

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างภายใน  
แบบตะแกรงรูปร่างโมเลกุล ตอนที่ 2: อิทธิพลของ  
อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ และช่วงระยะเวลาที่ใช้  
ในการสังเคราะห์ผลึก

**SYNTHESIS OF SHAPE MOLECULAR SIEVE CATALYSTS  
PART II: INFLUENCE OF INCREASING RATE OF  
TEMPERATURE AND CRYSTALLIZATION TIMES**

ธงชัย เมธนาวิน

Dhongchai Medhanavyn

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

**บทคัดย่อ**

ทำการสังเคราะห์ผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างภายในแบบตะแกรงรูปร่างโมเลกุลประเภทซีโอไลต์ ต่อจากตอนที่ 1\* ตัวแปรเงื่อนไขที่ศึกษาในครั้งนี้ ได้แก่ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ ช่วงระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก และภาวะความเป็นกรดเป็นด่างของของผสม โดยมีอัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al แปรเปลี่ยนระหว่าง 40-400 ความดันเริ่มต้น = 3 atg ได้นำผลิตภัณฑ์ผลึกที่สังเคราะห์ไปตรวจวัดหาคุณสมบัติต่าง ๆ เช่น รูปแบบทางโครงสร้างโดย X-ray diffraction รูปร่างและขนาดโดย Scanning electron microscope การยึดเกาะของ Si และ Al ภายในโครงสร้างโดยวิธี Infrared absorption ผลปรากฏว่า อัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่เร็ว จะทำให้เกิดปฏิกิริยาแบบขนาน ชนิด รูปร่างและขนาดของผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีความหลากหลาย ในขณะที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่เป็นไปอย่างช้า ๆ ปฏิกิริยาของการเกิดผลึกจะเป็นแบบอนุกรม ชนิดและรูปร่างของผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีลักษณะแบบเดียว มีขนาดที่สม่ำเสมอ ช่วงระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกที่นานเกินไป จะก่อให้เกิดปฏิกิริยย้อนกลับทำให้ปริมาณของผลิตภัณฑ์ผลึกที่ต้องการลดลง อัตราการเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์ผลึกที่เหมาะสม คือ ช่วงแรก

\*ตอนที่ 1 ลงพิมพ์ใน ว. สนง. กก. วิจัย ช., 2533, 22(2), 51-75

(อุณหภูมิห้อง - 160°ซ.) = 1.6°ซ./นาที และช่วงที่สอง (160°ซ. - 210°ซ.) = 0.2°ซ./นาที ระยะเวลาที่ใช้ประมาณ 5 ชม. 30 นาที

## ABSTRACT

*The important synthetic conditions of zeolite shape molecular sieve catalysts were further investigated from the former part I\*. The conditions in this study were increasing rate of temperature, crystallization time and pH of the mixture. Si/Al mole ratios were varied from 40 to 400, initial pressure = 3 atg. The product crystals were characterized for determining; chemical compositions by the atomic absorption, morphology by the x-ray diffraction, shape and size by the scanning electron microscope, and crystal topology by infrared absorption. The results showed that the fast increasing rate of temperature induced the crystallizing reactions to proceed as parallel reactions and this in turn effected the occurrence of various kinds, shapes and sizes of the products. On the other hand, the slow increasing rate of temperature resulted in a unique kind and shape with the uniform size of product and the crystallizing reaction proceeded as a series reaction. As for the crystallization time, too long crystallization time induced the crystallizing reaction to reverse and resulted in a reduce the amount of products. In this study, the optimum increasing rate of temperature were 1.6°C/min (room temperature - 160°C) and 0.2°C/min (160°C - 210°C) and the crystallization time was 5 h 30 min.*

## คำนำ

บทความตอนที่ 1 ได้กล่าวถึงคุณสมบัติที่เป็นเอกลักษณ์และบทบาทที่สำคัญของซีโอไลท์สังเคราะห์ที่มีต่ออุตสาหกรรมประเภทต่าง ๆ ดังนั้นการที่จะสังเคราะห์ผลึกซีโอไลท์ให้ได้ตามต้องการทั้งในเชิงคุณภาพผลิตภัณฑ์ผลึกและประสิทธิภาพของกระบวนการสังเคราะห์ จึงจำเป็นต้องศึกษาผลของตัวแปรองค์ประกอบและเงื่อนไขต่าง ๆ ที่มีอิทธิพลต่อการสังเคราะห์ เพื่อให้เข้าใจถึงกลไก (mechanisms) ของการเกิดผลึก ซึ่งในตอนที่ 1 ตัวแปรและเงื่อนไขที่ศึกษา ได้แก่ การใช้และไม่ใช้สารก่อโครงร่าง ความเข้มข้นของ Si และ Al และความดันที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์สังเคราะห์ผลึก

สำหรับครั้งนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ ช่วงระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก และสถานะความเป็นกรดเป็นด่างของของผสม ซึ่งตัวแปรต่าง ๆ เหล่านี้ นอกจากจะทำให้ทราบถึงผลที่มีต่อการเกิดโครงสร้างของผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ยังเป็นข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญในกระบวนการผลิต ซึ่งโดยทั่ว ๆ ไปผลของอิทธิพลต่าง ๆ เหล่านี้จะถูกปิดเป็นความลับ เพื่อผลประโยชน์ทางการค้า ผลิตภัณฑ์

\*Published in J. Natl. Res. Council Thailand, 1990, 22(2), 51-75

ผลึกที่สังเคราะห์ได้จะนำไปวิเคราะห์เพื่อศึกษาคุณสมบัติเฉพาะตัว โดย X-ray diffractometer (XRD), Infrared (IR) spectroscopy และ Scanning electron microscope (SEM)

## อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์ สารเคมี ตลอดจนวิธีการและขั้นตอนที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกครั้งนี้ เหมือนกับที่ใช้ศึกษาในตอนต้นที่ 1<sup>1</sup> ซึ่งอาจกล่าวโดยสรุปได้ดังนี้

ทำการสังเคราะห์ผลึกในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง (รูปที่ 1) สำหรับสารเคมี วิธีการและขั้นตอนที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2 คือ แบ่งสารละลายออกเป็น 2 ชุด แล้วเทสารละลาย A และ B ลงไปผสมกับสารละลาย C ของแต่ละชุด จากนั้นแยกส่วนตะกอนของของผสมในชุดที่ 1 ออกมาบดและเก็บไว้ผสมกับส่วนที่เป็นของเหลวจากชุดที่ 2 แล้วนำของผสมใหม่ที่ได้ไปใส่ในเครื่องปฏิกรณ์สังเคราะห์ผลึก ผลิตผลที่ได้ในขั้นตอนนี้เรียกว่า ผลึกดิบ (crude crystal) นำผลึกดิบไปล้างในน้ำกลั่นและเผาตามเงื่อนไขที่ต้องการ ก็จะได้ผลึกของตะกอนรูปร่างโมเลกุล

### ตัวแปรและเงื่อนไขที่ศึกษา

การศึกษาเกี่ยวกับอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกนั้น ได้กำหนดเงื่อนไขอัตราการเพิ่มอุณหภูมิให้เป็นไปตามรูปที่ 3 คือ อัตราที่ I เป็นอัตราการเพิ่มอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว อัตราที่ II เป็นอัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่ำๆ สำหรับเงื่อนไขตัวแปรพร้อมอื่น ๆ มีดังนี้คือ อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al อยู่ระหว่าง 40–400 ความดันเริ่มต้นที่อุณหภูมิห้อง = 3 atg ความเป็นกรดเป็นด่างของของผสม = 9.8–10 และใช้สารก่อโครงร่างในการสังเคราะห์ผลึก

ส่วนการศึกษาช่วงระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกนั้น ได้กำหนดเงื่อนไขของการสังเคราะห์ไว้ ดังนี้คือ ใช้สารก่อโครงร่าง อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al = 70 ความเป็นกรดเป็นด่างของของผสมมีค่า = 9.8–10 ความดันเริ่มต้นที่อุณหภูมิห้อง = 3 atg อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ และตัวแปรที่ศึกษาคือช่วงระยะเวลาของการเกิดผลึกกำหนดไว้ตามรูปที่ 8

### วิธีการวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะตัวของผลิตภัณฑ์ผลึก

นำผลิตภัณฑ์ผลึกที่ได้ไปวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะด้านต่าง ๆ โดยใช้วิธีการเช่นเดียวกับตอนที่ 1 ซึ่งกล่าวได้โดยสรุป คือ

1. X-ray diffractometer (Philips PW1390) ใช้เพื่อศึกษารูปแบบโครงสร้างของผลึก เงื่อนไขที่ใช้คือ Cu light ที่ความยาวคลื่น  $1.54178 \text{ \AA}$  ช่วงกว้างของการบันทึกสัญญาณ =  $10^3 \text{ counter/sec}$  น้ำหนักตัวอย่างที่ใช้วัด =  $0.200 \text{ g}$ .

2. Scanning electron microscope (JSM-35CF, JEOL) ใช้เพื่อศึกษารูปร่างและขนาดของอนุภาคผลึก เงื่อนไขที่ใช้คือ กำลังของรังสีที่ใช้ยิงลงบนตัวอย่าง =  $20 \text{ KV}$  กำลังการขยายภาพอยู่ในช่วง  $200-60,000$  เท่า

3. IR spectrometer (Shimadzu 440) ใช้เพื่อศึกษาสเปกตรัมของ Si และ Al ที่เกิดพันธะทางเคมีต่อกันจนเป็นโครงสร้างของผลึก เงื่อนไขที่ใช้คือ ช่วงความถี่อยู่ระหว่าง  $300-5,000 \text{ cm}^{-1}$ , 1 มก.ตัวอย่าง :  $200 \text{ mg.KBr}$

## ผลและวิจารณ์

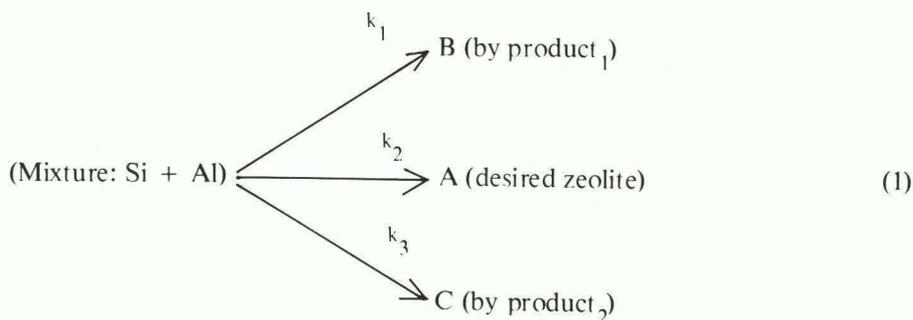
ผลการวิจัยและการอภิปรายผล จะเน้นเกี่ยวกับคุณสมบัติทางด้านกายภาพที่สำคัญ ๆ ได้แก่ ขนาดและรูปร่าง รูปแบบของโครงสร้าง สเปกตรัมของผลึกของ Si และ Al ในผลึกและองค์ประกอบทางเคมีของผลึกที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งผลของการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ สามารถสรุปได้ดังนี้

### ผลของอัตราเร็วของการเพิ่มอุณหภูมิ

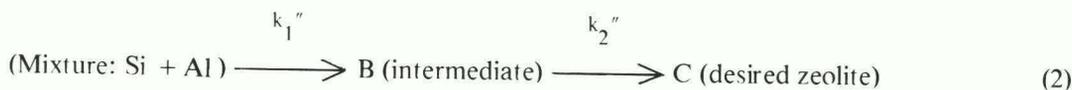
จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ซึ่งเป็นรูปแบบโครงสร้างทางผลึกของผลิตภัณฑ์ผลึกที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ อัตราที่ I และ II ดังแสดงในรูปที่ 4 และ 5 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าตำแหน่งของ peak หลักของรูปแบบ XRD (สำหรับทุกอัตราส่วนโมล) ของอัตราการเพิ่มอุณหภูมิอัตราที่ I จะปรากฏขึ้นที่  $2\theta$  มีค่า =  $21.8^\circ$  (รูปที่ 4) ซึ่งแตกต่างไปจาก peak หลักของ ZSM-5 ซึ่งปรากฏที่  $23.3^\circ$  ในรูปที่ 6<sup>2,3</sup> สำหรับรูปแบบ XRD ของผลึกในรูปที่ 4 ถึงแม้ว่าจะไม่สามารถตรวจสอบจากแฟ้มบันทึกดัชนีทางโครงสร้างได้ว่าเป็นผลึกชนิดใดก็ตาม แต่ถ้าเปรียบเทียบลักษณะของ peak ประกอบแล้ว ผลึกดังกล่าวน่าจะสมรูปแบบโครงสร้างของซีโอไลต์เช่นกัน ทั้งนี้ เพราะการตรวจพิสูจน์ยืนยันรูปแบบทางโครงสร้างของผลึก (โดยเฉพาะที่ไม่มีบันทึกอยู่ก่อน) ให้แน่ชัดนั้น จำเป็นต้องใช้การตรวจวัดคุณสมบัติทางด้านโครงสร้างที่สำคัญอื่น ๆ มาประกอบการพิจารณาด้วย ซึ่งเป็นเรื่องที่ค่อนข้างยุ่งยากและเสียเวลามาก (ปัจจุบันมีสถาบันเพียง 2-3 แห่งในโลกที่มีความสามารถศึกษาได้) ด้วยเหตุนี้การวิจัยในครั้งนี้ จึงคงมุ่งประเด็นการอภิปรายไปที่ผลของอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเท่านั้น ดังนั้นเมื่อพิจารณาผลของอัตราการเพิ่มอุณหภูมิในรูปที่ 5 ซึ่งเป็นการเพิ่มอุณหภูมิในอัตราที่ II จะพบว่า ผลิตภัณฑ์ผลึกที่อัตราส่วนเชิงโมล Si/Al = 40 มีรูปแบบของ XRD เป็นแบบ ZSM-5 ในขณะที่ อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al = 80

และ 400 มีรูปแบบทางโครงสร้างเหมือนกับการเพิ่มอุณหภูมิที่ I ผลที่ได้นี้ แสดงให้เห็นว่า อัตราการเพิ่มอุณหภูมินั้น นอกจากจะมีผลต่อรูปแบบทางโครงสร้างของผลึกที่ต้องการจะทำการสังเคราะห์แล้วยังเป็นตัวแปรเสริม (parameter) สำหรับตัวแปรอัตราส่วนเชิงโมลหนึ่ง ๆ อีกด้วย ผลลัพธ์ดังกล่าวยืนยันให้เห็นว่า ตัวแปรหนึ่ง ๆ ในเงื่อนไขของการสังเคราะห์ผลึกนั้น นอกจากจะมีผลกระทบต่อคุณสมบัติของผลึกโดยตรงแล้ว ยังส่งผลกระทบต่อตัวแปรอื่น ๆ เป็นอย่างมากอีกด้วย แสดงให้เห็นถึงความสลับซับซ้อนและยุ่งยากในการที่จะเลือกหาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ผลึก เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีทั้งปริมาณและคุณภาพตามต้องการ

รูปที่ 7 แสดงภาพถ่าย SEM ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่าง ๆ จากรูปจะเห็นว่า ที่การเพิ่มอุณหภูมิต่ำที่ I รูปร่างของผลึกมีความเป็นระเบียบและชัดเจนน้อยกว่าที่อัตราการเพิ่มที่ II ทั้งนี้อาจจะเนื่องจากการที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จะทำให้เกิดปฏิกิริยาแบบขนาน (parallel reaction) กล่าวคือ สารตั้งต้นชนิดเดียวกันสามารถที่จะดำเนินทิศทางของปฏิกิริยาให้ผลิตภัณฑ์ได้หลายชนิดในเวลาเดียวกัน ดังแสดงในสมการที่ (1)



การเพิ่มอุณหภูมิช้า ๆ อย่างเหมาะสม เช่น อัตราการเพิ่มที่ II จะทำให้ปฏิกิริยาการเกิดผลึกเป็นแบบอนุกรม (consecutive reaction) กล่าวคือ สารตั้งต้นจะค่อย ๆ ดำเนินปฏิกิริยาเปลี่ยนไปเป็นสารมัธยันต์ (intermediates) อื่น ๆ ตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นและพัฒนาไปสู่การเป็นผลิตภัณฑ์ผลึกในที่สุด ดังแสดงในสมการที่ (2)



กระบวนการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว นอกจากจะทำให้ผลิตภัณฑ์ผลึกที่ได้มีความเป็นระเบียบในด้านรูปร่างแล้ว ยังช่วยทำให้ขนาดของผลึกที่เกิดขึ้นมีความสม่ำเสมอ ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่ต้องการในการ

สังเคราะห์ผลึกเกือบทุกชนิด ทั้งนี้ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับอัตราส่วนเชิงโมล หรือตัวแปรเสริมหนึ่ง ๆ นั้น อาจจะไม่เหมือนกันจึงจำเป็นต้องทำการตรวจวัดเป็นกรณี ๆ ไป

## ผลของช่วงระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก

การศึกษาช่วงระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก ได้ใช้เวลาตามจุดกำหนดบนเส้นปฏิบัติการ (operating line) เพิ่มอุณหภูมิดังแสดงไว้ในรูปที่ 8 (ซึ่งเป็นอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในตอนแรก 1) เมื่อพิจารณาผลที่ได้จากรูปที่ 9 ซึ่งแสดงรูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่ได้จากระยะเวลาต่าง ๆ บนเส้นปฏิบัติการของการเพิ่มอุณหภูมิ ความเป็นผลึกของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะเปลี่ยนแปลงไปตามจุดกำหนดอุณหภูมิที่ระยะเวลาต่าง ๆ อย่างชัดเจน กล่าวคือ ความเป็นผลึก ZSM-5 ของผลิตภัณฑ์เริ่มขึ้นที่ช่วงระยะเวลา ระหว่าง 1 ชม. 30 นาที - 3 ชม. 50 นาที จากนั้นในช่วงระยะเวลา ระหว่าง 3 ชม. 50 นาที - 5 ชม. 30 นาที การเกิดผลึกเป็นไปอย่างรวดเร็ว ผลลัพธ์ที่ได้แสดงให้เห็นว่า ภายใต้เงื่อนไขและวิธีการที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกในครั้งนี้ ช่วงระยะเวลาที่ใช้ในการพัฒนาจากสถานะไปเป็นนิวเคลียสของผลึกที่มีรูปร่างสมบูรณ์นั้น จะต้องใช้ระยะเวลาอย่างน้อยประมาณ 3 ชม. ซึ่งจะเรียกระยะเวลาดังกล่าวไว้ว่า “ช่วงระยะเวลาก่อตัวของผลิตภัณฑ์ผลึก” ทั้งนี้ช่วงระยะเวลาดังกล่าวอาจจะแตกต่างกันไปตามเงื่อนไขตัวแปรต่าง ๆ สำหรับผลการทดลองจากการตรวจวัดภาพถ่ายโดย SEM และตรวจลักษณะ โครงสร้างทางเคมีโดยการดูดกลืน IR ตลอดระยะเวลาที่กำหนดได้แสดงในรูปที่ 10 และ 11 ตามลำดับ ซึ่งจากรูปที่ 10 จะเห็นได้ว่าขนาดของอนุภาคจะเริ่มต้น  $\sim 0.1$  ไมโครเมตร ค่อย ๆ โตขึ้นจนเป็นผลึกที่มีขนาดของอนุภาค  $\sim 5-8$  ไมโครเมตร โดยที่การพัฒนาทางด้านรูปร่างจะเริ่มจากลักษณะความเป็นอนุภาคที่ไม่แน่นอนไปสู่ความเป็นผลึกที่มีรูปร่างพื้นฐานเป็นรูปทรงกลม โดยมีพื้นผิวหน้าเป็นรูปหลายเหลี่ยม (multiplane surface) ซึ่งเป็นลักษณะหนึ่งที่จะช่วยเพิ่มปริมาณพื้นที่ผิวให้กับอนุภาค

จากรูปที่ 11 จะเห็นได้ว่า ลักษณะ ตำแหน่งและความเข้มของการดูดกลืน IR ของผลิตภัณฑ์ตัวอย่างที่ได้ทั้งหมดนั้น สามารถจัดแบ่งช่วงความถี่ออกได้เป็น 3 ช่วงคือ ช่วงความถี่  $1,300-5,000$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $900-1,300$   $\text{cm}^{-1}$  และ  $300-900$   $\text{cm}^{-1}$  จะเห็นได้ว่า ลักษณะตำแหน่งและความเข้มของการดูดกลืน IR ของผลิตภัณฑ์ตัวอย่างในช่วงความถี่  $1,300-5,000$   $\text{cm}^{-1}$  ไม่มีความแตกต่างกันมากนัก แต่ความแตกต่างจะปรากฏชัดเจนในช่วงของความถี่ที่ 2 และ 3 กล่าวคือ ผลิตภัณฑ์ตัวอย่างที่จุด E และ F Peak ของการดูดกลืนที่ความถี่  $\sim 1,040-1,090$   $\text{cm}^{-1}$  จะมีลักษณะกว้างมีความคมชัดน้อย และมี peak เพิ่มขึ้นที่ความถี่  $\sim 1,210-1,220$  และ  $540$   $\text{cm}^{-1}$  ในขณะที่ ที่จุด B, C และ D peak ของการดูดกลืนที่ความถี่  $\sim 1,040-1,090$   $\text{cm}^{-1}$  จะมีลักษณะแหลมและมีความคมชัดมากกว่า แต่ไม่มี peak ปรากฏขึ้นที่ความถี่  $\sim 1,210-1,220$  และ  $540$   $\text{cm}^{-1}$  จากการเปรียบเทียบกับรูปแบบมาตรฐานของการดูดกลืน IR ของผลึกซีโอไลท์ในรูปที่ 12 พบว่าการดูดกลืนที่ความถี่  $1,100$   $\text{cm}^{-1}$  เป็นความถี่ที่แสดงลักษณะของ Si-O-Al stretching และที่ความถี่  $1,040$  และ  $1,220$   $\text{cm}^{-1}$  แสดงลักษณะของ Si-O-Si stretching ส่วนความถี่ของการ

ดูดกลืนที่  $540 \text{ cm}^{-1}$  แสดงลักษณะของ double ring<sup>4,5</sup> การไม่ปรากฏ peak ของการดูดกลืนที่ความถี่ต่าง ๆ ข้างต้นของผลิตภัณฑ์ที่จุด B, C และ D แสดงว่า เงื่อนไขที่จำเป็นต่อกลไกของการเกิดผลึกซีโอไลต์นั้น จะต้องมียุทธศาสตร์ของ Si-O-Al, Si-O-Si และ double ring เกิดขึ้น ดังนั้นช่วงระยะเวลาก่อตัวของผลิตภัณฑ์ผลึกจึงเป็นข้อมูลที่มีความสำคัญในการสังเคราะห์ผลึก เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพและปริมาณมาก โดยใช้ช่วงระยะเวลาการปฏิบัติการที่สั้นที่สุด เพราะจะสามารถลดค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิตลงได้

## สรุป

การสังเคราะห์ผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างภายในแบบตะแกรงร่อนรูปร่างโมเลกุลประเภทซีโอไลต์ ในส่วนอิทธิพลของอัตราเร็วของการเพิ่มอุณหภูมิและช่วงระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก สามารถสรุปผลได้ ดังนี้

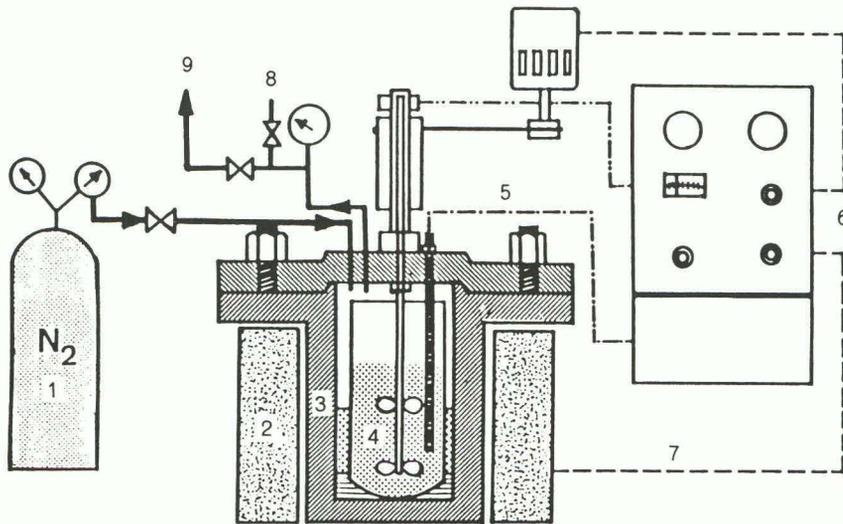
1. การให้ความร้อนที่มีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็นไปอย่างรวดเร็ว จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ขึ้นได้หลายชนิดในเวลาเดียวกัน รูปแบบและขนาดของผลิตภัณฑ์ไม่แน่นอน ในทางตรงกันข้ามการให้ความร้อนที่มีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่เป็นไปอย่างช้า ๆ จะได้ผลิตภัณฑ์ผลึกเพียงชนิดเดียว โดยมีรูปแบบและขนาดที่แน่นอนสม่ำเสมอ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่เหมาะสม คือ ช่วงแรก (จากอุณหภูมิห้อง -  $160^{\circ}\text{C}$ ) =  $1.6^{\circ}\text{C}/\text{นาที่}$  และช่วงที่สอง ( $160^{\circ}\text{C} - 210^{\circ}\text{C}$ ) =  $0.2^{\circ}\text{C}/\text{นาที่}$
2. ความเป็นผลึกจะเริ่มเกิดขึ้นที่ช่วงระยะเวลาผ่านไป  $\sim 3$  ชม. (นับตั้งแต่เริ่มต้น) และช่วงระยะเวลาที่เหมาะสมใช้ในการสังเคราะห์ผลึก คือ 5 ชม. 30 นาที (นับตั้งแต่เริ่มต้น)
3. อัตราการเพิ่มอุณหภูมิและช่วงระยะเวลาที่เหมาะสมจะแปรเปลี่ยนไปตามเงื่อนไขหนึ่ง ๆ เช่น อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al ความดันตั้งต้น และ การใช้หรือไม่ใช้สารก่อโครงร่าง เป็นต้น
4. การเกิดผลึกซีโอไลต์จะต้องเกิดผ่าน Si-O-Si, Si-O-Al และ double ring

## คำขอบคุณ

การวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากเงินทุนวิจัยรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ได้รับความอนุเคราะห์ด้านการตรวจวัด X-ray diffraction จากกองฟิสิกส์ สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ และเครื่องตกตะกอนโดยแรงหนีศูนย์กลาง จากฝ่ายเคมี กองเศรษฐธรณี กรมทรัพยากรธรณี และได้รับความช่วยเหลือจาก นางกรรณิการ์ เมธาวิณ ในการตรวจวิเคราะห์ทางเคมี

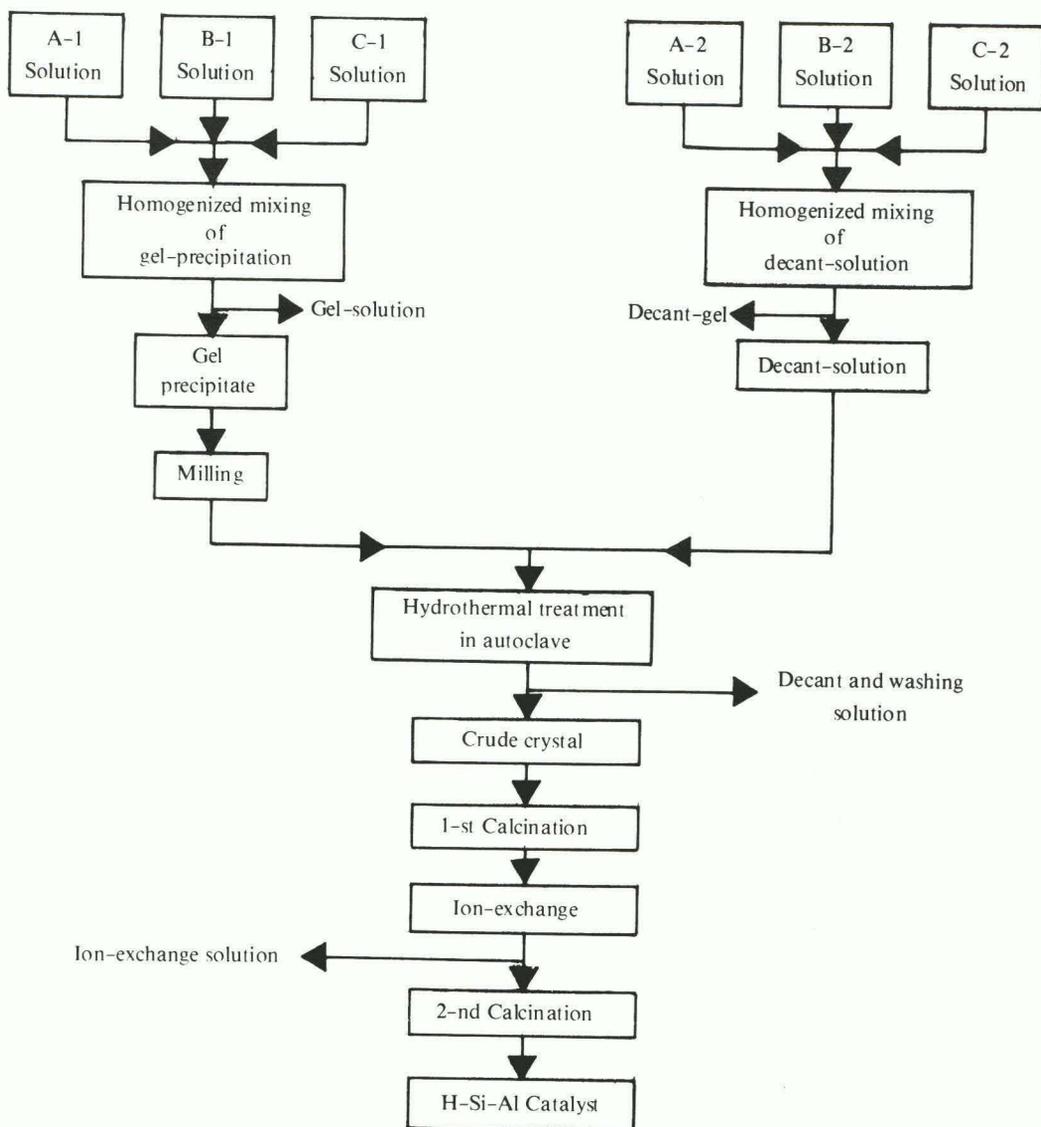
## เอกสารอ้างอิง

1. เมธนาวิน, ธงชัย. การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างภายในแบบตะแกรงร่อนโมเลกุล ตอนที่ 1: อิทธิพลของสารก่อโครงสร้าง ความเข้มข้นและความดัน. *ว. สنج. กก. วิจัย ช.*, 2533, 22(2), 51-75.
2. Olson, D.H., Hagg, W.O. and Lago, R.M. *J. Catal.*, 1980, 61, 30.
3. JCDPS. Powder Diffraction File: Inorganic Phase Search Manual. International Center for Diffraction Data, 1983.
4. เมธนาวิน, ธงชัย. การสังเคราะห์ผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างภายในแบบตะแกรงร่อนโมเลกุลในระบบปิดความดันสูง. รายงานผลการวิจัยฉบับสมบูรณ์ ศูนย์วิจัยรัชดาภิเษกสมโภช, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพฯ, 2532.
5. Smith, J.V. Zeolite Chemistry and Catalysis. Rabo, J. A. (ed). ACS Monograph 171, 1976, 80.



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

รูปที่ 1. แสดงรายละเอียดของชุดเครื่องปฏิกรณ์สังเคราะห์ผลึกความดันสูง



A-1 ประกอบด้วย:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  TPABr NaCl น้ำกลั่น และ  $\text{conc. H}_2\text{SO}_4$

B-1 ประกอบด้วย: น้ำแก้ว น้ำกลั่น

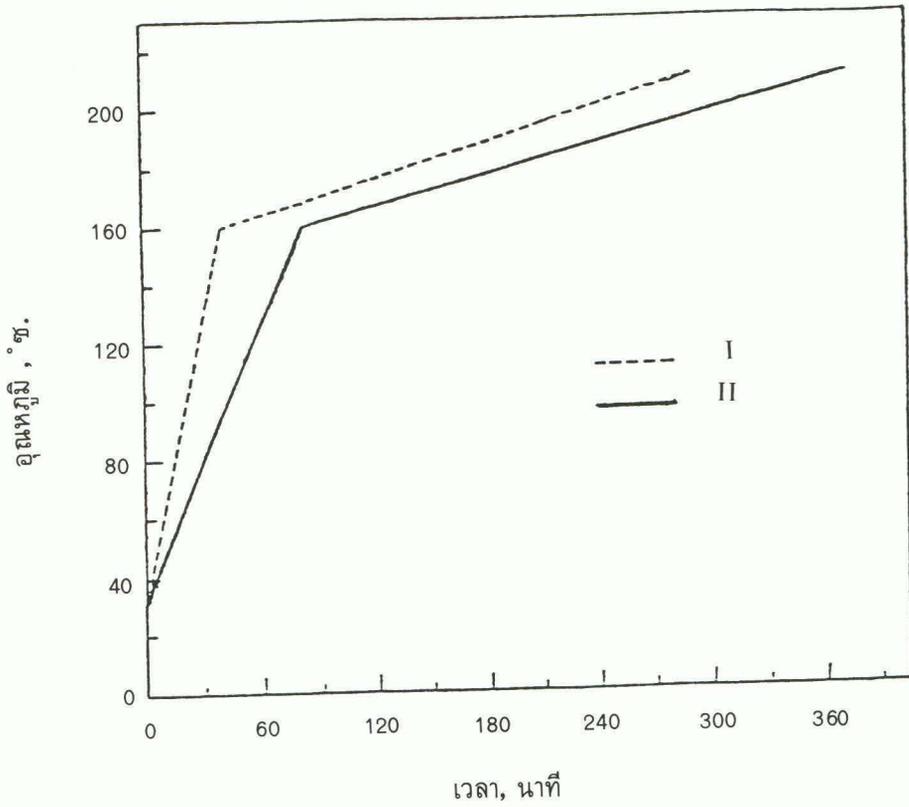
C-1 ประกอบด้วย: TPABr NaOH NaCl น้ำกลั่น และ  $\text{conc. H}_2\text{SO}_4$

A-2 ประกอบด้วย:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  TPABr น้ำกลั่น และ  $\text{conc. H}_2\text{SO}_4$

B-2 ประกอบด้วย: น้ำแก้ว น้ำกลั่น

C-2 ประกอบด้วย: NaCl และน้ำกลั่น

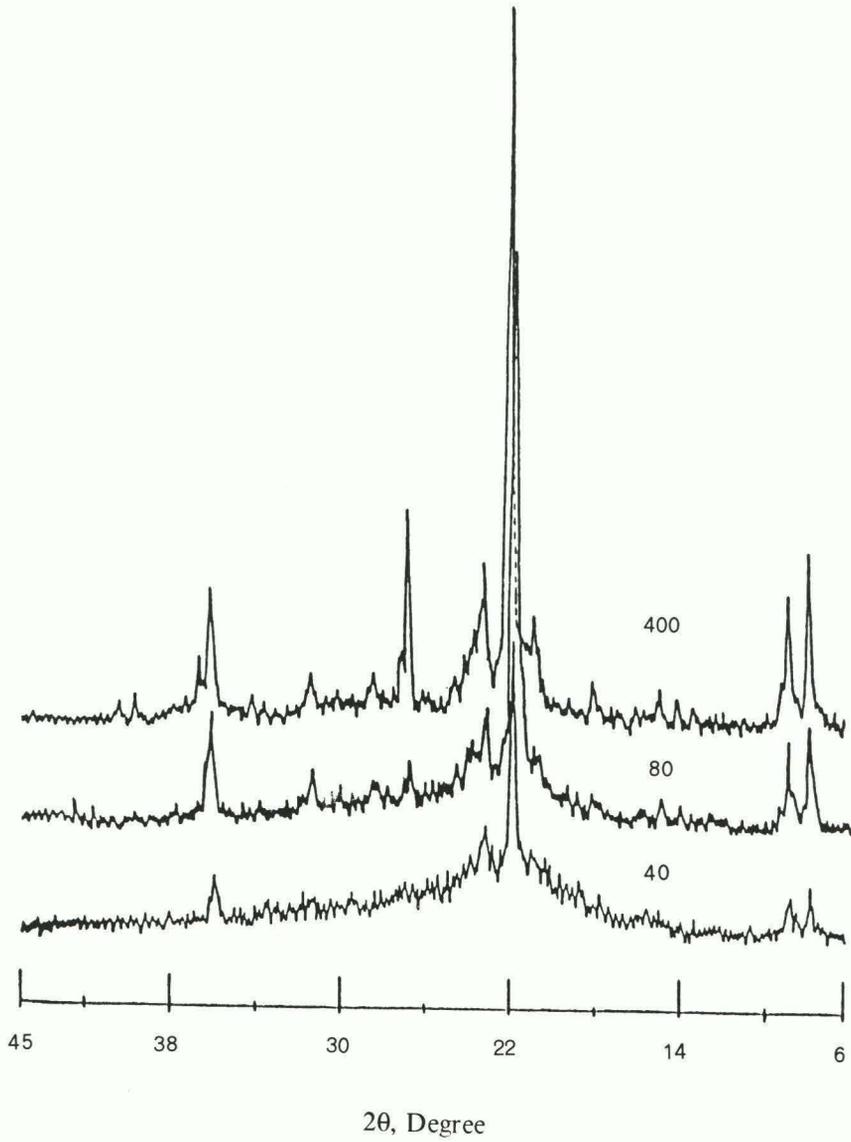
รูปที่ 2. สารเคมี และขั้นตอนที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์แคทาลิซเซอร์ร้อนโมเลกุล<sup>3,4</sup>



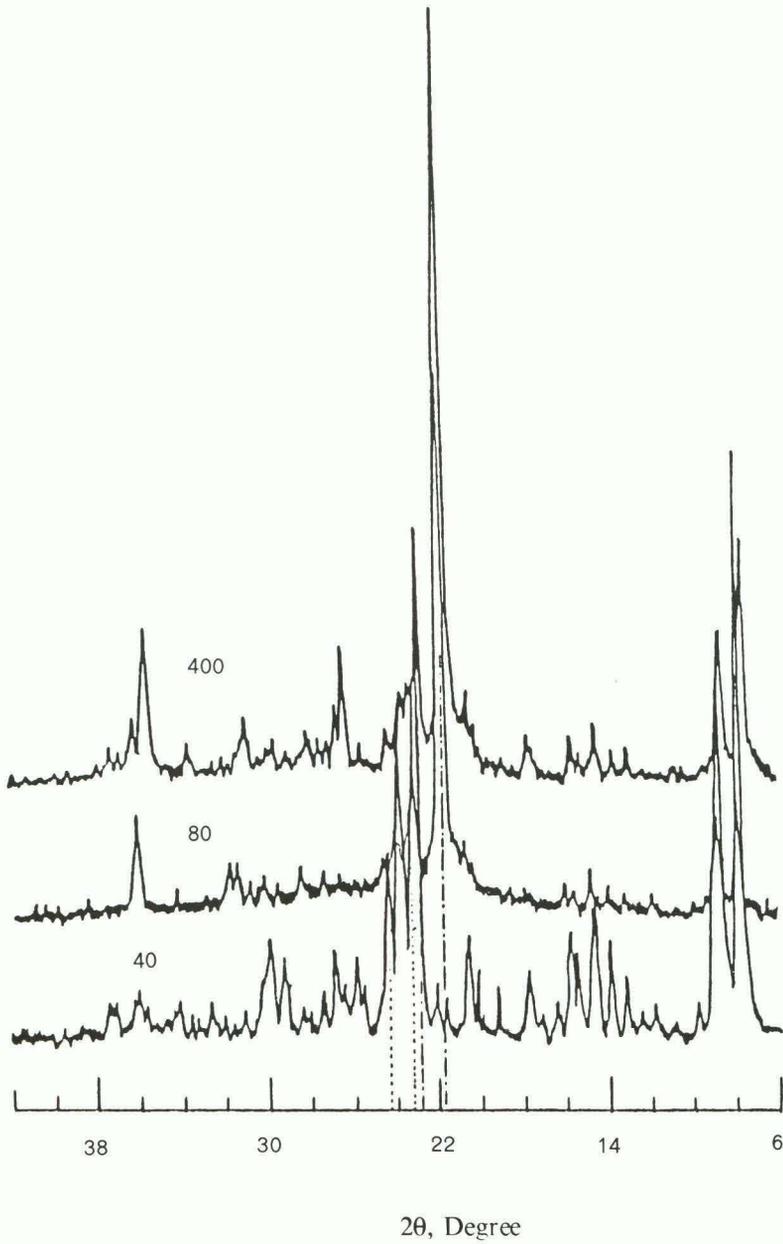
รูปที่ 3. เส้นปฏิบัติการสำหรับอัตราเร็วของการเพิ่มอุณหภูมิ

I อัตราการเพิ่มอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว

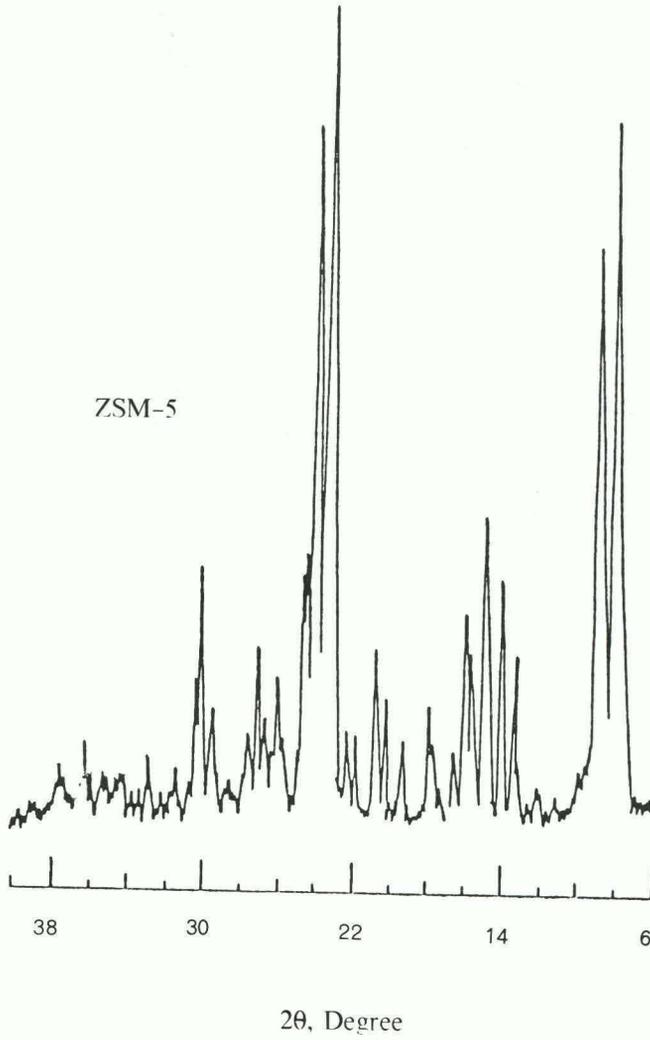
II อัตราการเพิ่มอุณหภูมิอย่างช้าๆ



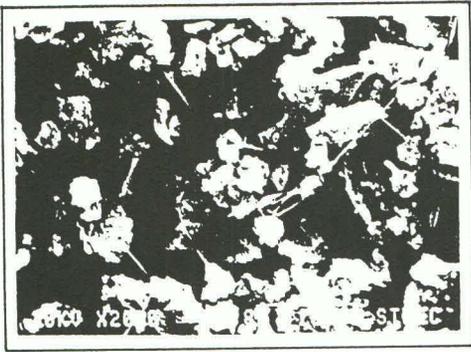
รูปที่ 4. รูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิอัตราที่ I สำหรับ Si/Al = 40, 80 และ 400 ตามลำดับ



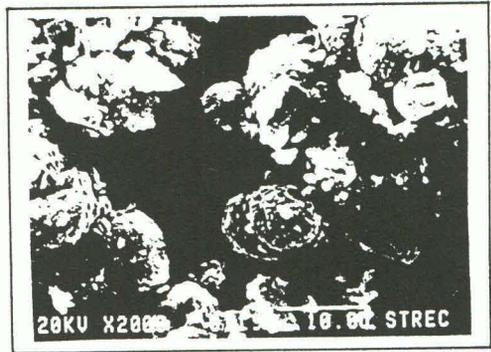
รูปที่ 5. รูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิอัตราที่ II สำหรับ Si/Al = 40, 80 และ 400 ตามลำดับ



รูปที่ 6. รูปแบบมาตรฐาน XRD ของ ZSM-5 zeolite<sup>3</sup>



Si : Al = 40 Temp., rate I



Si : Al = 80 Temp., rate I



Si : Al = 400 Temp., rate I



Si : Al = 40 Temp., rate II

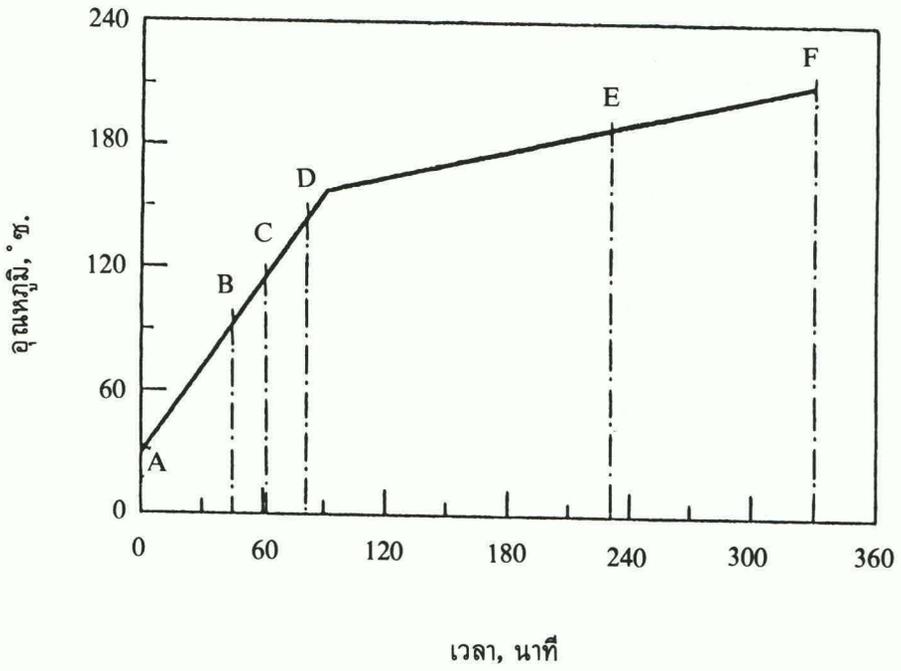


Si : Al = 80 Temp., rate II

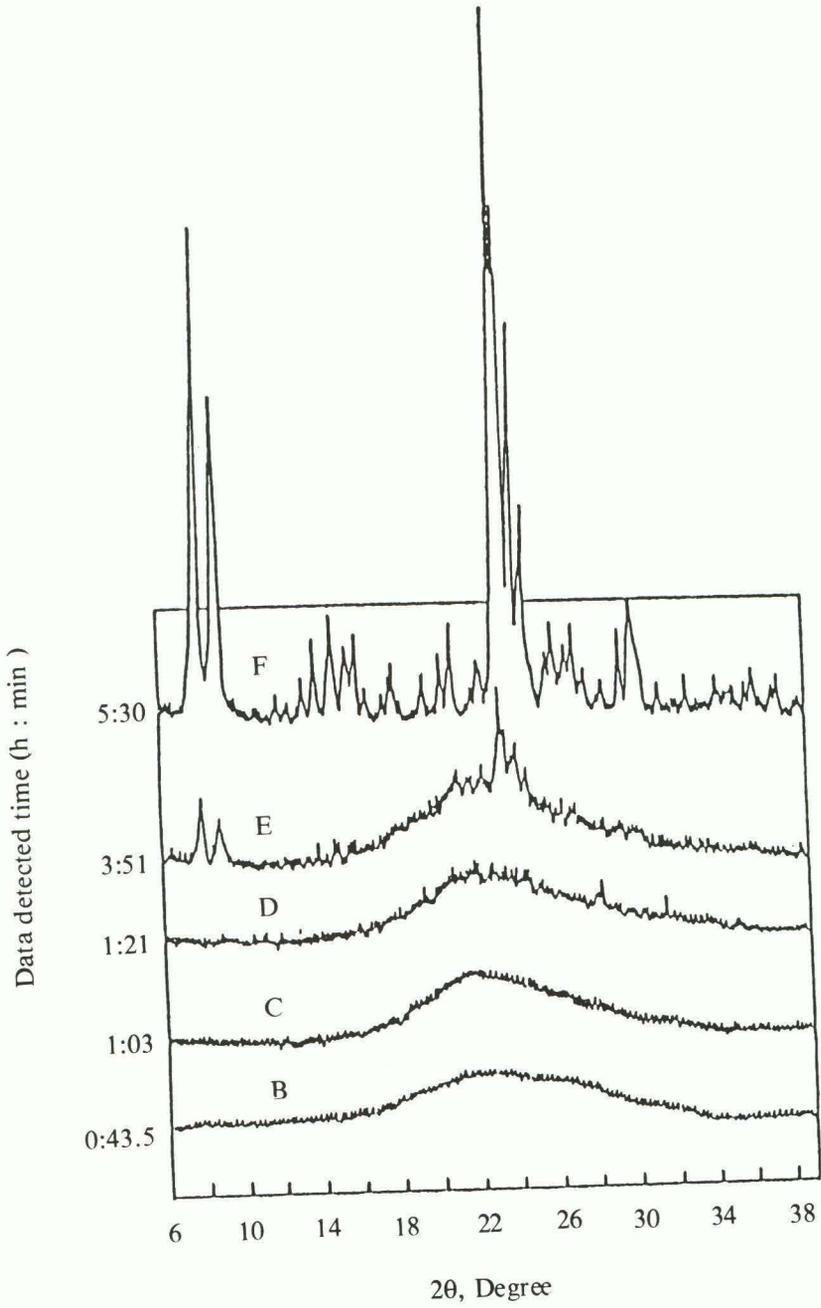


Si : Al = 400 Temp., rate II

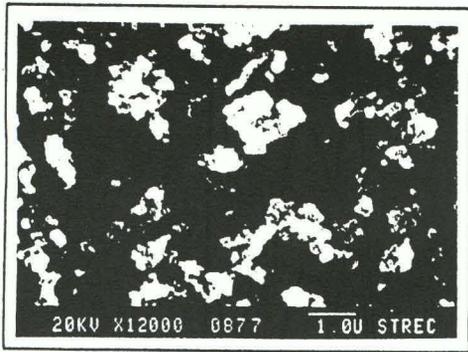
รูปที่ 7. ภาพถ่าย SEM ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆ



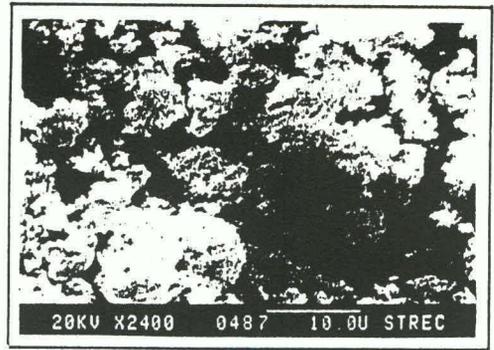
รูปที่ 8. จุดกำหนดระยะเวลาต่างๆ บนเส้นปฏิบัติการเพิ่มอุณหภูมิ



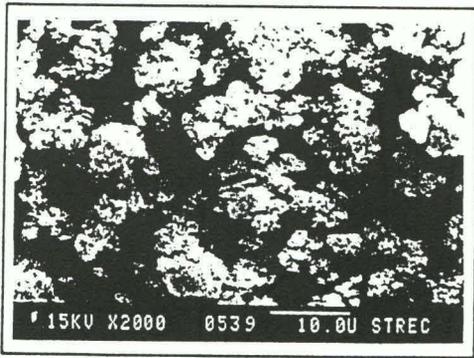
รูปที่ ๑. รูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่เกิดขึ้นที่ช่วงระยะเวลาต่างๆ ตามจุดที่กำหนด



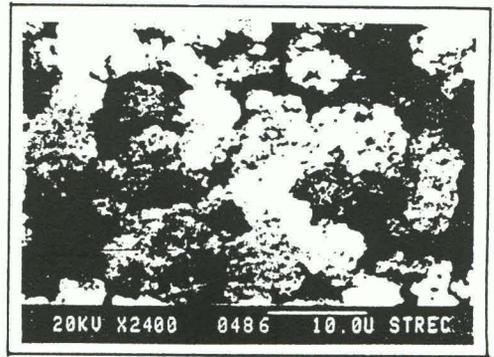
A



B



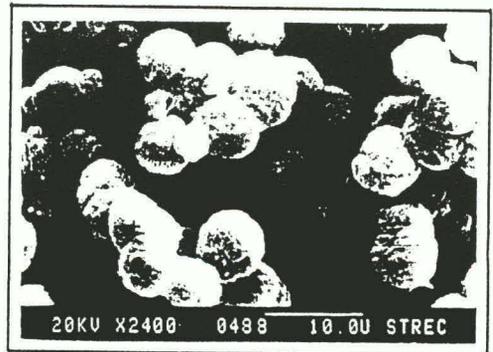
C



D

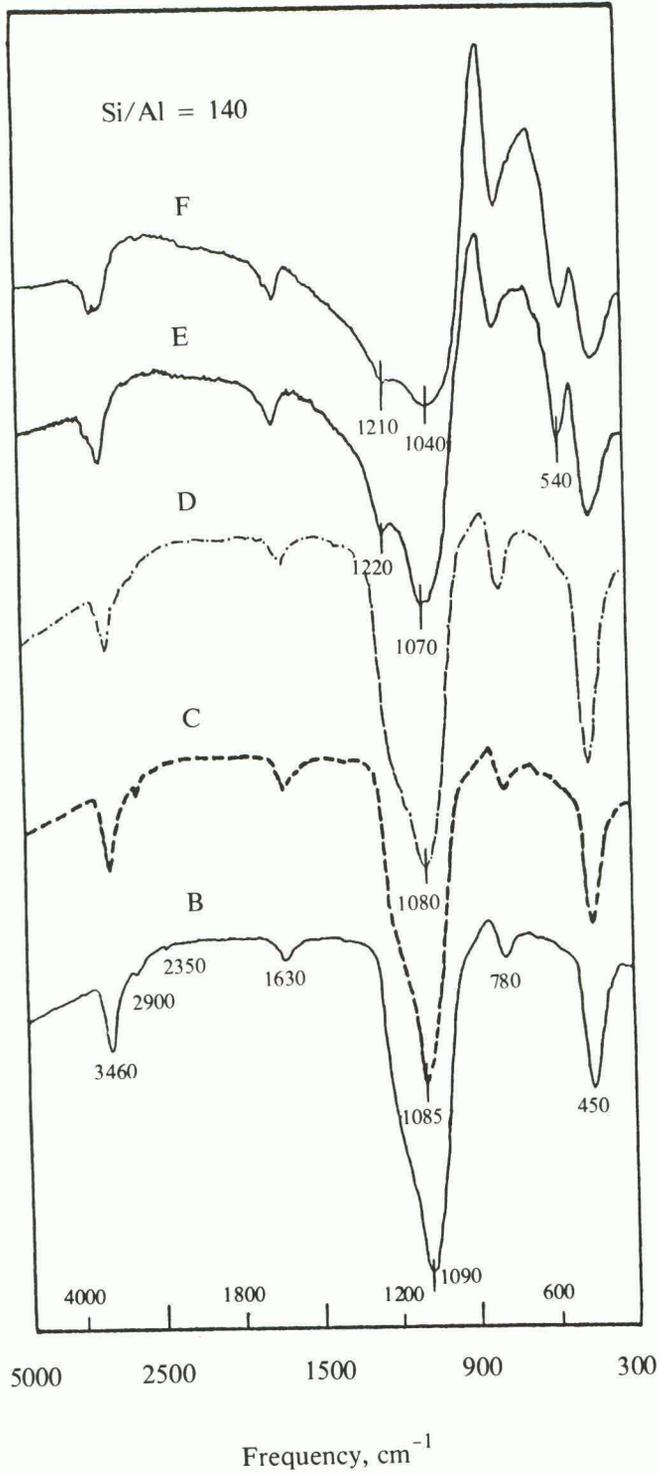


E

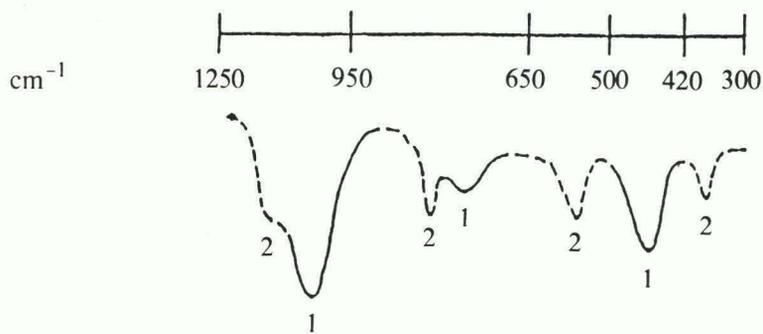


F

รูปที่ 10. ภาพถ่าย SEM ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่เกิดขึ้นที่ช่วงระยะเวลาต่างๆ ตามจุดที่กำหนด



รูปที่ 11. รูปแบบการดูดซับ IR ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่เกิดขึ้นในช่วงระยะเวลาต่างๆ ตามจุดที่กำหนด



1 = INTERNAL STRUCTURE INSENSITIVE  
 2 = EXTERNAL STRUCTURE SENSITIVE

	Frequency, $\text{cm}^{-1}$
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)

รูปที่ 12. ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ของการดูดซับ IR กับลักษณะโครงสร้างทางเคมี<sup>5</sup>