

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างภายใน  
แบบตะแกรงร่อนรูปร่างโมเลกุล  
ตอนที่ 1 : อิทธิพลของสารก่อโครงร่าง ความเข้มข้น  
และความดัน

**SYNTHESIS OF SHAPE MOLECULAR SIEVE CATALYSTS  
PART 1 : INFLUENCE OF TEMPLATE, CONCENTRATION  
AND PRESSURE**

ธงชัย เมธนาวิน

Dhongchai Medhanavyn

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,  
Chulalongkorn University

**บทคัดย่อ**

การสังเคราะห์ผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างภายในแบบตะแกรงร่อนรูปร่างโมเลกุลประเภทซีโอไลต์ โดยวิธีการเกิดผลึกอย่างรวดเร็ว ตัวแปรเงื่อนไขที่ใช้ศึกษา ได้แก่ การใช้และไม่ใช้สารก่อโครงร่าง ความดันเริ่มต้นที่ใช้ในระบบแปรเปลี่ยนอยู่ระหว่าง 1-5 atg อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al แปรเปลี่ยนระหว่าง 20-140 คุณสมบัติทางกายภาพต่าง ๆ ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่ได้ตรวจสอบคือ องค์ประกอบทางเคมีของผลึกโดยวิธี Atomic absorption (AA) รูปแบบทางโครงสร้างโดยวิธี X-ray diffraction รูปร่างและขนาดโดย Scanning electron microscope การยึดเกาะของ Si และ Al ภายในโครงสร้างโดยวิธี Infrared absorption จากการศึกษาพบว่า ผลึกตะแกรงร่อนโมเลกุลที่สังเคราะห์ได้มีรูปแบบทางโครงสร้างที่เรียกว่า ZSM-5 type ซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้โดยไม่ต้องใช้สารก่อโครงร่าง แต่อัตราการเกิดผลึกจะช้า ขนาดและรูปร่างมีความสม่ำเสมอน้อยกว่าการใช้สารก่อโครงร่าง นอกจากนี้ปริมาณของผลึกจะสูงขึ้นเมื่ออัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al มีค่ามากขึ้น

ส่วนขนาดของผลึกจะเล็กลงเมื่อความดันของระบบและอัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al มีค่าลดลง และที่ความดันเริ่มต้น 3 atg เป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ผลึก ZSM-5

## ABSTRACT

*Zeolite shape molecular sieve catalysts were synthesized by rapid crystallization method. Various conditions were studied using and not using template, initial pressures were varied from 1 to 5 atg, Si/Al mole ratios from 20 to 140. The characterizations of product crystals were determined for; chemical compositions by atomic absorption, morphology by x-ray diffraction shape and size by scanning electron microscope, and crystal topology by infrared absorption. The results showed that the shape molecular sieve crystal, namely ZSM-5, could be synthesized in the absence of template. However, formation rate and uniformity of products were less than using template. Furthermore, the quantity of product crystal increased as Si/Al mole ratio increased. The crystal size decreased as Si/Al mole ratio and pressure decreased. The suitable initial pressure condition for ZSM-5 synthesized in this study was 3 atg.*

## คำนำ

ผลึกตะแกรงรูปร่างโมเลกุลประเภทซีโอไลท์ (zeolite) คือ ผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน ที่มีชื่อเรียกทางวิทยาศาสตร์ว่า aluminosilicate ซึ่งประกอบไปด้วย  $AlO_4$  และ  $SiO_4$  โดยอนุมูลทางเคมีทั้งสองจะเชื่อมโยงต่อกันด้วยพันธะเคมีผ่านอะตอมของออกซิเจนเกิดเป็นโครงสร้างของผลึก<sup>1,6,14,25</sup> สูตรทั่วไปทางเคมีสำหรับซีโอไลท์คือ  $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot zH_2O$  ซึ่ง M คือ อนุมูลอออนประจุบวก ทั้งนี้โดยทั่วไปมักจะเป็นโลหะต่างชนิด ส่วน n คือ จำนวนประจุของอออนบวก และ z คือ จำนวนน้ำผลึก<sup>6,19</sup>

ซีโอไลท์จะสามารถเกิดขึ้นเองได้ตามธรรมชาติ แต่ก็มีซีโอไลท์หลายชนิดปะปนกันทำให้ยากต่อการกำหนดหรือควบคุมคุณสมบัติต่าง ๆ ที่ต้องการใช้ประโยชน์ ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อคุณภาพของกระบวนการและผลิตภัณฑ์ที่เกี่ยวข้อง R.M. Barrer<sup>2</sup> และ T.G. Kerr<sup>15</sup> ได้ทำการสังเคราะห์ผลึกซีโอไลท์เลียนแบบธรรมชาติ โดยใช้สารประกอบเกลืออินทรีย์ของแอมโมเนียไฮโดรคาร์บอนเป็นตัวช่วยในการกำหนดรูปแบบโครงสร้างของผลึกขึ้นเป็นครั้งแรก หลังจากนั้นได้มีผู้พยายามทำการสังเคราะห์ซีโอไลท์แบบต่าง ๆ มากมาย โดยใช้สารก่อโครงร่างที่แตกต่างกันออกไป<sup>23,30</sup> ซีโอไลท์สังเคราะห์ที่ได้รับความสนใจในทางอุตสาหกรรมมากที่สุด คือ ซีโอไลท์

สกุล - ZSM ซึ่งพัฒนาขึ้นโดยนักวิทยาศาสตร์ของบริษัท Mobil<sup>10,23</sup> ในระหว่างสมาชิกสกุลนี้ ZSM-5 และ ZSM-11 เป็นตัวที่มีความสำคัญในระดับอุตสาหกรรมเชิงพาณิชย์มากที่สุดในปัจจุบัน ทั้งนี้เนื่องมาจากความมีคุณสมบัติที่เป็นเอกลักษณ์และนำไปใช้ในด้านการกัมมันต์ (activity) และการเลือกเกิดปฏิกิริยาที่ให้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ (selectivity) สำหรับปฏิกิริยาเร่งในอุตสาหกรรมต่าง ๆ<sup>8,16,22</sup>

จากความน่าสนใจและบทบาทของซีโอไลท์สังเคราะห์ที่มีต่ออุตสาหกรรมต่าง ๆ การที่จะสังเคราะห์ผลึกซีโอไลท์ให้ได้ตามที่ต้องการ จึงจำเป็นต้องมีการศึกษาตัวแปรองค์ประกอบและเงื่อนไขต่าง ๆ ที่มีอิทธิพลต่อการสังเคราะห์ เพื่อความเข้าใจถึงกลไก (mechanisms) ของการเกิดผลึก ตัวแปรและเงื่อนไขที่มีการศึกษา ได้แก่ ชนิดของสารก่อโครงร่าง อัตราเร็วของการเกิดนิวเคลียสและผลึก<sup>3,7,10</sup> ชนิดของสารตั้งต้นและการใช้ประจุอนุภาคอื่นแทนอลูมิเนียม<sup>12,13,20</sup> กลไกการเกิดผลึก<sup>7,10</sup> ตลอดจนศึกษาผลกระทบด้านอื่น ๆ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปัญหาและวัตถุประสงค์ที่สนใจนั้น ๆ<sup>4,5,11,21,27,28</sup>

สำหรับการศึกษานี้ มุ่งเน้นศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อการเกิดโครงสร้างของผลึกตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ การใช้และไม่ใช้สารก่อโครงร่าง ความเข้มข้นและความดันที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก เป็นต้น ผลิตภัณฑ์ผลึกที่ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์เพื่อศึกษาคุณสมบัติเฉพาะตัว (characterization) โดย X-ray diffraction (XRD) pattern, Infrared (IR) spectroscopy, Scanning electron microscope (SEM) และ Atomic absorption (AA) spectroscopy

## อุปกรณ์และวิธีการ

### อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก

เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกแสดงไว้ในรูปที่ 1<sup>17</sup> สารเคมีและปริมาณที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกได้รวบรวมและแสดงไว้ในตารางที่ 1 ส่วนชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสารละลาย A, B และ C ได้แสดงไว้ในรูปที่ 3<sup>18</sup>

### วิธีการและขั้นตอนการสังเคราะห์ผลึก

วิธีการในการสังเคราะห์ผลึกตะแกรงร่อนโมเลกุลมีขั้นตอนดังรูปที่ 2<sup>17,31</sup> ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังนี้คือ เติสารละลาย A และ B ลงไปผสมกับสารละลาย C ทั้งสองชุดการทดลอง จากนั้นแยกของผสมในชุดที่ 1 นำส่วนตะกอนออกมา บดและเก็บไว้ผสมกับส่วนที่เป็นของเหลวจากชุดที่ 2 ของผสมใหม่ที่ได้นำไปใส่ในเครื่องปฏิกรณ์เพื่อทำการสังเคราะห์ผลึก ผลิตภัณฑ์ได้ในขั้นตอนนี้เรียกว่า ผลึกดิบ (crude crystal) นำผลึกดิบไปล้างด้วยน้ำกลั่นและเผาตามเงื่อนไขที่ต้องการศึกษา ก็จะได้ผลึกตะแกรงร่อนรูปร่างโมเลกุลที่อยู่ในรูปของ Na-form

## ตัวแปรและเงื่อนไขที่ศึกษา

การศึกษาการใช้และไม่ใช้สารก่อโครงสร้าง เงื่อนไขที่กำหนดคือ อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al = 80 ความดันตั้งต้นที่อุณหภูมิห้อง = 3 atg ความเป็นกรดเป็นด่างของของผสมในเครื่องปฏิกรณ์ = 10 อัตราเร็วของการเพิ่มอุณหภูมิช่วงแรก (จากอุณหภูมิห้องถึง 160°C.) = 1.6°C./นาที ช่วงที่สอง (160-210°C.) = 0.2°C./นาที

ส่วนเงื่อนไขที่ใช้สำหรับการศึกษาผลตัวแปรอื่น ๆ ทำโดยการใช้สารก่อโครงสร้างตลอดการศึกษา โดยแปรเปลี่ยนเฉพาะตัวแปรที่จะทำการศึกษานั้น ๆ เช่น ตัวแปรความดันแปรเปลี่ยนอยู่ในช่วง 1-5 atg ตัวแปรความเข้มข้นของอัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al = 1-200

## วิธีการวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะตัวของผลิตภัณฑ์ผลึก

ทำการวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะตัวด้านต่าง ๆ ของผลิตภัณฑ์ผลึก โดยวิธีการและเครื่องมือดังต่อไปนี้คือ

X-ray diffractometer ใช้เพื่อศึกษารูปแบบโครงสร้างของผลึกเทียบกับรูปแบบโครงสร้างมาตรฐานที่มีการจัดทำไว้ น้ำหนักตัวอย่างที่ใช้วัด = 0.200 ก. เครื่องมือที่ใช้คือ X-ray diffractometer ของ Philips PW1390 เงื่อนไขที่ใช้คือ Cu lighter source ที่ wave length 1.54178 Å range ของ recorder =  $10^3$  counter/sec และ time constant = 1

Scanning electron microscope ใช้ตรวจวัด เพื่อศึกษารูปร่างและขนาดของอนุภาคผลึก เครื่องมือและเงื่อนไขที่ใช้ในการตรวจวัด มีรายละเอียดดังนี้ JSM-35CF ของ บริษัท JEOL กำลังของรังสีที่ใช้ยังลงบนตัวอย่าง = 20 KV กำลังการขยายภาพ อยู่ในช่วง 200-60000 เท่า

IR spectroscopy ใช้ตรวจวัด เพื่อศึกษาสภาพแวดล้อมทางเคมีของ Si และ Al ที่มาเกิดพันธะทางเคมีต่อกันจนเป็นโครงสร้างของผลึก เครื่องมือวัดและเงื่อนไขที่ใช้คือ Infrared absorption spectrophotometer ของ Shimadzu 440 ช่วงความถี่อยู่ระหว่าง  $300-5000\text{ cm}^{-1}$  ตัวอย่าง 1 มก. : KBr 200 มก.

AA spectroscopy ใช้เพื่อตรวจวัดหาค่าประกอบทางเคมีของผลึก และสารที่ใช้ ซึ่งสามารถเป็นตัวบ่งถึงผลของเงื่อนไขต่าง ๆ ที่มีต่อการเข้าทำปฏิกิริยาของ Si, Al และสารเคมีอื่น ๆ ได้อีกด้วย เครื่องมือที่ใช้คือ AA spectrophotometer ของ Varian Techtron model Spectra 30/40 สารละลายมาตรฐานสำหรับ Si และ Al ใช้ของ BDH สำหรับขั้นตอนรายละเอียดของการตรวจวัดมีดังนี้

การเตรียมสารละลายตัวอย่าง เพื่อตรวจวัด Si และ Al<sup>29</sup>

1. ชั่งตัวอย่าง 0.1 ก. ใส่ลงในเบ้านิกเกิล (Ni crucible)

2. ทำการหลอมด้วย NaOH 0.3 ก.
3. ละลายของผสมที่หลอมแล้วด้วยน้ำกลั่น 30 มล. และเทลงในบีกเกอร์ (beaker)
4. เติม 1:1 HCl 10 มล. ลงในบีกเกอร์ แล้วนำไปอุ่นบน water bath
5. ค่อย ๆ เติม  $H_2O_2$  ลงไปประมาณ 3 หยด จนจนสารละลายใส (เพื่อป้องกันการเกิด Si hydrolysis ไม่ควรให้ความร้อนเกิน  $160^{\circ}\text{C}$ .)
6. ทำปริมาตรสารละลายตัวอย่างให้เป็น 100 มล. ใน volumetric flask ด้วยน้ำกลั่น
7. นำสารละลายที่ได้มากรอง แล้วเก็บไว้ใช้ตรวจวิเคราะห์ต่อไป

## ผลการวิจัยและอภิปราย

ผลของการวิจัยพร้อมทั้งการอภิปรายจะพิจารณาอยู่บนพื้นฐานของคุณสมบัติที่สำคัญ ๆ ได้แก่ ขนาดและรูปร่าง รูปแบบโครงสร้าง สภาพแวดล้อมทางเคมีของ Si และ Al ในผลึก และองค์ประกอบทางเคมีของผลึกที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งผลการศึกษาแสดงได้ดังต่อไปนี้ คือ

### ผลของสารก่อโครงสร้าง

ในการศึกษาผลของสารก่อโครงสร้างได้กำหนดเงื่อนไขการสังเคราะห์ไว้ดังนี้ อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al = 40 ความดันเริ่มต้นของระบบ = 3 atg สภาพความเป็นกรดเป็นด่างประมาณ 9.8-10 อัตราการเพิ่มอุณหภูมิในช่วงแรก =  $1.6^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$  และ  $0.2^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$  ในช่วงที่สอง ส่วนตัวแปรเปลี่ยนในการสังเคราะห์ คือการใช้และไม่ใช้สารก่อโครงสร้าง รูปที่ 4 เป็นรูปที่แสดงถึงรูปแบบทางโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ผลึกที่ได้ โดยการตรวจวัดทาง X-ray diffraction patterns พบว่าสำหรับกลุ่มของอนุภาคที่ได้จากการใช้สารก่อโครงสร้าง มีการแบ่งเป็นชั้นออกเป็น 2 ชั้น ซึ่งการวิจัยนี้ได้กำหนดเรียกว่า ผลึกส่วนชั้นนอก และผลึกส่วนชั้นใน ตามลำดับ ส่วนอนุภาคผลึกที่ได้จากการสังเคราะห์โดยไม่ใช้สารก่อโครงสร้าง ไม่มีการแบ่งเป็นชั้น จากการศึกษาเปรียบเทียบกับดัชนีรูปแบบมาตรฐานทางโครงสร้างของผลึก (Standard x-ray diffraction patterns index) พบว่า รูปแบบทางโครงสร้างของผลึกที่สังเคราะห์ได้ เป็นแบบซีโอไลต์ที่มีชื่อเรียกว่า ZSM-5 ซึ่งรูปแบบทางโครงสร้างมาตรฐานได้แสดงไว้ในรูปที่ 5<sup>26</sup> จากรูปที่ 4 และรูปที่ 6 จะเห็นได้ว่า ผลึกที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้สารก่อโครงสร้าง มีความเป็นผลึกมากกว่าผลึกที่ได้โดยไม่ใช้สารก่อโครงสร้าง ทั้งนี้สามารถพิจารณาได้จากความสูงของยอดหลัก (principal peaks) ในขณะที่ผลึกที่ได้จากการใช้สารก่อโครงสร้าง ส่วนชั้นนอกและชั้นในมีความเป็นผลึกเกือบเท่า ๆ กัน แสดงว่า ชั้นของอนุภาคผลึกที่เกิดขึ้นนั้นเป็นผลสืบเนื่องมาจากการตกตะกอนของผลึก ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า เนื่องจากในเครื่องปฏิกรณ์ไม่มีระบบการกวน จึงทำให้การตกตะกอนเกิดขึ้นในเวลาต่าง ๆ กัน แต่อย่างไรก็ตาม จุดสำคัญที่น่าสนใจสำหรับการศึกษา

ตัวแปรนี้ พบว่า ถึงแม้ผลึกที่ได้จากการไม่ใช้สารก่อโครงสร้างจะมีปริมาณน้อยกว่าการใช้สารก่อโครงสร้างก็ตาม แต่ก็สามารถชี้ให้เห็นว่า การสังเคราะห์ผลึก ZSM-5 สามารถกระทำได้โดยไม่ต้องใช้สารก่อโครงสร้าง ซึ่งจำเป็นจะต้องศึกษาหาเงื่อนไขที่เหมาะสมของการเกิดผลึกสำหรับกรณีนี้ต่อไป

จากภาพถ่าย SEM ของผลึกที่สังเคราะห์ได้ โดยการใช้และไม่ใช้สารก่อโครงสร้าง (รูปที่ 7) จะเห็นได้ว่า สำหรับผลึกที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้สารก่อโครงสร้าง (B และ C) จะแสดงให้เห็นลักษณะของผลึกได้ชัดเจนกว่าในกรณีที่ไม่ได้ใช้สารก่อโครงสร้าง (A) ทั้งนี้จะเห็นได้ว่าผลที่ตรวจวัดได้จาก XRD และ SEM มีความสอดคล้องกัน กล่าวคือ สำหรับกรณีที่ไม่มีสารก่อโครงสร้างนั้น ผลึกสามารถเกิดขึ้นได้ แต่อัตราการเกิดของผลึกเป็นไปอย่างช้า ๆ เมื่อเทียบกับในกรณีที่ใช้สารก่อโครงสร้าง ส่วนในด้านรูปร่างและขนาดของผลึกนั้น ผลที่ได้จากการศึกษาครั้งนี้ ยังไม่สามารถที่จะทำการวิเคราะห์ที่แน่ชัด เนื่องจากผลึกพัฒนาตัวเป็นผลึกที่ยังไม่สมบูรณ์ ซึ่งจำเป็นต้องศึกษาในขั้นต่อไป

### ผลของความเข้มข้นของ Si และ Al

การศึกษาผลความเข้มข้นของ Si และ Al นั้น จะศึกษาในรูปของอัตราส่วนเชิงโมเลกุลของ Si/Al โดยการทดลองได้กำหนดเงื่อนไขสำหรับการสังเคราะห์ ดังนี้ ความดันตั้งต้นของระบบ = 3 atg อัตราการเพิ่มอุณหภูมิช่วงแรก =  $1.6^{\circ}\text{C./นาที่}$  และในช่วงหลัง =  $0.2^{\circ}\text{C./นาที่}$  ความเป็นกรดเป็นด่างประมาณ 9.8-10 ส่วนตัวแปรของอัตราส่วนเชิงโมเลกุลแปรเปลี่ยนอยู่ระหว่าง 20-140 จากรูปที่ 8 แสดงรูปแบบ XRD ของผลึกที่สังเคราะห์ที่อัตราส่วนเชิงโมเลกุลต่าง ๆ ซึ่งจะเห็นได้ว่าผลึกมีลักษณะผลึกสำหรับอัตราส่วนเชิงโมเลกุล Si/Al ที่ 40, 100 และ 140 มีรูปแบบโครงสร้างของผลึกเป็นแบบ ZSM-5 ส่วนที่อัตราส่วนเชิงโมเลกุล Si/Al = 20 นั้น รูปแบบของผลึกไม่เป็นแบบ ZSM-5 ทั้งนี้รูปแบบหลักที่แสดงออกมานั้น จากการตรวจเทียบกับรูปแบบมาตรฐานและการตรวจวัดตัวอย่างพบว่า รูปแบบหลักดังกล่าวเป็นรูปแบบหลักของ NaCl (รูปที่ 9) ผสมอยู่กับรูปแบบอื่นที่ยังตรวจไม่ทราบ แต่มีปริมาณน้อย อย่างไรก็ตามจากรูปที่ 8 อาจสรุปได้ว่า ความเป็นผลึก ZSM-5 ของผลึกที่สังเคราะห์ได้จะเพิ่มมากขึ้น เมื่ออัตราส่วนเชิงโมเลกุลของ Si/Al มีค่าสูงขึ้น หรืออาจกล่าวอีกนัยหนึ่งได้ว่า ปริมาณผลึก ZSM-5 จะมีมากขึ้น เมื่อส่วนประกอบในโครงสร้างของผลึกมีปริมาณของ Al น้อยลง สำหรับความเป็นผลึกสามารถแสดงความสัมพันธ์กับปริมาณของผลึกได้โดยตรง เนื่องจากในการตรวจวัดใช้ปริมาณของผลึกตัวอย่างที่เท่ากัน ดังนั้น ความเข้มของยอดสูง (peak intensity) จึงสามารถใช้บ่งชี้ถึงปริมาณของผลึกได้ จากภาพถ่าย SEM ของผลึกทั้งหมดในรูปที่ 10 พบว่า นอกจากอัตราส่วนเชิงโมเลกุลของ Si/Al จะมีผลต่อปริมาณของผลึกที่สังเคราะห์ได้แล้ว ยังมีผลต่อรูปร่างและขนาดของผลึกที่ได้อีกด้วย ทั้งนี้จะเห็นได้ว่า ที่อัตราส่วนเชิงโมเลกุลของ Si/Al มีค่าน้อยกว่าคือ 20 และ 40 รูปร่างลักษณะของผลึกจะเป็นแบบเหลี่ยมเล็ก ๆ หลายหน้า (multifaces) ในขณะที่ที่อัตราส่วนเชิงโมเลกุลของ Si/Al มีค่ามาก (100 และ 140) รูปร่างของผลึกมีลักษณะแบบซ้อนกันเป็นชั้น ๆ และนอกจากนี้สังเกตพบว่า ขนาดของผลึกที่สังเคราะห์ได้จะเล็กลง เมื่อเงื่อนไขของอัตราส่วนเชิงโมเลกุลของ Si/Al มี

ค่าลดลง ซึ่งจากผลดังกล่าวแสดงว่า ปริมาณความเข้มข้นของ Si และ/หรือ Al ที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก มีผลโดยตรงทั้งทางด้านปริมาณและคุณภาพของผลึกที่สังเคราะห์ได้

ผลของการตรวจวัดการดูดกลืนแถบแสงอินฟราเรด (infrared absorption spectroscopy, IR) ของตัวอย่างผลึก ที่อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al ต่าง ๆ แสดงในรูปที่ 11 การตรวจวัด IR จะทำให้ทราบถึง สภาพและสภาวะแวดล้อมทางเคมีของโครงสร้างและพื้นผิวของผลึก ซึ่งจะแสดงให้เห็นทราบถึงคุณสมบัติที่สำคัญต่าง ๆ ของผลึกในการจะนำไปประยุกต์ใช้งาน เช่น การดูดซับ การแลกเปลี่ยนไอออน และการเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น จากรูปที่ 11 จะเห็นได้ว่า รูปแบบของการดูดกลืน IR ของผลึกที่อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al ต่างกัน จะมีรูปแบบที่แตกต่างกันไปบ้าง ทั้งในด้านความเข้มและตำแหน่งของความถี่ของการดูดกลืน โดยจะเห็นได้ว่า ผลึกที่อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al มีค่ามากขึ้น รูปลักษณะของการดูดกลืนที่ความถี่ในช่วงประมาณ  $1070-1100\text{ cm}^{-1}$  จะมีลักษณะที่กว้างขึ้น (broad) และมียอดแหลมเพิ่มขึ้นที่ความถี่  $1220\text{ cm}^{-1}$  ในขณะที่ผลึกที่มีอัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al ที่มีค่าน้อยกว่า (20) จะมียอดแหลมที่แตกต่างจากผลึกที่มีอัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al สูงกว่า ที่ความถี่  $2300$  และ  $1380\text{ cm}^{-1}$

ในการศึกษาทางโครงสร้างเคมีของผลึกซีโอไลท์โดย IR นั้น ช่วงความถี่ที่สำคัญจะเป็นความถี่อินฟราเรดช่วงกลางคือ ระหว่าง  $1300-200\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งตารางที่ 2 ได้แสดงความสัมพันธ์ของความถี่ของการดูดกลืนกับลักษณะโครงสร้างทางเคมีของกลุ่มธาตุต่าง ๆ ที่มีอยู่ในผลึก<sup>24</sup> และสามารถเขียนแสดงเป็นภาพตัวอย่างได้ดังรูปที่ 12<sup>9,24</sup> สำหรับแถบ (band) จากรูปที่ 11 ที่ตำแหน่งความถี่  $780\text{ cm}^{-1}$  นั้น เป็นลักษณะของ Si-O vibration และแถบความถี่ที่  $540\text{ cm}^{-1}$  เป็นลักษณะของ double ring ซึ่งจะเห็นได้ว่าขนาดของแถบที่ความถี่ทั้งสองจะแปรเปลี่ยนไปตามองค์ประกอบ Si/Al โดยขนาดของแถบจะใหญ่ขึ้นเมื่อองค์ประกอบของ Al ลดลง ส่วนแถบความถี่ที่  $450\text{ cm}^{-1}$  นั้น เป็นตำแหน่งที่แสดงถึงลักษณะของ  $\text{SiO}_4$  และ  $\text{AlO}_4$  bending vibration ซึ่งมักจะพบกับผลึกซีโอไลท์โดยทั่วไป สำหรับแถบความถี่ที่  $1075\text{ cm}^{-1}$  เป็นความถี่ที่แสดงลักษณะของ Si-O-Al stretching ดังนั้นขนาดของแถบจึงแปรผันโดยตรงกับปริมาณขององค์ประกอบ Al ที่มีอยู่ในผลึก ส่วนผลึกที่มีปริมาณของ Si เพิ่มขึ้น ความเข้มของการดูดกลืน IR จะลดลง ในขณะที่ลักษณะของแถบจะกว้างมากขึ้น และมีแถบที่ความถี่ประมาณ  $1000$  และ  $1220\text{ cm}^{-1}$  เห็นได้ชัดเจนขึ้น ดังนั้นที่ช่วงความถี่ทั้งสองนี้น่าจะเป็นช่วงความถี่ที่แสดงถึงลักษณะของ Si-O-Si stretching ที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Si ในผลึก ซึ่งสอดคล้องกับผลของการวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมีของผลึกที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการตรวจวิเคราะห์ทาง atomic absorption (ตารางที่ 3) ซึ่งจะเห็นได้ว่าปริมาณของ Si และ Al ที่มีอยู่ในผลึกนั้น มีลำดับเป็นไปตามที่กำหนด ถึงแม้ว่าจะมีอัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al ต่างไปจากเงื่อนไขที่ต้องการ แต่ผลที่ได้ก็สอดคล้องกับการตรวจวัดคุณสมบัติทางกายภาพอื่น ๆ ที่อธิบายมาแล้วข้างต้น

สำหรับค่าอัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al ของผลึกที่สังเคราะห์ได้ มีค่าแตกต่างไปจากค่าที่กำหนดนั้น อาจจะเป็นเนื่องมาจากเงื่อนไขที่ใช้ทำการสังเคราะห์ผลึกยังไม่สมบูรณ์พอ จึงทำให้ Si เข้าไปทำปฏิกิริยาก่อเป็นโครงสร้างของผลึกได้ในปริมาณที่น้อยกว่าที่ต้องการ ซึ่งเรื่องนี้เป็นอีกจุดหนึ่งที่นักวิจัยด้านนี้ให้ความสนใจศึกษากันมาก แต่น่าเสียดายที่มีการเปิดเผยข้อมูลด้านนี้ทางวิชาการอยู่น้อย เพราะผลประโยชน์ทางการค้า

อย่างไรก็ดี จากผลการศึกษานี้ ทำให้ทราบว่า สำหรับการที่จะสังเคราะห์ผลึกตะแกรงร่อนโมเลกุล เพื่อนำไปใช้ในการเป็นสารดูดซับหรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการให้มีพื้นที่ผิวต่อน้ำหนักของสารมีค่าสูงแล้ว ควรควบคุมให้อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al ในผลึกมีค่าน้อยๆ สำหรับการตรวจพบรูปแบบผลึกของ ZSM-5 ในการตรวจวัดด้วย SEM โดยไม่มียอดแหลมแสดงให้เห็นในการตรวจด้วย XRD ที่อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al = 20 นั้น เหตุผลหนึ่งที่น่าเป็นไปได้คือ ถ้าปริมาณของผลึกที่ต้องการมีปริมาณอยู่น้อย (5-10% แล้วแต่นชนิดของผลึก) จะทำให้ความเข้มของยอดแหลมมีไม่มากพอที่เครื่องจะทำการตรวจบันทึกได้<sup>32</sup>

### ผลของความดันเริ่มต้นของระบบ

ในการศึกษาผลของความดันเริ่มต้นของระบบที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกครั้งนี้ ได้กำหนดเงื่อนไขของการสังเคราะห์ดังนี้ อัตราส่วนเชิงโมล = 70 อัตราการเพิ่มอุณหภูมิช่วงแรก = 1.6°ซ./นาที่ และช่วงหลัง = 0.2°ซ./นาที่ ความเป็นกรดเป็นด่างประมาณ 9.8-10 ส่วนตัวแปรความดันเริ่มต้นของระบบที่ศึกษาแปรเปลี่ยนอยู่ระหว่าง 1-5 atg จากผลการศึกษาจะเห็นได้ว่า รูปแบบทางโครงสร้างของผลึกซึ่งตรวจวัดโดย XRD ดังแสดงในรูปที่ 13 ผลึกภัณฑ์ผลึกที่ได้ตลอดช่วงความดันเริ่มต้นที่ทำการทดลองมีรูปแบบของโครงสร้างเป็นแบบ ZSM-5 ทั้งหมด แต่กระนั้นก็ตาม จะพบว่า สำหรับที่ความดันเริ่มต้น = 3 atg ผลึกภัณฑ์ผลึกที่ได้จะมีเปอร์เซ็นต์ของความเป็นผลึกมากกว่าที่ความดันเริ่มต้น 1 และ 5 atg ตามลำดับ จากผลดังกล่าวบอกรู้ให้ทราบว่า เงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับตัวแปรด้านความดันเริ่มต้นนั้นควรมีค่าอยู่ประมาณ 3 atg จะทำให้ได้ผลึกภัณฑ์ผลึก ZSM-5 มากที่สุด อย่างไรก็ตาม จากการตรวจวัดรูปร่างและขนาดของผลึกที่ได้โดยภาพถ่าย SEM ที่แสดงไว้ในรูปที่ 14 พบว่า ผลึกที่ได้สำหรับที่ความดันเริ่มต้น 3 และ 5 atg มีรูปร่างของผลึกที่ชัดเจนกว่าที่ความดันเริ่มต้น 1 atg นอกจากนี้ จากรูปที่ 14 ยังบอกรู้ให้ทราบว่าที่ความดันเริ่มต้นมีค่าสูงขึ้น ขนาดของผลึกภัณฑ์ผลึกที่สังเคราะห์ได้ก็จะใหญ่ขึ้น และจากลักษณะภาพที่ปรากฏสำหรับผลึกที่ความดันเริ่มต้น 5 atg นั้น แสดงให้เห็นว่า ภายใต้ความดันเริ่มต้นที่สูงขึ้นนั้น การที่จะทำการสังเคราะห์ผลึกให้ได้ตามที่ต้องการ (ZSM-5) ทั้งในด้านรูปร่างและขนาดมีความเป็นไปได้มากกว่าที่ความดันเริ่มต้นต่ำ แต่จะต้องแปรปรับค่าเงื่อนไขตัวแปรเปลี่ยนตัวอื่น ๆ ให้เหมาะสมด้วย ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวสามารถตรวจพบได้เช่นกัน โดยการศึกษาลักษณะการดูดกลืน IR ของผลึกที่ได้ ซึ่งรูปที่ 15 แสดงลักษณะรูปแบบการดูดกลืน IR ของผลึกภัณฑ์ผลึกที่ความดันเริ่มต้นต่าง ๆ จากรูปจะเห็นได้ว่ารูปแบบของการดูดกลืน

IR ของผลึก สำหรับที่ความดันเริ่มต้น 1 atg มีลักษณะที่แตกต่างไปจากของผลึกที่ความดันเริ่มต้น 3 และ 5 atg ตามลำดับ โดยเฉพาะการดูดกลืนของแถบที่ช่วงความถี่ 1000-1200, 780 และ 540  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ ซึ่งรายละเอียดเกี่ยวกับความสัมพันธ์ของตำแหน่งความถี่ของการดูดกลืนกับลักษณะโครงสร้างทางเคมีของผลึกได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อผลของความเข้มข้น ซึ่งได้ทราบแล้วว่ารูปแบบของการดูดกลืน IR นอกจากจะขึ้นอยู่กับธรรมชาติโครงสร้างของผลึกแล้ว ยังขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของผลึกนั้น ๆ อีกด้วย ตารางที่ 4 แสดงองค์ประกอบทางเคมีสำหรับ Si และ Al ของผลึกที่สังเคราะห์ได้ที่ความดันเริ่มต้นต่าง ๆ โดยการตรวจวิเคราะห์ด้วย Atomic absorption spectroscope จากผลที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4 นั้น จะเห็นได้ว่าปริมาณขององค์ประกอบของ Si และ Al ที่มีอยู่ในผลึกที่สังเคราะห์ได้ที่ความดันเริ่มต้นต่าง ๆ มีค่าอยู่ในช่วงที่ใกล้เคียงกัน จนอาจถือได้ว่าไม่มีความแตกต่างกันมากนักในด้านขององค์ประกอบทางเคมีสำหรับ Si และ Al ของผลึกดังกล่าว จึงสรุปได้ว่า การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติในด้านต่าง ๆ ที่อภิปรายข้างต้นนั้น เป็นผลมาจากเงื่อนไขตัวแปรความดันเริ่มต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก

## สรุปผล

จากผลการศึกษาวิจัย การสังเคราะห์ผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างภายในแบบตะแกรงร่อนรูปร่างโมเลกุลประเภทซีโอไลต์ ในส่วนอิทธิพลของสารก่อโครงร่าง ความเข้มข้น และความดันครั้งนี้สามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้

1. ผลึกที่ทำการสังเคราะห์ได้ส่วนใหญ่มีรูปร่างทางโครงสร้างเป็นซีโอไลต์ ที่มีชื่อเรียกว่า ZSM-5
2. การสังเคราะห์ผลึก ZSM-5 ก็สามารถกระทำได้โดยไม่ต้องใช้สารก่อโครงร่างแต่ทั้งนี้ อัตราการเกิดของผลึกเป็นไปได้ช้า และมีความสม่ำเสมอ ด้านขนาดและรูปร่างน้อยกว่า เมื่อเทียบกับในกรณีที่ใช้สารก่อโครงร่าง
3. ความเข้มข้นของ Si และ Al มีผลโดยตรงต่อปริมาณและคุณภาพของผลึกที่สังเคราะห์ได้ กล่าวคือ ความเป็นผลึก ZSM-5 ของผลึกที่สังเคราะห์ได้ จะเพิ่มมากขึ้น เมื่ออัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al มีค่ามากขึ้น และขนาดของผลึกจะเล็กลง เมื่ออัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al มีค่าน้อยลงด้วย
4. ภายใต้สภาวะเงื่อนไขที่ศึกษา ความดันเริ่มต้นที่ 3 atg จะมีความเหมาะสมในการสังเคราะห์ผลึก ZSM-5 มากที่สุด และที่ความดันสูงขึ้น ขนาดของผลึกก็จะใหญ่ขึ้น

## คำขอบคุณ

การศึกษาวิจัยนี้ได้รับความสนับสนุนจากทุนวิจัยรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ได้รับความอนุเคราะห์ช่วยเหลือด้านการตรวจวัด X-ray diffraction จากนายวัลลภ บุญคง ผู้อำนวยการกองฟิสิกส์ สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ และด้านเครื่องตกตะกอนโดยแรงหนีศูนย์กลาง จากนายสุรวิทย์ จึงไพศาล หัวหน้าฝ่ายเคมี กองเศรษฐธรณี กรมทรัพยากรธรณี ได้รับคำแนะนำและช่วยเหลือด้านต่าง ๆ จาก ผศ.ดร.ศศิธร บุญหลง และได้รับความอนุเคราะห์ช่วยเหลือทำการตรวจวิเคราะห์ห้องปฏิบัติการประกอบทางเคมีทั้งหมดจากนางกรรณิการ์ เมธนาวิน นอกจากนี้ ได้รับความร่วมมือช่วยเหลือการทำวิจัยจาก น.ส.เมตตา เจริญพานิช นายสุเมธ รงควิสิต และนายสมชาย ถาวรรัตนวิช เป็นอย่างดี

## เอกสารอ้างอิง

1. Barrer, R.M. Hydrothermal Chemistry of Zeolites. Academic, London, 1982, 162.
2. Barrer, R.M. and Denny, P.J. Hydrothermal Chemistry of the Silicates Part IX : Nitrogenous Aluminosilicates. *J.Chem. Soc.*, 1961, **83**, 971.
3. Barrer, R.M. Hydrothermal Chemistry of Zeolites. Academic, London, 1982, 250.
4. Barrer, R.M. Hydrothermal Chemistry of Zeolites. Academic, London, 1982, 155.
5. Breck, D.W. Zeolite Molecular Sieves : Structure, Chemistry and Use. John Wiley & Sons Inc., New York, 1974, 305.
6. Chang, C.D. Hydrocarbons from Methanol. *J. Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1983, **25** (1), 9.
7. Derouane, E.G., Detremmerie, S., Gabelica, Z. and Blom, N. Synthesis and Characterization of ZSM-5 Type Zeolites, I. Physico-chemical Properties of Precursors and Intermediates. *J. Appl. Catal.* 1981(1), 101.
8. Flanigen, E.M. Molecular Sieves. ACS Symposium Series No. 121, 1973, 119.
9. Flanigen, E.M., Khatami, H. and Szymanski, H.A. Molecular Sieves Zeolite I. *Adv. Chem. Series 101*, 1971, 201.
10. Gabelica, Z. and Derouane, E.G. Catalytic Materials : Relationship Between Structure and Reactivity. ACS Symposium Series No. 248, 1984, 219.

11. Hayhurst, D.T. Parameters Affecting the Growth of Large Silicalite Crystals. The proceeding of the 7<sup>th</sup> International Conference on Zeolites, Tokyo, Japan, 20-26 Aug. 1986, 113.
12. Inui, T., Medhanavyn, D. and Miyamoto, A. Vanadosilicate Catalysts Preparation from Different Vanadium Sources and Their Characteristics in Methanol to Hydrocarbons Conversion. *J. Appl. Catal.*, 1986, **28**, 89.
13. Inui, T., Medhanavyn, D. and Miyamoto, A. Effect of Additional Metals on Catalysts Life of Vanadium Containing High Silica Zeolites in Methanol to Hydrocarbon Conversion. *J. React. Kinet. Catal. Letts.*, 1987.
14. Kerr, G.T. The Synthesis and Properties of Two Catalytically Important Zeolite. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1981, **23**, (1&2), 281.
15. Kerr, G.T. and Kokotailo, G.T. Zeolite Synthesis and Crystallization. *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 4675.
16. Kokotailo, G.T. and Meier, W.M. The Properties and Application of Zeolites. Townsend, R.P. (ed.), The Chemical Society, London, 1980, 133.
17. Medhanavyn, D. Studies on Synthesis of Novel Shape-selective Vanadosilicates and Their Catalytic Characteristics. Doctor Thesis, Kyoto University, 1987.
18. Medhanavyn, D. The Conversion of Methanol to Gasoline over Vanadosilicate Catalysts. Master Thesis, Chulalongkorn University, 1984.
19. Meier, W.M. Zeolite and Zeolite-like Materials. The Proceeding of the 7<sup>th</sup> International Conference on Zeolites, Tokyo, Japan, 20-26 Aug., 1986, 13.
20. Miyamoto, A., Medhanavyn, D. and Inui, T. Preparation and Catalytic Performance of Novel Vanadosilicate Having the Pentasil Pore-opening Structure. *J. Chem. Express*, 1986, **12**(1), 713.
21. Nagy, J.B., Bodart, P., Derouane, E.G., Gabelica, Z. and Nasto, A. Role of Alkali and Tetrapropylammonium Cations in (M)ZSM-5 Hydrogel Precursors. The proceeding of the 7<sup>th</sup> International Conference on Zeolites, Tokyo, Japan, 20-26 Aug. 1986, 231.
22. Olson, D.H. Kokotailo, G.T., Lawton, S.L. and Meier, W.M. Crystal Structure and Structure-Related Properties of ZSM-5. *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**, 2238.
23. Scott, J. Zeolite Technology and Application. Noyes, New Jersey, 1980, 48.
24. Smith, J.V. Zeolite Chemistry and Catalysis. Rabo, J.A. (ed.), ACS Monograph 171, 1976, 80.
25. Smith, J.V. Zeolite Chemistry and Catalysis. Rabo, J.A. (ed.), ACS Monograph 171, 1976, 4.
26. The JCPDS International Center for Diffraction Data. Standard X-ray Power Diffraction Patterns Fiels; 1601 Park Lane Swarchome, Pensilvania.
27. U.S. Patent 3, 928, 483. Production of Gasoline Hydrocarbons, Dec., 23, 1975.
28. U.S. Patent 3, 702, 886. Crystalline Zeolite ZSM-5 and Method of Preparing the Same. Nov., 14, 1972.

29. Ward, F.N., Lakin, H.W. and Conney, F.C. Analytical Methods Used in Geochemical Exploration by the U.S. Geological Survey. Geological Survey Bulletin 1152, United States Printing Office, Washington D.C., 1963.
30. Whyte, T.E. and Dalla Betta, R.A. Zeolite Advances in the Chemical and Fuel, a Technical Perspective. *J. Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1982, 24 (4), 567.
31. เมธนาวิน, ธงชัย. การสังเคราะห์ผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตะแกรงร่อนโมเลกุลในระบบเปิดความดันสูง. รายงานฉบับสมบูรณ์ ทุนวิจัยรัชดาภิเษกสมโภช, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, เมษายน, 2532.
32. การอภิปรายและซักถามเป็นการส่วนตัวของผู้ทำวิจัยกับ ดร.วีระชัย บัญชรเทวกุล อาจารย์ประจำภาควิชา นิวเคลียร์เทคโนโลยี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

ตารางที่ 1. สารเคมีและปริมาณที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก<sup>a</sup>

A-1 ประกอบด้วย		A-2 ประกอบด้วย	
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	3.68 ก.	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	3.68 ก.
TPABr	3.42 ก.	TPABr	4.5 ก.
NaCl	7.2 ก.	น้ำกลั่น	36.0 มล.
น้ำกลั่น	36.0 มล.	conc.H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.04 มล.
conc.H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.04 มล.		
B-1 ประกอบด้วย		B-2 ประกอบด้วย	
น้ำแก้ว <sup>b</sup>	41.4 มล.	น้ำแก้ว <sup>b</sup>	41.4 มล.
น้ำกลั่น	27.0 มล.	น้ำกลั่น	27.0 มล.
C-1 ประกอบด้วย		C-2 ประกอบด้วย	
TPABr	1.32 ก.	NaCl	15.78 ก.
NaOH	1.44 ก.	น้ำกลั่น	62.4 มล.
NaCl	24.36 ก.		
น้ำกลั่น	124.8 มล.		
conc.H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.6 มล.		

<sup>a</sup>การเตรียมตามส่วนประกอบนี้ จะได้อัตราส่วน SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 40 โดยโมล

<sup>b</sup>องค์ประกอบของน้ำแก้ว มี Na<sub>2</sub>O 9.3%, SiO<sub>2</sub> 28.5%

ตารางที่ 2. ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ของการดูดกลืนกับลักษณะโครงสร้างทางเคมี

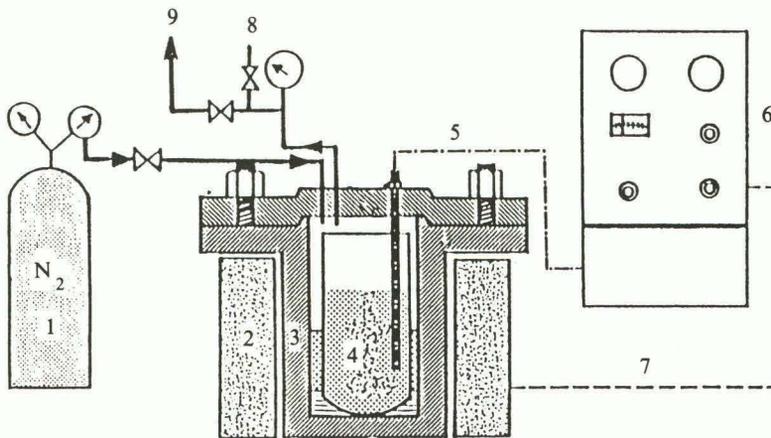
	Frequency, cm <sup>-1</sup>
Internal Tetrahedra	
Asym. stretching	1200 – 950
Sym. stretching	720 – 650
T-O bending	420 – 500
External linkages	
Double ring	650 – 500
Pore opening	300 – 420
Sym. stretching	750 – 820
Asym. stretching	1050 – 1150 (sh)

ตารางที่ 3. องค์ประกอบทางเคมี Si และ Al ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่ตรวจวิเคราะห์ได้ที่อัตราส่วนเชิงโมลต่างๆ

ผลิตภัณฑ์ผลึก	[Si], ppm	[Al], ppm	Si/Al
A	235.2	47.9	4.9
B	271.4	26.6	10.2
C	352	18.2	19.3

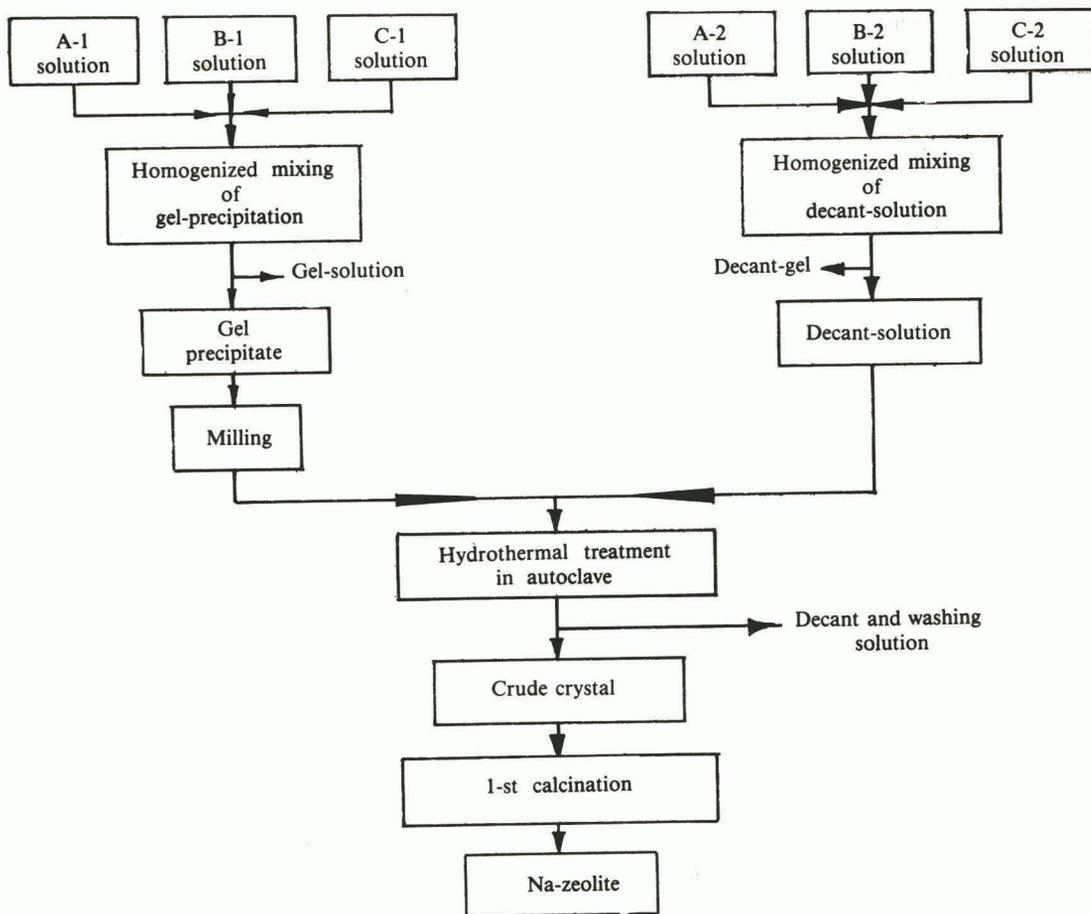
ตารางที่ 4. องค์ประกอบทางเคมี Si และ Al ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่ความดันเริ่มต้นต่างๆ

ความดันเริ่มต้น (atg)	[Si], ppm	[Al], ppm	Si/Al
1	329.6	20.8	15.5
3	352.0	18.2	19.3
5	359.8	26.0	13.8



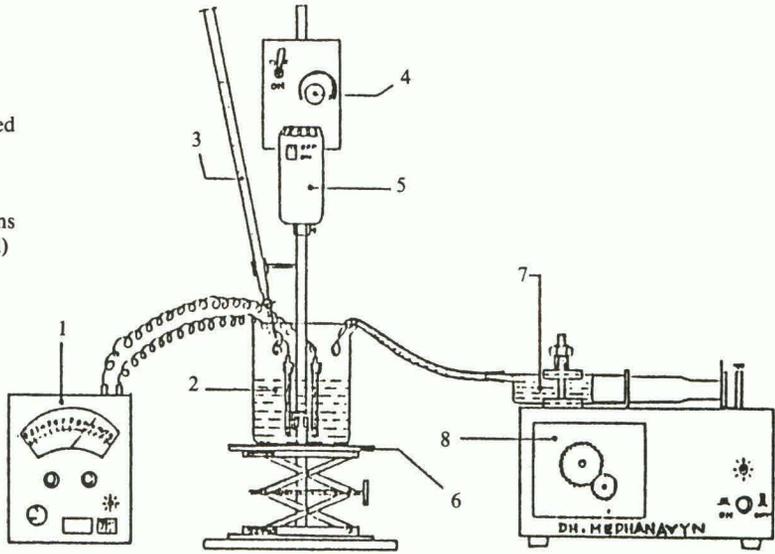
- 1 ถังก๊าซไนโตรเจนความดันสูง 2 เตาไฟฟ้า 3 เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง  
4 หลอดบรรจุของผสม 5 ชูตวัดอุณหภูมิ 6 แผงควบคุม 7 สายชุดควบคุมเตา  
8 วาล์วนิรภัย 9 ท่อระบายก๊าซทิ้ง

รูปที่ 1. แสดงรายละเอียดของชุดเครื่องปฏิกรณ์สังเคราะห์ผลึกความดันสูง

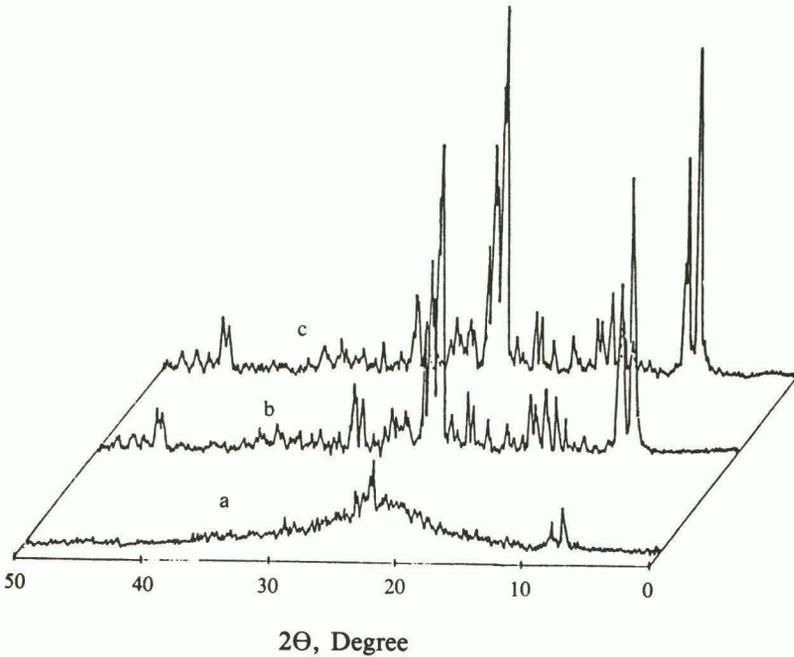


รูปที่ 2. ขั้นตอนในการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์แอมโมเนียมโมลด์

1. pH meter
2. C-solution
3. B-solution
4. Homogenizer speed controller
5. Homogenizer
6. Adjustable base
7. A-solution contains in syringe (100 ml)
8. Micro-feeder

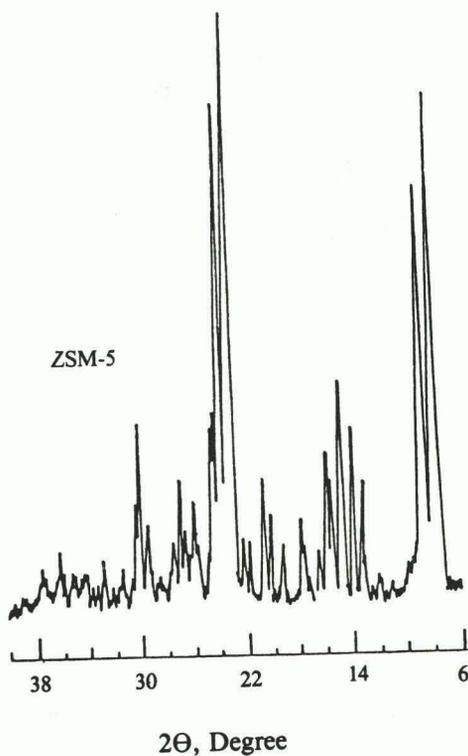


รูปที่ 3. ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสารละลาย A, B และ C

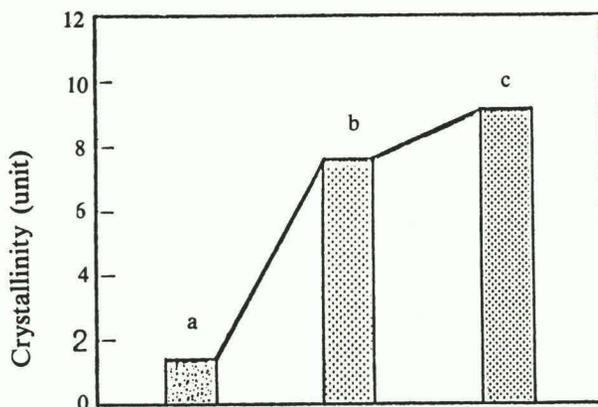


รูปที่ 4. X-ray diffraction patterns ของผลิตภัณฑ์ได้จาก

- a. ไม่ใช้สารก่อโครงสร้าง
- b. ใช้สารก่อโครงสร้างเกิดชั้นใน
- c. ใช้สารก่อโครงสร้างเกิดชั้นนอก



รูปที่ 5. X-ray diffraction pattern ของซีโอไลต์ ZSM-5

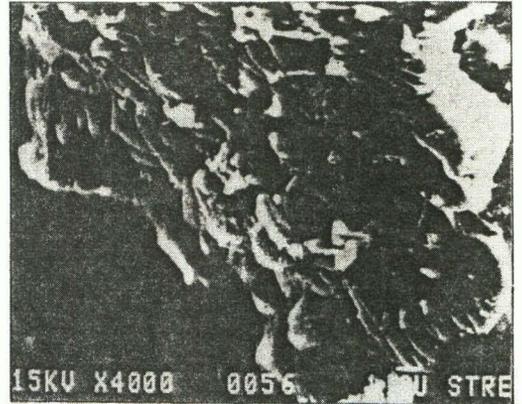


รูปที่ 6. ความเป็นผลึกของผลึกที่สังเคราะห์ได้จาก

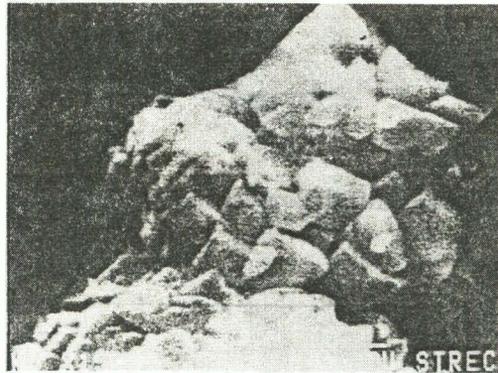
- a. ไม่ใช้สารก่อโครงร่าง
- b. ใช้สารก่อโครงร่างเกิดขึ้นใน
- c. ใช้สารก่อโครงร่างเกิดขึ้นนอก



A

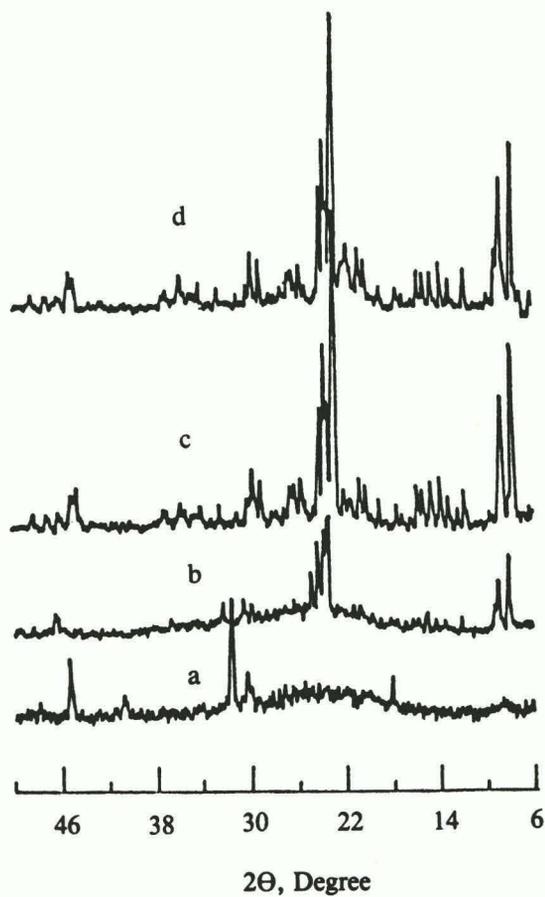


B

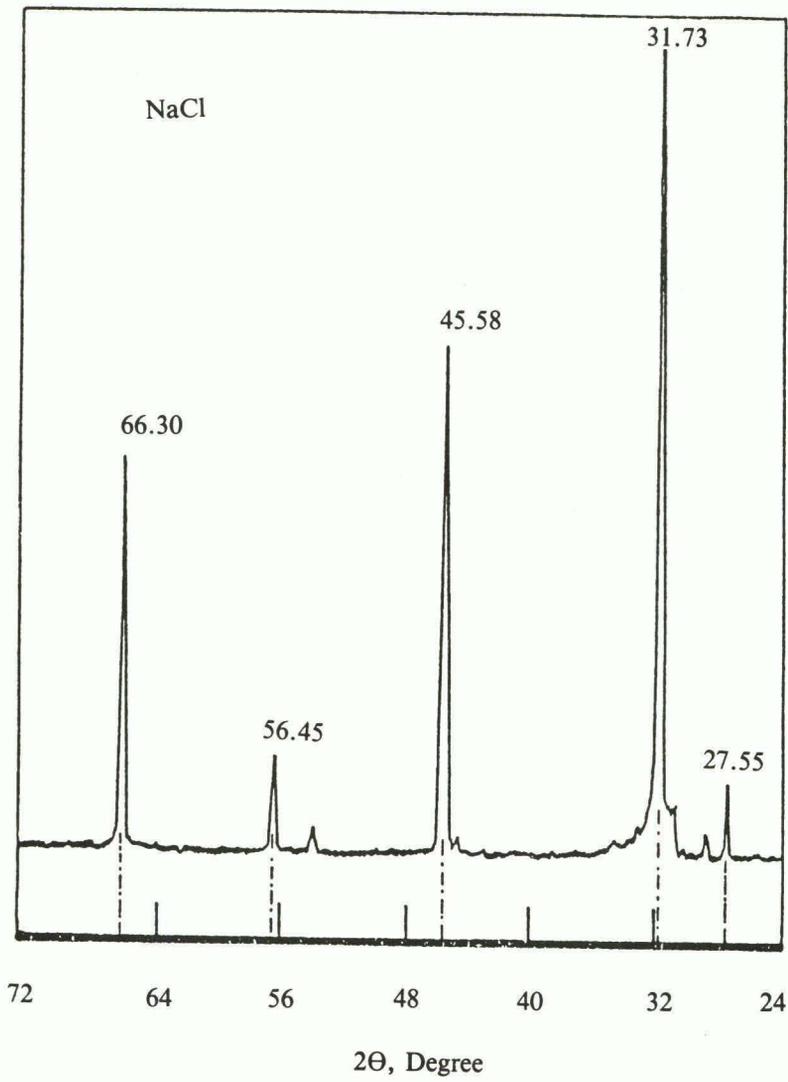


C

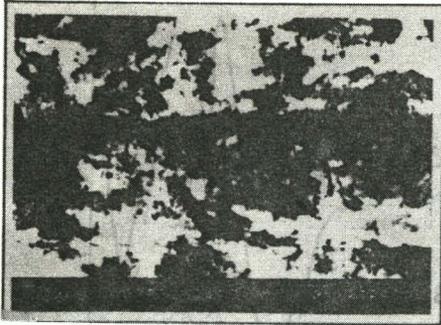
รูปที่ 7. ภาพถ่าย SEM ของผลึก A : ไม่ใช่สารก่อโครงสร้าง B : ใช้สารก่อโครงสร้างเกิดชั้นใน C : ใช้สารก่อโครงสร้างเกิดชั้นนอก



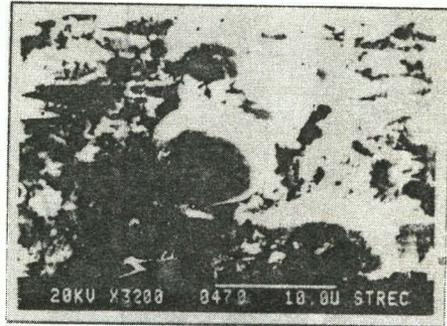
รูปที่ 8. รูปแบบ X-ray diffraction ของผลิตภัณฑ์อัตราส่วนเชิงโมล Si/Al ต่างๆ คือ a:20, b:40, c:100 และ d:140



รูปที่ 9. รูปแบบ XRD ของเกลือ NaCl



Si : Al = 20



Si : Al = 40

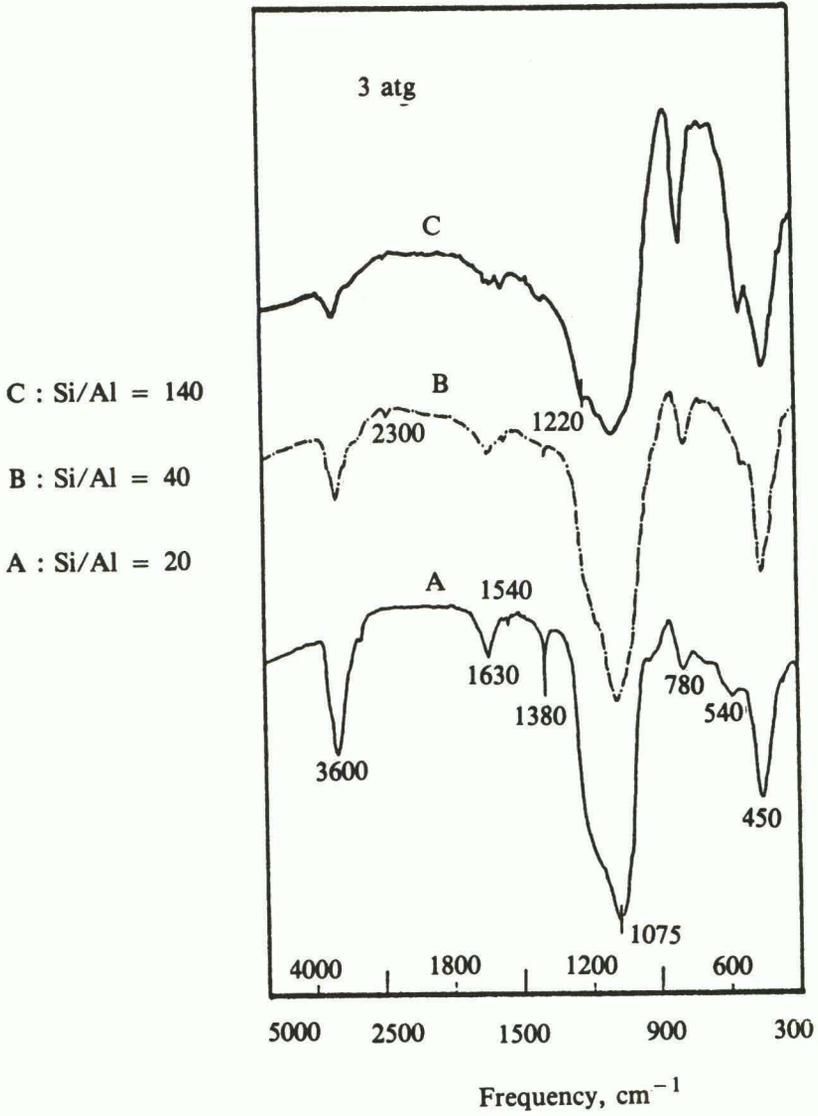


Si : Al = 100

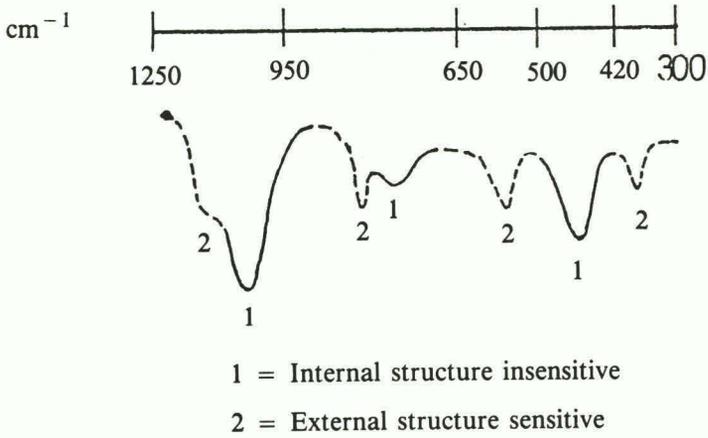


Si : Al = 140

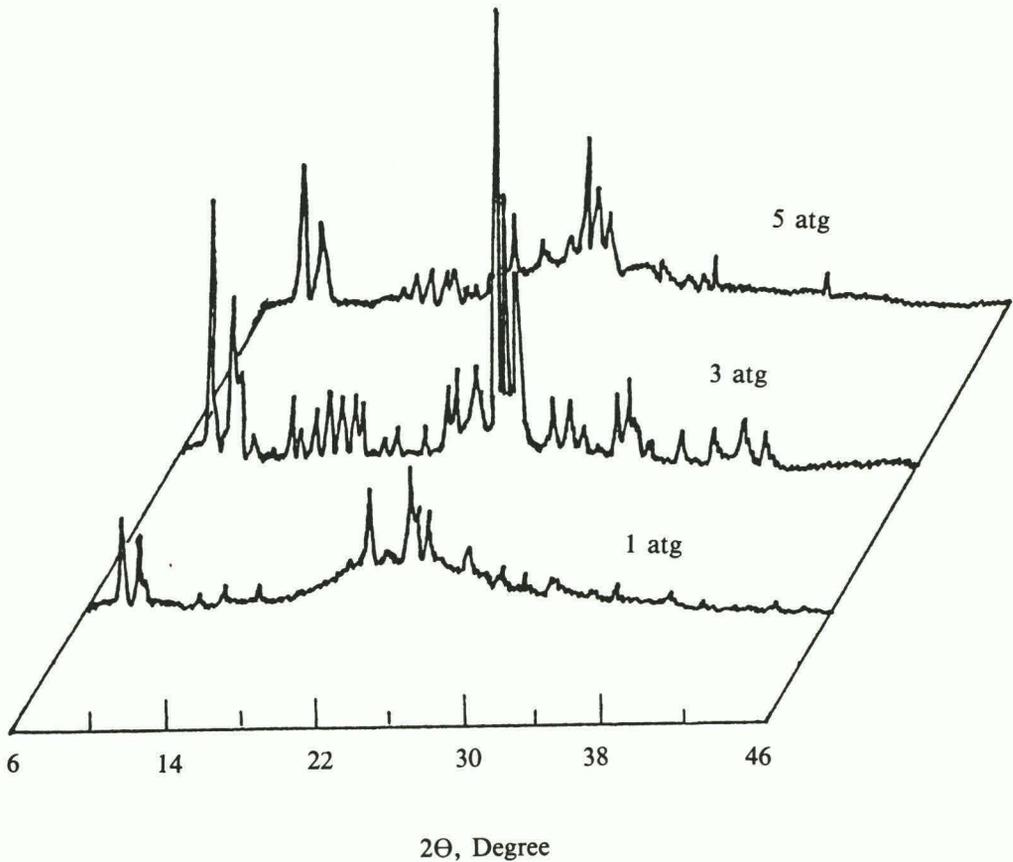
รูปที่ 10. ภาพถ่าย SEM ของผลิตภัณฑ์อัตราส่วนเชิงโมล Si/Al ต่างๆ



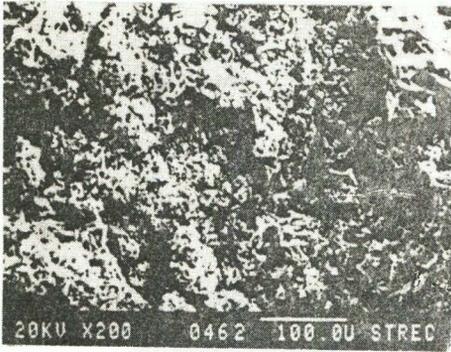
รูปที่ 11. รูปแบบการดูดกลืน IR ของผลิตภัณฑ์อัตราส่วน Si/Al ต่าง ๆ



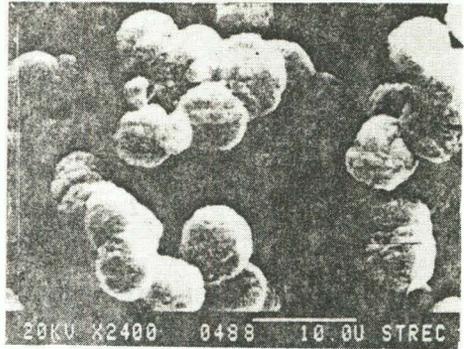
รูปที่ 12. แสดงตัวอย่างตำแหน่งความถี่ของการดูดกลืน IR กับลักษณะโครงสร้างทางเคมี



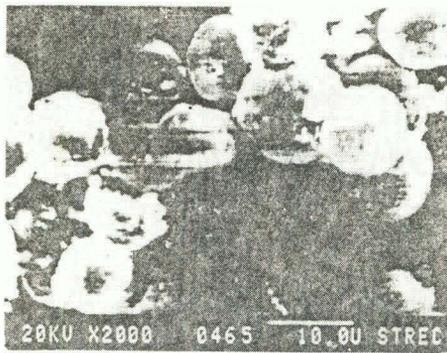
รูปที่ 13. รูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่ความดันเริ่มต้นต่างๆ



1 atg

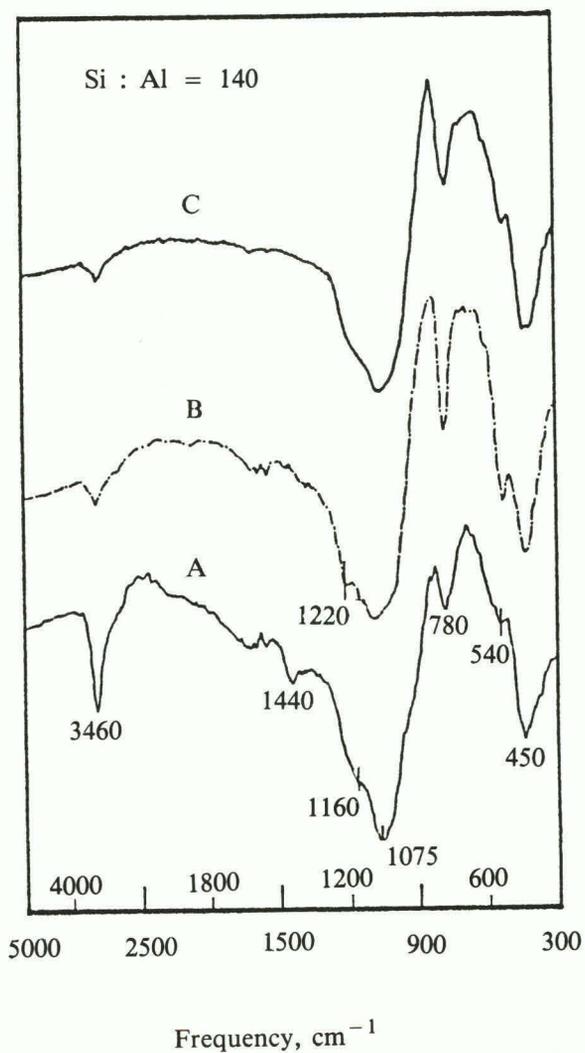


3 atg



5 atg

รูปที่ 14. ภาพถ่าย SEM ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่ความดันเริ่มต้นต่าง ๆ



รูปที่ 15. รูปแบบการดูดกลืน IR ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่ความดันเริ่มต้น

A = 1 atg, B = 3 atg, C = 5 atg