุนและโพรงที่ต่อเชื่อมกันอย่างเป็นระเบียบในสามมิติ และมีขนาดใหญ่เพียงพอกับการแลกเปลี่ยนไอออนบวกได้



รูปที่ 1.1 โครงสร้างปฐมภูมิ TO_4 (SiO_4 และ AlO_4) และ T-O-T [14]

สูตรอย่างง่ายของซีโอไลต์เป็นดังนี้ [13]



n = คือ วาเลนซ์ของแคตไอออน (M)

x = คือ จำนวนรวมของ AlO_2 ต่อหน่วยเซลล์

y = คือ จำนวนรวมของ SiO_2 ต่อหน่วยเซลล์

w = คือจำนวน โมเลกุลของน้ำต่อหน่วยเซลล์

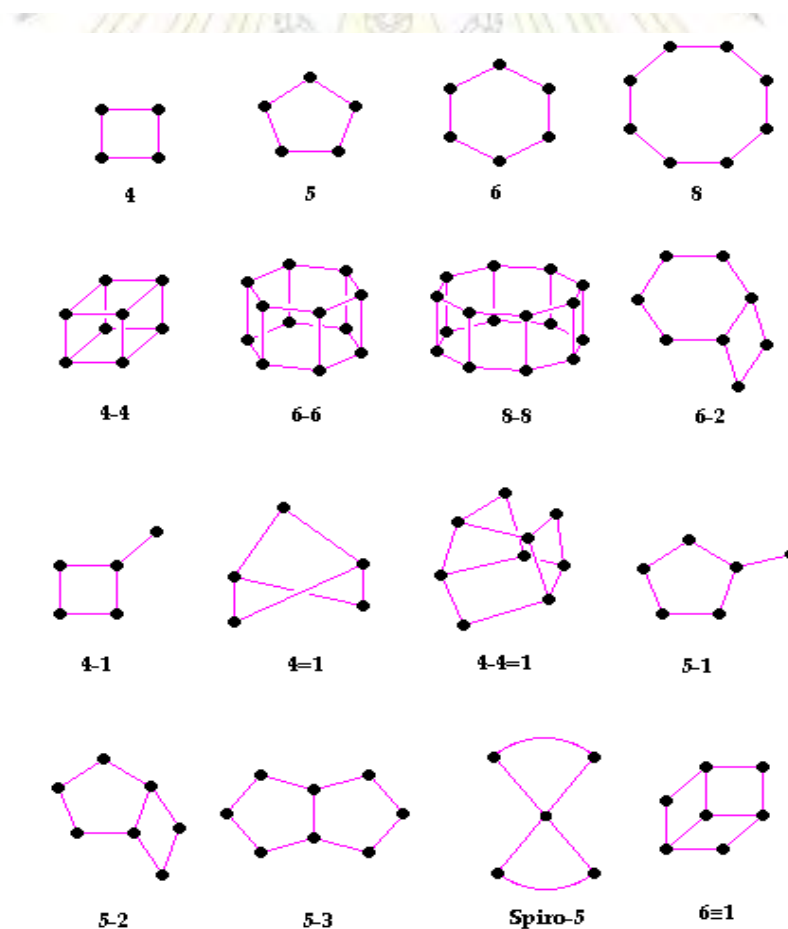
ซีโอไลต์นั้นมีมากกว่า 600 ชนิด แต่สามารถแบ่งกลุ่มตามชนิดของโครงสร้างได้ประมาณ 40 ชนิด ซึ่งความแตกต่างในโครงสร้างนี้มีผลต่อสมบัติต่างๆของซีโอไลต์ เช่น โครงสร้างผลึก ความหนาแน่น ขนาดของโพรง ความแข็งแรงของพันธะ เป็นต้น การจำแนกชนิดของซีโอไลต์นั้น อาศัยขนาดและรูปร่างของโพรงซีโอไลต์เป็นหลัก ซึ่งซีโอไลต์แต่ละชนิดถูกนำไปใช้ประโยชน์ในงานที่แตกต่างกันไป

โครงสร้างซีโอไลต์ [13]

1. โครงสร้างปฐมภูมิ (Primary Building Unit) SiO_4 และ AlO_4 แต่ละหน่วยจะจัดเรียงตัวในลักษณะรูปทรงสี่หน้า (tetrahedron) เชื่อมต่อกัน โดยอะตอมของซิลิกอนและอะลูมิเนียมอยู่ตรงกลาง ส่วนอะตอมของออกซิเจนอยู่ที่จุดยอดมุมสามเหลี่ยมทรงสี่หน้า

2. โครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Unit) จะเกิดจากโครงสร้างปฐมภูมิแต่ละหน่วยมาเชื่อมต่อกัน โดยอาศัยจุดยอดมุมทั้งสี่เป็นจุดเชื่อมต่อ เพื่อให้ได้เป็นโครงสร้างที่ซับซ้อนมากขึ้น โครงสร้างที่เกิดจากโครงสร้างขั้นปฐมภูมิมาเชื่อมต่อกันเป็นวงขนาดเล็กในรูปแบบต่างๆ กัน เช่น สี่เหลี่ยม ห้าเหลี่ยม และแปดเหลี่ยม โดยเป็นวงเดี่ยว หรือวงซ้อนก็ได้ เรียกว่า โครงสร้างทุติยภูมิ

3. โครงสร้างรูปทรงหลายหน้า เมื่อนำโครงสร้างทุติยภูมิ มาเชื่อมต่อกันจะเกิดเป็นโพรงที่มีขนาดใหญ่ ซีโอไลต์ต่างชนิดกันจะมีโครงสร้างที่แตกต่างกันไป ทำให้สมบัติของซีโอไลต์นั้นๆ แตกต่างกันไปด้วย



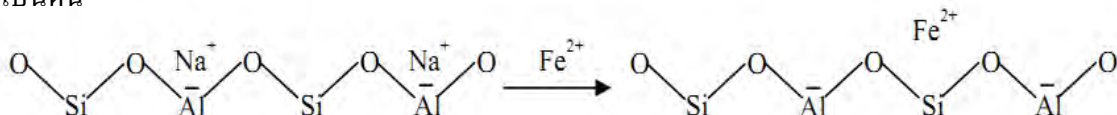
รูปที่ 1.2 โครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์ [15]

สมบัติของซีโอไลต์ [16]

ซีโอไลต์ (Zeolite) เป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความนิยมอย่างกว้างขวาง ในอุตสาหกรรมเคมี เนื่องจากซีโอไลต์มีสมบัติที่โดดเด่นและเอื้อประโยชน์ต่อการนำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้

(1) สมบัติความเป็นรูพรุน โครงสร้างที่มีลักษณะเป็นรูพรุนอยู่ภายในทำให้มีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารมาก

(2) สมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์ ภายในโครงสร้างของซีโอไลต์มีอะลูมิเนียมที่ทำให้เกิดประจุลบขึ้นในซีโอไลต์ จึงจำเป็นต้องมีไอออนบวกมาทำหน้าที่เป็นไอออนสำหรับดุลประจุและไอออนบวกนี้มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนกับไอออนอื่นๆได้ เช่น ไอออนของโลหะ เป็นต้น



รูปที่ 1.3 การแลกเปลี่ยนไอออนของโซเดียมในซีโอไลต์ด้วยไอออนของเหล็ก

(3) ทำให้ซีโอไลต์มีสมบัติการเร่งปฏิกิริยาพิเศษมากขึ้น โดยไอออนของโลหะที่ใส่เข้าไปจะเป็นชนิดเดียวหรือหลายชนิดที่เรียกว่า co-cation ก็ได้

(4) สมบัติการเลือกสรรของซีโอไลต์ เนื่องจากซีโอไลต์มีขนาดของหน้าตาที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของซีโอไลต์ทำให้สารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่กว่าหน้าตาไม่สามารถเข้าไปในโพรงเพื่อเกิดปฏิกิริยาได้ มีเพียงสารที่มีโมเลกุลขนาดเล็กกว่าหน้าตาเท่านั้นที่สามารถเข้าไปในรูพรุนของซีโอไลต์เพื่อเกิดปฏิกิริยา

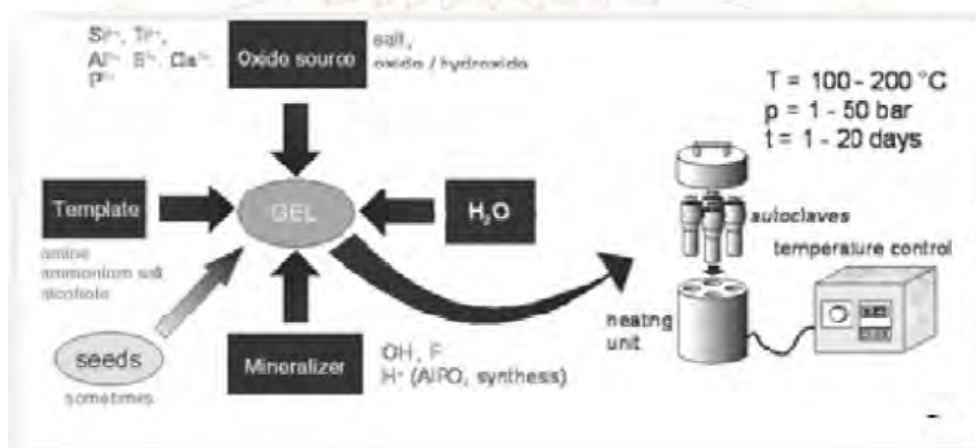
(5) สมบัติการดูดซับ เนื่องจากรูพรุนของซีโอไลต์มีลักษณะเป็นโพรงที่มักจะมีโมเลกุลของน้ำอยู่ภายใน เมื่อทำการไล่น้ำออกจากรูพรุนของซีโอไลต์ จะทำให้เกิดช่องว่างภายในรูพรุนของซีโอไลต์มากขึ้น ซึ่งรูพรุนนี้จะมีสามารถในการดูดซับโมเลกุลอื่นได้ เช่น การใช้ซีโอไลต์ในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในกระบวนการแยกก๊าซธรรมชาติ

(6) สมบัติการทนต่อความร้อนและสารเคมี เนื่องจากซีโอไลต์มีโครงสร้างเป็น 3 มิติและมีรูพรุนขนาดเล็กจึงทำให้มีโครงสร้างที่แข็งแรง ทนทานต่อความดันละอุนหภูมิ

ซีโอไลต์นั้นเกิดขึ้นตามธรรมชาติหรือสังเคราะห์ขึ้นได้โดยผ่านกระบวนการทางเคมี เพื่อประโยชน์ทางการค้า ซึ่งจะทำให้ได้ซีโอไลต์ที่มีสมบัติเฉพาะเจาะจงต่อการใช้งานมากขึ้น

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ [17]

ปัจจุบันการสังเคราะห์ซีโอไลต์มีหลายวิธี เช่น การใช้ไมโครเวฟในการให้ความร้อน การใช้สารละลายที่มีฟลูออไรด์ การสังเคราะห์โดยไม่ใช้น้ำ เป็นต้น การสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal method) ก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่ได้รับคามนิยมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ โดยเป็นการสังเคราะห์ผลึกสารประกอบด้วยสารละลายน้ำภายใต้ที่อุณหภูมิและความดันสูง ผลึกจะเกิดในระบบปิด (autogeneous pressure) ผ่านการเป็นเจลของสารประกอบ ภายใต้สมดุลการเป็นสารละลายและเจล เรียกว่ากระบวนการโซล-เจล (sol-gel process) องค์ประกอบหลักในการสังเคราะห์ประกอบด้วย 4 ส่วนที่สำคัญคือ แหล่งซิลิกา (silica source) แหล่งอะลูมินา (alumina source) น้ำ และเบส



รูปที่ 1.4 กระบวนการโซล-เจล (sol-gel process)

กลไกการเกิดในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ [17]

(1) ขั้นการริเริ่มเกิดผลึก (Nucleation)

เมื่อนำสารละลายซิลิกา มาผสมกับสารละลายอลูมินา ในภาวะเบสที่มีการปั่นกวน จะได้เจลผสม aluminosilicate gel ที่เป็นเนื้อเดียวกัน เป็นเจลที่ไม่เสถียร (unstable gel) โดยจะมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างตลอดเวลา ระหว่างเป็นเจลอสัณฐาน (amorphous gel) หรือเจลกึ่งเสถียร (metastable gel) โดยเจลกึ่งเสถียรจะเป็นสภาวะที่สำคัญอย่างยิ่งในการก่อผลึกของสารประกอบ เมื่อ aluminosilicate gel เข้าสู่สภาพ metastable gel แล้ว zeolite precursors ในรูป SBU's (Secondary Building Units) เริ่มจัดเรียงตัวเป็น โครงสร้างผลึกขนาดเล็ก (nuclei)

(2) ขั้นเลี้ยงผลึก (Crystal growth)

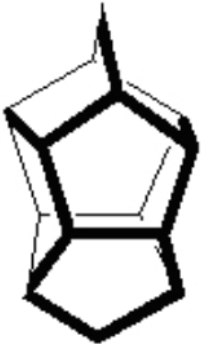
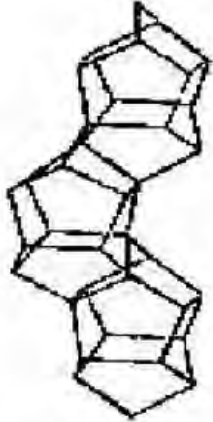
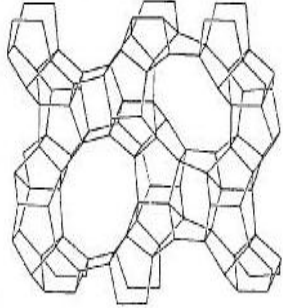
เกิดการเติบโตของผลึกอย่างรวดเร็ว โดยการลำเลียง aluminosilicate species ในเจลไปยัง สารละลาย ซึ่งจะได้ผลึกขนาดใกล้เคียงกัน ในช่วงท้ายของ crystal growth ผลึกจะหยุดโตเมื่อ ปริมาณของ aluminosilicate species ถูกใช้ไปในการเกิดผลึกจนหมด แต่หาบยังเหลือ aluminosilicate species อยู่ อาจนำไปสู่การ nucleation ใหม่ได้ ทำให้ขนาดผลึกไม่เท่ากัน ซีโอไลต์ที่ได้จะไม่บริสุทธิ์ และอาจมี amorphous aluminosilicate ปนอยู่ได้

ในการสังเคราะห์นี้จำเป็นต้องควบคุมองค์ประกอบทางเคมีความเป็นเบส อุณหภูมิและความดัน หากอุณหภูมิสูงเกินไป สารละลายจะมีประจุสูง ซึ่งละลายน้ำได้ดี และ aluminosilicate species จะเสถียรในสารละลาย ทำให้ไม่เกิดเป็นซีโอไลต์

การลดเวลาในการตกผลึกทำได้โดยการบ่ม (aging) เจลของผสมก่อนตกผลึก โดยปั่นกวน เจลเริ่มต้นที่อุณหภูมิต่ำ อาจใช้เวลาในการ aging 6-24 ชั่วโมง การ aging ทำให้ metastable gel เกิดขึ้นได้ดี การ nucleation เกิดได้เร็ว จำนวน nuclei มาก เร่งการโตได้อีกทาง

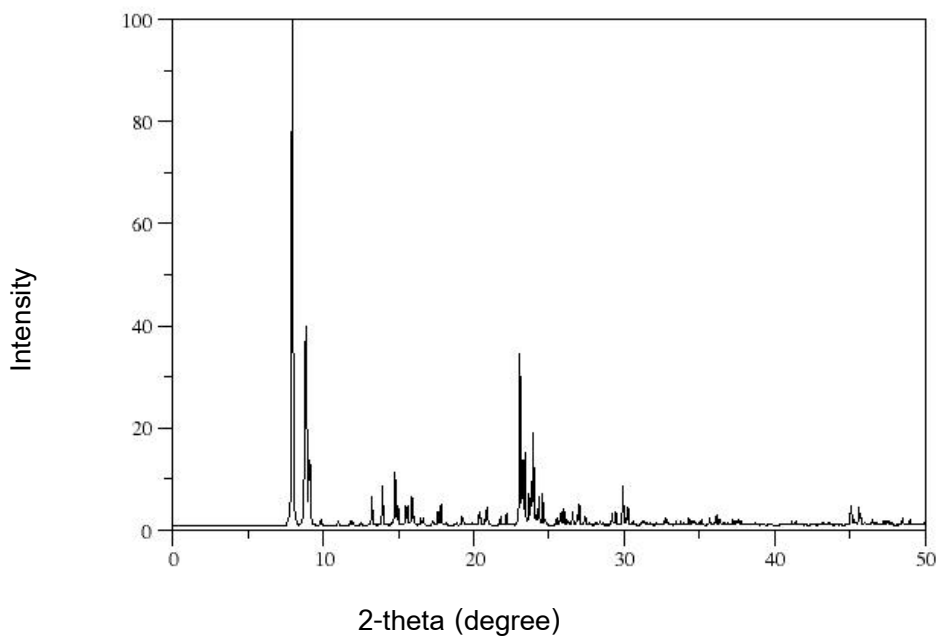
1.4.3 ZSM-5 [14]

ZSM-5 ย่อมาจาก Zeolite Socony Mobil Five เป็นซีโอไลต์ในตระกูลเพนตะซิล (pentasil) ลักษณะของโครงสร้างประกอบด้วยหน่วยของโครงสร้างย่อย (building unit) เป็นวงแหวนห้าเหลี่ยม (five-membered ring) จำนวนแปดวง ที่เชื่อมทรงสี่หน้าของอะลูมินาและซิลิกาเข้าด้วยกัน หน่วยของโครงสร้างย่อยในซีโอไลต์ ZSM-5 จะต่อเรียงกันตรงบริเวณขอบต่อเรียงกันเป็นสายโซ่ ซึ่งสายโซ่เหล่านี้ได้เชื่อมโยงต่อกันเป็นแผ่นและมีการเชื่อมจากแผ่นไปเป็น โครงสร้างสามมิติ

		
<p>รูปที่ 1.5 หน่วยของโครงสร้างย่อย เป็นวงแหวนห้าเหลี่ยมจำนวนแปดวงในโครงสร้างซีโอไลต์ ZSM-5 [18]</p>	<p>รูปที่ 1.6 การเชื่อมต่อเป็นสายโซ่ของหน่วยโครงสร้างย่อยในซีโอไลต์ ZSM-5 [14]</p>	<p>รูปที่ 1.7 โครงสร้างสามมิติของซีโอไลต์ ZSM-5 [19]</p>

จากการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค X-ray powder diffraction (XRD) ในการตรวจสอบหาโครงสร้างผลึกของสาร การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ พบว่าได้ XRD Pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ ZSM-5 ดังรูปที่ 1.8

คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



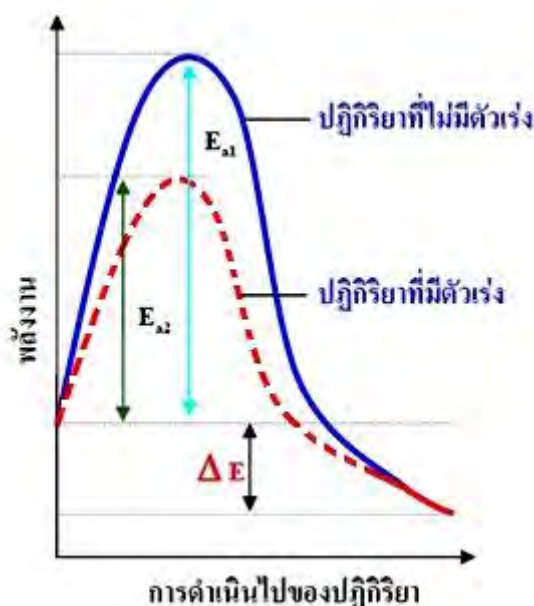
รูปที่ 1.8 XRD Pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ ZSM-5 [20]

ตัวอย่างประโยชน์ของการนำซีโอไลต์ ZSM-5 มาใช้ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

- การแตกตัวของบิวเทน
- การแตกย่อยของนอร์มอลเฮกเซน
- การเปลี่ยนรูปพอลิพโรพิลีนเป็นน้ำมัน
- การสังเคราะห์โอเลฟินเบาจากเมทานอล
- การเปลี่ยนเมทานอลเป็นโพรพิลีน

1.4.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) [21]

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่เติมลงไปปฏิกิริยาแล้วทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น หรือทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะต้องมีปริมาณเท่าเดิมและมีสมบัติเหมือนเดิม การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ เนื่องจากว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาให้ต่ำลง จึงทำให้โมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าหรือเท่ากับพลังงานก่อกัมมันต์จำนวนมากขึ้น ปฏิกิริยาเคมีจึงเกิดเร็วขึ้น แต่ไม่ทำให้พลังงานของปฏิกิริยารวมเปลี่ยนแปลงไป ดังรูปที่ 1.9



รูปที่ 1.9 กราฟการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา [22]

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา [23]

โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ

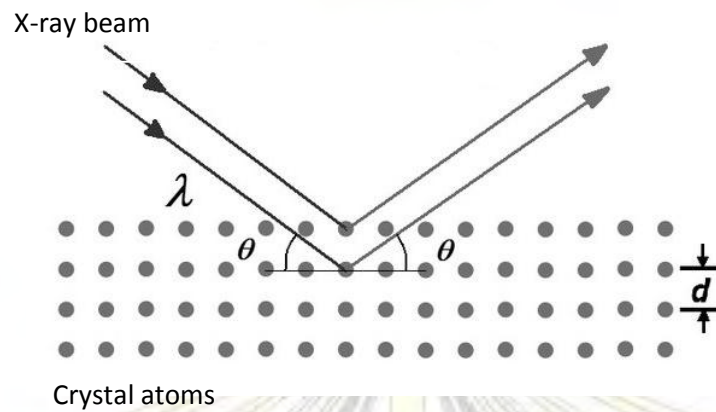
- (1) ตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียว หรือตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคเหมือนกับสารตั้งต้น
- (2) ตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อผสม หรือตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalyst) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคต่างจากสารตั้งต้น ปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ เกิดที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมักจะบดตัวเร่งปฏิกิริยาให้ละเอียดเพื่อให้มีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยามากที่สุด

1.4.5 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะ

1.4.5.1 เทคนิค X-ray powder diffraction (XRD) [24]

หลักการทํางาน

เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์สมบัติของวัสดุ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์ โดยสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้อีกด้วย ในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิด จะมี unit cell ที่ไม่เท่ากัน ทำให้ pattern ของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ออกมาไม่เท่ากัน ทำให้สามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆ กับ pattern การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ ซึ่งจะทำให้เราทราบว่า ในตัวอย่างนั้นๆ มีสารประกอบอะไรอยู่บ้าง นอกจากนี้ ผลการวิเคราะห์ของ XRD จะสามารถหาลักษณะของตัวอย่างได้แล้วนั้น ยังสามารถคำนวณหา ปริมาณขององค์ประกอบต่างๆ ที่อยู่ในตัวอย่าง, คำนวณหาขนาดอนุภาคของแต่ละ Unit cell, ความเครียดของตัวอย่าง, ค่าความเป็นผลึกของตัวอย่างได้อีกด้วย นอกจากนี้ ยังสามารถทำการวิเคราะห์ องค์ประกอบของฟิล์มบาง และ คำนวณค่าความหนาของชั้นฟิล์มบางได้อีกด้วย



รูปที่ 1.10 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD นั้นจะใช้สมบัติการเลี้ยวเบนรังสีของโครงสร้างผลึก ซึ่งเป็นไปตามสมการของ Bragg

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

เมื่อ $n = 1, 2, 3, \dots$

λ คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์กับระนาบผลึก

การหา %Relative crystallinity

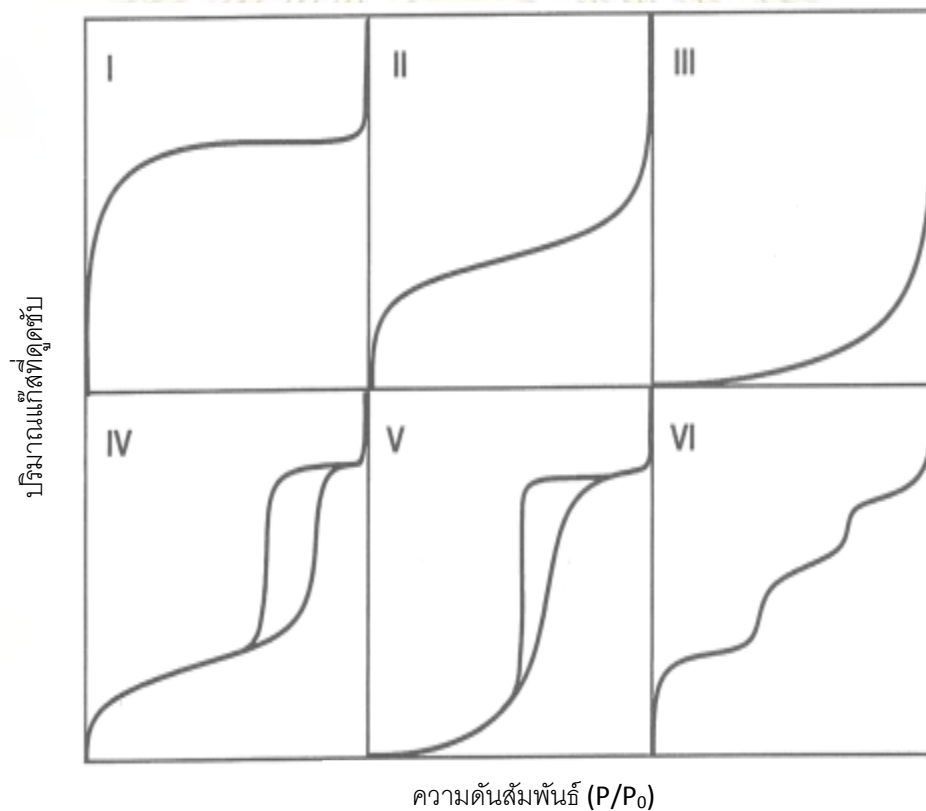
$$\frac{\sum \text{Intensities of characteristic peak of sample}}{\sum \text{Intensities of characteristic peak of reference}} \times 100$$

คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.4.5.2 เทคนิคการดูดซับและคายไนโตรเจน (N_2 adsorption and desorption) [25]

หลักการทํางาน

เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์วัสดุที่มีรูพรุนและหาสมบัติทางกายภาพของสาร เช่น พื้นที่ผิวจำเพาะของสาร (specific surface area) ปริมาตรของโพรง (pore volume) และหาขนาดความกว้างของโพรงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง ลักษณะการดูดซับแก๊สของวัสดุที่มีรูพรุน สามารถอธิบายได้ด้วย adsorption isotherm ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับที่อุณหภูมิคงที่กับความดัน โดย IUPAC ได้จำแนก adsorption isotherm ออกเป็น 6 ชนิดตามลักษณะการดูดซับแก๊ส ดังแสดงในรูปที่ 1.11



รูปที่ 1.11 adsorption isotherm ชนิดต่างๆตามระบบ IUPAC [25]

ตารางที่ 1.2 รูปแบบ adsorption isotherms [26]

รูปแบบ	การทำปฏิกริยาระหว่างพื้นที่ผิวของตัวอย่างและแก๊สที่ดูดซับ	ลักษณะรูพรุน	ตัวอย่าง – แก๊สที่ดูดซับ
I	Relatively strong	รูพรุนขนาดเล็ก	Activated carbon-N ₂
II	Relatively strong	Nonporous	Oxide-N ₂
III	Weak	Nonporous	Carbon-water vapor
IV	Relatively strong	รูพรุนขนาดกลาง	Silica-N ₂
V	Weak	รูพรุนขนาดเล็ก	
		รูพรุนขนาดกลาง	Activated carbon-water vapor
VI	Relatively strong sample; surface has an even distribution of energy	Nonporous	Graphite-Kr

จากตารางที่ 1.2 เมื่อพิจารณา nitrogen adsorption/desorption isotherm ที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว พบว่าความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ในช่วง 0.05-0.1 เป็นการดูดซับแก๊สไนโตรเจนเป็นปริมาณมากซึ่งเป็นเอกลักษณ์ของการดูดซับในรูพรุนขนาดเล็ก (micropore, <20 Å) การดูดซับแก๊สไนโตรเจนในรูพรุนของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลางจะตัดที่ช่วงความดัน P/P_0 ที่มีค่าสูง

วิธีการคำนวณพื้นที่ผิวทั้งหมดโดยทั่วไปจะใช้วิธีของ The Multipoint Brunauer, Emmett และ Teller (BET) [27] ดังสมการต่อไปนี้

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

โดยที่ V คือ ปริมาตรของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดัน P

V_m คือ ปริมาตรของก๊าซที่ถูกดูดซับเพื่อเกิดเป็นชั้นเดียว

P_0 คือ ความดันไออิ่มตัวของก๊าซที่อุณหภูมิทดลอง

C คือ ค่าคงที่

จากสมการเมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ กับ $\frac{P}{P_0}$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $\frac{(C-1)}{V_m C}$ และจุดตัดเท่ากับ $\frac{1}{V_m C}$ จากค่าทั้งสองนี้สามารถหาค่า V_m และ C ได้ สมการของ BET สามารถใช้ได้ดีกับการดูดซับที่มีค่า $\frac{P}{P_0}$ อยู่ระหว่าง 0.05-0.3 และในช่วงนี้ปกติจะใช้สำหรับวัดค่าพื้นที่ผิว เมื่อค่า $\frac{P}{P_0}$ เพิ่มสูงขึ้นจะเกิดการดูดซับแบบหลายชั้นทำให้กราฟไม่เป็นเส้นตรง ค่าพื้นที่ผิวสามารถคำนวณได้จากค่า V_m ถ้าวัดพื้นที่โดยเฉลี่ยของโมเลกุลที่มาดูดซับ

t-plot (thickness -plot) ของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (น้อยกว่า 2 นาโนเมตร) [28]

$$a_s = s \times \frac{0.354}{22414} \times L \times \sigma$$

เมื่อ a_s คือ total specific surface area

L คือ ความยาวรูพรุน

σ คือ adsorption cross section ของแก๊สที่ใช้วัด

s คือ specific surface area

1.4.5.3 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM) [29]

หลักการทํางาน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้อิเล็กตรอนเป็นแหล่งกำเนิดแสง เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาลักษณะพื้นฐานของวัสดุในระดับจุลภาค จากสมบัติของอิเล็กตรอนที่ประพฤติตัวเป็นคลื่นได้ เมื่อเปรียบเทียบความยาวคลื่นของคลื่นอิเล็กตรอนกับคลื่นแสง พบว่าคลื่นอิเล็กตรอนมีความยาวคลื่นที่สั้นกว่า ทำให้สามารถแยกความแตกต่างและเก็บรายละเอียดของชิ้นงานได้ดีกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบแสง

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดใช้ลำอิเล็กตรอนแทนลำแสง โดยมีปืนอิเล็กตรอน สร้างคลื่นอิเล็กตรอน และอิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (high voltage) และถูกควบคุมทิศทางภายใต้สนามแม่เหล็ก ซึ่งอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก หรือที่เรียกว่าเลนส์แม่เหล็กทำให้ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิวิ่งเข้ากระทบกับชิ้นงาน เกิดอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนต่อชิ้นงานหลายแบบ เนื่องจากลำอิเล็กตรอนที่วิ่งมากระทบชิ้นงานมีพลังงานสูง ทำให้อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชิ้นงานมีหลายระดับพลังงาน ได้สัญญาณแบบต่าง ๆ เช่น สัญญาณจากอิเล็กตรอนในชิ้นงานที่หลุดออกมา (secondary electron) อิเล็กตรอนที่กระดอนกลับ (backscattered electron) หรือ x-ray สัญญาณแต่ละชนิดจะถูกจับโดย detector และแปลผลเป็นสัญญาณทางไฟฟ้าและแปลเป็นภาพในที่สุด

Secondary electron เกิดจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (สร้างจาก electron gun) ที่ชนกับอิเล็กตรอนในวงโคจรของชิ้นงานและถ่ายเทพลังงานให้อิเล็กตรอนในผิวชิ้นงาน ทำให้อิเล็กตรอนนั้นหลุดออกมา อิเล็กตรอนชนิดนี้จะใช้ในการสร้างภาพที่บริเวณพื้นที่ผิวของชิ้นงาน

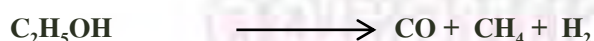
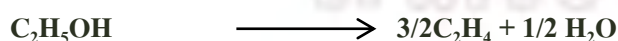
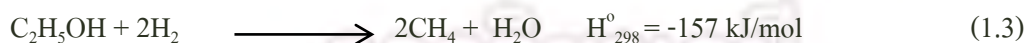
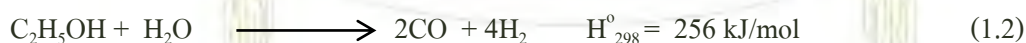
Back scattered electron คืออิเล็กตรอนที่เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิวิ่งเข้าชนกับชิ้นงาน โดยสูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วน แล้วเกิดการกระเจิงกลับออกมาจากชิ้นงาน ซึ่งพลังงานของอิเล็กตรอนชนิดนี้จะมีค่าตั้งแต่พลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิไปจนถึงพลังงานอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ค่าพลังงานต่างๆที่กระเจิงกลับมานั้นจะขึ้นกับเลขมวลอะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน ดังนั้นอิเล็กตรอนชนิดนี้จึงสามารถใช้สร้างภาพที่แสดงความแตกต่าง

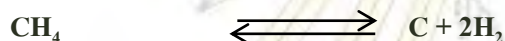
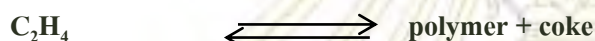
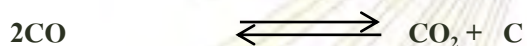
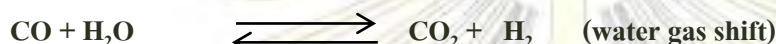
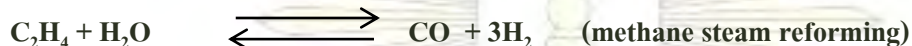
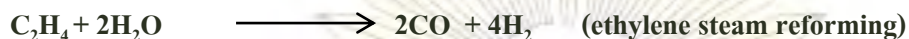
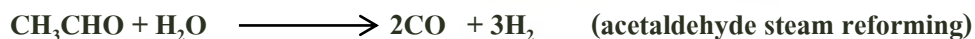
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ของธาตุได้โดยแสดงในรูปแบบของความเข้ม และความสว่างของภาพที่เกิดขึ้นในแต่ละบริเวณ ใช้ในการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุที่เป็นองค์ประกอบชิ้นงาน

1.4.5.4 การรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำ (Ethanol steam reforming) [27]

ในปัจจุบันเชื้อเพลิงมีบทบาทกับชีวิตมนุษย์เป็นอย่างมาก แต่ด้วยปริมาณที่มีอยู่อย่างจำกัด ทำให้นักวิจัยพยายามคิดหาแหล่งพลังงานใหม่เพื่อทดแทนแหล่งพลังงานเดิมที่กำลังจะสูญหายไปเนื่องจากการใช้ที่สิ้นเปลืองของมนุษย์ ซึ่งแก๊สไฮโดรเจนถือเป็นทางเลือกที่น่าสนใจอีกทางเลือกหนึ่ง เช่นการนำแก๊สไฮโดรเจนไปใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อเปลี่ยนพลังงานเคมีในแก๊สไฮโดรเจนเป็นพลังงานไฟฟ้าซึ่งกำลังได้รับความสนใจมาก เป็นต้น กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนที่มีใช้แล้วในเชิงพาณิชย์ที่นิยม คือกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ (steam reforming) และการนำเอทานอลมาเป็นสารตั้งต้นในการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำ (ethanol steam reforming) เพื่อใช้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนกำลังเป็นที่สนใจจากนักวิจัย เนื่องจากเอทานอลสามารถหมักได้จากธรรมชาติหรือวัสดุเหลือใช้จากเกษตรกรรม เช่น อ้อย ปาล์ม ฯลฯ ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่หาได้ง่าย และสามารถผลิตขึ้นมาทดแทนได้ ซึ่งการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำจะประกอบด้วย 3 ปฏิกิริยาหลักที่เกี่ยวข้องกับการผลิตแก๊สไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน แสดงดังสมการ





จากสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์พบว่าแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นมากที่สุดที่อุณหภูมิสูง ส่วนแก๊สมีเทนนั้นจะเกิดที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้ยังพบว่าปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องอีก 4 ปฏิกิริยา คือ

- ปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮโดรจีเนชัน (ethanol dehydrogenation) ได้ผลิตภัณฑ์คือ อะซีทัลดีไฮด์และแก๊สไฮโดรเจน ดังสมการ



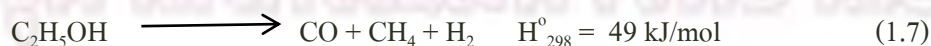
- ปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชัน (ethanol dehydration) ได้ผลิตภัณฑ์คือ เอทีลีนและน้ำ ดังสมการ



- ปฏิกิริยาการแตกตัว (cracking) ของเอทานอลเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทน ดังสมการ



- หรือปฏิกิริยาการแตกตัวของเอทานอลเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สมีเทนและแก๊สไฮโดรเจน ดังสมการ



จากการศึกษาพบว่าอะซิทาลดีไฮด์และเอทีลินจะเกิดที่อุณหภูมิต่ำก่อนจะถูกเปลี่ยนเป็นแก๊สคาร์บอนออกไซด์ (CO_x) และแก๊สไฮโดรเจนผ่านปฏิกิริยา (1.4) และ (1.5) พบว่าปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮโดรจีเนชันและเอทานอลดีไฮเดรชัน จะเกิดสารมัธยันตร์ (intermedia) คือ อะซิทาลดีไฮด์และเอทีลิน ซึ่งมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาต่อก่อนจะถูกเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สที่ประกอบด้วยมีเทน คาร์บอนออกไซด์ และไฮโดรเจน นอกจากนี้ยังพบการเกิดของปฏิกิริยาข้างเคียงในการเปลี่ยนของเอทีลินหรือคาร์บอนออกไซด์เป็นคาร์บอนซึ่งมีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เกิดการเสถียรภาพได้

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี 2004 Frusteri และคณะ [30] ได้ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา 21%Ni/MgO ที่เติมและไม่เติมโพแทสเซียมในปฏิกิริยาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือหลอมเหลว โดยมี MgO เป็นตัว support และมีอัตราส่วนของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 8.5:1 ผลการทดลองพบว่าเมื่อเติมโพแทสเซียม (1-3%) เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล โพแทสเซียมจะไปลดการรวมตัวกันของโลหะ แต่ไม่มีผลต่ออัตราการเกิดคาร์บอน และการเติมโพแทสเซียมนั้นทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนในปริมาณสูง (มากกว่า $5\text{mol H}_2/\text{mol fed ethanol}$)

ในปี 2004 Comas และคณะ [31] ได้ทำการศึกษาการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ โดยมี Al₂O₃ เป็นตัว support เติมโลหะ Ni 35% (w/w) ทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 573-773 K ผลการทดลองพบว่าในภาวะที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 6:1 และที่อุณหภูมิ 773 K ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสัดส่วนของไฮโดรเจนสูง 91% และพบว่าเมื่อป้อนออกซิเจนเข้าไปปฏิกิริยาในปริมาณน้อยๆจะสามารถลดอัตราการเกิดคาร์บอนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ และยังส่งผลทำให้สัดส่วนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง

ในปี 2007 Vizcaino และคณะ [32] ได้ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจน จากกระบวนการรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 (Si/Al = 30) ที่เติมโลหะคอปเปอร์/นิกเกิล พบว่าเมื่อเติมสารละลายคอปเปอร์และนิกเกิลความเข้มข้น 2 wt% และ 14 wt% ตามลำดับ บนซีโอไลต์ ZSM-5 ในภาวะการทำปฏิกิริยาอัตราส่วนโดยโมลของน้ำและเอทานอลเท่ากับ 3.7:1 ที่

อุณหภูมิ 600°C และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ 30 SCCM ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสัดส่วนของไฮโดรเจนสูง 66.6%



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

วิธีการทดลอง

2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

- (1) เครื่องกวนชนิดแม่เหล็ก Bosstech รุ่น MS3
- (2) เครื่องกวนชนิดใบพัด Janke & Kunkel รุ่น 20 DZM
- (3) เครื่องวัดค่า pH Eutech Instrument รุ่น pH 700
- (4) ตู้อบ Memmert รุ่น UE 300
- (5) เตาเผา Lenton
- (6) เครื่อง X-ray powder diffractometer
- (7) เครื่อง Multiport N₂ adsorptometer รุ่น BET sorp mini
- (8) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น JEOL JSM-6480LV
- (9) เครื่อง Stream - reforming
- (10) เครื่อง Gas chromatograph (GC) รุ่น Shimadzu GC 2014
- (11) เครื่องแก้วชนิดต่างๆ

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2 สารเคมี

2.2.1 สารเคมีในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5

- (1) เถ้าขานอ้อย
- (2) สารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 (Zeochem, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$)
- (3) Tetrapropylammonium bromide (TPABr) (Aldrich)
- (4) Water glass (Panreac)
- (5) กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) (Merck, 95-97%)
- (6) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) (Merck)
- (7) น้ำ Deionized (DI water)

2.2.2 สารเคมีในการตรวจสอบเอกลักษณ์

- (1) แก๊สไนโตรเจน (N_2) (Thai Industrial Gases (TIG), highly pure grade)
- (2) โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) (Carlo Erba)
- (3) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) (Merck)
- (4) ฟีนอล์ฟทาลีน
- (5) น้ำ Deionized (DI water)

2.2.3 สารเคมีในการทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มมด้วยน้ำ (Steam reforming)

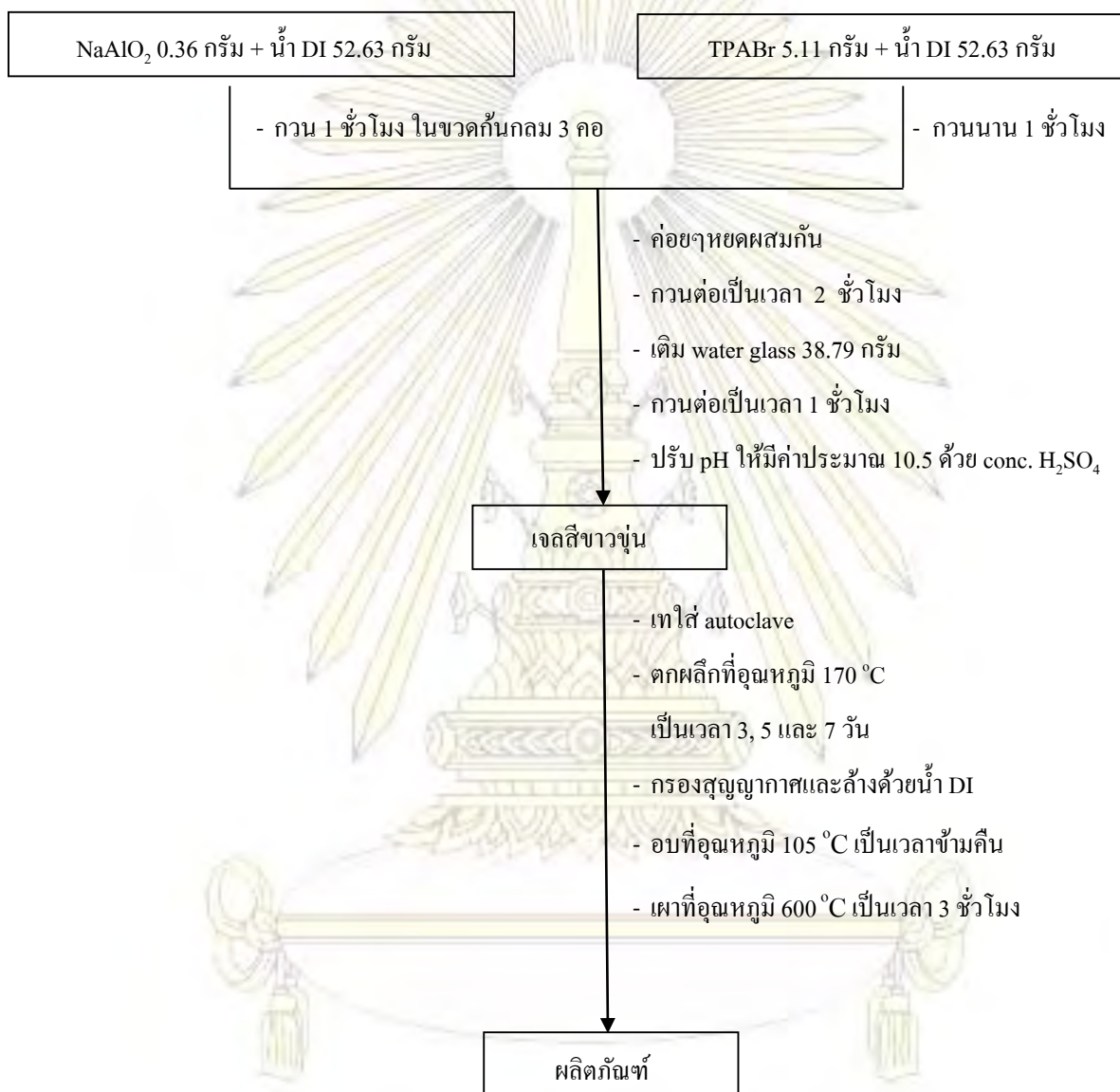
- (1) เอทานอล 99%
- (2) น้ำ Deionized (DI water)
- (3) Silica wool
- (4) Mg solution 10 ppm

2.3 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5

2.3.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 จากสารเคมีทางการค้าด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

ซังสารซีนาโครงสร้าง TPABr 5.11 กรัม เติมน้ำ DI 52.63 กรัม นำของผสมที่ได้ไปกวนด้วยแท่งเหล็กเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และซัง NaAlO_2 ปริมาณ 0.36 กรัม บรรจุใส่ขวดก้นกลม 3 คอ เติมน้ำ DI 52.63 กรัม กวนสารละลายด้วยเครื่องกวนชนิดใบพัดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลาย TPABr ที่ได้ข้างต้นค่อยๆเทลงในขวดก้นกลม 3 คอที่มีสารละลาย NaAlO_2 ข้างต้นบรรจุอยู่ กวนสารละลายต่อด้วยเครื่องกวนชนิดใบพัดเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเติมน้ำ glass 38.79 กรัม กวนสารละลายต่อด้วยเครื่องกวนชนิดใบพัดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยสุดท้ายจะได้สารละลายที่มีอัตราส่วน จำนวนโมลเป็น $0.01 \text{ Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : 0.10 \text{ TPABr} : 0.34 \text{ Na}_2\text{O} : 37.2 \text{ H}_2\text{O}$ จากนั้นทำการปรับ pH ของสารละลายด้วยการเติม $\text{conc. H}_2\text{SO}_4$ ค่อยๆหยดจนกระทั่งสารละลายมี pH ประมาณ 10.5 จนได้สารละลายที่มีลักษณะเป็นเจลสีขาวขุ่นมากขึ้น จากนั้นเทเจลที่ได้ลงใน stainless-steel autoclave นำไปอบในตู้อบที่มีอุณหภูมิ 170°C เป็นเวลาวัน 3, 5 และ 7 วัน กรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศล้างด้วยน้ำ DI จนกระทั่งมี pH เป็นกลาง อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลาข้ามคืน แล้วนำไปเผาต่อที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ขั้นตอนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 จากสารเคมีทางการค้าด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล



แผนภาพที่ (2.1) ขั้นตอนการสังเคราะห์ ZSM-5 จากสารเคมีทางการค้าด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

2.3.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 จากเถ้าขานอ้อย

2.3.2.1 การเตรียมเถ้าขานอ้อย

ชั่งเถ้าขานอ้อยซึ่งมีลักษณะเป็นผงสีดำ 500 กรัม เติมกรดซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้น 4.0 โมลาร์ ปริมาตร 1000 มิลลิลิตรจากนั้นนำของผสมที่ได้ไปต้มที่อุณหภูมิ 200°C เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง กรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศล้างด้วยน้ำ DI จนกระทั่งมี pH เป็นกลาง จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลาข้ามคืน แล้วนำไปเผาต่อที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

2.3.2.2 การหลอมเถ้าขานอ้อยกับโซเดียมไฮดรอกไซด์

นำเถ้าขานอ้อยที่ได้จากการเตรียมข้อที่ 2.3.2.1 มาบดรวมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ ในอัตราส่วนโดยน้ำหนักคือ 1:1, 1:2, 1:3, 1:3.5 และ 1:4 (เถ้าขานอ้อย : โซเดียมไฮดรอกไซด์) จากนั้นนำของผสมไปหลอมที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

2.3.2.3 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5

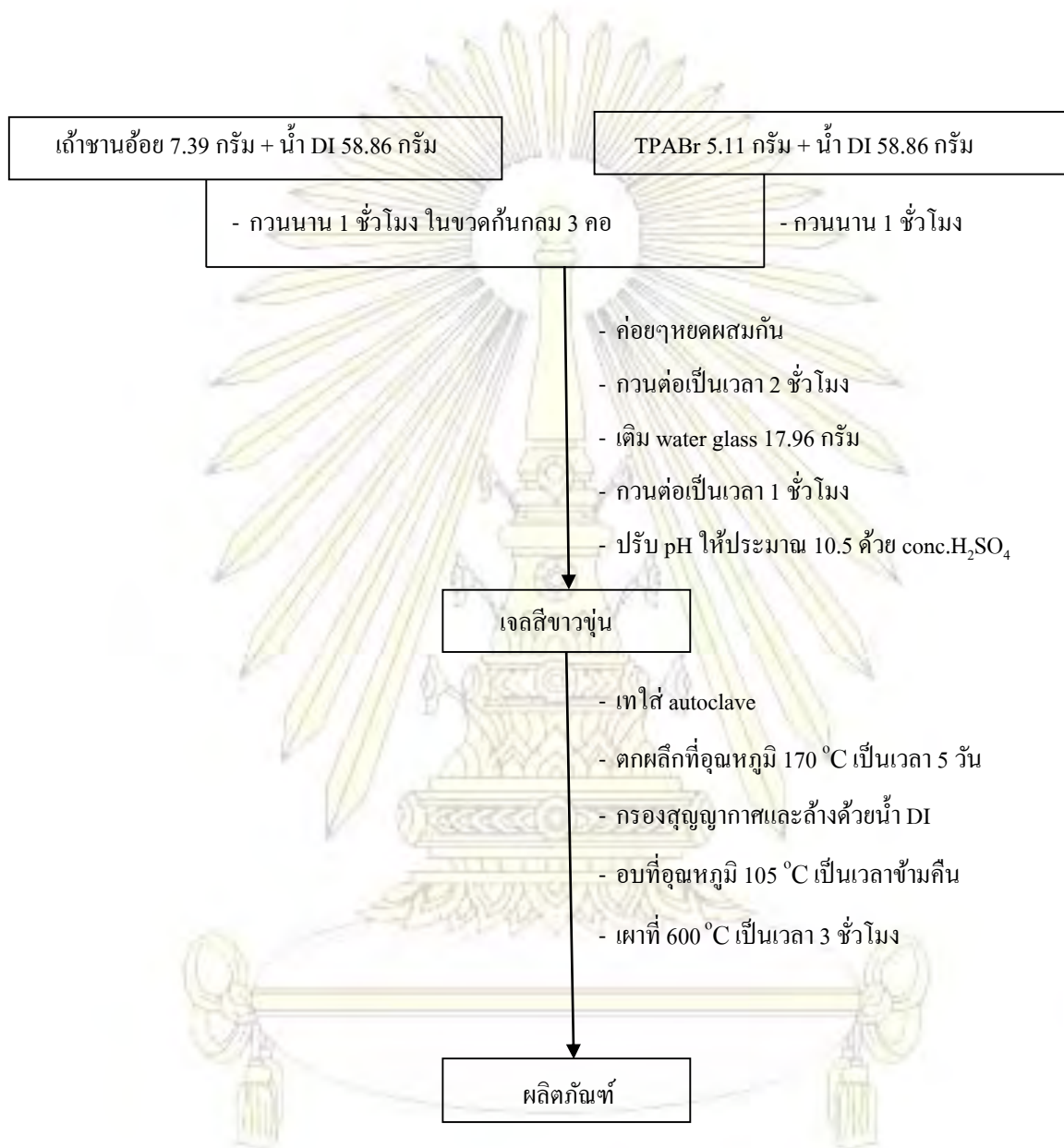
ชั่งสารชี้นำโครงสร้าง TPABr 5.11 กรัม เติมน้ำ DI 58.86 กรัม นำของผสมที่ได้ไปกวนด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นชั่งเถ้าขานอ้อยที่ได้จากข้อ 2.3.2.2 มาจำนวน 7.39 กรัม บรรจุใส่ขวดก้นกลม 3 คอ เติมน้ำ DI 58.86 กรัม กวนสารด้วยเครื่องกวนชนิดใบพัดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำสารละลาย TPABr ที่ได้ข้างต้นค่อยๆเทลงในสารที่บรรจุอยู่ในขวดก้นกลม 3 คอ กวนด้วยเครื่องกวนชนิดใบพัดต่อเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเติม water glass 17.96 กรัม กวนสารด้วยเครื่องกวนชนิดใบพัดต่อไปอีกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยสุดท้ายจะได้สารละลายที่มีอัตราส่วนจำนวนโมลเป็น $0.01 \text{ Al}_2\text{O}_3; \text{SiO}_2: 0.10 \text{ TPA}: x \text{ Na}_2\text{O}: 37.2 \text{ H}_2\text{O} (x=0.34-7.86)$ จากนั้นทำการปรับ pH ของสารละลายด้วยการเติม conc. H_2SO_4 ค่อยๆหยดจนกระทั่งสารละลายมี pH ประมาณ 10.5 จนได้สารละลายที่มีลักษณะเป็นเจลสีขาวขุ่นมากขึ้น จากนั้นเทเจลที่ได้ลงใน stainless-steel autoclave นำไปอบในตู้อบที่มีอุณหภูมิ 170°C เป็นเวลาวัน 5 วัน กรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศล้างด้วยน้ำ DI จนกระทั่งมี pH เป็นกลาง อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลาข้ามคืนแล้วนำไปเผาต่อที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ตารางที่ 2.1 อัตราส่วนของการหลอมแก้วชานอ้อยกับ NaOH และองค์ประกอบของเจล

อัตราส่วนของการหลอมแก้วชานอ้อยกับ NaOH (แก้วชานอ้อย : NaOH)	อัตราส่วนจำนวนโมล
1:0 *	0.01 Al ₂ O ₃ : SiO ₂ : 0.10 TPABr: 0.34 Na ₂ O: 37.2 H ₂ O
1:1	0.01 Al ₂ O ₃ : SiO ₂ : 0.10 TPABr: 2.08 Na ₂ O: 37.2 H ₂ O
1:2	0.01 Al ₂ O ₃ : SiO ₂ : 0.10 TPABr: 4.01 Na ₂ O: 37.2 H ₂ O
1:3	0.01 Al ₂ O ₃ : SiO ₂ : 0.10 TPABr: 5.93 Na ₂ O: 37.2 H ₂ O
1:3.5	0.01 Al ₂ O ₃ : SiO ₂ : 0.10 TPABr: 6.90 Na ₂ O: 37.2 H ₂ O
1:4	0.01 Al ₂ O ₃ : SiO ₂ : 0.10 TPABr: 7.86 Na ₂ O: 37.2 H ₂ O

* อัตราส่วนของการหลอมแก้วชานอ้อยกับ NaOH ที่อัตราส่วน 1:0 หมายถึงไม่ได้หลอมแก้วชานอ้อยกับ NaOH แต่ใช้ NaOH ในการปรับโมลของ Na₂O โดยใช้ NaOH ปริมาณ 0.72 กรัม

ขั้นตอนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 จากเถ้าชานอ้อยด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล



แผนภาพที่ (2.2) ขั้นตอนการสังเคราะห์ ZSM-5 จากเถ้าชานอ้อยด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

2.4 ศึกษาภาวะการทดลองที่เหมาะสม

2.4.1 ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 จากสารเคมีทางการค้า

- ศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการตกผลึก (Crystallization time) ที่ 170 °C ระหว่าง 3, 5 และ 7 วัน

2.4.2 ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 จากเถ้าชานอ้อย

- ศึกษาผลของอัตราส่วนการหลอมเถ้าชานอ้อยกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยมีอัตราส่วนดังนี้ 1:1, 1:2, 1:3, 1:3.5 และ 1:4 โดยน้ำหนัก

2.5 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของซีโอไลต์ ZSM-5

2.5.1 เทคนิค XRD

นำสารตัวอย่างที่จะตรวจสอบมาค้ำให้ละเอียดโดยใช้โกร่งบดสาร แล้วนำไปวิเคราะห์ที่ 2-Theta อยู่ระหว่าง 5.00-50.00 องศา โดยมีความเร็วในการสแกน 5.00 องศาต่อนาที และตั้งค่าความกว้างของ scattering slit เท่ากับ 0.5 องศา divergent slit เท่ากับ 0.5 องศา และ receiving slit เท่ากับ 0.3 มิลลิเมตร

2.5.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วย SEM

นำสารตัวอย่างที่จะตรวจสอบมาค้ำให้ละเอียดโดยใช้โกร่งบดสาร แล้วนำไปอบเพื่อไล่ความชื้น (เนื่องจากสารตัวอย่างมีสามารถดูดความชื้นได้) จากนั้นโรยตัวอย่างบนแท่นวางตัวอย่างที่มีเทปกาวสองหน้าติดอยู่ โดยโรยให้ทั่วแท่นวางตัวอย่าง แล้วเกาะผงตัวอย่างส่วนเกินออก เพื่อให้ตัวอย่างที่เคลือบอยู่บนเทปกาวเรียบและเรียงตัวกันเป็นชั้นเดียว จากนั้นนำไปฉาบผิวตัวอย่างด้วยทองคำ (เนื่องจากสารตัวอย่างมีความนำไฟฟ้าต่ำมาก) หลังจากเตรียมสารตัวอย่างเสร็จแล้วนำไปส่องดูลักษณะ รูปร่าง การจัดเรียงตัวของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยปรับกำลังขยายและตำแหน่งที่เหมาะสม

2.5.3 การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption

ชั่งสารตัวอย่างที่จะตรวจสอบให้ได้ค่าประมาณ 0.04xx กรัม แล้วใส่ใน sample cell นำเข้าเครื่อง N_2 adsorptometer เพื่อทำการ pretreatment โดยตั้งอุณหภูมิ $300^\circ C$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นนำ sample cell มาใส่แท่งแก้วแล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง BEL-sorp mini เพื่อวิเคราะห์ความมีรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาในเทอมของการดูดซับและการคายแก๊สในโตรเจน พื้นที่ผิว BET และการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของสารตัวอย่าง

2.5.4 การทดสอบหาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี acid-base titration

2.5.4.1 การเตรียมสารละลายที่ต้องการทราบความเข้มข้น

- (1) ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณ 0.05xx กรัม ผสมกับสารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่มีความเข้มข้นใกล้เคียง 2.0 โมลาร์ ปริมาตร 15.00 มิลลิลิตร
- (2) นำสารละลายที่ผสมได้จากข้อ 1 มาควนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที
- (3) นำสารละลายที่ได้จากข้อ 2 มาทำการไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นใกล้เคียง 0.01 โมลาร์ โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์

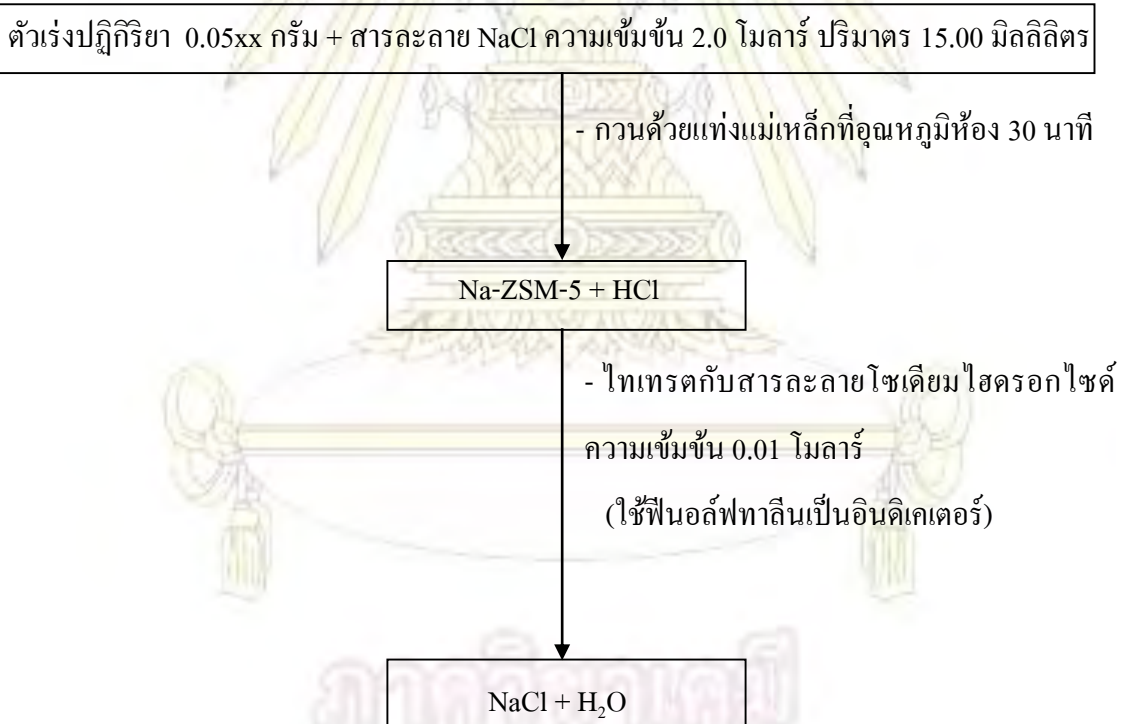
2.5.4.2 การเตรียมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้นใกล้เคียง 2.00 โมลาร์ ปริมาตร 250 มิลลิลิตร

- (1) ชั่งโซเดียมคลอไรด์ปริมาณ 29.22xx กรัม ใส่ลงในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตร
- (2) เติมน้ำ DI water ปริมาณเล็กน้อยเขย่าจนโซเดียมคลอไรด์ละลายหมด จากนั้นเติมน้ำ DI water จนกระทั่งถึงขีดกำหนดปริมาตร แล้วทำการเขย่าให้เข้ากัน

2.5.4.3 การเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นใกล้เคียง 0.01 โมลาร์ ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร

- (1) ชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 0.40x กรัม ใส่งในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร
- (2) เติมน้ำ DI water ปริมาณเล็กน้อยเขย่าจนโซเดียมไฮดรอกไซด์ละลายหมด จากนั้นเติมน้ำ DI water จนกระทั่งถึงขีดกำหนดปริมาตร แล้วทำการเขย่าให้เข้ากัน

ขั้นตอนการทำ acid-base titration



แผนภาพที่ (2.3) ขั้นตอนการทำ acid-base titration

2.6 การทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งในกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ

(steam reforming)

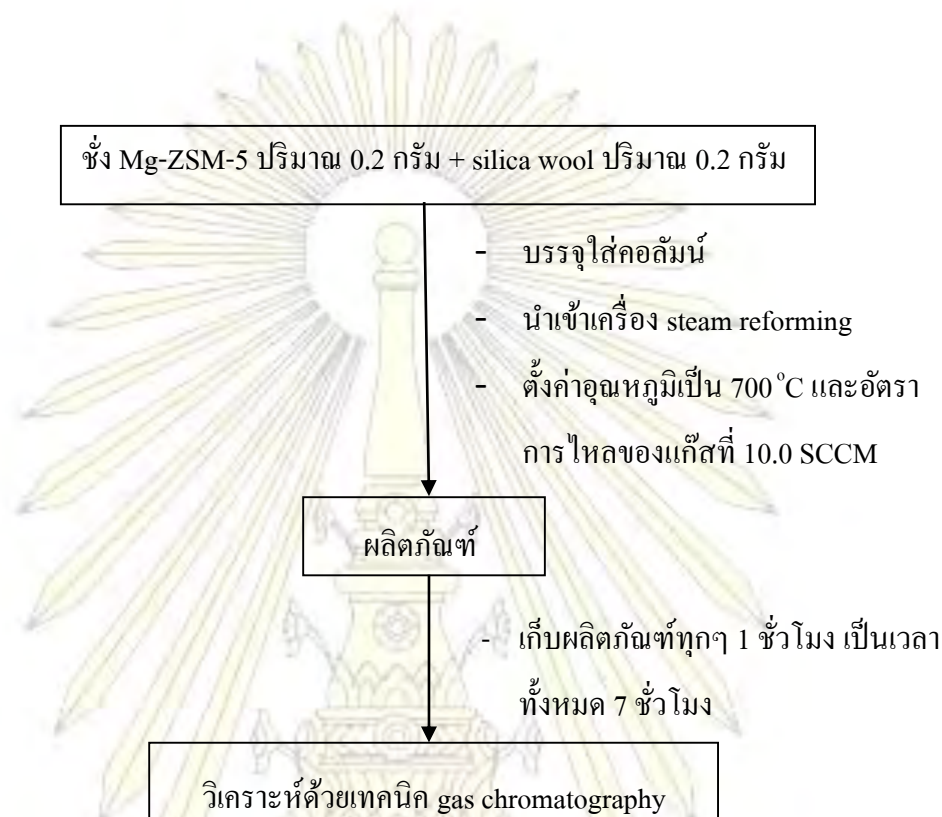
2.6.1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ซังซีโอไลต์ ZSM-5 ปริมาณ 3.00xx กรัม แล้วค่อยหยดสารละลาย Mg solution 5 ppm ปริมาตร 5.00 มิลลิลิตร คนให้เข้ากันเล็กน้อย ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

2.6.2. ขั้นตอนการทดลอง

ซังตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากข้อ 2.6.1 และ silica wool อย่างละปริมาณ 0.20xx กรัม แล้วบรรจุใส่ในคอลัมน์ โดยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางของคอลัมน์ จากนั้นใส่ silica wool ปิดทั้งสองด้านของสาร โดยพยายามให้สารและ silica wool อยู่ตรงกลางของคอลัมน์ จากนั้นนำไปประกอบกับเครื่อง steam reforming โดยตั้งอุณหภูมิเป็น 700 °C และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน ที่ 10.0 SCCM ทำการเก็บแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นทุกๆ 1 ชั่วโมงเป็นเวลาทั้งหมด 7 ชั่วโมง แล้วนำแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค gas chromatography

ขั้นตอนการทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มด้วยน้ำ



แผนภาพที่ (2.4) ขั้นตอนการทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งในกระบวนการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ (steam reforming)

2.7 หาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งในกระบวนการรีฟอร์มด้วยน้ำ (steam reforming)

- ศึกษาผลของโลหะ Mg solution 5 ppm ที่เติมลงบนซีโอไลต์
- ศึกษาผลของอุณหภูมิระหว่าง 300, 500, 700 และ 900°C
- ศึกษาผลของอัตราการไหลของแก๊สระหว่าง 5.0 และ 10.0 SCCM

2.8 การตรวจสอบเอกลักษณ์ ของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ (steam-reforming)

2.8.1. Gas chromatography (GC)

นำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำ steam reforming โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gas chromatograph (GC) รุ่น Shimadzu GC 2014 detector ที่ใช้ คือ the thermal conductivity detector (TCD) โดยมีการฉีดผลิตภัณฑ์ที่ปริมาตร 0.3 ไมโครลิตร



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

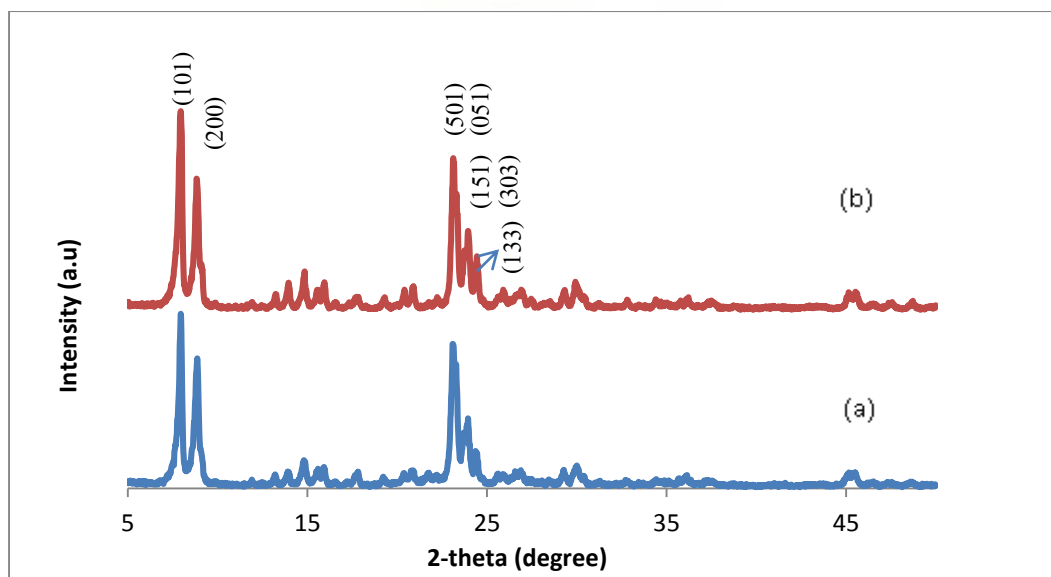
3.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5

3.1.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 จากสารเคมีทางการค้า

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 จากสารเคมีทางการค้า ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มัลและใช้ TPABr เป็น สารขึ้นนำโครงสร้าง โดยมีอัตราส่วนจำนวนโมลในเจลเป็น $0.01 \text{ Al}_2\text{O}_3$: SiO_2 : 0.10 TPABr: 0.34 Na_2O : 37.2 H_2O ได้ผลการทดลองดังนี้ [33] ได้ผลการทดลองดังนี้

ผลจากเทคนิค XRD

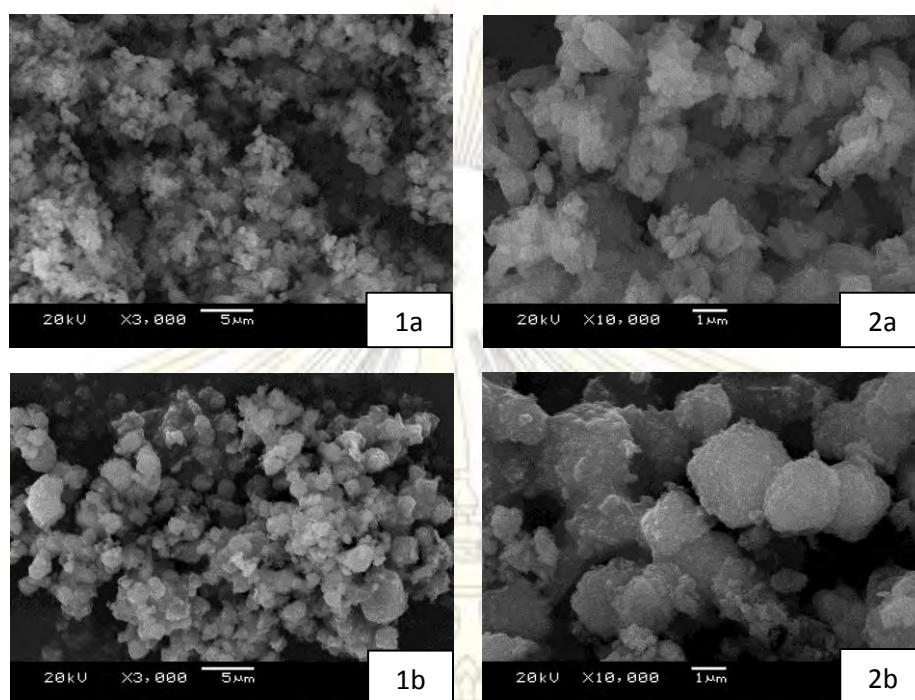
จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ในแต่ละขั้นตอนโดยใช้มุมในการวิเคราะห์ตั้งแต่ 5.0-50.0 องศา เมื่อเปรียบเทียบผลจาก XRD pattern อ้างอิงของซีโอไลต์ ZSM-5 ดังรูปที่ 1.8 กับ XRD pattern ของซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้จากสารเคมีทางการค้าและสารมาตรฐาน ZSM-5 ดังรูปที่ 3.1 พบว่าเกิดฟิสิกซ์ที่ระนาบแลตทิซเดียวกันคือ (101), (200), (501), (051), (151), (303) และ (133) ตามลำดับซึ่งแสดงให้เห็นว่าซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้จากสารเคมีทางการค้าและสารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 มีโครงสร้างผลึกเป็นซีโอไลต์ ZSM-5 ที่เหมือนกัน



รูปที่ 3.1 XRD pattern ของ (a) สารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5, (b) ZSM-5 จากการสังเคราะห์จากสารเคมีทางการค้าด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

ผลจากเทคนิค SEM

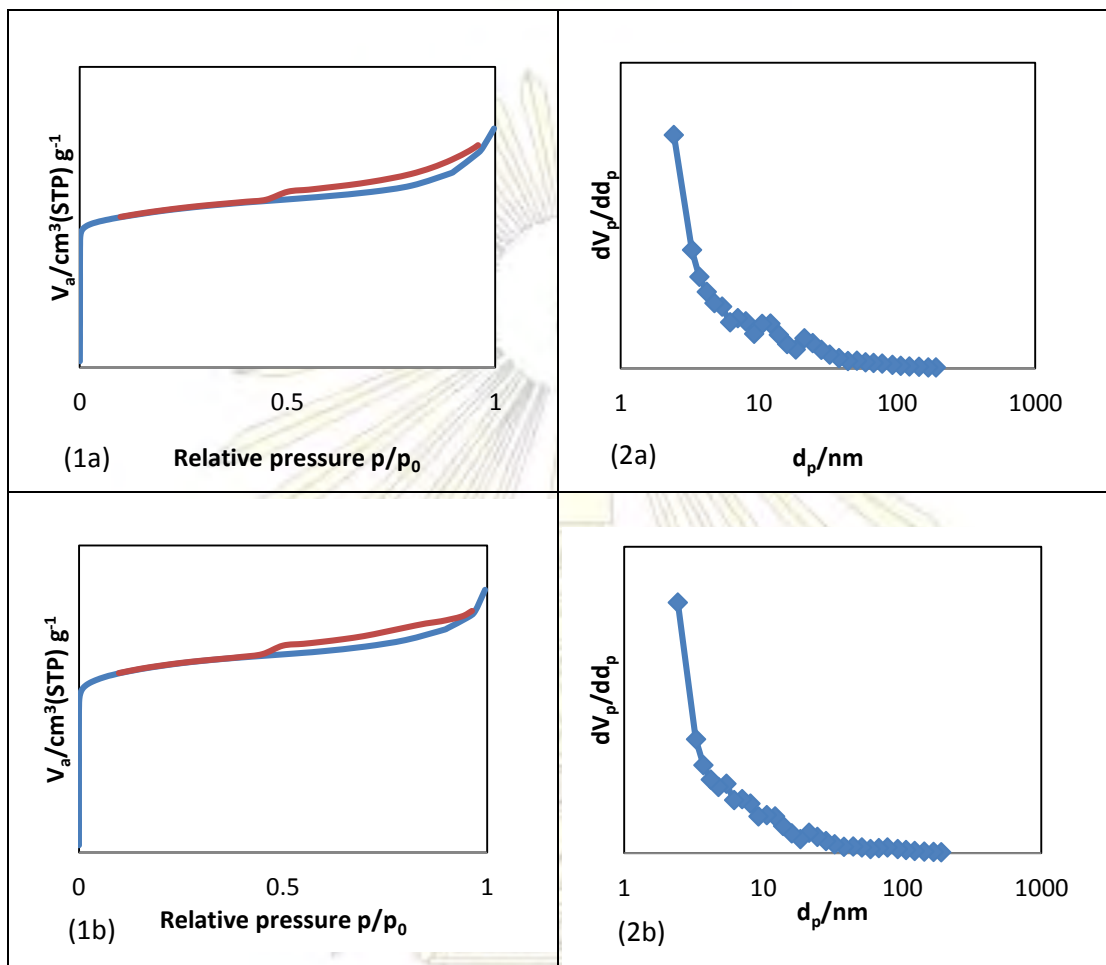
จากรูปที่ 3.2 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM เพื่อดูลักษณะพื้นฐานและขนาดอนุภาคของผลิตภัณฑ์ พบว่าผลิตภัณฑ์ของสารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 และผลิตภัณฑ์ของซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้จากสารเคมีทางการค้ามีขนาดและรูปร่างที่ต่างกัน โดยผลิตภัณฑ์ของสารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 มีลักษณะเป็นรูปร่างกระบอกโดยมีขนาดของผลิตภัณฑ์อยู่ระหว่าง 1-2 ไมโครเมตร ส่วนผลิตภัณฑ์ของซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้จากสารเคมีทางการค้ามีลักษณะเป็นรูปร่างกลม มีขนาดของผลิตภัณฑ์อยู่ระหว่าง 1-3 ไมโครเมตร



รูปที่ 3.2 ภาพจากเทคนิค SEM ของ (a) สารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5, (b) ซีโอไลต์ ZSM-5 จากการสังเคราะห์จากสารเคมีทางการค้า โดย 1 และ 2 แสดงลักษณะผลึกที่กำลังขยาย 3,000 และ 10,000 ตามลำดับ

ผลจาก N_2 adsorption-desorption และความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption ของสารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 และซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากสารเคมีทางการค้า พบว่าจากรูปที่ 3.3 (1a-1b) แสดง adsorption isotherm ชนิดที่ I ตามระบบ IUPAC ซึ่งแสดงลักษณะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (Micropores: 2-50 nm หรือ 20-500 Å) [25] และจากรูปที่ 3.3 (2a-2B) แสดง BJH pore size distribution ของสารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 และผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากสารเคมีทางการค้า สามารถคำนวณค่า micropore volume รวมทั้งปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะได้จาก BET plot ดังแสดงค่าในตารางที่ 3.1



รูปที่ 3.3 (1a-1b) แสดง adsorption-desorption isotherm, (2a-2b) แสดง BJH-pore size distribution ของสารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 และผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากสารเคมีทางการค้าตามลำดับ

ตารางที่ 3.1 สมบัติต่างๆของสารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 และซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากสารเคมีทางการค้า

สารตัวอย่าง	Total specific surface area ^[a] (m ² /g)	Total specific surface area ^[b] (m ² /g)	Micropore volume ^[c] (cm ³ /g)	Internal surface area ^[d] (m ² /g)	External surface area ^[e] (m ² /g)
สารมาตรฐาน ZSM-5	342.44	341.08	0.0903	299.12	41.96
ZSM-5 จากสารเคมีทางการค้า	377.02	383.91	0.0842	347.01	36.90

[a] ได้จากการคำนวณ BET plot method

[b] และ[e] ได้จากการคำนวณ t plot method

[c] ได้จากการคำนวณ BJH plot method

[d] ได้จากการนำ Total specific surface area^[b] – External surface area^[e]

ตารางที่ 3.2 การทดสอบหาความเป็นกรดของสารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 และซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากสารเคมีทางการค้า โดยวิธี acid-base titration

ชนิดของซีโอไลต์	ปริมาณความเป็นกรด (mmol/g)
สารมาตรฐาน ZSM-5	0.5492
ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากสารเคมีทางการค้า	0.0814

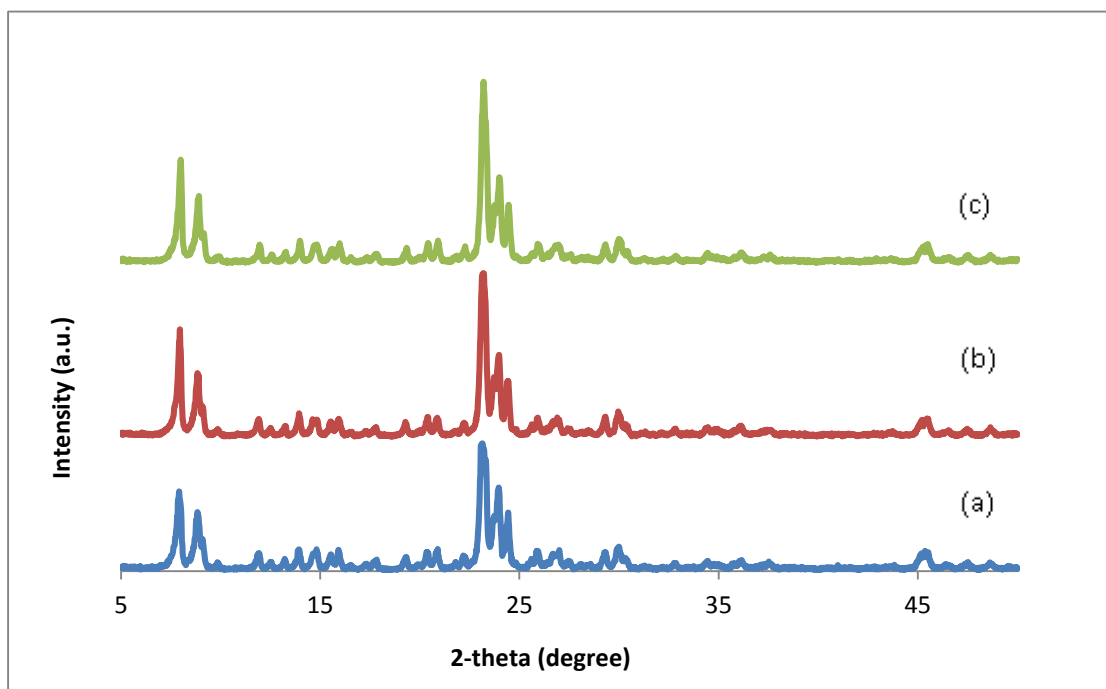
จากผลการทดสอบหาความเป็นกรดของสารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 และซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากสารเคมีทางการค้า โดยวิธี acid-base titration พบว่าปริมาณความเป็นกรดของซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากสารเคมีทางการค้ามีค่าน้อยกว่าสารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 อย่างมาก เนื่องจากไม่ได้ทำการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) เพื่อให้ Na-ZSM-5 อยู่ในรูป H-ZSM-5 จึงส่งผลให้ผลการไทเทรตหาความเป็นกรดของซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากสารเคมีทางการค้ามีค่าน้อยกว่าที่ค่าควรจะได้ ซึ่งการแลกเปลี่ยนไอออนจะไม่สามารถแลกเปลี่ยนได้โดยตรงกับกับสารละลายกรด เช่น HCl เนื่องจากสารละลายกรดจะไปทำลายโครงสร้างของซีโอไลต์ ส่วนมากนิยมใช้ NH_4Cl หรือ NH_4NO_3 โดยสารพวกนี้จะสลายตัวให้ H^+ ซึ่ง H^+ ที่ได้จะเข้าไป protonate ที่ตำแหน่งออกซิเจนที่อยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ ทำให้ซีโอไลต์มีความเป็นกรดมากขึ้น

3.1.1.1 ศึกษาผลของระยะเวลาในการตกผลึก (Crystallization time)

ผลจากเทคนิค XRD

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD โดยใช้มุมในการวิเคราะห์ตั้งแต่ 5.0-50.0 องศาแสดงในรูปที่ 3.4 เมื่อเปรียบเทียบผลจาก XRD pattern ของ ZSM-5 ที่ใช้เวลาการตกผลึกที่อุณหภูมิ 170°C เป็นระยะเวลาในการตกผลึกต่างกันคือ 3 วัน 5 วันและ 7 วันตามลำดับ พบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการตกผลึกส่งผลให้ความเกิดเป็นผลึกของ ZSM-5 เพิ่มขึ้น โดยศึกษาจากค่า Intensity ของพีคที่ระนาบแลตทิซ (101), (200), (501), (051), (151), (303) และ (133) ซึ่งพบว่ามีค่า Intensity เพิ่มขึ้น และมี % crystallinity เพิ่มขึ้นอีกด้วยโดยที่ระยะเวลาในการตกผลึก 3 วัน 5 วันและ 7 วัน มี % crystallinity เท่ากับ 86, 97 และ 100 % ตามลำดับ

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.4 XRD pattern ของซีโอไลต์ ZSM-5 จากการสังเคราะห์จากสารเคมีทางการค้าด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่ระยะเวลาในการตกผลึกต่างๆ (a) 3 วัน (b) 5 วัน และ (c) 7 วัน

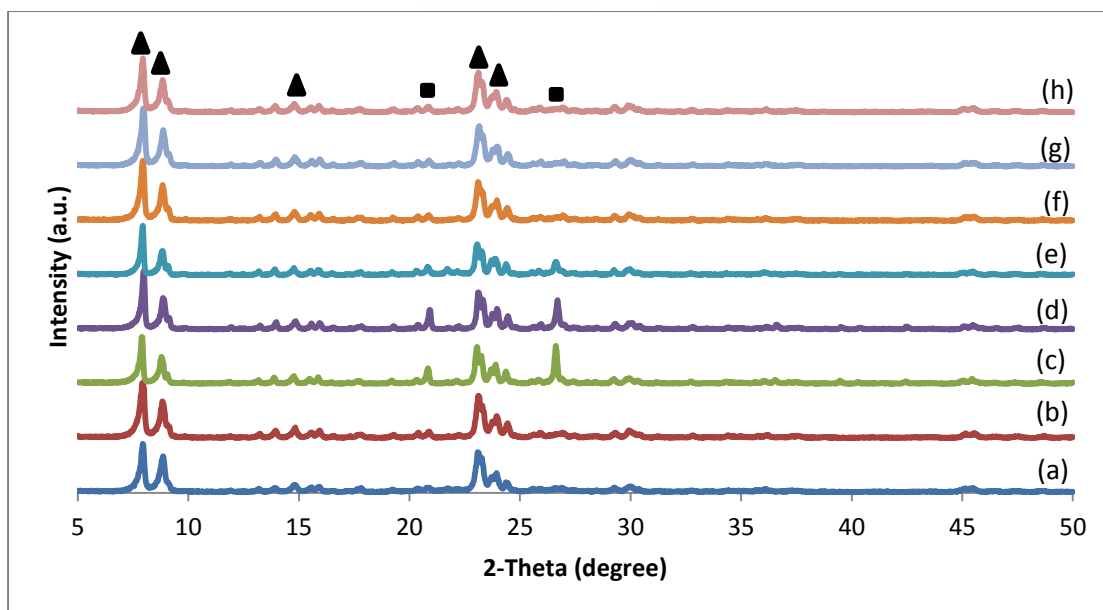
3.1.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 จากเถ้าชานอ้อย

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 จากเถ้าชานอ้อย ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มัล และใช้ TPABr เป็น สารขึ้นนำโครงสร้าง โดยอัตราส่วนจำนวนโมลในเจลเป็น $0.01 \text{ Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : 0.10 \text{ TPABr} : (0.34-7.86) \text{ Na}_2\text{O} : 37.2 \text{ H}_2\text{O}$ [33] ได้ผลการทดลองดังนี้

3.1.2.1 ศึกษาผลของอัตราส่วนการหลอมเถ้าชานอ้อยกับโซเดียมไฮดรอกไซด์

ผลจากเทคนิค XRD

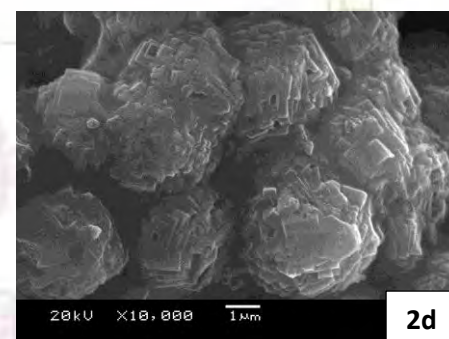
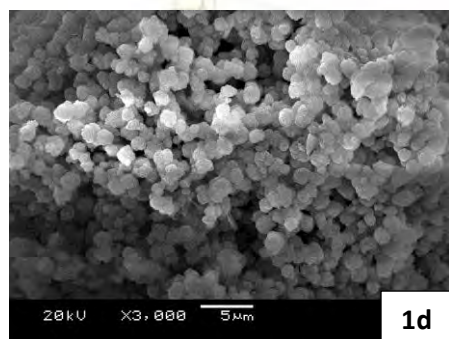
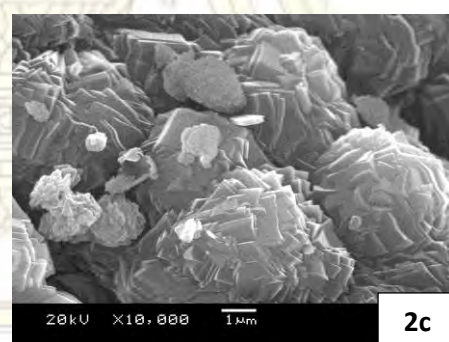
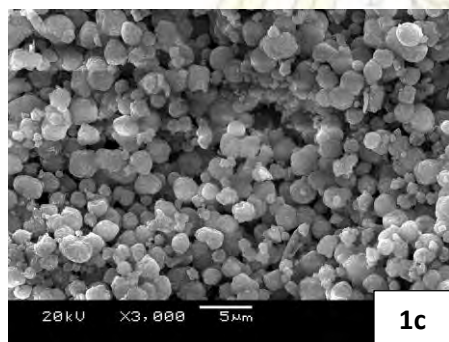
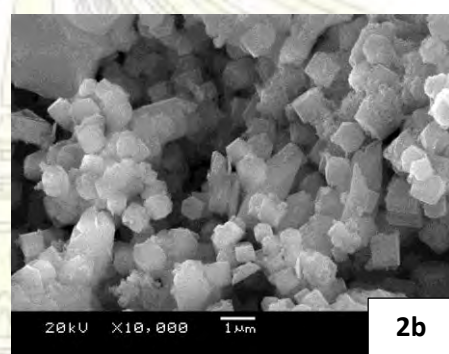
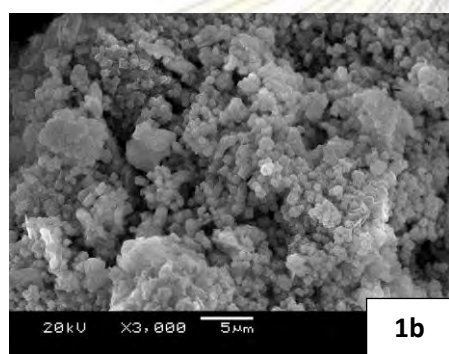
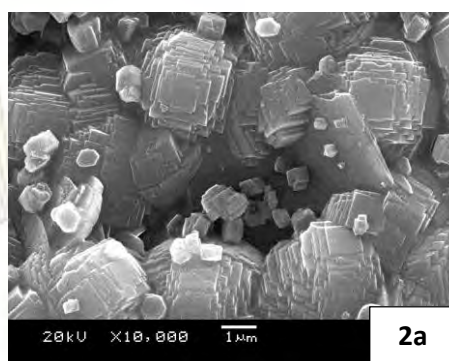
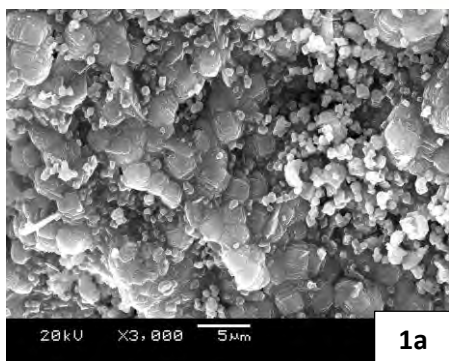
จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD โดยใช้มุมในการวิเคราะห์ตั้งแต่ 5.0-50.0 องศา แสดงในรูปที่ 3.5 เมื่อเปรียบเทียบผลจาก XRD pattern ของ ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้จากเถ้าชานอ้อย ที่อัตราส่วนการหลอมเถ้าชานอ้อยกับ NaOH ต่างกัน พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ทุกตัวเกิดพีคขึ้นที่ตำแหน่ง 2-Theta เดียวกันดังแสดงเป็น ▲ สัญลักษณ์ ซึ่งแสดงความเป็นผลึกของซีโอไลต์ ZSM-5 และพบว่าที่อัตราส่วนการหลอมเถ้าชานอ้อยกับ NaOH เท่ากับ 1:0, 1:1 และ 1:2 เกิดพีคขึ้นที่ตำแหน่ง 2-Theta ดังแสดงเป็นสัญลักษณ์ ■ ซึ่งแสดงความเป็นผลึกของ SiO_2 โดยมีผลมาจากการใช้ NaOH ในการหลอมเถ้าชานอ้อยในปริมาณที่น้อยเกินไป เนื่องจาก NaOH สามารถเปลี่ยนซิลิกอนที่อยู่เถ้าชานอ้อยซึ่งไม่ละลายในน้ำ (insoluble) ให้สามารถละลายในน้ำ (soluble) ได้ จึงพบว่า เมื่อใช้ปริมาณ NaOH ในการหลอมเถ้าชานอ้อยมากขึ้น การละลายของซิลิกอนที่อยู่ในเถ้าชานอ้อยก็มากขึ้นเช่นเดียวกัน ทำให้ซิลิกอนสามารถเกิดปฏิกิริยาระหว่างการสังเคราะห์ได้มากขึ้น และเมื่อซิลิกอนถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาจนหมดจะได้ซีโอไลต์ ZSM-5 ที่มีบริสุทธิ์ไม่มี quartz SiO_2 ปนเปื้อน

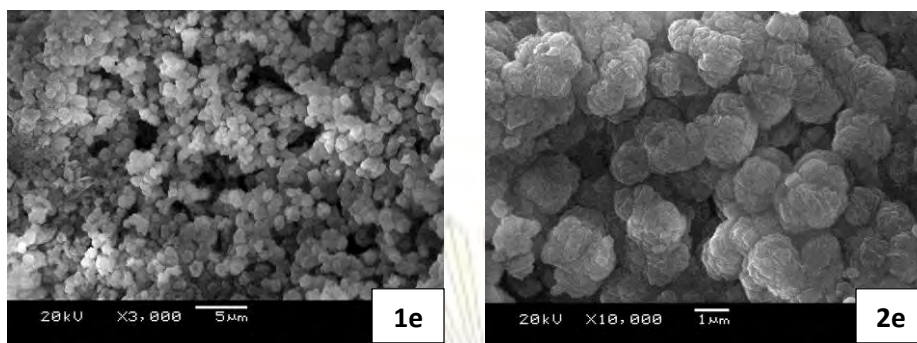


รูปที่ 3.5 XRD pattern ของซีโอไลต์ ZSM-5 จากการสังเคราะห์จากเถ้าขานอ้อยด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่ อัตราส่วนการหลอมเถ้าขานอ้อยกับ NaOH ต่างๆ (a) สารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5, (b) ซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากสารเคมีทางการค้า, (c) 1:0, (d) 1:1, (e) 1:2, (f) 1:3, (g) 1:3.5 และ (h) 1:4

ผลจากเทคนิค SEM

จากรูปที่ 3.6 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM เพื่อดูลักษณะพื้นฐานและขนาดอนุภาคของผลึกนั้น พบว่าผลึกของซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้จากเถ้าขานอ้อยที่อัตราส่วนการหลอมเถ้าขานอ้อยกับ NaOH ต่างๆ มีขนาดที่ต่างกันแต่พบว่าเป็นการรวมของผลึก โดยที่สัดส่วน 1:1 – 1:2 ได้ผลึกในลักษณะทรงเหลี่ยมลูกบาศก์ สำหรับสัดส่วน 1:3 – 1:3.5 ผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยมีขนาดเฉลี่ยประมาณ 1 – 5 μm มีรูปร่างเหมือนแผ่นสี่เหลี่ยมมารวมกันเป็นก้อนกลม และเมื่อเพิ่มสัดส่วนเป็น 1:4 ได้ผลึกที่มีขนาดเล็กลง ขนาดโดยเฉลี่ยประมาณ 3 μm ลักษณะเหมือนเป็นก้อนสี่เหลี่ยมลูกบาศก์รวมกัน

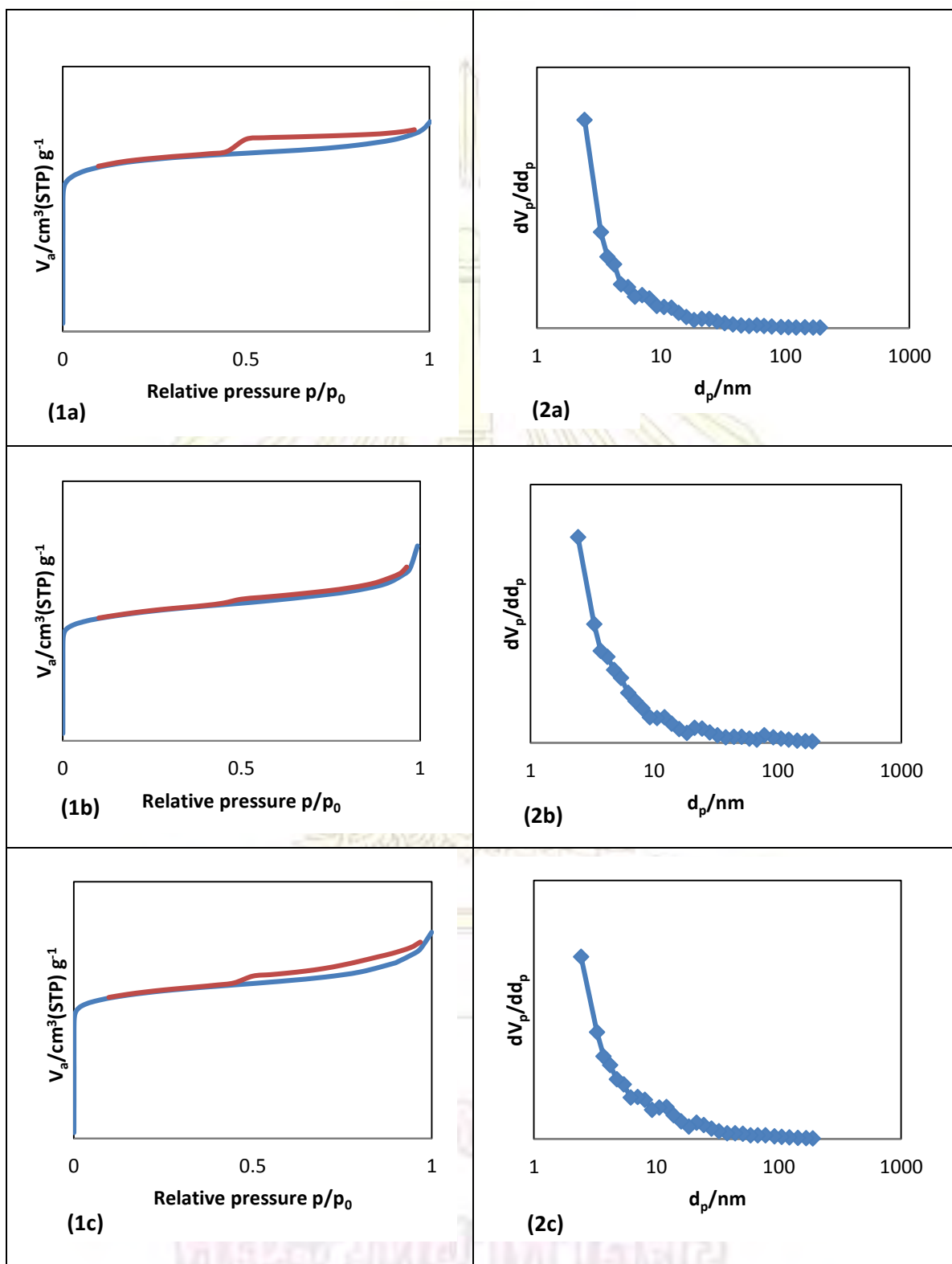


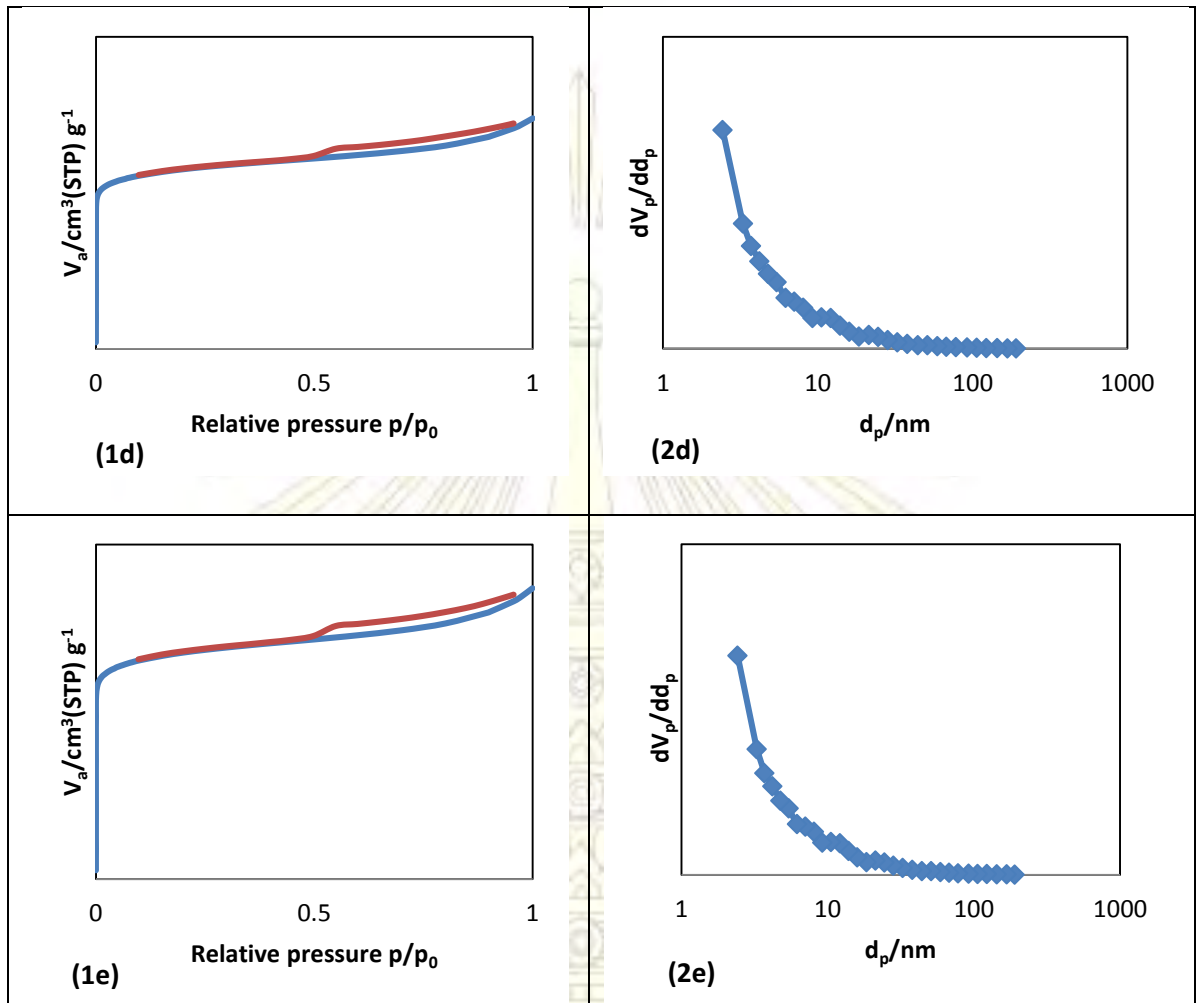


รูปที่ 3.6 ภาพจากเทคนิค SEM ของ (a-e) ซีโอไลต์ ZSM-5 ที่ได้จากการสังเคราะห์จากเถาชันอ้อย ที่อัตราส่วนการหลอมเถาชันอ้อยกับ NaOH เท่ากับ 1:1, 1:2, 1:3, 1:3.5 และ 1:4 ตามลำดับ โดย 1 และ 2 แสดงลักษณะผลึกที่กำลังขยาย 3,000 และ 10,000 ตามลำดับ

ผลจาก N_2 adsorption-desorption และค่าความเป็นกรด

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption ของซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากเถาชันอ้อย พบว่า แสดง adsorption-desorption isotherm และ BJH pore size distribution ของผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากเถาชันอ้อย ในอัตราส่วนของการหลอมระหว่างเถาชันอ้อยกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยมีอัตราส่วน 1:1, 1:2, 1:3, 1:3.5 และ 1:4 โดยน้ำหนักแสดงในรูปที่ 3.7 (a-e) ตามลำดับ พบว่าแสดง adsorption isotherm ชนิดที่ I ตามระบบ IUPAC (26) ซึ่งแสดงลักษณะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (Micropores: 2-50 nm หรือ 20-500 Å) [25] และได้ค่า micropore volume และปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะ ดังแสดงในตารางที่ 3.3





รูปที่ 3.7 (1a-1e) แสดง adsorption-desorption isotherm และ (2a-2e) แสดง BJH-pore size distribution ของ ซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากเถ้าขานอ้อยที่อัตราส่วนการหลอมเถ้าขานอ้อยกับ NaOH เท่ากับ 1:1, 1:2, 1:3, 1:3.5 และ 1:4 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.3 สมบัติต่างๆของสารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 และผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากเถ้าขานอ้อยที่อัตราส่วนการหลอมเถ้าขานอ้อยกับ NaOH เท่ากับ 1:1, 1:2, 1:3, 1:3.5 และ 1:4 ตามลำดับ

สารตัวอย่าง	Total specific surface area ^[a] (m ² /g)	Total specific surface area ^[b] (m ² /g)	Micropore volume ^[c] (cm ³ /g)	Internal surface area ^[d] (m ² /g)	External surface area ^[e] (m ² /g)
Std. ZSM-5	342.44	341.08	0.0903	299.12	41.96
ZSM-5 1:1	292.87	280.88	0.0344	258.39	22.49
ZSM-5 1:2	269.58	235.39	0.0729	209.09	26.30
ZSM-5 1:3	375.58	358.73	0.0777	321.67	37.08
ZSM-5 1:3.5	392.74	363.84	0.0599	328.83	35.01
ZSM-5 1:4	372.40	369.68	0.0583	334.74	34.94

[a] ได้จากการคำนวณ BET plot method

[b] และ [e] ได้จากการคำนวณ t plot method

[c] ได้จากการคำนวณ BJH plot method

[d] ได้จากการนำ Total specific surface area^[b] – External surface area^[e]

ตารางที่ 3.4 การทดสอบหาความเป็นกรดของสารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 และซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากเถ้าชานอ้อย โดยวิธี acid-base titration

ชนิดของซีโอไลต์	ปริมาณความเป็นกรด (mmol/g)
สารมาตรฐาน ZSM-5	0.5492
ZSM-5 (1:1)	0.0362
ZSM-5 (1:2)	0.0660
ZSM-5 (1:3)	0.1748
ZSM-5 (1:3.5)	0.1689
ZSM-5 (1:4)	0.1300

จากผลการทดสอบหาความเป็นกรดของสารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 และซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากเถ้าชานอ้อยที่อัตราส่วนการหลอมเถ้าชานอ้อยกับ NaOH ต่างๆ โดยวิธี acid-base titration พบว่าปริมาณความเป็นกรดของซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากเถ้าชานอ้อยมีค่าน้อยกว่าสารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 อย่างมาก เนื่องจากไม่ได้ทำการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) เพื่อให้ Na-ZSM-5 อยู่ในรูป H-ZSM-5 จึงส่งผลให้ผลการไทเทรตหาความเป็นกรดของซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากเถ้าชานอ้อยมีค่าน้อยกว่าค่าที่ควรจะได้

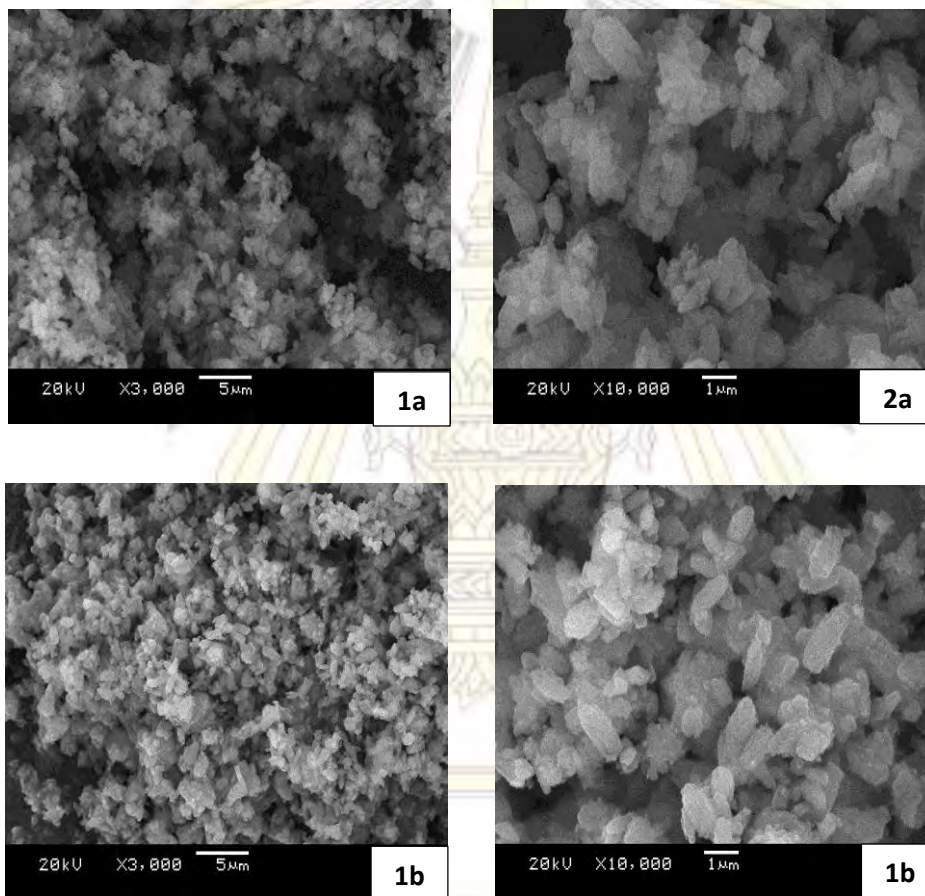
3.2 ทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มด้วยน้ำ (steam reforming)

3.2.1 ศึกษาผลของปัจจัยต่างๆที่ใช้ในกระบวนการรีฟอร์มด้วยน้ำ (steam reforming)

3.2.1.1 ศึกษาผลของโลหะที่เติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการรีฟอร์มด้วยน้ำ (steam reforming)

รูปภาพจากเทคนิค SEM

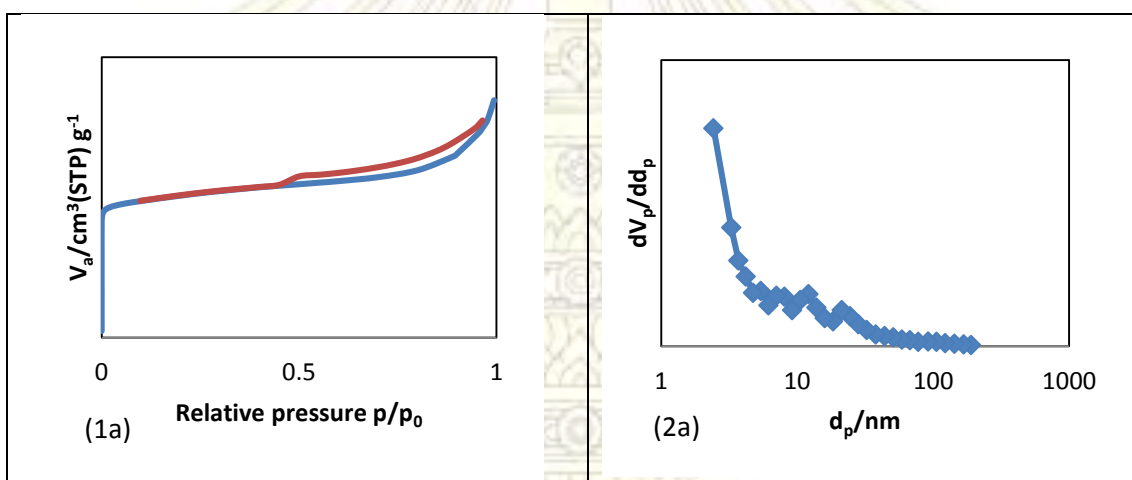
จากรูปที่ 3.8 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM พบว่าผลึกของสารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 ที่ก่อนเติมและหลังเติมโลหะ Mg มี particle shape คงรูปร่างเดิม แต่ surface เปลี่ยนไป เนื่องจากการมาเกาะของโลหะ Mg บนพื้นผิว



รูปที่ 3.8 ภาพจากเทคนิค SEM ของ a) สารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 ที่ไม่เติมโลหะ Mg, b) สารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 ที่เติมโลหะ Mg โดยที่ 1 และ 2 แสดงลักษณะผลึกที่กำลังขยาย 3,000 และ 10,000 ตามลำดับ

ผลจาก N₂ adsorption-desorption

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค N₂ adsorption-desorption ของสารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 ที่เติมโลหะ Mg ได้ adsorption-desorption isotherm ดังรูปที่ 3.9 แสดง adsorption isotherm ชนิดที่ I ตามระบบ IUPAC ซึ่งแสดงลักษณะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (Micropores: 2-50 nm หรือ 20-500 Å) [25] และ ได้ BJH pore size distribution ดังรูปที่ 3.9 และได้ค่า micropore volume และปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะ ดังแสดงในตารางที่ 3.5 พบว่าซีโอไลต์ ZSM-5 ที่เติมโลหะ Mg มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงจากสารมาตรฐานก่อนเติมโลหะเล็กน้อย



รูปที่ 3.9 (1a) แสดง adsorption-desorption isotherm, (2a) แสดง BJH-pore size distribution ของสารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 ที่เติมโลหะ Mg

ตารางที่ 3.5 สมบัติต่างๆของสารมาตรฐานซีโอไลต์ ZSM-5 ที่เติมโลหะ Mg

สารตัวอย่าง	Total specific surface area ^[a] (m ² /g)	Total specific surface area ^[b] (m ² /g)	Micropore volume ^[c] (cm ³ /g)	Internal surface area ^[d] (m ² /g)	External surface area ^[e] (m ² /g)
Std. ZSM-5	342.44	341.08	0.0903	299.12	41.96
Mg-ZSM-5	332.58	320.41	0.1096	272.68	47.73

[a] ได้จากการคำนวณ BET plot method

[b] และ[e] ได้จากการคำนวณ t plot method

[c] ได้จากการคำนวณ BJH plot method

[d] ได้จากการนำ Total specific surface area^[b] – External surface area^[e]

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.2.1.2 ศึกษาผลของอัตราการไหลของแก๊สที่มีผลต่อกระบวนการรีฟอร์มด้วยน้ำ

(steam reforming)

ตารางที่ 3.6 แสดงผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มด้วยน้ำ (steam reforming) ด้วยเทคนิค Gas chromatography (GC) ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สที่ 5.0 และ 10.0 SCCM

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	อัตราการไหลของแก๊ส (SCCM)	ระยะเวลาในการเก็บแก๊ส (ชั่วโมง)	ร้อยละของผลิตภัณฑ์แก๊ส				
				H ₂	N ₂	CO	CH ₄	CO ₂
Mg-ZSM-5	700	5.0	1	33.3	52.6	9.1	4.0	0.9
			2	35.6	49.4	9.1	4.8	1.1
			3	34.1	52.2	8.5	4.2	1.0
			4	37.5	47.8	9.1	4.4	1.2
			5	39.7	44.8	9.7	4.5	1.3
			6	39.4	45.4	9.5	4.4	1.3
			7	39.8	45.2	9.5	4.2	1.4
Mg-ZSM-5	700	10.0	1	46.9	35.3	13.6	2.3	2.0
			2	49.3	30.9	1.2	2.6	2.0
			3	49.3	29.4	16.2	3.0	2.1
			4	47.6	32.4	15.0	3.1	1.9
			5	45.2	35.7	14.0	3.3	1.9
			6	47.6	35.0	12.6	3.1	1.7
			7	47.7	34.7	12.9	2.9	1.8

จากตารางที่ 3.7 การศึกษาผลของอัตราการไหลของแก๊สระหว่าง 5.0 และ 10.0 SCCM ที่มีผลต่อกระบวนการรีฟอร์มด้วยน้ำ (steam reforming) โดยการวิเคราะห์เชิงปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ด้วยเทคนิค Gas chromatography (GC) ทำการเก็บแก๊สที่เกิดขึ้นทุกๆ 1 ชั่วโมง เป็นเวลา 7 ชั่วโมง พบว่าการใช้อัตราการไหลของแก๊ส 10.0 SCCM ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊ส H_2 มากกว่าอัตราการไหลของแก๊ส 5.0 SCCM ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าอัตราการไหลของแก๊ส 10.0 SCCM ให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่าอัตราการไหลของแก๊ส 5.0 SCCM เนื่องจากอัตราการไหลของแก๊สสูงกว่าจะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์แก๊สออกมาได้เร็วขึ้น



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.2.1.3 ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อกระบวนการรีฟอร์มด้วยน้ำ (steam reforming)

ตารางที่ 3.7 แสดงผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มด้วยน้ำ (steam reforming) ด้วยเทคนิค Gas chromatography (GC) ที่อุณหภูมิ 300°C, 500°C, 700°C และ 900°C

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	อัตราการไหลของแก๊ส (SCCM)	ระยะเวลาในการเก็บแก๊ส (ชั่วโมง)	ร้อยละของผลิตภัณฑ์แก๊ส				
				H ₂	N ₂	CO	CH ₄	CO ₂
Mg-ZSM-5	300	10.0	1	0.0	99.9	-*	0.0	0.0
			2	0.0	99.9	-*	0.0	0.0
			3	0.0	99.9	-*	0.0	0.0
			4	0.2	99.8	-*	0.0	0.0
			5	0.7	99.3	-*	0.0	0.0
			6	0.2	99.8	-*	0.0	0.0
			7	0.1	99.9	-*	0.0	0.0
Mg-ZSM-5	500	10.0	1	0.7	77.9	0.6	0.4	20.3
			2	0.9	98.7	0.0	0.2	0.2
			3	0.5	99.2	0.0	0.1	0.1
			4	0.6	99.1	0.0	0.1	0.1
			5	0.6	99.1	0.0	0.1	0.1
			6	0.7	99.2	0.0	0.1	0.0
			7	0.4	99.5	0.0	0.0	0.1
Mg-ZSM-5	700	10.0	1	46.9	35.3	13.6	2.3	2.6
			2	49.3	31.0	15.1	2.6	2.0
			3	49.3	29.4	16.2	3.0	2.1
			4	47.6	32.4	15.0	3.1	1.9
			5	45.2	35.7	14.0	3.3	1.9
			6	47.6	35.0	12.6	3.1	1.7

			7	47.7	34.7	12.9	2.9	1.8
Mg-ZSM-5	900	10.0	1	27.9	59.1	9.7	2.7	0.7
			2	47.4	19.6	22.8	9.0	1.2
			3	47.8	16.9	24.4	10.1	0.8
			4	47.8	18.4	23.9	9.0	0.8
			5	47.2	17.4	24.5	10.2	0.8
			6	45.6	20.9	22.8	9.7	1.0
			7	48.2	15.9	24.6	10.0	1.2

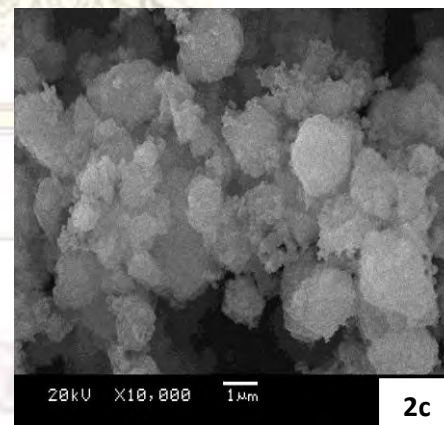
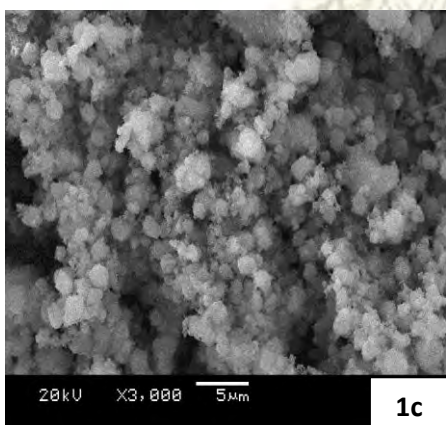
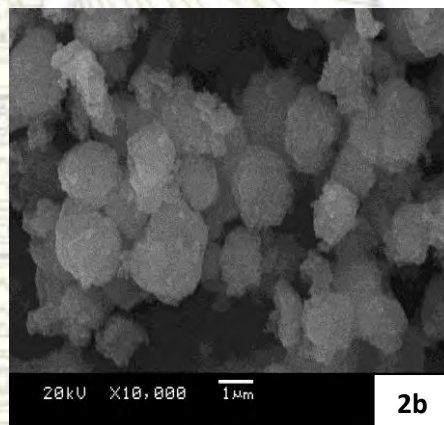
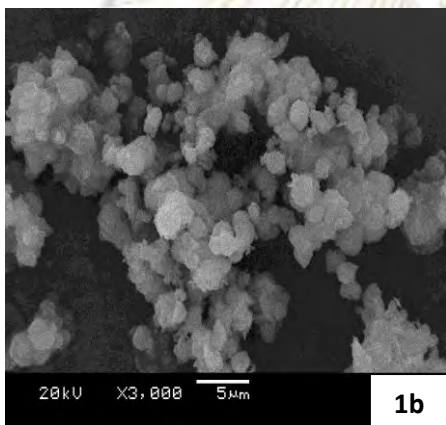
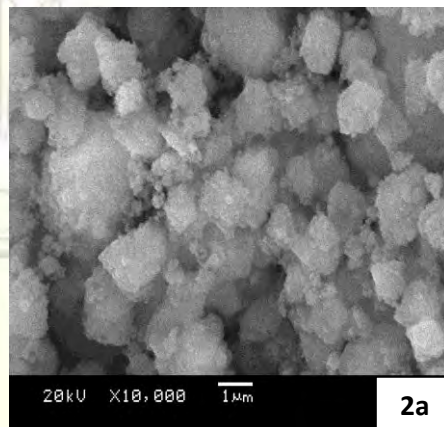
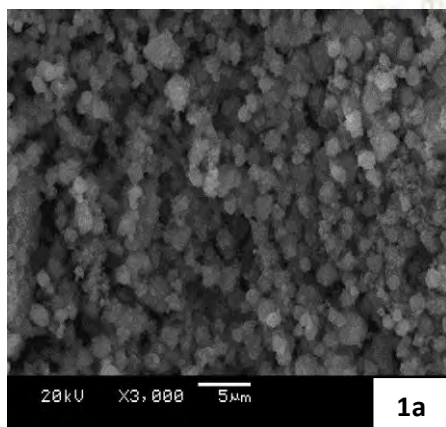
* ไม่มีแก๊สเกิดขึ้น

จากตารางที่ 3.7 การศึกษาผลของที่อุณหภูมิ 300°C, 500°C, 700°C และ 900°C ที่มีผลต่อกระบวนการรีฟอร์มด้วยน้ำ (steam reforming) โดยการวิเคราะห์เชิงปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ด้วยเทคนิค Gas chromatography (GC) ทำการเก็บแก๊สที่เกิดขึ้นทุกๆ 1 ชั่วโมง เป็นเวลา 7 ชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิ 700°C ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊ส H₂ มากกว่า ที่อุณหภูมิ 300°C, 500°C และ 900°C ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า ที่อุณหภูมิ 700°C ให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่า ที่อุณหภูมิ 300°C, 500°C และ 900°C

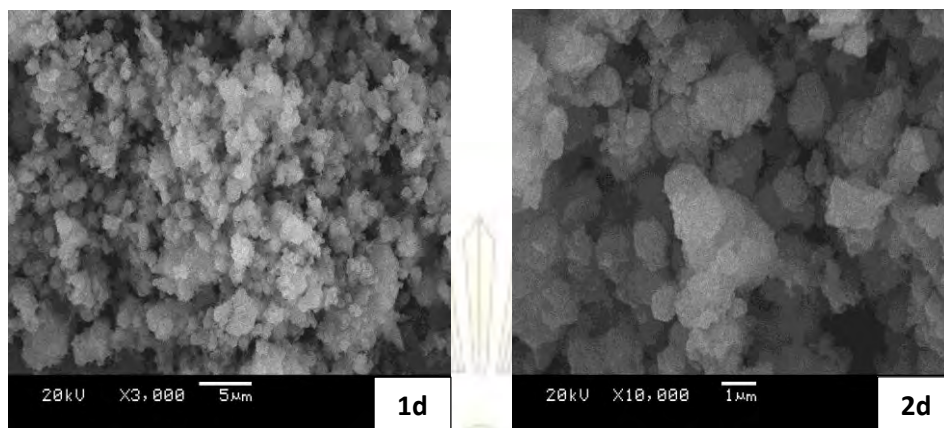
3.2.2 ศึกษาผลของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จากสารเคมีทางการค้าและเถ้าชานอ้อยที่ใช้ในกระบวนการรีฟอร์มด้วยน้ำ (steam reforming)

รูปภาพจากเทคนิค SEM

จากรูปที่ 3.10 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM เพื่อดูลักษณะพื้นฐานและขนาดอนุภาคของผลิตภัณฑ์ เมื่อเติมโลหะ Mg เข้าไปในซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากสารเคมีทางการค้าและซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้จากเถ้าชานอ้อยที่อัตราส่วนการหลอมเถ้าชานอ้อยกับ NaOH ต่างๆ พบว่าลักษณะของผลิตภัณฑ์มีรูปร่างคล้ายกัน แต่มีขนาดของผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน โดยผลิตภัณฑ์ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากสารเคมีทางการค้ามีขนาดที่ไม่สม่ำเสมอโดยอยู่ระหว่าง 1-3 ไมโครเมตร ส่วนซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้จากเถ้าชานอ้อยที่อัตราส่วนการหลอมเถ้าชานอ้อยกับ NaOH มีขนาดของผลิตภัณฑ์โดยเฉลี่ยอยู่ระหว่าง 1-6 μm และพื้นผิวภายนอกในลักษณะมุมเหลี่ยมหายไป



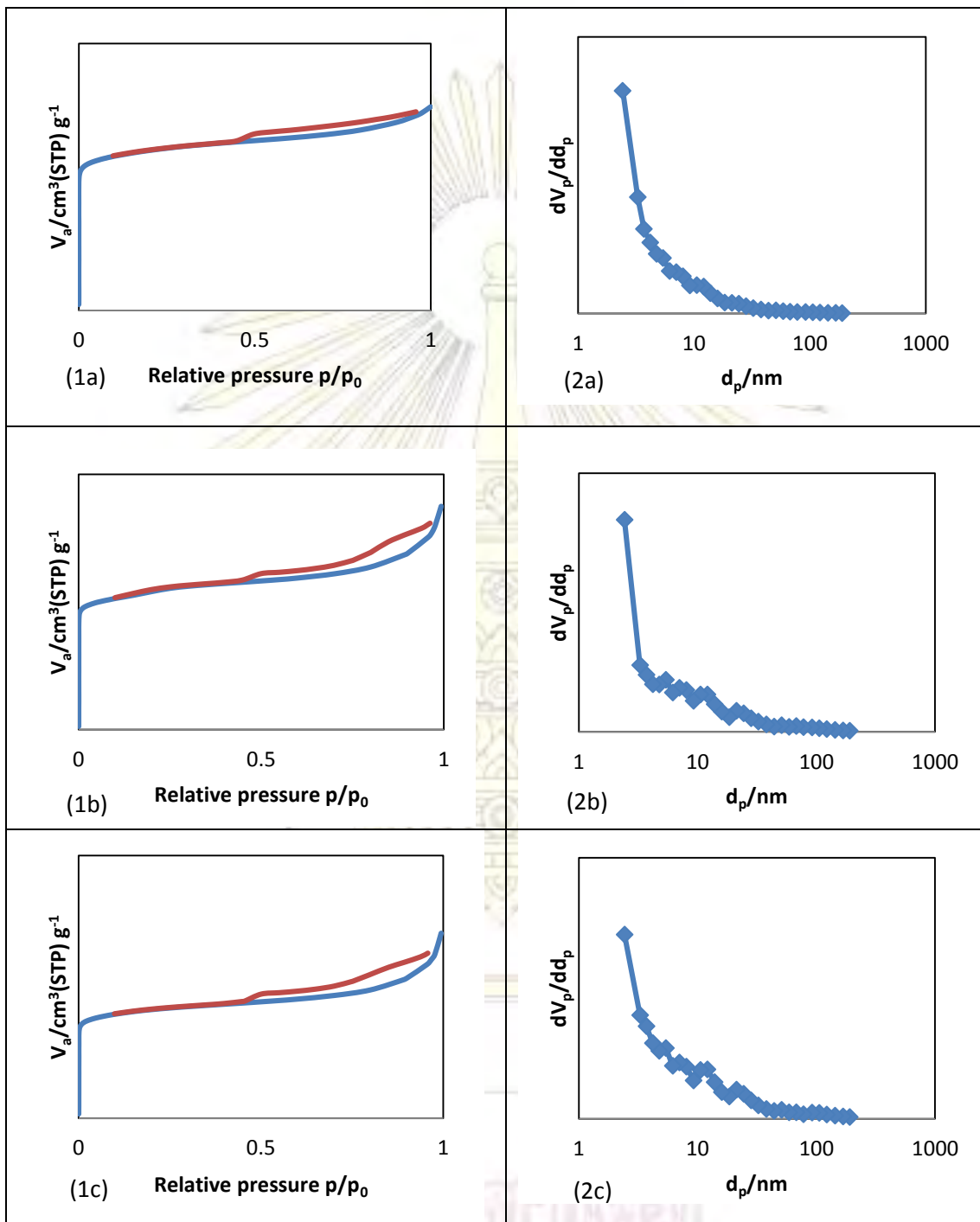
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

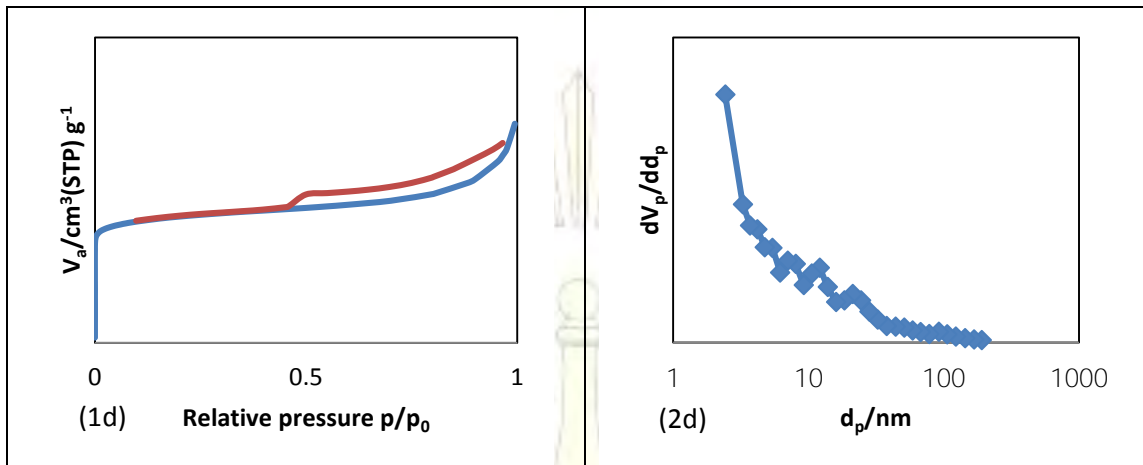


รูปที่ 3.10 ภาพจากเทคนิค SEM ของ a) ซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากสารเคมีทางการค้า และเติมโลหะ Mg b-d) ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากเถ้าชานอ้อยที่อัตราส่วนการหลอมเถ้าชานอ้อยกับ NaOH เท่ากับ 1:3, 1:3.5 และ 1:4 และเติมโลหะ Mg ตามลำดับ โดยที่ 1 และ 2 แสดงลักษณะผลึกที่กำลังขยาย 3,000 และ 10,000 ตามลำดับ

ผลจาก N_2 adsorption-desorption

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption ของซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้จากสารเคมีทางการค้าและเถ้าชานอ้อย ในอัตราส่วนของการหลอมระหว่างเถ้าชานอ้อยกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยมีอัตราส่วน 1:3, 1:3.5 และ 1:4 โดยน้ำหนัก และเติมโลหะ Mg ลงบนซีโอไลต์ ZSM-5 จากรูปที่ 3.11 (1a-1d) แสดง adsorption-desorption isotherm พบว่าแสดง adsorption isotherm ชนิดที่ I ตามระบบ IUPAC (25) แสดงลักษณะของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (Micropores: 2-50 nm หรือ 20-500 Å) และจากรูปที่ 3.11 (2a-2d) แสดง BJH pore size distribution ของผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากสารเคมีทางการค้าและเถ้าชานอ้อย ได้ค่า micropore volume และปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะ ดังแสดงในตารางที่ 3.8





รูปที่ 3.11 (1a-1d) แสดง adsorption-desorption isotherm และ (2a-2d) แสดง BJH-pore size distribution ของซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้จากสารเคมีทางการค้าและเก้าชานอ้อย ในอัตราส่วนของการหลอมระหว่างเก้าชานอ้อยกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยมีอัตราส่วน 1:3, 1:3.5 และ 1:4 โดยน้ำหนัก และเติมโลหะ ตามลำดับ

ตารางที่ 3.8 สมบัติต่างๆของซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้จากสารเคมีทางการค้าและเถาซาน อ้อย ในอัตราส่วนของการหลอมระหว่างเถาซานอ้อยกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยมีอัตราส่วน 1:3, 1:3.5 และ1:4 โดยน้ำหนัก และเติมโลหะ Mg ลงบนซีโอไลต์ ZSM-5

สารตัวอย่าง	Total specific surface area ^[a] (m ² /g)	Total specific surface area ^[b] (m ² /g)	Micropore volume ^[c] (cm ³ /g)	Internal surface area ^[d] (m ² /g)	External surface area ^[e] (m ² /g)
Mg-ZSM-5	332.58	320.41	0.1096	272.68	47.73
Mg-ZSM-5 จากสารเคมีทางการค้า	405.09	331.52	0.1608	297.85	33.67
Mg-ZSM-5 (1:3)	376.25	342.75	0.1520	292.23	50.52
Mg-ZSM-5 (1:3.5)	370.67	336.96	0.1206	287.63	49.33
Mg-ZSM-5 (1:4)	371.2	336.84	0.1256	288.05	48.79

[a] ได้จากการคำนวณ BET plot method

[b] และ[e] ได้จากการคำนวณ t plot method

[c] ได้จากการคำนวณ BJH plot method

[d] ได้จากการนำ Total specific surface area^[b] – External surface area^[e]

ตารางที่ 3.9 ผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มด้วยน้ำ (steam reforming) ด้วยเทคนิค Gas chromatography (GC) ของซีโอไลต์ ZSM-5 มาตรฐานและที่สังเคราะห์ได้จากสารเคมีทางการค้าและถ้ำซานอ้อย ในอัตราส่วนของการหลอมระหว่างถ้ำซานอ้อยกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยมีอัตราส่วน 1:3, 1:3.5 และ 1:4 โดยน้ำหนัก และเติมโลหะ Mg ลงบนซีโอไลต์ ZSM-5

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	อัตราการไหลของแก๊ส (SCCM)	ระยะเวลาในการเก็บแก๊ส (ชั่วโมง)	ร้อยละของผลิตภัณฑ์แก๊ส				
				H ₂	N ₂	CO	CH ₄	CO ₂
Mg-ZSM-5 (Std.)	700	10.0	1	46.9	35.3	13.6	2.3	2.0
			2	49.3	30.9	1.2	2.6	2.0
			3	49.3	29.4	16.2	3.0	2.1
			4	47.6	32.4	15.0	3.1	1.9
			5	45.2	35.7	14.0	3.3	1.9
			6	47.6	35.0	12.6	3.1	1.7
			7	47.7	34.7	12.9	2.9	1.8
Mg-ZSM-5 จากสารเคมีทางการค้า	700	10.0	1	36.9	50.5	6.9	5.3	0.3
			2	35.3	51.6	7.2	5.7	0.2
			3	32.8	55.8	6.2	4.9	0.2
			4	33.7	54.9	6.4	4.8	0.2
			5	32.7	56.6	5.9	4.5	0.2
			6	30.4	59.7	5.5	4.3	0.2
			7	30.7	60.2	5.1	3.8	0.2
Mg-ZSM-5 (1:3)	700	10.0	1	37.7	46.6	7.7	6.4	1.5
			2	40.5	44.2	7.7	6.7	0.9
			3	41.5	42.9	7.7	6.8	1.1
			4	36.4	51.7	6.0	5.2	0.7
			5	40.6	44.0	7.8	6.7	0.9

			6	41.5	43.8	7.4	6.4	0.8
			7	40.2	45.7	7.2	6.1	0.8
Mg-ZSM-5 (1:3.5)	700	10.0	1	26.9	58.9	6.1	6.1	1.9
			2	25.7	61.8	6.8	5.3	0.4
			3	25.4	62.9	6.3	5.0	0.3
			4	25.6	62.7	6.3	5.1	0.3
			5	25.3	63.0	6.3	5.0	0.3
			6	25.3	62.9	6.4	5.0	0.3
			7	19.6	71.6	4.8	3.7	0.3
Mg-ZSM-5 (1:4)	700	10.0	1	27.9	59.8	5.0	5.3	1.9
			2	30.5	59.8	4.8	4.5	0.5
			3	25.0	68.7	3.1	2.9	0.3
			4	18.7	75.5	2.9	2.6	0.2
			5	33.8	55.7	5.3	4.9	0.3
			6	33.4	56.1	5.3	4.8	0.4
			7	31.6	58.2	5.2	4.6	0.3

จากตารางที่ 3.9 การศึกษาผลของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จากสารเคมีทางการค้าและถ่านอ้อยในอัตราส่วนของการหลอมระหว่างถ่านอ้อยกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยมีอัตราส่วน 1:3, 1:3.5 และ 1:4 โดยน้ำหนัก และเติมโลหะ Mg ลงบนซีโอไลต์ ZSM-5 ในกระบวนการรีฟอร์มด้วยน้ำ (steam reforming) โดยการวิเคราะห์เชิงปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ด้วยเทคนิค Gas chromatography (GC) ทำการเก็บแก๊สที่เกิดขึ้นทุกๆ 1 ชั่วโมง เป็นเวลา 7 ชั่วโมง ซีโอไลต์ ZSM-5 ที่เติมโลหะ Mg พบว่าซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากถ่านอ้อยในอัตราส่วนของการหลอมระหว่างถ่านอ้อยกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1:3 โดยน้ำหนัก ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊ส H_2 มากกว่าที่อัตราส่วน 1:3.5 และ 1:4 ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าซีโอไลต์ ZSM-5 ที่สังเคราะห์จากถ่านอ้อยในอัตราส่วนของการหลอมระหว่างถ่านอ้อยกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1:3 ให้ประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีฟอร์มด้วยน้ำ (steam reforming) ได้ดีที่สุด เนื่องจากมีปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดของโพรง ปริมาตรรูพรุน และมีค่าความเป็นกรดมากกว่าอัตราส่วนอื่น

ตารางที่ 3.10 เปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยอื่น

งานวิจัย	โลหะ	ตัวรองรับ	อัตราส่วน โมลของ เอทานอล : น้ำ	อุณหภูมิ (°C)	อัตราการไหลของ แก๊ส (SCCM)	ปริมาณ ผลิตภัณฑ์ ของแก๊ส ไฮโดรเจนที่ เกิดมากที่สุด (%)
Comas และคณะ	Ni	AlO ₂	1:6	500	90.0	91.0
Vizcaino และคณะ	Cu/Ni	ZSM-5	1:3.7	600	30.0	66.6
งานวิจัยนี้	Mg	ZSM-5	1:3	700	10.0	73.8

จากตารางที่ 3.10 พบว่าเป็นการเปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยอื่น พบว่าปริมาณผลิตภัณฑ์ของแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดมากที่สุดของงานวิจัยนี้เท่ากับ 73.8% (ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนในที่นี้คือปริมาณแก๊สที่ไม่นำแก๊สไนโตรเจนมาคิดรวมด้วย เนื่องจากแก๊สไนโตรเจนเป็นเพียงแก๊สพา (carrier gas) เท่านั้น) จะเห็นได้ว่ามีปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นน้อยกว่างานวิจัยของ Comas และคณะเท่ากับ 91.0% แต่พบว่ามีปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นมากกว่างานวิจัยของ Vizcaino และคณะเท่ากับ 66.6% ซึ่งผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่างานวิจัยชิ้นนี้จะสามารถปรับปรุงและพัฒนาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพที่ดีต่อไปในอนาคต

บทที่ 4

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

4.1 สรุปผลการทดลอง

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 จากเถ้าขานอ้อยสามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล มีอัตราส่วนจำนวน โมลในเจลเป็น $0.01 \text{ Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : 0.10 \text{ TPABr} : x \text{ Na}_2\text{O} : 37.2 \text{ H}_2\text{O}$ ($x = 0.34-7.86$) โดยใช้เถ้าขานอ้อยเป็นแหล่งของซิลิกอนและอะลูมินา และใช้ tetrapropylammonium bromine เป็นสารชี้นำโครงสร้าง จากการศึกษาระยะเวลาในการตกผลึกด้วยการทดลองสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 จากสารเคมีทางการค้าพบว่า การตกผลึกที่อุณหภูมิ 170°C เป็นระยะเวลา 7 วันและ 5 วัน จะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีความเป็นผลึกใกล้เคียงกัน และจากการศึกษาอัตราส่วนการหลอมเถ้าขานอ้อยด้วย NaOH พบว่า ที่อัตราส่วนการหลอมเถ้าขานอ้อยด้วย NaOH เท่ากับ 1:3 ซึ่งมีอัตราส่วนจำนวนโมลในเจลเป็น $0.01 \text{ Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : 0.10 \text{ TPABr} : 1.60 \text{ Na}_2\text{O} : 37.2 \text{ H}_2\text{O}$ ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีความเป็นผลึกมากที่สุด โดยผลิตภัณฑ์มีปริมาณพื้นที่จำเพาะเท่ากับ 376.25 ตารางเมตรต่อกรัม ขนาดของโพรงเท่ากับ 2.43 นาโนเมตร ปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 0.1520 และมีค่าความเป็นกรดเท่ากับ 0.1748 มิลลิโมลต่อกรัม

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ เมื่อพิจารณาจากค่าเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนที่ได้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้ในอัตราส่วนการหลอมเถ้าขานอ้อยด้วย NaOH เท่ากับ 1:3 มีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ (steam reforming) มากที่สุด โดยพบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ คือแก๊สไฮโดรเจน ได้เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นสูงสุดเท่ากับ 73.8 ที่ระยะเวลาในการเก็บแก๊ส 6 ชั่วโมง

4.2 ข้อเสนอแนะ

1. เนื่องจากองค์ประกอบของเจดที่ต่างกันอาจส่งผลต่อลักษณะ โครงสร้างของผลิตภัณฑ์ได้ ดังนั้นในขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา การชั่ง การเตรียมและการเติมสารละลายต่างๆควรเป็นไปด้วยความระมัดระวัง และการเตรียมสารชี้นำโครงสร้างควรคนด้วยเครื่องคนแม่เหล็ก ความเร็วสูงเพื่อให้เกิดไมเซลล์อย่างสมบูรณ์

2. ควรศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ZSM-5 ให้เกิดประสิทธิภาพในปฏิกิริยาการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ (steam reforming) ได้ดีขึ้น เช่น ควรเพิ่มขั้นตอนการเปลี่ยน ZSM-5 ให้อยู่ในรูป proton form ก่อนการเพิ่มโลหะลงในตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก

การคำนวณ

(1) การสังเคราะห์ ZSM-5 จากสารเคมีทางการค้า

ตาราง ปริมาณการเติมสารเคมี

TPABr	NaAlO ₂	Water glass	น้ำ
5.11 g.	0.36 g. $\left[\begin{array}{l} \text{Na}_2\text{O} = 0.153 \text{ g.} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.191 \text{ g.} \end{array} \right]$	38.79 g. $\left[\begin{array}{l} \text{Na}_2\text{O} = 3.929 \text{ g.} \\ \text{SiO}_2 = 11.524 \text{ g.} \\ \text{H}_2\text{O} = 23.196 \text{ g.} \end{array} \right]$	52.63+52.63+23.196 total =128.46 g.

การคำนวณอัตราส่วนจำนวนโมล

สูตรการคำนวณโมลของสาร	น้ำหนักที่ชั่ง (g.)
	—————
	มวลโมเลกุล (g./mol)

$$\text{โมลของ TPABr} = \frac{5.11 \text{ g.}}{266.27 \text{ g./mol}} = 0.0192 \text{ mol}$$

$$\text{โมลของ Na}_2\text{O} = \frac{0.153 \text{ g.} + 3.929 \text{ g.}}{61.98 \text{ g./mol}} = 0.0659 \text{ mol}$$

$$\text{โมลของ Al}_2\text{O}_3 = \frac{0.191 \text{ g.}}{101.96 \text{ g./mol}} = 0.00187 \text{ mol}$$

$$\text{โมลของ SiO}_2 = \frac{11.524 \text{ g.}}{60.09 \text{ g./mol}} = 0.19180 \text{ mol}$$

$$\text{โมลของ H}_2\text{O} = \frac{128.46 \text{ g.}}{18.02 \text{ g./mol}} = 7.1290 \text{ mol}$$

อัตราส่วนจำนวนโมล [0.00187 Al₂O₃: 0.1918 SiO₂: 0.0192 TPABr: 0.0659 Na₂O: 7.129 H₂O]

เอาโมลที่คำนวณได้ของทุกตัวหารด้วย 0.1918

จะได้อัตราส่วนจำนวน โมล [0.01 Al₂O₃: SiO₂: 0.10 TPABr: 0.34 Na₂O: 37.2 H₂O]

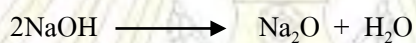
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

(2) การสังเคราะห์ ZSM-5 จากเถ้าขานอ้อย

ตัวอย่างการคำนวณที่อัตราการผลิตเถ้าขานอ้อยกับ NaOH เท่ากับ 1:1

ตารางแสดงปริมาณการเติมสาร

TPABr	เถ้าขานอ้อยกับ NaOH (1:1)	Water glass	น้ำ
5.11 g.	7.39 + 7.39 g. $\left[\begin{array}{l} \text{Na}_2\text{O} = 22.87 \text{ g.} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.1936 \text{ g.} \\ \text{SiO}_2 = 6.1913 \text{ g.} \end{array} \right]$	17.96 g. $\left[\begin{array}{l} \text{Na}_2\text{O} = 1.819 \text{ g.} \\ \text{SiO}_2 = 5.336 \text{ g.} \\ \text{H}_2\text{O} = 10.740 \text{ g.} \end{array} \right]$	58.86 + 58.86 + 10.740 total = 128.46 g.



ดังนั้น

$$2 \text{ โมลของ NaOH} = 1 \text{ โมลของ Na}_2\text{O}$$

$$2(7.39 \text{ g} / 40 \text{ g mol}^{-1}) = 0.369 \text{ mol} = 1(\text{g} / 61.98 \text{ g mol}^{-1}) \text{ Na}_2\text{O}$$

$$\text{Na}_2\text{O} = 22.87 \text{ g.}$$

การคำนวณ Molar composition

$$\text{โมลของ TPABr} = \frac{5.11 \text{ g.}}{266.27 \text{ g./mol}} = 0.01919 \text{ mol}$$

$$\text{โมลของ Na}_2\text{O} = \frac{22.87 \text{ g.} + 1.819 \text{ g.}}{61.98 \text{ g./mol}} = 0.39800 \text{ mol}$$

$$\text{โมลของ Al}_2\text{O}_3 = \frac{0.1936 \text{ g.}}{101.96 \text{ g./mol}} = 0.00190 \text{ mol}$$

$$\text{โมลของ SiO}_2 = \frac{11.524 \text{ g.}}{60.09 \text{ g./mol}} = 0.19180 \text{ mol}$$

$$\text{โมลของ H}_2\text{O} = \frac{128.46 \text{ g.}}{18.02 \text{ g./mol}} = 7.13460 \text{ mol}$$

อัตราส่วนจำนวน โมล [0.0019 Al₂O₃; 0.1918 SiO₂; 0.0192 TPABr; 0.398 Na₂O; 7.129 H₂O]

เอาโมลที่คำนวณได้ของทุกตัวหารด้วย 0.1918

จะได้อัตราส่วนจำนวน โมล [0.01 Al₂O₃; SiO₂; 0.10 TPA; 2.08 Na₂O; 37.2 H₂O]

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เครื่องรีฟอร์มด้วยไอน้ำ (Steam reforming)



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

- [1] <http://www.ocsb.go.th/upload/download/uploadfile/25-6750.pdf> [5 February 2014]
- [2] <http://www.dft.go.th/Default.aspx?tabid=164&ctl=DetailUserContent&mid=689&contentID=1982> [5 February 2014]
- [3] <http://kanchanapisek.or.th/kp6/sub/book/book.php?book=5&chap=3&page=t5-3-infodetail18.html> [5 February 2014]
- [4] รศ.ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ. เคมีพื้นผิวและปฏิกิริยาเร่ง (Surface Chemistry and Catalysis). กรุงเทพฯ:สำนักพิมพ์ท็อป, 2011.
- [5] <http://www.vcharkarn.com/vblog/38694> [7 February 2014]
- [6] ศุภลักษณ์ วรมังกรรัตน์, การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 จากดินขาวธรรมชาติ, 2007
- [7] M. Chareonpanich.; T. Namto.; P. Kongkachuichay.; J. Limtrakul. Synthesis of ZSM-5 zeolite from lignite fly ash and rice husk ash. *Fuel Processing Technology*, 2004, 85, 1623-1634.
- [8] R.M. Mohamed.; O.A. Fouad.; A.A. Ismail.; I.A. Ibrahim. Influence of crystallization times on the synthesis of nanosized ZSM-5. *Mater. Lett*, 2005, 59, 3441-3444.
- [9] W. Panpe.; S. Jinawath. Synthesis of ZSM-5 zeolite and silicalite from rice husk ash. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 90, 389-394.
- [10] T. Xue.; L. Chen.; Y.M. Wang.; M. Yuan He . Seed-induced synthesis of mesoporous ZSM-5 aggregates using tetrapropylammonium hydroxide as single template. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 156, 97-105.

- [11] R. Karimi.; B. Bayati.; N.C. Aghdam.; M. Ejtemae.; A.A. Babuluo. Studies of the effect of synthesis parameters on ZSM-5 nanocrystalline material during template-hydrothermal synthesis in the presence of chelating agent. *Powder Technology*, **2012**, 229, 229-236.
- [12] http://www.biogang.net/blog/blog_detail.php?uid=45971&id=1352 [10 February 2013]
- [13] <http://www.vcharkarn.com/vblog/38694> [19 February 2013]
- [14] ศิรินุช ลอยหา. ซีโอไลต์และเทคโนโลยีซีโอไลต์, *ว.วิทยาศาสตร์*, **2013**, 41, 56-66
- [15] <http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/structure.html> [19 February 2013]
- [16] อาทิตย์ อัสวสุชีและอุมารณ ขางจ้าง. ซีโอไลต์และสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
- [17] จุฬารัตน์ อุปชายและนายตา วิฒพจน์. การสังเคราะห์ซีโอไลต์.
- [18] ZSM-5-wikipedia, the free encyclopedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/ZSM-5>
[10 February 2013]
- [19] http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/sec_4.html
[10 February 2013]
- [20] <http://izasc.fos.su.se/cgi-bin/collection2.py> [10 February 2013]
- [21] <http://www.thaigoodview.com/library/teachershow/nongkhai/onuma-b/chemical/sec01p16.htm> [13 February 2013]
- [22] <http://www.thaigoodview.com/node/84889?page=0,14> [14 February 2013]
- [23] <http://www.sci.nu.ac.th/chemistry/elearning/E-Learning2/Chapters/Kinetics/Catalyst.htm>
[14 February 2013]
- [24] <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/x-ray-analysis-instrument-menu/item/87>
[14 February 2013]

- [25] Basic operating principles of the sorptomatic [Online]. 1990. Available from: <http://saf.chem.ox.ac.uk/Instuments/BET/sorpoptprin> [15 February 2013]
- [26] Analysis software user's manual, BELSORP, BEL JAPAN, INC.57.
- [27] นายอนันต์ เศรษฐพฤทธิ. การรีฟอร์มเอทานอลด้วยไอน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแมกนีเซียมและนิกเกิล/อะลูมินา. วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาดุษฎีบัณฑิตกิตติมศักดิ์ สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, **2548**.
- [28] Specific Surface Area Analysis by Soamwadee Chaianansutcharit
- [29] <http://science.kmutt.ac.th/sic/index.php/physics/31-2014-01-06-07-52-03> [17 February 2013]
- [30] F.Frusteri. Potassium improved stability of Ni/MgO in the steam reforming of ethanol for the production of hydrogen for MCFC. *Journal of Power Sources*, **2004**, 132 , 139-144.
- [31] J. Comas. Bio-ethanol steam reforming of on Ni/Al₂O₃, *Chemical engineering Journal*, **2004**, 98, 61-68.
- [32] A.J. Vizcaino.; A. Carrero.; J.A. Calles. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni supported catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2007**, 32, 1450-1462.
- [33] S. Suparpwiboon. *Epoxide ring opening by ZSM-5 catalysts*. Master's thesis, Program of Petrochemical and Polymer Science, Chulalongkorn University, **2006**.

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวอดิพร จินประยูร เกิดเมื่อวันที่ 11 เดือน มิถุนายน พ.ศ. 2535 ที่จังหวัดกรุงเทพฯ สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมตอนปลาย สายสามัญ แผนกวิทย์-คณิต จากโรงเรียนปทุมวิไล จังหวัดปทุมธานี เมื่อปีการศึกษา 2552 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2553 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังจากจบการศึกษาปริญญาตรี คือบ้านเลขที่ 60/93 หมู่ 1 ตำบลคูขวาง อ.ลาดหลุมแก้ว จ.ปทุมธานี 12140

นางสาวอรรวรรณ แสงจันทร์ เกิดเมื่อวันที่ 17 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2534 ที่จังหวัดสุรินทร์ สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมตอนปลาย สายสามัญ แผนกวิทย์-คณิต จากโรงเรียนตากองวิทยารัชมังคลาภิเษก จังหวัดสุรินทร์ เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2553 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังจากจบการศึกษาปริญญาตรี คือบ้านเลขที่ 53 หมู่ 6 ตำบลตากอง อำเภอสังขะ จังหวัดสุรินทร์ 32150

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย