



รายงานผลการวิจัย  
ทุนวิจัยรัชกาลที่๑๐

เรื่อง

การสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์แรงปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างภายใน  
แบบตะแกรงร้อนโมเลกุลในระบบปิดสภาวะความดันสูง

สถาบันวิจัยประชากร  
และสังคม มหาวิทยาลัยมหิดล

โดย

ธงชัย เมธาวิน

๒๕๖๒

ฐ  
วศ ๑๕  
๐๐๖๐๕๔



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทูลรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานผลการวิจัย

การสังเคราะห์ผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างภายในแบบตะแกรงร้อนโมเลกุล  
ในระบบปิดสภาวะความดันสูง

โดย

ธงชัย เมธนาวัน

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เมษายน 2532

## กิตติกรรมประกาศ

สำหรับการบรรลุถึงจุดมุ่งหมายอย่างสมบูรณ์ของการทำการวิจัยครั้งนี้ จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ ถ้าปราศจากซึ่งการสนับสนุนของ เงินทุนวิจัยรัชดาภิเษกสมโภช และคณะกรรมการบริหารเงินทุน ตลอดจนเจ้าหน้าที่ผู้เกี่ยวข้องของฝ่ายวิจัยจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ผู้ทำวิจัยจึงขอแสดงความรู้สึกซาบซึ้งและขอบคุณอย่างจริงใจมา ณ ที่นี้ นอกจากนี้ผู้ทำวิจัยขอแสดงความรู้สึกขอบคุณมายัง ผู้อำนวยการกองฟิสิกส์ (คุณวัลลภ บุญคง) สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ ที่ได้กรุณาอนุเคราะห์การตรวจวัด x-ray diffraction โดยไม่คิดมูลค่า และ หัวหน้าฝ่ายเคมี กองเศรษฐธรณี กรมทรัพยากรธรณี ที่ได้อนุเคราะห์ให้ยืมเครื่องตกตะกอนโดยแรงหนีศูนย์กลาง ขอขอบคุณ น.ส. เมตตา เจริญพานิช นายสมชาย กา วรรัตนวิช และ นายสุเมธ รังควิลิต ที่ได้มีส่วนเหลือช่วยในการทำการวิจัยครั้งนี้ ผู้ทำวิจัยขอแสดงความรู้สึกขอบคุณในการให้ความเข้าใจและสนับสนุน มาโดยตลอดเป็นอย่างดีของ คณะวิศวกรรมศาสตร์และภาควิชาวิศวกรรมเคมี ที่ผู้ทำวิจัยสังกัดอยู่ ขอขอบคุณ ผศ. ดร.ศศิธร บุญ-หลง ที่ได้กรุณาช่วยเหลือด้านภารกิจ การสอนและให้คำแนะนำอันมีค่าแก่ผู้ทำวิจัยตลอดมา รวมทั้งขอขอบคุณ รศ. ดร. วิทยา ยงเจริญ ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษาและช่วยเหลือให้ยืมอุปกรณ์ทางด้านระบบ ความดันสูง ซึ่งทำให้ผู้ทำวิจัยมีความเข้าใจและแก้ปัญหาด้านนี้ได้ดีขึ้น

สุดท้ายนี้ ผู้ทำวิจัยขอระลึกถึงพระคุณของบิดาและมารดาของผู้ทำวิจัย ที่ได้อบรมดูแลและเป็นกำลังใจมาโดยตลอด รวมถึงขอแสดงความซาบซึ้งและขอบคุณครอบครัวของผู้ทำวิจัย คุณ. เมธวดี และ นางกรรณิการ์ เมธนาวิณ ที่มีความเข้าใจและเสียสละ เวลาให้ผู้ทำวิจัยสามารถทุ่มเทกำลังกายและเวลาในการทำวิจัยได้อย่างเต็มที่ โดยเฉพาะภรรยาของผู้ทำวิจัย นอกจากนี้จะเสียสละด้านดังกล่าวแล้ว ยังเป็นผู้ช่วยเหลือให้คำปรึกษาและทำการวิเคราะห์องค์ประกอบทาง เคมีของผลิตภัณฑ์ผลึก และตรวจเช็คความถูกต้องของรายงานฉบับนี้ทั้งหมดอีกด้วย

ชื่อโครงการวิจัย : การสังเคราะห์ผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างภายในแบบ  
ตะแกรงร้อนโมเลกุลในระบบปิดภายใต้สภาวะความดันสูง

ชื่อผู้วิจัย : นายธงชัย เมธนาวัน

เดือนและปีที่ทำวิจัยเสร็จ : เมษายน 2532

### บทคัดย่อ

การศึกษาการสังเคราะห์ผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างภายในแบบตะแกรงร้อนโมเลกุลในระบบปิดสภาวะความดันสูง ซึ่งทำการสังเคราะห์โดยวิธีการเกิดผลึกอย่างรวดเร็ว ตัวแปรเงื่อนไขที่ใช้ศึกษาในการสังเคราะห์ผลึก ได้แก่ การใช้และไม่ใช้สารก่อโครงร่าง ความดันเริ่มต้นที่ใช้ในระบบแปรเปลี่ยนอยู่ระหว่าง 1-5 บรรยากาศมาตรวัด อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al 20-400 อัตราเร็วของการเพิ่มอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ 0.8-2 องศาเซลเซียสต่อนาที ช่วงระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก 45 นาที-24 ชั่วโมง คุณสมบัติทางกายภาพต่างๆของผลิตภัณฑ์ผลึกที่ได้ทำการตรวจสอบ คือ องค์ประกอบทางเคมีของผลึกโดยวิธี atomic absorption รูปแบบทางโครงสร้างโดยวิธี X-ray diffraction รูปร่างและขนาดโดยวิธี Scanning electron microscope การยึดเกาะของ Si และ Al ภายในโครงสร้างโดยวิธี Infrared absorption จากการศึกษาพบว่า ผลึกตะแกรงร้อนโมเลกุลที่สังเคราะห์ได้มีรูปแบบที่เรียกว่า ZSM-5 ซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้โดยไม่ใช้สารก่อโครงร่าง แต่อัตราการเกิดผลึกจะช้าและสม่ำเสมอน้อยกว่าการใช้สารก่อโครงร่าง ปริมาณของผลึกสูงขึ้นเมื่ออัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al มีค่ามากขึ้น ในขณะที่ขนาดผลึกจะเล็กลง ที่ความดันเริ่มต้น 3 บรรยากาศมาตรวัด จะให้ปริมาณผลึกมากที่สุด ส่วนการเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์อย่างรวดเร็วจะทำให้ปฏิกิริยาการเกิดผลึกเป็นแบบปฏิกิริยาชานาน ซึ่งรูปร่างและขนาดของผลึกจะมีความเป็นระเบียบน้อยกว่าการเพิ่มอย่างช้าๆ ที่ปฏิกิริยาดำเนินแบบอนุกรม ช่วงระยะเวลาที่จำเป็นในการก่อตัวของผลึก = 3 ชั่วโมง และระยะเวลาที่ยาวนานเกินไปจะเป็นผลทำให้ความเสถียรของผลึกลดลง

Project Title: Synthesis of Shape Molecular Sieve Catalysts in High Pressure System

Name of Investigator: Mr. Dhongchai Medhanavyn

Year: April, 1989

### Abstract

Shape molecular sieve catalysts were synthesized under high pressure system via rapid crystallization method. Various conditions were studied as use and non use of template, initial pressures from 1 to 5 atg, Si/Al mole ratios from 20 to 400, heating rates from 0.8 to 2.0 C/min., and crystallization times from 45 min. to 24 h.: The physical characterizations of product crystals were determined for; chemical compositions by the atomic absorption, morphology by the x-ray diffraction, shape and size by the scanning electron microscope, and crystal topology by the infrared absorption. The results showed that the synthesized molecular sieve crystal, namely ZSM-5, could be synthesized in the absence of template. However, formation rate and uniformity of products were less than that using template. The quantity of product crystal increased as Si/Al mole ratio increased, however, crystal size decreased. The maximum yield of ZSM-5 was obtained at initial pressure of 3 atg. Under rapid heating rate, the crystallization reaction underwent parallel mechanism resulting in less uniform product than at slow heating rate, where the reaction was via series mechanism. The development time for initial crystal formation was found to be 3 hours whereas the longer crystallization time produced the less stable crystal products.

## สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ.....	ii
บทคัดย่อ.....	iii
รายการตารางประกอบ.....	vi
รายการภาพประกอบ.....	viii
บทที่ 1 บทนำ.....	1
บทที่ 2 การสำรวจแนวความคิดและการวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
บทที่ 3 วิธีการวิจัย.....	13
บทที่ 4 ผลของการวิจัยและการอภิปรายผล.....	20
บทที่ 5 ข้อเสนอสรุปและข้อเสนอแนะ.....	46
เอกสารอ้างอิง.....	49
ภาคผนวก.....	52

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เลขหม	๗๗
เลขทะเบียน	๐๐๖๐๕๔
วัน,เดือน,ปี	14 พ.ค. ๖๔

### รายการภาพประกอบ

- รูป 2.1 การเกิดพันธะเคมีของ  $AlO_4$  (-5) และ  $SiO_4$  (-4) แบบต่างๆ
- รูป 2.2 การเกิดโครงสร้างของผลึกแบบต่างๆ
- รูป 2.3 ขนาดและลักษณะทางเรขาคณิตของช่องเปิดสำหรับซีโอไลต์
- รูป 2.4 แสดงภูมิลักษณะเชิงโครงสร้างของซีโอไลต์
- รูป 3.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์สังเคราะห์ผลึกความดันสูง
- รูป 3.2 ผังวาดแสดงรายละเอียดของชุดเครื่องปฏิกรณ์สังเคราะห์ผลึกความดันสูง
- รูป 3.3 ขั้นตอนในการสังเคราะห์ผลึกตะแกรงร้อนโมเลกุล
- รูป 3.4 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสารละลาย A B และ C
- รูป 3.5 เส้นปฏิบัติการสำหรับอัตราเร็วของการเพิ่มอุณหภูมิ
- รูป 4.1 XRD patterns ของผลึกที่ได้จาก a: ไม่ใช้สารก่อโครงสร้าง b: ใช้สารก่อโครงสร้างเกิดชั้นใน c: ใช้สารก่อโครงสร้างเกิดชั้นนอก
- รูป 4.2 XRD pattern ของซีโอไลต์ ZSM-5
- รูป 4.3 ความเป็นผลึก (crystallinity) ของผลึกที่สังเคราะห์ได้จาก a: ไม่ใช้สารก่อโครงสร้าง b: ใช้สารก่อโครงสร้างเกิดชั้นใน c: ใช้สารก่อโครงสร้างเกิดชั้นนอก
- รูป 4.4 ภาพถ่าย SEM ของผลึก; A: ไม่ใช้สารก่อโครงสร้าง, B: ใช้สารก่อโครงสร้างเกิดชั้นใน, C: ใช้สารก่อโครงสร้างเกิดชั้นนอก
- รูป 4.5 รูปแบบ XRD ของผลึกที่อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al ต่างๆ คือ a: 20 b: 40 c: 100 d: 140
- รูป 4.6 รูปแบบ XRD ของเกลือ NaCl
- รูป 4.7 ภาพถ่าย SEM ของผลึกที่อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al ต่างๆ

- รูป 4.8 รูปแบบการดูดซับ IR ของผลึกที่อัตราส่วนของ Si/Al ต่างๆ
- รูป 4.9 แสดงตัวอย่างตำแหน่งความถี่ของการดูดซับ IR กับลักษณะโครงสร้างเคมีของผลึก
- รูป 4.10 รูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่ความดันเริ่มต้นต่างๆ
- รูป 4.11 ภาพถ่าย SEM ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่ความดันเริ่มต้นต่างๆ
- รูป 4.12 รูปแบบการดูดซับ IR ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่ความดันเริ่มต้น  
A = 1 atg, B = 3 atg, C = 5 atg
- รูป 4.13 รูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิอัตรา  
ที่ I สำหรับ Si/Al = 40 80 และ 400 ตามลำดับ
- รูป 4.14 รูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิอัตรา  
ที่ IV สำหรับ Si/Al = 40 80 และ 400 ตามลำดับ
- รูป 4.15 ภาพถ่าย SEM ของผลึกผลิตภัณฑ์ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆ
- รูป 4.16 รูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่ช่วงระยะเวลาสุดท้าย  
Lab I: 8 Lab II: 12 และ Lab III: 24 ชม.  
ตามลำดับ
- รูป 4.17 ภาพถ่าย SEM ของผลึกที่ระยะเวลาช่วงสุดท้ายต่างๆ
- รูป 4.18 รูปแบบการดูดซับ IR ของผลึกที่ช่วงระยะเวลาสุดท้ายต่างๆ
- รูป 4.19 จุดกำหนดระยะเวลาต่างๆบนเส้นปฏิบัติการเพิ่มอุณหภูมิ
- รูป 4.20 รูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่เกิดขึ้นที่ช่วงระยะเวลา  
ต่างๆตามจุดที่กำหนด
- รูป 4.21 ภาพถ่าย SEM ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่เกิดขึ้นที่ช่วงระยะเวลา  
ต่างๆตามจุดที่กำหนด
- รูป 4.22 รูปแบบการดูดซับ IR ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่เกิดขึ้นที่ช่วงระยะเวลา  
ต่างๆตามจุดที่กำหนด
- รูป ก.1 เงื่อนไขของเครื่องและเส้นปรับค่าถูกต้องสำหรับการวัด Si
- รูป ก.2 เงื่อนไขของเครื่องและเส้นปรับค่าถูกต้องสำหรับการวัด Al
- รูป ข-1 แสดงรูปวิวด้านบนและรูปผ่าของเครื่องปฏิกรณ์ที่ออกแบบสร้าง
- รูป ข-2 แสดงรูปผ่าชุดประกอบของเครื่องปฏิกรณ์ที่ออกแบบสร้าง
- รูป ข-3 ชุดเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงพร้อมระบบใบพัดกวนที่จัดสร้าง



## รายการตารางประกอบ

- ตาราง 2.1 แสดงตัวอย่างของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองทางธรรมชาติ  
และที่สามารถสังเคราะห์ได้
- ตาราง 2.2 รายชื่อตัวอย่างสารก่อโครงสร้างที่ใช้ในการสังเคราะห์  
ผลึกซีโอไลต์
- ตาราง 2.3 ซีโอไลต์สกุล-ZSM
- ตาราง 2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างซีโอไลต์สกุล-ZSM
- ตาราง 3.1 สารเคมีและปริมาณที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก a
- ตาราง 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ของการดูดซับกับลักษณะโครงสร้างทางเคมี
- ตาราง 4.2 องค์ประกอบทางเคมี Si และ Al ของผลิตภัณฑ์ผลึก  
ที่ตรวจวิเคราะห์ได้ที่อัตราส่วนเชิงโมลต่างๆ
- ตาราง 4.3 องค์ประกอบทางเคมี Si และ Al ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่  
ความดันเริ่มต้นต่างๆ
- ตาราง ข-1 คุณสมบัติของวัสดุโลหะ เหล็กต่างๆ
- ตาราง ข-2 คุณสมบัติของโลหะ เชื่อมรอย



บทที่ 1

## บทนำ

นับตั้งแต่ได้มีการสำรวจพบแหล่งน้ำมันและก๊าซธรรมชาติขึ้น ประเทศ ไทยได้มีนโยบายในการที่จะพัฒนาอุตสาหกรรมทางด้านปิโตรเคมีขึ้น โดยอาศัยข้อ วิจารณ์ว่า โครงการพัฒนาชายฝั่งทะเลด้านตะวันออก ซึ่งจากการวิเคราะห์ ปัญหาต่างๆอย่างลึกซึ้งของนักวิชาการที่เกี่ยวข้อง ทั้งภายในและภายนอกประเทศ พบว่า แม้จะทำการเร่งพัฒนาความรู้ทางด้านช่างหรือเทคนิคอื่นอย่างไรก็ยังไม่ เพียงพอ ทั้งนี้เพราะในกระบวนการของการผลิตทางอุตสาหกรรมปิโตรเคมีและ เคมีส่วนใหญ่นั้น หัวใจที่สำคัญที่สุดตัวหนึ่งของกระบวนการเหล่านั้นก็คือ ตัวเร่ง ปฏิกริยา (catalyst) ดังจะเห็นได้ว่า ในกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชัน (polymerization) เพื่อทำสารประกอบประเภทพลาสติก ยางเทียม เส้นใย สังกะสี หรือกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิงของโรงกลั่นและอื่นๆ อีกมาก จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกริยาเป็นตัวการที่ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ดังกล่าว ทั้งสิ้น จนเป็นที่ตระหนักและยอมรับในวงการอุตสาหกรรมเคมีและปิโตรเคมีว่า ตัวแปรที่จะช่วยลดค่าใช้จ่าย หรือมีอิทธิพลก่อให้เกิดกระบวนการใหม่ๆขึ้นมากที่สุด ก็คือ ตัวเร่งปฏิกริยา ทั้งนี้สามารถพิสูจน์ได้จากผลการศึกษาของ Department of Energy's Energy Conversion and Utilization Technologies (ECUT) program ของสหรัฐอเมริกาได้รายงานว่า ในช่วง 16 ปี ที่ผ่านมา จากผลการปรับปรุงและวิวัฒนาการของตัวเร่งปฏิกริยาใหม่ๆ เป็นผลทำให้โรง กลั่นและโรงงานอุตสาหกรรมเคมีต่างๆในสหรัฐอเมริกา สามารถประหยัดค่าใช้จ่ายในกระบวนการได้ถึง 100 พันล้านเหรียญสหรัฐอเมริกา [1]

อย่างไรก็ดี ถึงแม้ตัวเร่งปฏิกริยาจะมีความสำคัญอย่างยิ่งยวดต่อกระบวนการผลิตทางปิโตรเคมีและเคมีดังกล่าวแล้ว แต่อาจจะกล่าวได้ว่าประเทศไทย ยังไม่มีเทคโนโลยีทางด้านนี้เลย ตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้อยู่ในประเทศต้องสั่งมา จากต่างประเทศ 100% ซึ่งบริษัทหลายบริษัทในโครงการพัฒนาปิโตรเคมีและ เคมีกำลังประสบปัญหานี้อยู่อย่างมาก เพราะบริษัทที่ขายเทคโนโลยีกระบวนการ ผลิตไม่ยอมที่จะขายความรู้ทางด้านการเตรียมตัวเร่งปฏิกริยา จะขายแต่ตัวเร่ง

ปฏิบัติการให้เท่านั้น จากสภาพการดังกล่าวจะเป็นผลทำให้ศักยภาพของการผลิตของกระบวนการต่างๆในประเทศไม่สามารถพึ่งพาตนเองได้ และนอกจากนี้ เมื่อทางบริษัทที่ขายเทคโนโลยีกระบวนการนี้ มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาตัวใหม่ที่มีประสิทธิภาพมากกว่าตัวเดิม ก็จะส่งผลให้คุณภาพและ (หรือ) ราคาของผลิตภัณฑ์ที่ผลิตขึ้นในประเทศสู้ของใหม่ไม่ได้ ด้วยเหตุผลและความจำเป็นอย่างยิ่งยวดและเร่งด่วนนี้ ประเทศไทยควรจะพัฒนาเทคโนโลยีทางด้านตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นเป็นของตนเองให้ได้ เพื่อความอยู่รอดและเจริญก้าวหน้าของอุตสาหกรรมปิโตรเคมีและเคมีอื่นๆอีกมาก

สำหรับโครงการวิจัยที่เสนอจัดทำขึ้นครั้งนี้ มีวัตถุประสงค์เพื่อเป็นก้าวแรกของการพัฒนาวิทยาการทางด้านตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมุ่งศึกษาถึงวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างภายในแบบตะแกรงร้อนโมเลกุล (molecular sieve) ภายใต้สภาวะความดันสูง เพื่อใช้ในการศึกษาคุณสมบัติทางการเร่งปฏิกิริยา (catalysis) สำหรับปฏิกิริยาต่างๆ เช่น การเปลี่ยนก๊าซธรรมชาติหรือแอลกอฮอล์ให้เป็นน้ำมันเบนซิน เปลี่ยนก๊าซ LPG ให้เป็นสารประกอบประเภท aromatics เป็นต้น ซึ่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะศึกษาในโครงการวิจัยครั้งต่อไป

ในส่วนของวิธีการสังเคราะห์ที่ศึกษาวิจัยนั้น มุ่งเน้นศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อการเกิดโครงสร้างของผลึกตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ การใช้และไม่ใช้สารก่อโครงร่าง (template) ความดัน อัตราเร็วของอุณหภูมิ เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก เป็นต้น ผลิตภัณฑ์ผลึกที่ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์ทางเคมีและกายภาพ เพื่อศึกษาคุณสมบัติเฉพาะตัว (characterization) ของผลึก วิธีการวิเคราะห์ที่เลือกใช้ในการวิจัยนี้ได้แก่ X-ray diffraction (XRD) patterns (ศึกษารูปแบบโครงสร้างของผลึก) Infrared (IR) spectroscopy (ศึกษาสภาพผิวทางเคมีของผลึก) Scanning electron microscope (SEM) (ศึกษารูปร่างและขนาดของอนุภาคผลึก) Atomic absorption (AA) spectroscopy (ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของผลึก)

อย่างไรก็ดี เนื่องจากการวิจัยนี้จำเป็นต้องใช้เครื่องปฏิกรณ์สังเคราะห์

ผลึกความดันสูง (high pressure crystallizer) ซึ่งต้องทำการออกแบบ และจัดสร้างขึ้นเอง แต่วัตถุประสงค์หลักของโครงการวิจัยนี้อยู่ที่การสังเคราะห์ ผลึก ดังนั้นรายละเอียดในส่วนหนึ่งของเครื่องปฏิกรณ์ ได้แก่ การคำนวณและออกแบบ การจัดสร้างและการทดสอบสมรรถนะ ภาพวาดแบบ และอื่นๆ ได้รวบรวมแยก ไว้ในส่วนของภาคผนวก



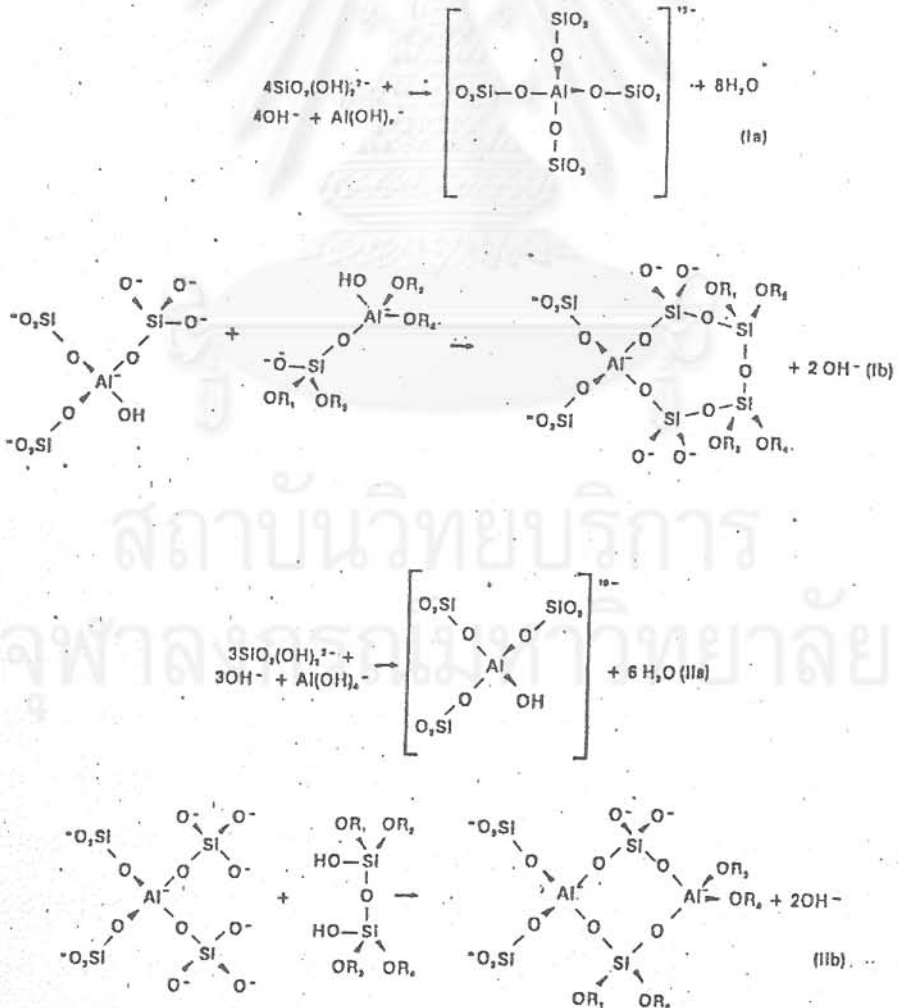
สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

การสำรวจแนวความคิดและการวิจัยที่เกี่ยวข้อง

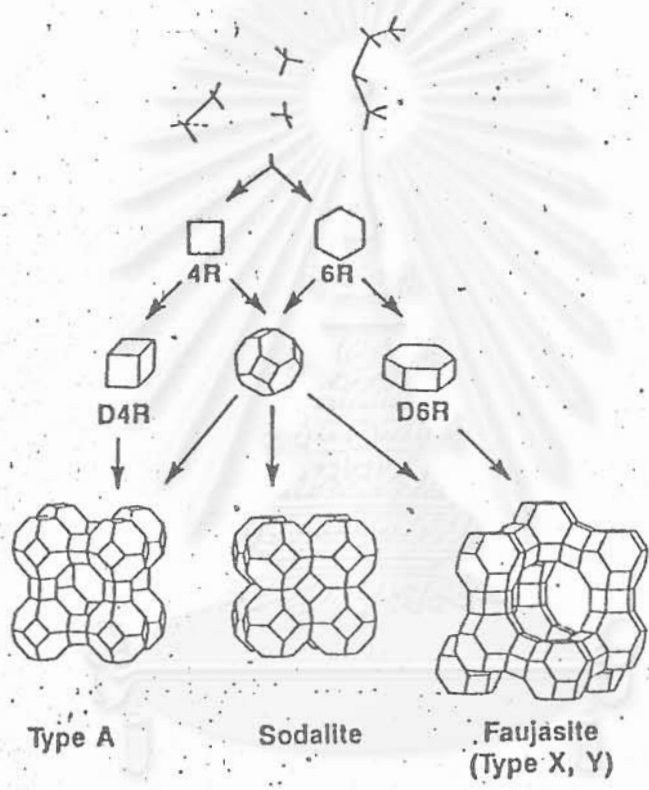
2.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับผลึกตะแกรงร่อนโมเลกุล

ผลึกตะแกรงร่อนโมเลกุล (molecular sieve) หรือที่มีชื่อเรียกทางธรณีวิทยาว่า ซีโอไลต์ (zeolite ซึ่งมาจากภาษากรีก แปลว่า หินเคียด) คือผลึกของสารประกอบเชิงซ้อน ที่มีชื่อเรียกทางวิทยาศาสตร์ว่า aluminosilicate ซึ่งประกอบไปด้วย  $AlO_4^{(-5)}$  และ  $SiO_4^{(-4)}$  โดยประจุทางเคมีทั้งสองจะเชื่อมโยงต่อกันด้วยพันธะเคมีผ่านอะตอมของออกซิเจน เกิดเป็นโครงสร้าง



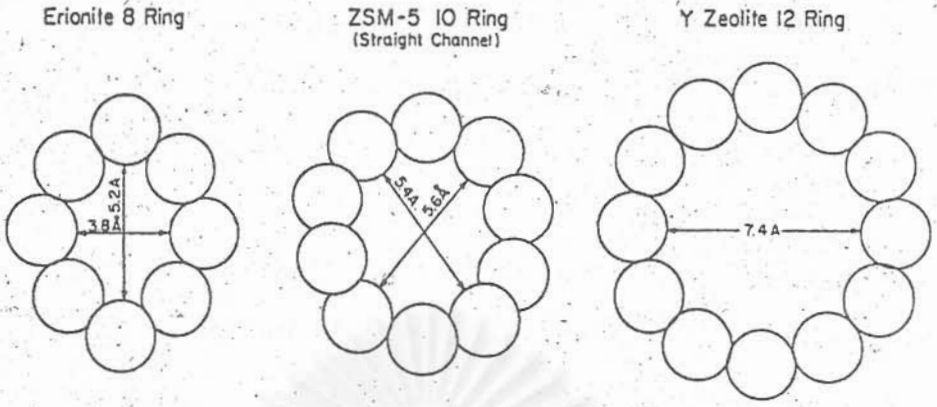
รูป 2.1 การเกิดพันธะเคมีของ  $AlO_4^{(-5)}$  และ  $SiO_4^{(-4)}$  แบบต่างๆ [2]

ของผลึกดังแสดงในรูป 2.1 และ 2.2 จากรูป 2.1 จะเห็นได้ว่าเกิดประจุลบขึ้นในโครงสร้างของผลึก ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีประจุบวกมาทำสมดุลทางไฟฟ้า เพื่อให้โครงสร้างของผลึกมีความเสถียร สูตรทั่วไปทางเคมีสำหรับซีโอไลต์คือ  $M_x/n [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot zH_2O$  ซึ่ง M คือ ชนิดอออนประจุบวก ทั้งนี้โดยทั่วไปมักจะเป็นโลหะแอสคาไลน์เอิร์ท (alkali earth metal) ส่วน n คือ จำนวนประจุของอออนบวก และ z คือ จำนวนน้ำผลึก ความสำคัญและ

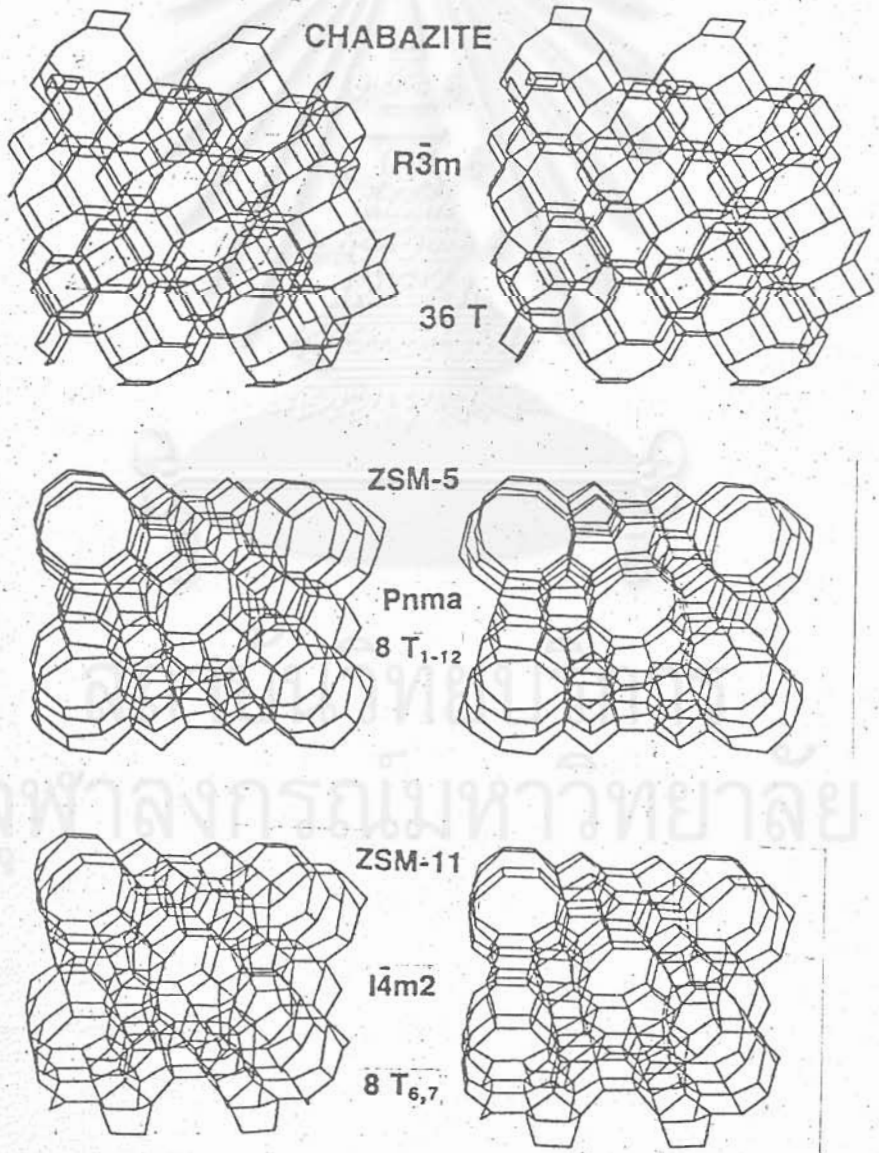


รูป 2.2 การเกิดโครงสร้างของผลึกแบบต่างๆ [3]

คุณสมบัติที่น่าสนใจของซีโอไลต์นั้นอยู่ที่ลักษณะที่เป็นรูพรุน (porous) ที่ประกอบไปด้วย โพรง (cavities) ช่องทาง (channel) และ ช่องเปิด (pore opening) ซึ่งรูปร่าง ลักษณะ และ ขนาดของคุณลักษณะดังกล่าวจะมีความแน่นอน แต่แตกต่างกันไปตามชนิดของซีโอไลต์ ช่องเปิดของซีโอไลต์ส่วนใหญ่มักจะถูกกำหนดขนาดและลักษณะ โดยออกซิเจนอะตอมด้วยจำนวนที่ต่างกัน ดังตัวอย่างที่แสดงในรูป 2.3 ด้วยลักษณะที่เป็น โพรง ช่องทาง และ ช่องเปิด ของซีโอ-



รูป 2.3 ขนาดและลักษณะทางเรขาคณิตของช่องเปิดสำหรับซีโอไลต์ [4]



รูป 2.4 แสดงภูมิลักษณะเชิงโครงสร้างของซีโอไลต์ [4,5]

ไอท์ ประกอบด้วยคุณสมบัติเฉพาะตัวด้านพื้นผิว ทำให้ซีโอไลท์มีคุณสมบัติและความสามารถทางด้าน การดูดซับ (adsorption) และ การเร่งปฏิกิริยา (catalysis) ที่จะเลือกเกิดขึ้นเฉพาะสำหรับ ชนิด คุณสมบัติ และ ขนาดของสารเข้าทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมเท่านั้น ซึ่งคุณลักษณะดังกล่าวนี้เรียกว่า shape selective character นอกจากนี้ด้วยลักษณะที่เป็นรูพรุนคล้ายตะแกรง (ดังแสดงตัวอย่างในรูป 2.4) พนวกกับคุณลักษณะดังกล่าวข้างต้น จึงมีการเรียกชื่อซีโอไลท์ตามคุณสมบัติการใช้งานนี้ได้อีกว่า ตะแกรงร่อนโมเลกุล (molecular sieve)

ตาราง 2.1 แสดงตัวอย่างของซีโอไลท์ที่เกิดขึ้นเองทางธรรมชาติ และที่สามารถสังเคราะห์ได้ [5]

ชื่อ	รูปแบบผลึก	องค์ประกอบทางเคมี
A	isometric	$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
cancrinite	hexagonal	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
chabazite	rhombohedral	$(\text{Ca}, \text{Na}_2) \sim 2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
erionite	hexagonal	$(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2) \sim 4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
faujasite	isometric	$\text{Na}_{13}\text{Ca}_{11}\text{Mg}_9\text{K}_2\text{Al}_{55}\text{Si}_{37}\text{O}_{384} \cdot 235\text{H}_2\text{O}$
X	isometric	$\text{Na}_{86}\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384} \cdot 264\text{H}_2\text{O}$
Y	isometric	$\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384} \cdot 250\text{H}_2\text{O}$
gmelinite	hexagonal	$(\text{Na}, \text{etc}) \sim 8\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
L	hexagonal	$\text{K}_9\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
mazzite	hexagonal	$\text{K}_{2.5}\text{Mg}_{2.1}\text{Ca}_{1.4}\text{Na}_{0.3}\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$
mordenite	orthorombic	$\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
offretite	hexagonal	$\text{KCaMgAl}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
sodalite	isometric	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 2\text{NaCl}$
ZK5	isometric	$\text{Na}_{30}\text{Al}_{30}\text{Si}_{66}\text{O}_{192} \cdot 98\text{H}_2\text{O}$



## 2.2 ซีโอไลต์สังเคราะห์

ซีโอไลต์ถึงแม้จะมีเกิดขึ้นเองทางธรรมชาติ (ดูตาราง 2.1 ประกอบ) ก็ตาม แต่เนื่องมาจากในทางธรรมชาตินั้นจะมีซีโอไลต์เกิดขึ้นหลายชนิดปะปนกัน ทำให้คุณสมบัติต่างๆที่ต้องการใช้ประโยชน์ ไม่สามารถกำหนดหรือควบคุมให้เป็นไปตามที่ต้องการได้ง่ายนัก ซึ่งในที่สุดก็จะส่งผลกระทบต่อ การควบคุมคุณภาพของกระบวนการและผลิตภัณฑ์ที่เกี่ยวข้องด้วย ดังนั้นนักวิทยาศาสตร์ผู้เกี่ยวข้องจึงได้พยายามทำการสังเคราะห์ผลึกของซีโอไลต์เลียนแบบธรรมชาติขึ้น และทำเป็นผลสำเร็จครั้งแรกได้ โดย R.M. Barrer [6] และ G.T. Kerr [7] ซึ่งพบว่าวิธีการทำให้เกิดผลึกของซีโอไลต์ขั้นได้นั้น คือวิธีการที่เรียกว่า hydrothermal ทั้งนี้แนวหลักการของวิธีนี้จะก่อให้เกิดสภาพที่เรียกว่า super-critical fluid ในเครื่องปฏิกรณ์ผลึก (crystallizer) เนื่องจากภายใต้สภาวะเงื่อนไขดังกล่าว โครงสร้างเริ่มต้นของ aluminosilicate จะมีความเสถียรมากพอที่โมเลกุลของ  $AlO_4(-5)$  และ  $SiO_4(-4)$  ถัดไปสามารถมาสานต่อให้เป็นโครงสร้างที่เติบโตและสมบูรณ์ต่อไปในที่สุด [8] นอกจากนี้นักวิทยาศาสตร์ทั้งสองท่านก็ยังได้ใช้สารก่อโครงร่าง (template) เป็นตัวช่วยในการกำหนดรูปแบบโครงสร้างของผลึกตามต้องการอีกด้วย หลังจากความสำเร็จนี้ ได้มีความพยายามมากมายสังเคราะห์ซีโอไลต์แบบต่างๆขึ้นมา โดยใช้สารก่อโครงร่างที่แตกต่างกันออกไป ตัวอย่างของสารก่อโครงร่างที่มีการนำมาใช้ ได้แสดงไว้ในตาราง 2.2

ซีโอไลต์สังเคราะห์ ที่ได้รับความสนใจในทางอุตสาหกรรมมากที่สุด คือ ซีโอไลต์สกุล-ZSM ซึ่งพัฒนาขึ้นโดยนักวิทยาศาสตร์ของบริษัท Mobil [9,10] ตาราง 2.3 แสดงถึงรายละเอียดของซีโอไลต์สกุล-ZSM แบบต่างๆ และความสัมพันธ์ระหว่างซีโอไลต์สกุล-ZSM ได้แสดงไว้ในตาราง 2.4 ตามลำดับ ในระหว่างสมาชิกสกุลนี้ ZSM-5 และ ZSM-11 เป็นตัวที่มีความสำคัญในระดับอุตสาหกรรมเชิงพาณิชย์มากที่สุดในปัจจุบัน ทั้งนี้เนื่องมาจากความมีคุณสมบัติที่เป็นเอกลักษณ์และนำขึ้นชมนด้านกัมมันต์ (activity) และการเลือกเกิดปฏิกิริยาที่ให้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ (shape selectivity) สำหรับปฏิกิริยาการเร่งในอุตสาหกรรมต่างๆ [11-13]

ตาราง 2.2 รายชื่อตัวอย่างสารก่อโครงสร้างที่ใช้ในการสังเคราะห์  
ผลึกซีไอแอลท์ [9,14]

ชื่อย่อ	สูตรและชื่อทางเคมี
<b>R<sub>4</sub>N<sup>+</sup> :</b>	
TMA	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> , tetramethylammonium
TEA	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> , tetraethylammonium
TPA	(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> , tetrapropylammonium
TBA	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> , tetrabutylammonium
<b>R<sub>4</sub>P<sup>+</sup> :</b>	
TMP	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> P <sup>+</sup> , tetramethylphosphonium
TBP	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> P <sup>+</sup> , tetrabutylphosphonium
<b>Complex :</b>	
MDO	(C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> , [1-methyl-1,4-diazabicyclo (2,2,2)octane] <sup>+</sup>
BP	(C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N) <sup>+</sup> , 5-azonia-spiro [4,4]nonane or bispyrrolidinium

ตาราง 2.3 ซีโอไลท์สกุล-ZSM [9]

ซีโอไลท์	ชนิดประจุบวก	Si/Al ratio
ZSM-4	TMA, Na	1.5 - 10
ZSM-5	TPA or precursors, Na	6 - 50
ZSM-6	TMACl	
ZSM-8	TEA, Na	5 - 100
ZSM-10	DDO, K	2.5 - 3.5
ZSM-11	TBP, BTPP, TBA	10 - 45
ZSM-12	TEA, MTEA or precursors, Na	10 - 100
ZSM-18	HMBTP, Na (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2 - 100
ZSM-20	TEA, Na	3.5 - 5
ZSM-21 <sup>a, b</sup>	ED, P, C, Na	4 - 25
ZSM-23 <sup>a</sup>	P, Na (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	25 - 110
ZSM-25	TEA, Na	3 - 5
ZSM-34 <sup>b</sup>	C or TMA; Na, K	4 - 10
ZSM-35 <sup>a</sup>	ED, P, Na	4 - 25
ZSM-38 <sup>b</sup>	C(Cl), Na	4 - 25
ZSM-39 <sup>a</sup>	Tetraurea cobalt(II), P	≥ 20
ZSM-43 <sup>b</sup>	C, Cs	5 - 8
ZSM-47	TMACl	
ZSM-48	C <sub>3</sub> -C <sub>12</sub> diamines or NPA, TMACl	≥ 12.5

<sup>a</sup> P = pyrrolidine

<sup>b</sup> C = choline

## ตาราง 2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างซีโอไลท์สกุล-ZSM [9]

ซีโอไลท์	ชนิด
ZSM-5, ZSM-11	Pentasil family
ZSM-21, ZSM-34, ZSM-38	Ferrierite
ZSM-20	Faujasite
ZSM-34	Offretite/erionite

### 2.3 ตัวแปรองค์ประกอบและเงื่อนไขที่มีอิทธิพลต่อการสังเคราะห์ผลึก

จากความน่าสนใจและบทบาทของซีโอไลท์สังเคราะห์ที่มีต่อการอุตสาหกรรมต่างๆ ดังนั้น การที่จะสังเคราะห์ผลึกซีโอไลท์ให้ได้ตามที่ต้องการ จึงจำเป็นต้องมีการศึกษาตัวแปรองค์ประกอบและเงื่อนไขต่างๆ ที่มีอิทธิพลต่อการสังเคราะห์ ตลอดจนเพื่อความเข้าใจถึงกระบวนการ (mechanisms) ของการเกิดผลึก ตัวแปรและเงื่อนไขที่มีการศึกษากันมาก ได้แก่ อิทธิพลของสารก่อโครงร่าง อัตราเร็วของการเกิดนิวเคลียสและผลึก [8,10,15,16] ผลของชนิดของสารตั้งต้นและการใช้ประจุอนุพันธ์อื่นแทนอลูมิเนียม [17-19] กระบวนการเกิดผลึก [8,10,16] นอกเหนือจากที่กล่าวแล้ว ก็ยังมีการศึกษาผลกระทบด้านอื่นอีกเป็นจำนวนมาก ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปัญหาและวัตถุประสงค์ที่สนใจนั้นๆ [20-25]

### 2.4 ประโยชน์ของซีโอไลท์

จะเห็นได้ว่า นอกจากคุณลักษณะที่สำคัญดังกล่าวข้างต้นแล้ว ซีโอไลท์ก็ยัง

มีคุณสมบัติที่น่าสนใจและเป็นประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมอีกหลายประการ ได้แก่

1. มีรูปแบบโครงสร้างของผลึกที่แน่นอนและสม่ำเสมอ
2. มีพื้นที่ผิวเฉพาะ (specific surface area) สูงมาก (400-800 ตารางเมตร/กรัม)
3. มีความเสถียรต่ออุณหภูมิได้สูง (1000 °C)
4. พื้นผิวมีคุณสมบัติที่เป็นกรด
5. สามารถทำการแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange) ได้
6. ไม่มีผลเสียกระทบต่อด้านนิเวศวิทยา

ด้วยคุณสมบัติดังกล่าว จึงได้มีการนำซีโอไลต์ไปใช้ในวงการอุตสาหกรรมต่าง ๆ ทั้งในรูปของ ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) สารดูดซับ (adsorbent) สารเติมผสม (binder) และอื่น ๆ ฯลฯ ดังตัวอย่างข้างต่อไปนี้ [2,4,9,10,12,17-20,25,26]

- Fluid Catalytic Cracking
- Hydrocracking
- Catalytic Reforming
- Isomerization
- Shape Selective catalysis
- Dewaxing
- Methanol to Gasoline
- LPG to Aromatics
- Toluene Disproportionation
- Ethylbenzene Synthesis
- Liquid Fuel Synthesis
- Detergent
- Nutrition
- etc.

## บทที่ 3

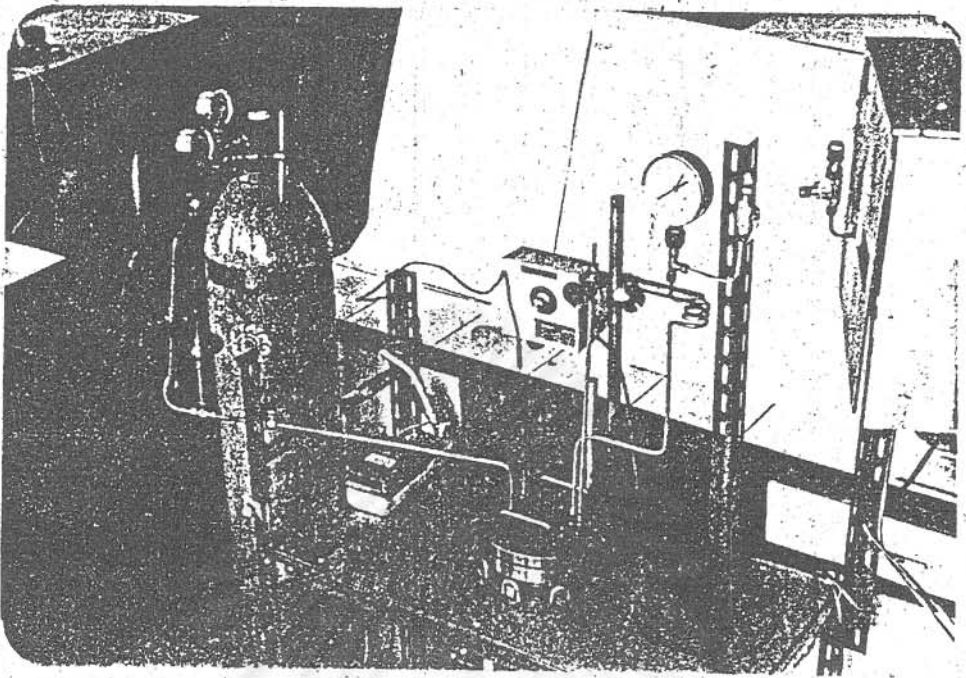
## วิธีการวิจัย

## 3.1 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก

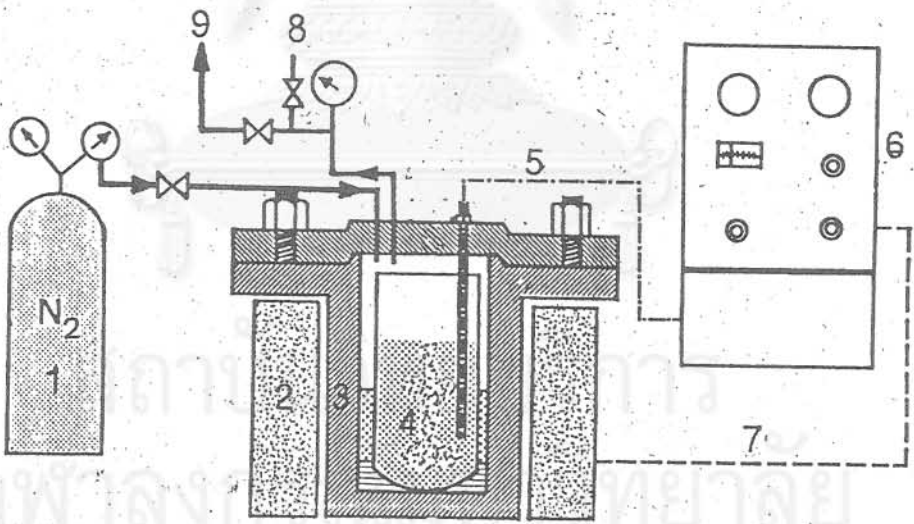
โดยทั่วไปแล้วจะเห็นได้ว่า การสังเคราะห์ผลึกของสารส่วนใหญ่จะทำการสังเคราะห์ในระบบภายใต้สภาวะความดันสูง ซึ่งในการศึกษาวิจัยครั้งนี้ก็ดำเนินวิธีการวิจัยภายใต้สภาวะการเงื่อนไขดังกล่าว ด้วยเหตุนี้ จึงจำเป็นต้องมีเครื่องปฏิกรณ์สังเคราะห์ผลึก (crystallizer) ที่ความดันสูง ซึ่งมีชื่อเรียกรวมทั่วไปว่า autoclave สำหรับระบบความดันที่ใช้้น โดยการประยุกต์หลักการของกฎก๊าซสมบูรณ์ (ideal gas law) สำหรับระบบปิดนั้น  $PV = nRT$  เมื่อ  $P$  คือ ความดันของระบบ  $V$  คือ ปริมาตรของระบบ  $n$  คือ จำนวนโมลของก๊าซที่บรรจุอยู่  $R$  คือ ค่าคงที่สำหรับก๊าซ  $T$  คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ของระบบ ดังนั้นจากสมการความสัมพันธ์ดังกล่าว เนื่องจากปริมาตรของระบบ (คือเครื่องปฏิกรณ์สังเคราะห์ผลึก) และจำนวนโมลของก๊าซที่บรรจุ (ก๊าซเฉื่อย) มักจะมีค่าคงที่ ความดันของระบบจึงสัมพันธ์เป็นปฏิกิริยาเชิงตรงกับอุณหภูมิของระบบ กล่าวคือ เมื่อทำให้ระบบมีอุณหภูมิสูงขึ้น (โดยการให้ความร้อน) ความดันของระบบก็จะแปรเปลี่ยนสูงขึ้นตามไปด้วย โดยนัยนี้จึงเรียกระบบแบบนี้ว่าเป็นแบบ auto-geneous pressure

ถึงแม้การทำวิจัยครั้งนี้ จะมีการคำนวณออกแบบ และจัดสร้างเครื่องปฏิกรณ์สังเคราะห์ผลึกขึ้นด้วยก็ตาม แต่วัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยอยู่ที่การทำกรสังเคราะห์ผลึก ด้วยเหตุนี้รายละเอียดในส่วนของการคำนวณ การออกแบบ การจัดสร้าง ตลอดจนแบบวาดและการทดสอบสมรรถนะด้านความคงทนต่อความดันของเครื่องปฏิกรณ์ดังกล่าว ได้เขียนจัดแยกต่างหากไว้ในภาคผนวก

รูป 3.1 แสดงชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกที่ได้จัดสร้างขึ้น และ  
รูป 3.2 เป็นผังภูมิवादแสดงรายละเอียดของชุดอุปกรณ์ดังกล่าว



รูป 3.1 ชุดเครื่องปฏิบัติการสังเคราะห์ผลึกความดันสูง



1 ถังก๊าซไนโตรเจนความดันสูง 2 เต้าห้ำ 3 เครื่องปฏิบัติการความดันสูง 4 หลอดบรรจุของผสม 5 ชุดวัดอุณหภูมิ 6 แผงควบคุม 7 สายชุดควบคุมเต้า 8 วาล์วนิรภัย 9 ห้อระบายก๊าซทิ้ง

รูป 3.2 ผังวาดแสดงรายละเอียดของชุดเครื่องปฏิบัติการสังเคราะห์ผลึกความดันสูง

สำหรับสารเคมีและปริมาณที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก ได้รวบรวมและแสดงเป็นตัวอย่างไว้ในตาราง 3.1

ตาราง 3.1 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 g	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	3.68 g
TPABr	3.42 g	TPABr	4.5 g
NaCl	7.2 g	น้ำกลั่น	36.0 ml
น้ำกลั่น	36.0 ml	conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.04 ml
conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.04 ml		
B-1 ประกอบด้วย		B-2 ประกอบด้วย	
กาวแก้ว <sup>b</sup>	41.4 ml	กาวแก้ว <sup>b</sup>	41.4 ml
น้ำกลั่น	27.0 ml	น้ำกลั่น	27.0 ml
C-1 ประกอบด้วย		C-2 ประกอบด้วย	
TPABr	1.32 g	NaCl	15.78 g
NaOH	1.44 g	น้ำกลั่น	62.4 ml
NaCl	24.36 g		
น้ำกลั่น	124.8 ml		
conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.6 ml		

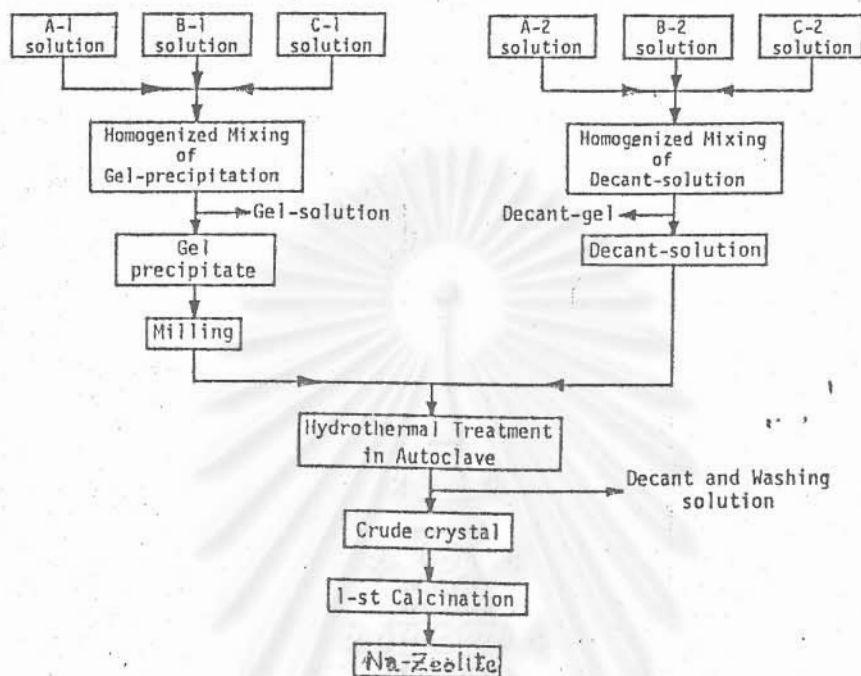
<sup>a</sup> การเตรียมตามส่วนประกอบนี้ จะได้อัตราส่วน SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 40 โดยโมล

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

### 3.2 วิธีการและขั้นตอนการสังเคราะห์ผลึก

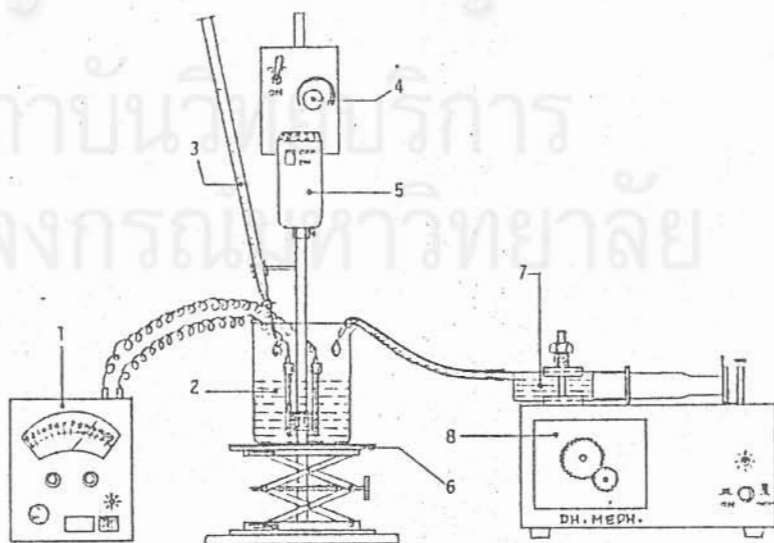
สำหรับวิธีการและขั้นตอน ในการสังเคราะห์ผลึกตะแกรงร่อนนิมเลกุลนั้น สามารถอธิบายได้ดังรูป 3.3 ซึ่งผลึกที่ได้จะอยู่ในรูปของ Na-form ส่วนชุดของอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสารละลาย A B และ C นั้นแสดงไว้ในรูป 3.4





รูป 3.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์ผลึกอะแลงกรีน [27]

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



รูป 3.4 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสารละลาย A B และ C [28]

จากรูป 3.3 สารละลาย A และ B จะถูกเทลงไปผสมกับสารละลาย C ของทั้งสองชุด จากนั้นของผสมในชุดที่ 1 จะถูกแยกเอาส่วนที่ตกตะกอนออกมา และเก็บไว้ผสมกับส่วนที่เป็นของเหลวจากชุดที่ 2 ของผสมใหม่ที่ได้จะถูกนำไปใส่ในเครื่องปฏิกรณ์เพื่อทำการสังเคราะห์ผลึก ผลผลิตที่ได้จากขั้นตอนนี้ เรียกว่า ผลึกดิบ (crude crystal) ซึ่งผลึกดิบจะถูกนำไปล้างด้วยน้ำกลั่นและเผาที่เงื่อนไขที่ต้องการศึกษา ก็จะได้ผลึกของตะแกรงร้อนโมเลกุลที่อยู่ในรูปของ Na-form

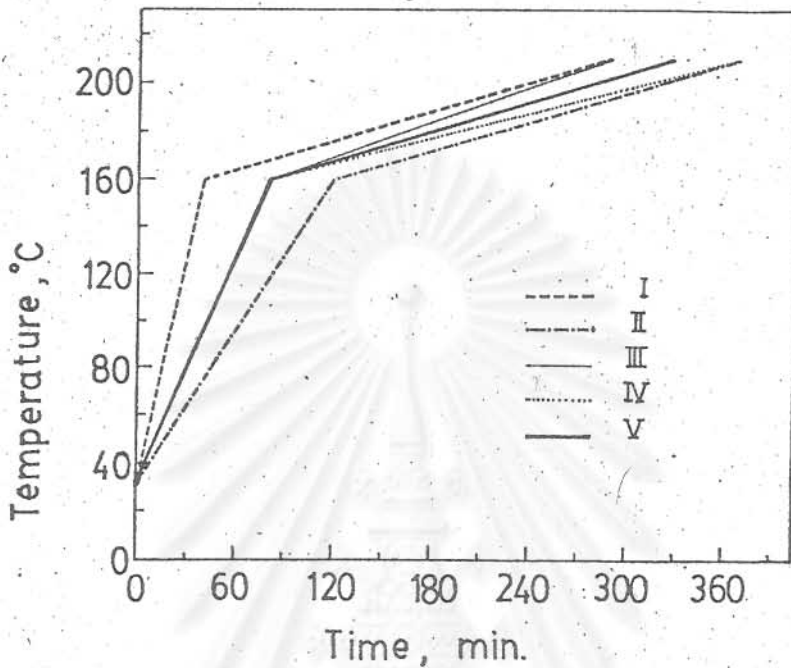
### 3.3 ตัวแปรและเงื่อนไขที่ศึกษา

สำหรับตัวแปรและเงื่อนไขต่างๆที่กำหนดทำการศึกษานครั้งนี้มีดังต่อไปนี้

1. ศึกษาเปรียบเทียบผลของ การใช้และไม่ใช้สารก่อโครงสร้าง ที่มีต่อการเกิดผลึก ทั้งในด้านปริมาณและคุณภาพ
2. ศึกษาผลของความดันต่างๆที่ใช้ในระบบ
3. ศึกษาผลของอัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al
4. ศึกษาผลของอัตราเร็วของการเพิ่มอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์
5. ศึกษาผลของช่วงระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก

สำหรับการศึกษาในส่วนของการใช้และไม่ใช้สารก่อโครงสร้างนั้น จะทำการกำหนดให้ตัวแปรอื่นๆคงที่ คือ Si/Al mole ratio = 80 ความดันตั้งต้นที่อุณหภูมิห้อง = 3 atg ความเป็นกรดเป็นด่างของของผสมในเครื่องปฏิกรณ์ = 10 อัตราเร็วของการเพิ่มอุณหภูมิ ช่วงแรก (จากอุณหภูมิห้อง -160°C) = 1.6°C/min. ช่วงที่สอง (160-210°C) = 0.2°C/min.

ส่วนเงื่อนไขที่ใช้สำหรับการศึกษาผลของตัวแปรอื่นๆนั้น จะทำโดยการใช้สารก่อโครงสร้างตลอดการศึกษา ทั้งนี้แปรเปลี่ยนเฉพาะตัวแปรที่จะทำการศึกษานั้นๆ เช่น ตัวแปรความดัน ศึกษาแปรเปลี่ยนอยู่ในช่วง 1-5 atg ตัวแปร Si/Al mole ratio = 1-200 ตัวแปรอัตราเร็วของการเพิ่มอุณหภูมิ ได้แสดงไว้โดยเส้นปฏิบัติการ (operating lines) ในรูป 3.5 และ ช่วงระยะ



รูป 3.5 เส้นปฏิบัติการสำหรับอัตราเร็วของการเพิ่มอุณหภูมิ

เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์นั้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง 210 °C แล้ว จะรักษาอุณหภูมิคงที่ที่ 210 °C เป็นระยะเวลาดังนี้คือ

Lab I : เพิ่มระยะเวลาต่ออีก 2 ชั่วโมง

Lab II : เพิ่มระยะเวลาต่ออีก 6 ชั่วโมง

Lab III : เพิ่มระยะเวลาต่ออีก 12 ชั่วโมง

### 3.4 วิธีการวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะตัวของผลิตภัณฑ์ผลิตภัณฑ์

สำหรับการศึกษาวิจัยครั้งนี้ วิธีการวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะตัวของผลิตภัณฑ์ผลิตภัณฑ์นั้น ได้เลือกใช้วิธีการพื้นฐานที่สามารถจัดหาเครื่องมือวิเคราะห์ได้ง่ายทันต่อขอบเขตของกำหนดเวลาที่มีอยู่และให้ผลทางการวิเคราะห์สูง วิธีการต่างๆ เหล่านั้น ได้แก่

1. X-ray Diffraction (XRD) patterns
2. Scanning Electron Microscope (SEM)
3. Infrared (IR) spectroscopy
4. Atomic Absorption (AA) spectroscopy

สำหรับรายละเอียดและวิธีการเตรียมตัวอย่างของการตรวจวิเคราะห์ทั้ง  
4 วิธี ได้รวบรวมกล่าวไว้ในภาคผนวก ก.



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

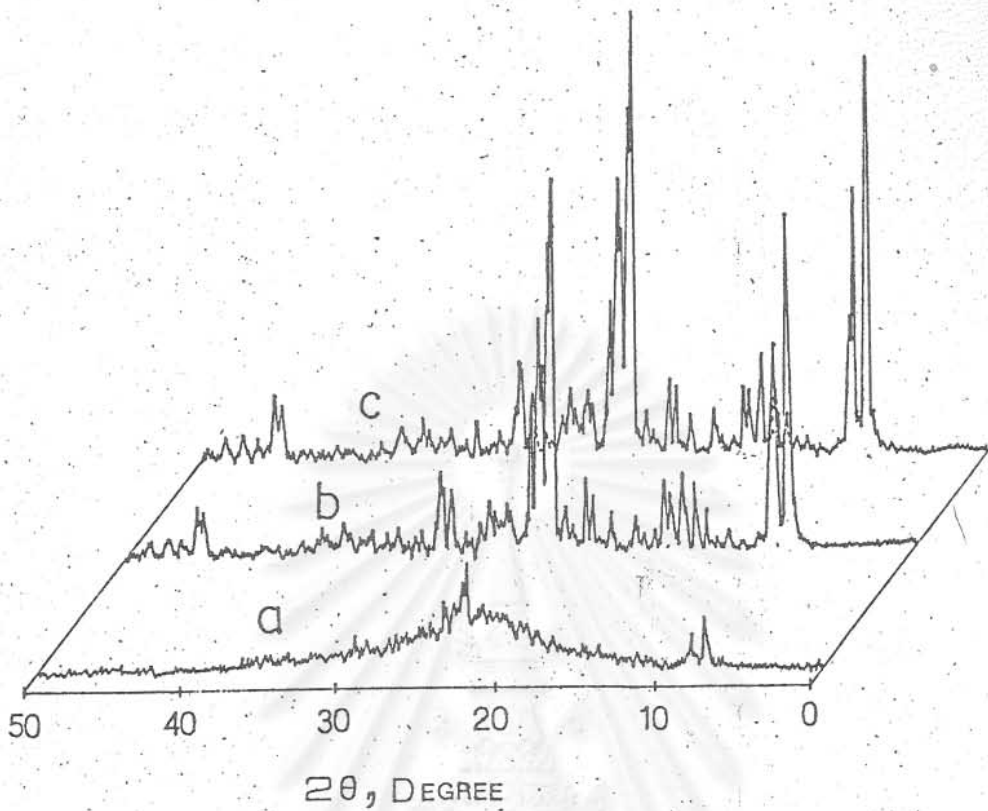
## บทที่ 4

### ผลของการวิจัยและการอภิปรายผล

สำหรับในบทนี้ เป็นการกล่าวถึงผลของการวิจัยพร้อมทั้งการอภิปรายผลดังกล่าว โดยการอภิปรายผลทั้งหมด จะพิจารณาอยู่บนพื้นฐานของคุณสมบัติทางด้านกายภาพของผลิตภัณฑ์ผลึกที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งคุณสมบัติที่สำคัญได้แก่ ขนาดและรูปร่าง รูปแบโครงสร้าง ลักษณะทางเคมีของพื้นผิว และ องค์ประกอบทางเคมีของผลึกที่สังเคราะห์ได้ ส่วนผลของการวิจัยได้แบ่งแนวทางการศึกษาวิจัยออกเป็น 5 แนวทางดังต่อไปนี้ คือ

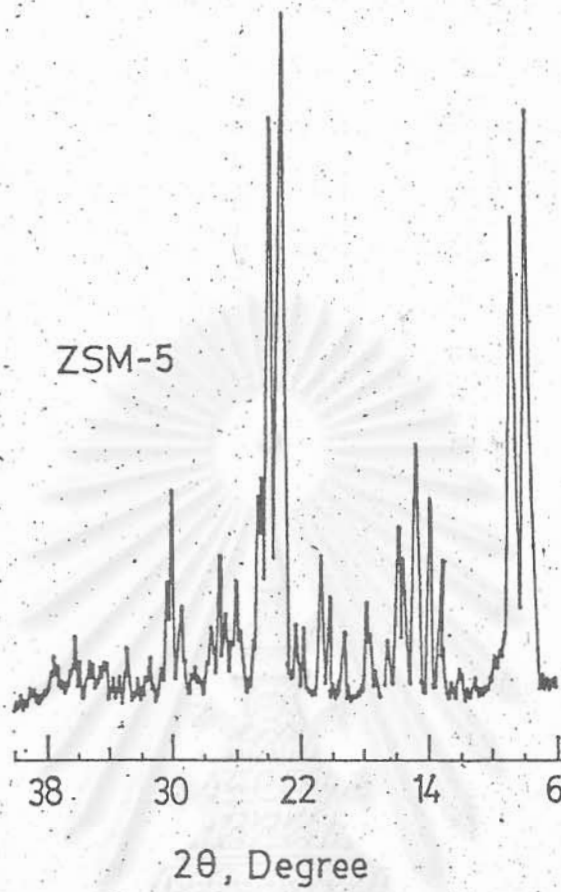
#### 4.1 ผลของสารก่อโครงสร้าง

ในการศึกษาผลของสารก่อโครงสร้าง ได้กำหนดเงื่อนไขการทำกำรสังเคราะห์ไว้ดังนี้ อัตราส่วนเชิงโมลของ Si กับ Al = 40 ความดันเริ่มต้นของระบบ = 3 atg/cm<sup>2</sup> สภาวะความเป็นกรดเป็นด่างประมาณ 9.8-10 อัตราการเพิ่มอุณหภูมิในช่วงแรก = 1.6 °C/min. และ 0.2 °C/min. ในช่วงที่สอง ส่วนตัวแปรเปลี่ยนในการสังเคราะห์ คือ การใช้และไม่ใช้สารก่อโครงสร้าง รูป 4.1 เป็นรูปที่แสดงถึงรูปแบบทางโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ผลึกที่ได้โดยการตรวจวัดทาง x-ray diffraction patterns ทั้งนี้ พบว่า สำหรับกลุ่มของอนุภาคที่ได้จากการใช้สารก่อโครงสร้าง มีการแยกส่วนออกเป็น 2 ชั้น ซึ่งในที่นี้กำหนดเรียกว่า ผลึกส่วนชั้นนอก และ ผลึกส่วนชั้นใน ตามลำดับ สำหรับผลึกที่ได้จากการสังเคราะห์โดยไม่ใช้สารก่อโครงสร้างนั้นไม่มีการแบ่งส่วนเป็นชั้นจากการเปรียบเทียบกับดัชนีรูปแบบมาตรฐานทางโครงสร้างของผลึก (standard x-ray diffraction patterns index) พบว่า รูปแบบทางโครงสร้างของผลึกที่สังเคราะห์ได้ มีรูปแบบผลึกเป็นแบบซีโอไลต์ที่มีชื่อเรียกว่า ZSM-5 ซึ่งได้แสดงรูปแบบทางโครงสร้างมาตรฐานไว้ในรูป 4.2 [30] ทั้งนี้จากรูป 4.1 จะเห็นได้ว่า ผลึกที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้สารก่อโครงสร้าง มีลักษณะของความเป็นผลึก (crystallinity) มากกว่าผลึกที่ได้โดยไม่ใช้สารก่อ

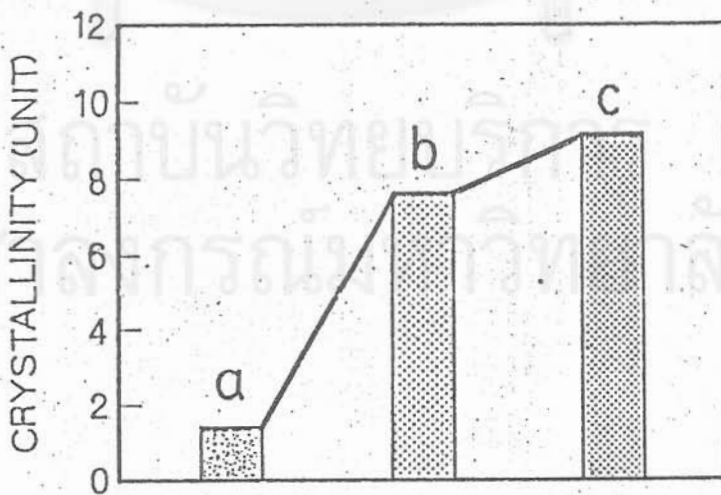


รูป 4.1 XRD patterns ของผลึกที่ได้จาก a: ไม่ใช้สารก่อโครงร่าง b: ใช้สารก่อโครงร่างเกิดชั้นใน c: ใช้สารก่อโครงร่างเกิดชั้นนอก

โครงร่างดังแสดงในรูป 4.3 ซึ่งสามารถพิจารณาได้จากความสูงของยอดหลัก (principal peaks) ในขณะที่ ผลึกที่ได้จากการใช้สารก่อโครงร่างชั้นนอก และชั้นในนั้น มีความเป็นผลึกเกือบเท่าๆกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ชั้นของอนุภาคผลึกที่เกิดขึ้นนั้น เป็นผลเนื่องมาจากการตกตะกอนนั่นเอง ทั้งนี้ อาจอธิบายได้ว่า อนุภาคผลึกชั้นนอก มีการรวมตัวที่มีขนาดและความหนาแน่นมากกว่าอนุภาคผลึกชั้นใน จึงได้แยกตัวตกตะกอนลงมาก่อน แต่อย่างไรก็ดี จุดสำคัญที่น่าสนใจในการศึกษาตัวแปรนี้ พบว่าถึงแม้ผลึกที่ได้จากการไม่ใช้สารก่อโครงร่างจะมีปริมาณน้อยกว่า การใช้สารก่อโครงร่างก็ตาม แต่ทว่าจุดสำคัญจุดนี้ได้เป็นตัวบ่งชี้ให้เห็นว่า การสังเคราะห์ผลึก ZSM-5 โดยไม่ต้องใช้สารก่อโครงร่างก็สามารถทำได้ และจากผลการวิจัยนี้ ได้ก่อให้เกิดความคิดต่อผู้ทำวิจัย ในเรื่องสภาวะที่เหมาะสมของการเกิดผลึกตะแกรงร่อนโมเลกุล โดยไม่ใช้สารก่อโครงร่าง



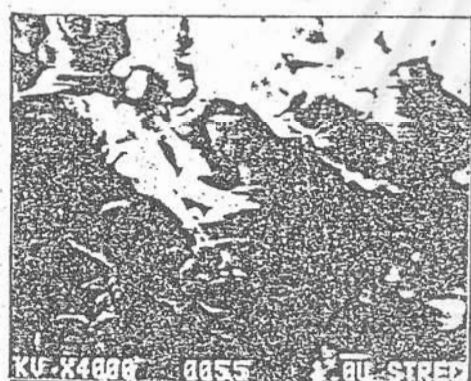
รูป 4.2 XRD pattern ของซีโอไลต์ ZSM-5 [30]



รูป 4.3 ความเป็นผลึก (crystallinity) ของผลิตภัณฑ์สังเคราะห์ได้จาก a: ไม่ใช้สารก่อโครงสร้าง b: ใช้สารก่อโครงสร้างเกิดชั้นใน c: ใช้สารก่อโครงสร้างเกิดชั้นนอก

ซึ่งการทำวิจัยครั้งนี้ ได้ทดลองศึกษาผลดังกล่าวนำร่องไว้บ้างแล้วในหัวข้อ 4.5

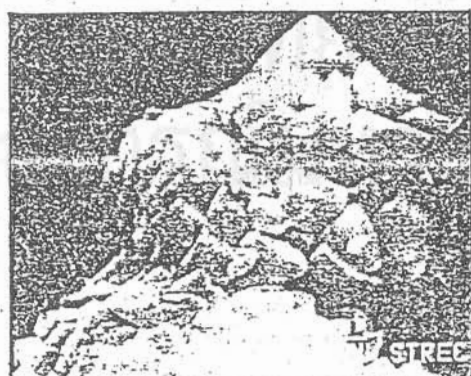
รูป 4.4 เป็นภาพถ่าย SEM (scanning electron microscope) ของผลึกที่สังเคราะห์ได้ โดยการใช่และไม่ใช้สารก่อโครงร่าง ซึ่งจากรูปจะเห็นว่า สำหรับผลึกที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้สารก่อโครงร่าง (B และ C) จะแสดงให้เห็นลักษณะของผลึกได้ชัดเจนกว่า ในขณะที่ไม่ได้ใช้สารก่อโครงร่าง (A) ทั้งนี้จะเห็นว่าผลที่ตรวจวัดได้จาก XRD และ SEM มีความสอดคล้องกัน กล่าวคือ สำหรับการที่ไม่ใช้สารก่อโครงร่างนั้น ผลึกสามารถเกิดขึ้นได้ แต่อัตราการเกิดของผลึกเป็นไปอย่างช้าๆ เมื่อเทียบกับในกรณีที่ใช้สารก่อโครงร่าง ส่วนในด้านรูปร่างและขนาดของผลึกนั้น ผลที่ได้จากการวิจัยครั้งนี้ยังไม่สามารถที่จะทำการวิเคราะห์ได้แน่นอน เนื่องจากผลึกพัฒนาตัวเป็นผลึกยังไม่สมบูรณ์ ซึ่งจำเป็นต้องศึกษานขั้นต่อไป



A



B



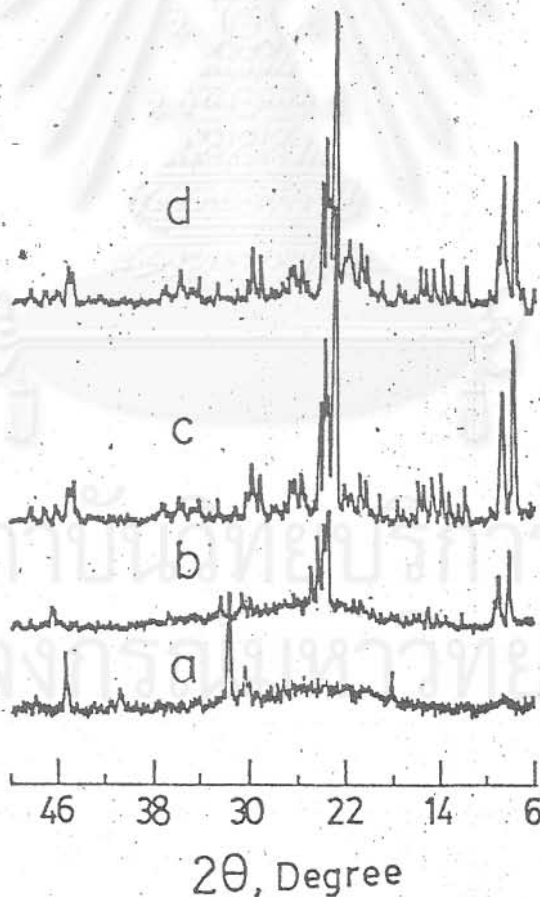
C

รูป 4.4 ภาพถ่าย SEM ของผลึก; A:ไม่ใช้สารก่อโครงร่าง, B:ใช้สารก่อโครงร่างเกิดขึ้นใน, C:ใช้สารก่อโครงร่างเกิดขึ้นนอก



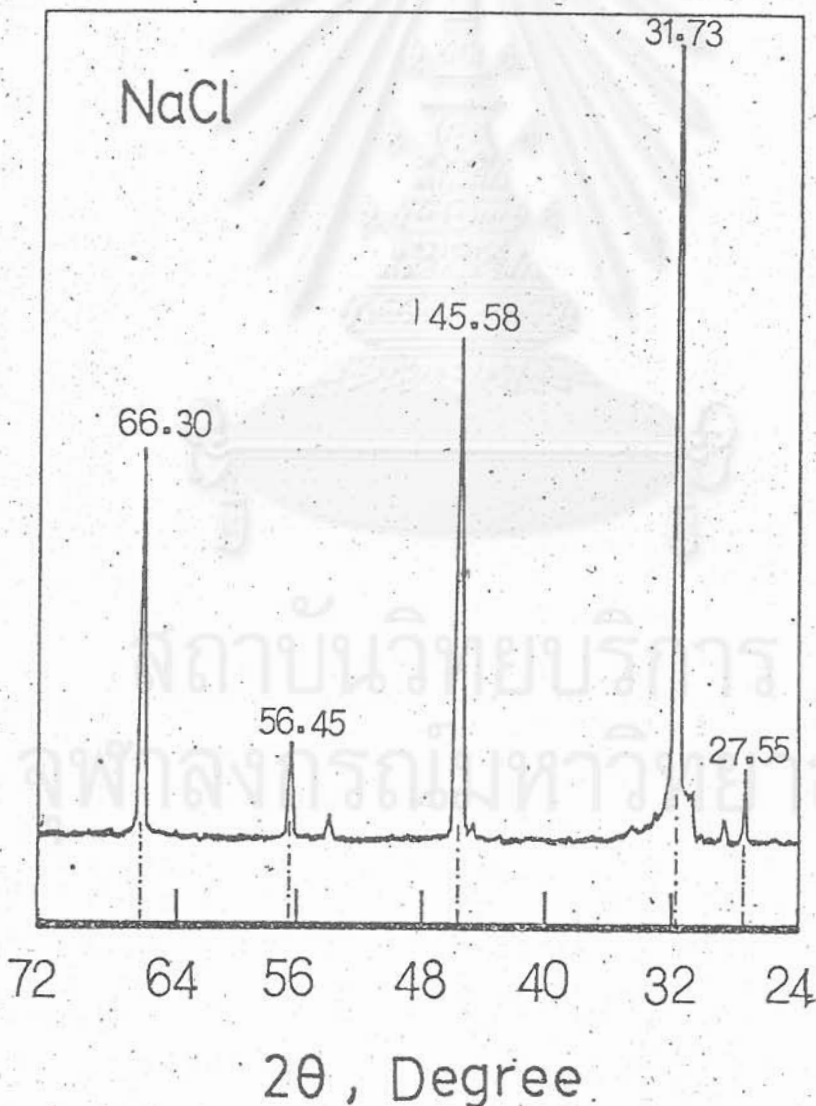
#### 4.2 ผลของอัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al

สำหรับการศึกษาผลของอัตราส่วนเชิงโมลของ Si ต่อ Al นั้น การทดลองได้กำหนดเงื่อนไขสำหรับการสังเคราะห์ ดังนี้ ความดันตั้งต้นของระบบ = 3 atg อัตราการเพิ่มอุณหภูมิช่วงแรก =  $1.6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . และในช่วงหลัง =  $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . ความเป็นกรดเป็นด่างประมาณ 9.8-10 ส่วนตัวแปรผลของอัตราส่วนเชิงโมลเปลี่ยนแปลงอยู่ระหว่าง 20-140 รูป 4.5 แสดงรูปแบบ XRD ของผลึกที่สังเคราะห์ที่อัตราส่วนเชิงโมลต่างๆ ซึ่งก็เห็นได้ว่าผลิตภัณฑ์ผลึกสำหรับอัตราส่วนเชิงโมล Si/Al ที่ 40 100 และ 140 มีรูปแบบโครงสร้างของผลึกเป็นแบบ ZSM-5 ส่วนที่อัตราส่วนเชิงโมล Si/Al = 20 นั้น รูปแบบของผลึกไม่เป็นแบบ ZSM-5 รูปแบบหลักที่แสดงออกมานั้น จากการตรวจ



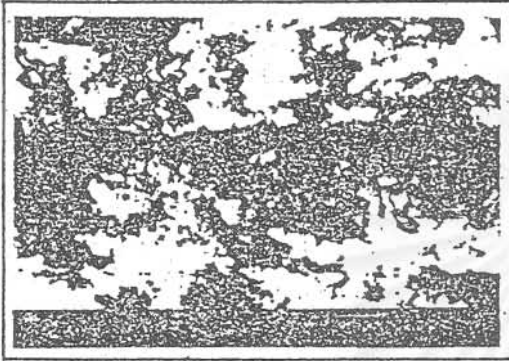
รูป 4.5 รูปแบบ XRD ของผลึกที่อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al ต่างๆ คือ a: 20 b: 40 c: 100 d: 140

สอบเทียบกับรูปแบบมาตรฐาน และการตรวจวัดตัวอย่าง พบว่า รูปแบบหลักดังกล่าว เป็นรูปแบบหลักของ NaCl. (ดังแสดงในรูป 4.6) ผสมอยู่กับรูปแบบอื่นที่ยังตรวจไม่ทราบ แต่มีปริมาณน้อย อย่างไรก็ตาม จากรูป 4.5 อาจสรุปได้ว่าความเป็นผลึก ZSM-5 ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่สังเคราะห์ได้จะเพิ่มมากขึ้น เมื่ออัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al มีค่ามากขึ้น หรืออาจกล่าวได้อีกนัยหนึ่งว่า ปริมาณผลึก ZSM-5 จะมีมากขึ้น เมื่อส่วนประกอบโครงสร้างของผลึกมีปริมาณของ Al น้อยลง สำหรับความเป็นผลึก สามารถแสดงความสัมพันธ์กับปริมาณของผลึกได้โดยตรง เนื่องจากการตรวจวัดใช้ปริมาณของผลึกตัวอย่างที่เท่ากัน ดังนั้น ความเข้มของรูปแบบ (peak intensity) ก็สามารถบ่งชี้ถึงปริมาณของผลึกได้



รูป 4.6 รูปแบบ XRD ของเกลือ NaCl

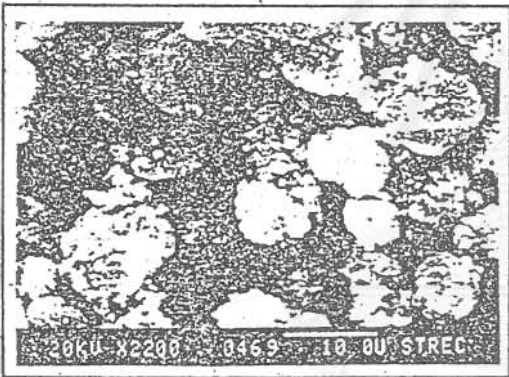
จากการศึกษาทางภาพถ่าย SEM ของผลึกทั้งหมด ในรูป 4.7 แล้ว จะพบว่า นอกจากอัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al จะมีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ผลึกที่จะสังเคราะห์ได้แล้ว ยังมีผลต่อ รูปร่างและขนาดของผลึกที่ได้อีกด้วย ทั้งนี้จะเห็น



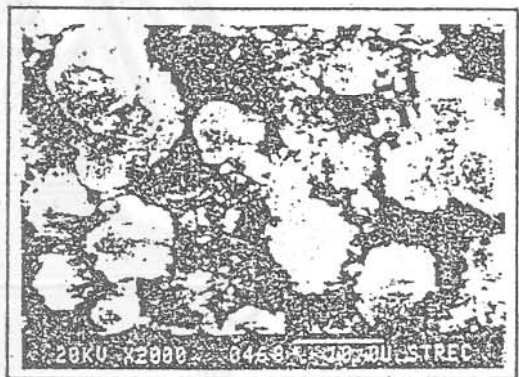
Si:Al = 20



Si:Al = 40



Si:Al = 100



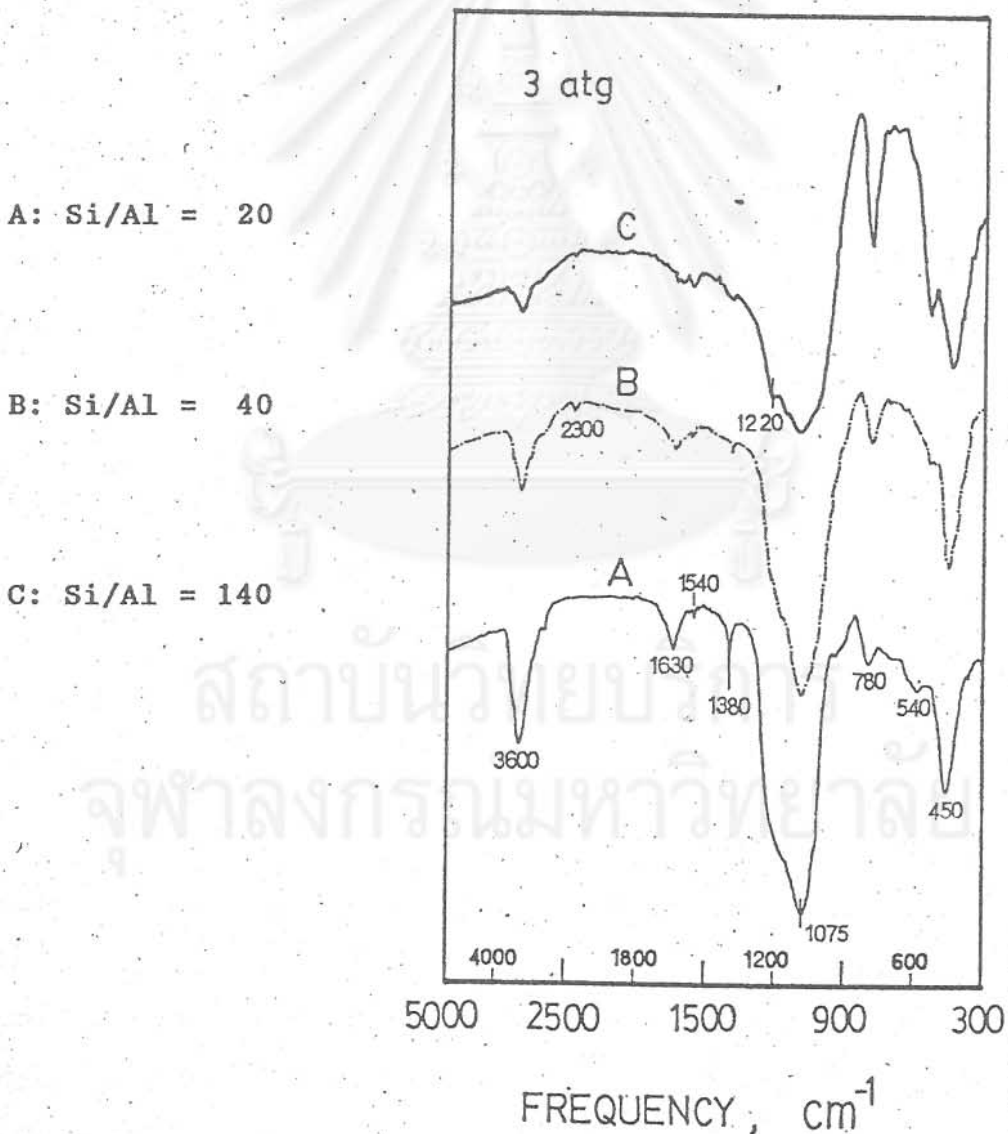
Si:Al = 140

รูป 4.7 ภาพถ่าย SEM ของผลึกที่อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al ต่างๆ

ได้ว่า ที่อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al มีค่าน้อย กล่าวคือ 20 และ 40 รูปร่างลักษณะของผลึกจะเป็นแบบเหลี่ยมเล็กๆหลายหน้า (multifaces) ในขณะที่ ที่อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al มีค่ามาก (100 และ 140) รูปร่างของผลึกจะมีลักษณะเป็นแบบซ้อนกันเป็นชั้นๆ และนอกจากนี้ จุดที่น้ำสังเกิด จะพบว่า ขนาดของผลึกที่สังเคราะห์ได้ จะมีขนาดเล็กลง เมื่อเงื่อนไขของอัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al มีค่าน้อยลง ซึ่งจากผลดังกล่าว แสดงให้เห็นว่า ปริมาณ

ความเข้มข้นของสาร (Si หรือ Al) ที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก มีผลโดยตรงต่อทั้งทางด้าน ปริมาณและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ผลึกที่สังเคราะห์ได้

รูป 4.8 แสดงผลของการตรวจวัด การดูดซึมแสงอินฟราเรด (infrared absorption spectroscopy, IR) ของตัวอย่างผลึก ที่อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al ต่างๆ การตรวจวัด IR จะทำให้ทราบถึง สภาพและสภาวะแวดล้อมทางเคมี สำหรับโครงสร้างและพื้นผิวของผลึก ซึ่งจะ เป็นตัวบ่งบอกให้ทราบถึงคุณสมบัติต่างๆที่สำคัญของผลึก ในการจะนำไปประยุกต์ใช้งาน เช่น การดูดซับ การแลกเปลี่ยนประจุ การเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น จากรูป 4.8 จะเห็น



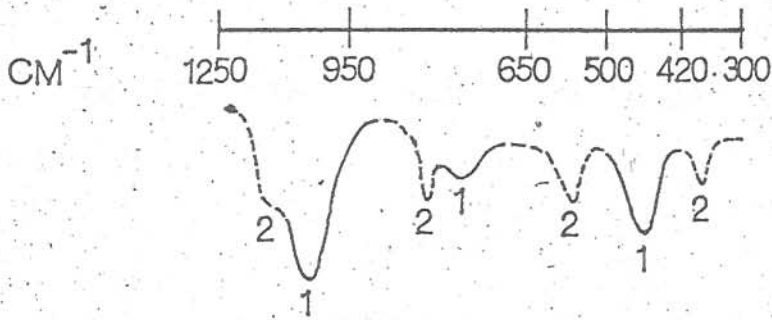
รูป 4.8 รูปแบบการดูดซับ IR ของผลึกที่อัตราส่วนของ Si/Al ต่างๆ

ได้ว่า รูปแบบของการดูดซับ IR ของผลึกที่อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al ต่างกัน จะมีรูปแบบที่แตกต่างกันไปบ้าง ทั้งในด้านความเข้มข้น (intensity) และ ตำแหน่งของความถี่ (frequency) ของการดูดซับ โดยจะเห็นได้ว่า รูปแบบลักษณะของการดูดซับที่ความถี่ในช่วงประมาณ 1070-1100 จะมีลักษณะที่กว้างขึ้น (broad) และมี peak เพิ่มขึ้นที่ความถี่ 1220 สำหรับผลึกที่อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al มีค่ามากขึ้น ในขณะที่ ผลึกที่มีอัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al ที่มีค่าน้อยกว่า (20) จะมี peak ที่แตกต่างจากผลึกที่มีอัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al สูงกว่า ที่ความถี่ 2300 และ 1380 อย่างไรก็ตาม สำหรับการศึกษาดัง

ตาราง 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ของการดูดซับกับลักษณะโครงสร้างทางเคมี [31]

	Frequency, $\text{cm}^{-1}$
<b>Internal Tetrahedra</b>	
Asym. stretching	1200 - 950
Sym. stretching	720 - 650
T-O bending	420 - 500
<b>External Linkages</b>	
Double ring	650 - 500
Pore opening	300 - 420
Sym. stretching	750 - 820
Asym. stretching	1050 - 1150 (sh)

โครงสร้างเคมีของผลึกซีโอไลต์โดย IR นั้น ช่วงความถี่ที่สำคัญจะเป็นความถี่อินฟราเรดช่วงกลาง คือ ระหว่าง 1300-200  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งตาราง 4.1 ได้แสดงความสัมพันธ์ของความถี่ของการดูดซับ กับลักษณะโครงสร้างทางเคมีของกลุ่มธาตุต่างๆที่มีอยู่ในผลึก [31] และสามารถเขียนแสดงเป็นภาพตัวอย่างได้ดังรูป 4.9



1= INTERNAL STRUCTURE INSENSITIVE  
2= EXTERNAL STRUCTURE SENSITIVE

รูป 4.9 แสดงตัวอย่างตำแหน่งความถี่ของการดูดซับ IR กับลักษณะ  
โครงสร้างเคมีของผลึก [31,32]

สำหรับแถบ (band) จากรูป 4.8 ที่ตำแหน่งความถี่  $780\text{ cm}^{-1}$  นั้น เป็นลักษณะของ Si-O vibration และแถบที่ความถี่  $540\text{ cm}^{-1}$  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 ซึ่งมักจะพบกับผลึกซีโอไลต์โดยทั่วไป สำหรับแถบความถี่ที่  $1075\text{ cm}^{-1}$  เป็นความถี่ที่แสดงลักษณะของ Si-O-Al stretching ดังนั้นขนาดของแถบจึงแปรผันโดยตรงกับปริมาณขององค์ประกอบ Al ที่มีอยู่ในผลึก ส่วนผลึกที่มีปริมาณของ Si เพิ่มขึ้น ความเข้มของการดูดซับ IR จะลดลง ในขณะที่ลักษณะของแถบจะกว้างมากขึ้น และมีแถบที่ความถี่ประมาณ  $1000$  และ  $1220\text{ cm}^{-1}$  เห็นได้ชัดเจนขึ้น ดังนั้นที่ช่วงความถี่ทั้งสองนี้ น่าจะเป็นช่วงความถี่ที่แสดงถึงลักษณะของ Si-O-Si stretching ที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Si ในผลึก ซึ่งสอดคล้องกับผลของการวิเคราะห์ทางองค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ผลึกที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการตรวจวิเคราะห์ทาง atomic absorption ดังแสดงไว้ในตาราง 4.2 จากตาราง 4.2 จะเห็นได้ว่าปริมาณของ Si และ Al ที่มีอยู่ในผลึกนั้น มีลำดับเป็นไปตามที่กำหนด ถึงแม้ว่าจะมีอัตราส่วนเชิงโมลของ Si และ Al ต่างไปจากเงื่อนไขที่ต้องการ แต่ผลที่ได้ก็สอดคล้องกับการตรวจวัดคุณสมบัติทางกายภาพอื่นๆ ที่อภิปรายมาแล้วข้างต้น

สำหรับค่าอัตราส่วนเชิงโมลของ Si และ Al ของผลึกที่สังเคราะห์ได้มี

ตาราง 4.2 องค์ประกอบทางเคมี Si และ Al ของผลิตภัณฑ์ผลึก  
ที่ตรวจวิเคราะห์ได้ที่อัตราส่วนเชิงโมลต่างๆ

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

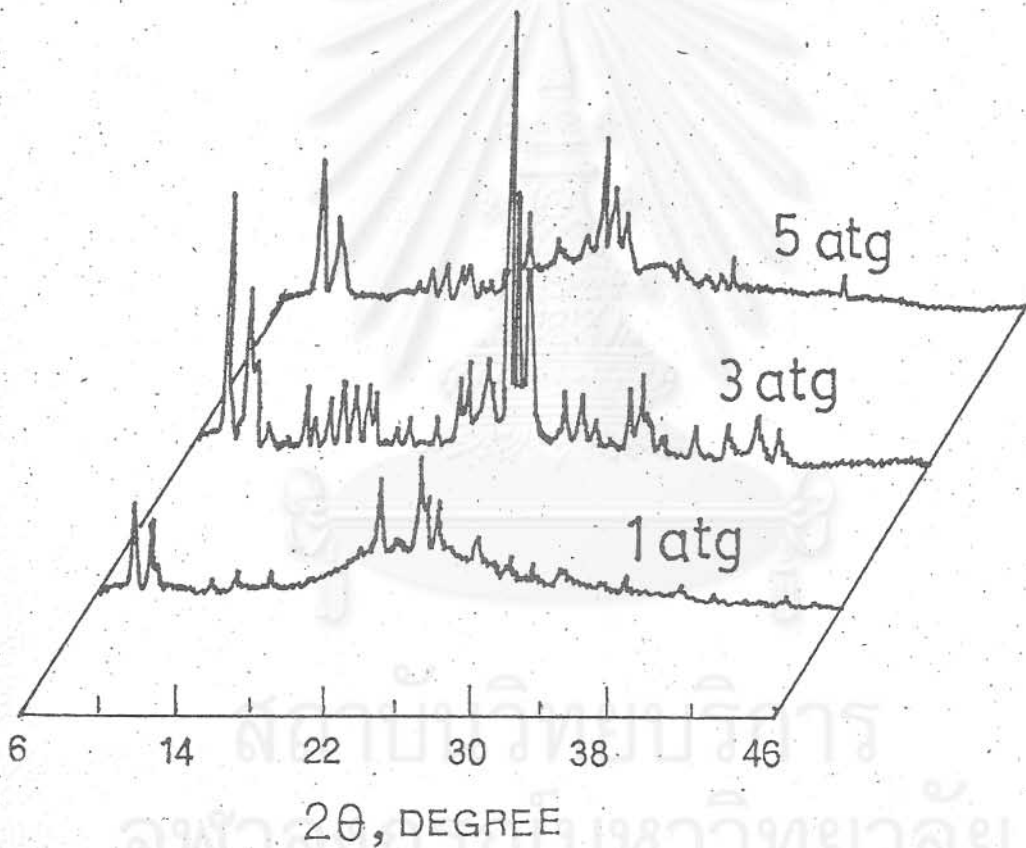
ค่าแตกต่างไปจากค่าที่กำหนดนั้น อาจจะเนื่องมาจากเงื่อนไขที่ใช้ทำการสังเคราะห์ผลึกยังไม่สมบูรณ์พอ จึงทำให้ Si เข้าไปทำปฏิกิริยาก่อเป็นโครงสร้างของผลึกได้ในปริมาณที่น้อยกว่าต้องการ ซึ่งเรื่องนี้เป็นอีกจุดหนึ่งที่นักวิจัยด้านนี้ให้ความสนใจศึกษากันมาก แต่น่าเสียดายที่มีการเปิดเผยทางวิชาการอยู่น้อย เนื่องจากเพื่อผลประโยชน์ทางการค้า

อย่างไรก็ดี จากผลการวิจัยดังกล่าว บอกให้ทราบว่า สำหรับการที่จะสังเคราะห์ผลึกตะแกรงร่อนโมเลกุล เพื่อนำไปใช้ในการเป็นสารดูดซับหรือตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ต้องการให้มีพื้นที่ผิวต่อน้ำหนักของสารมีค่ามากแล้ว ควรควบคุมให้อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al ในผลึก มีค่าน้อยๆ สำหรับการตรวจพบรูปแบบผลึกของ ZSM-5 ในการตรวจวัดด้วย SEM โดยไม่มียอดหลักแสดงให้เห็นใน XRD ที่อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al = 20 นั้น เหตุผลหนึ่งที่น่าเป็นไปได้ คือ เนื่องจากถ้าปริมาณของผลึกที่ต้องการมีปริมาณอยู่น้อย (5-10% แล้วแต่ชนิดของผลึก) จะส่งผลให้ความเข้มของยอดหลักมีไม่มากพอที่เครื่องจะทำการตรวจวัดได้ [33]

#### 4.3 ผลของความดันเริ่มต้นของระบบ

ในการศึกษาผลของความดันเริ่มต้นของระบบ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก

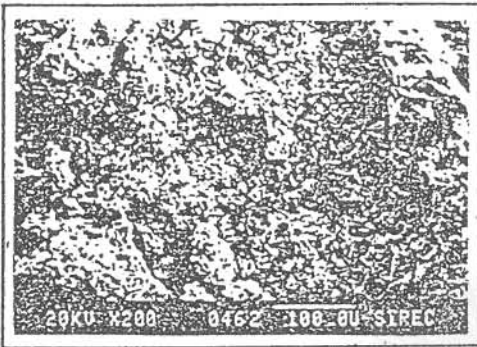
ในการทำวิจัยนี้ ได้กำหนดเงื่อนไขของการสังเคราะห์ดังนี้ อัตราส่วนเชิงโมล = 70 อัตราการเพิ่มอุณหภูมิช่วงแรก =  $1.6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . และช่วงหลัง =  $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . ความเป็นกรดเป็นด่างประมาณ 9.8-10 ส่วนตัวแปรความดันเริ่มต้นของระบบที่ศึกษาแปรเปลี่ยนอยู่ระหว่าง 1-5 atg จากผลการศึกษาจะเห็นได้ว่า รูปแบบทางโครงสร้างของผลึกซึ่งตรวจวัดโดย XRD ดังแสดงในรูป 4.10 ผลิตภัณฑ์ผลึกที่ได้ตลอดช่วงความดันเริ่มต้นที่ทำการทดลองมีรูปแบบของโครงสร้างเป็นแบบ ZSM-5 ทั้งหมด แต่กระนั้นก็ตาม จะพบว่า สำหรับที่ความดันเริ่มต้น



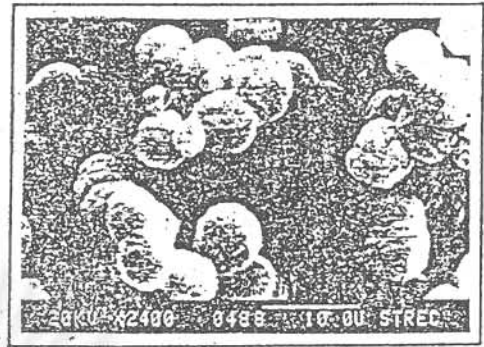
รูป 4.10 รูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่ความดันเริ่มต้นต่างๆ

= 3 atg ผลิตภัณฑ์ผลึกที่ได้จะมีเปอร์เซ็นต์ของความเป็นผลึกมากกว่าที่ความดันเริ่มต้น 1 และ 5 atg ตามลำดับ จากผลดังกล่าวบ่งชี้ให้เห็นว่า เงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับตัวแปรด้านความดันเริ่มต้นนั้นควรมีค่าอยู่ประมาณ 3 atg จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ผลึก ZSM-5 มากที่สุด อย่างไรก็ตาม จากการตรวจวัดรูปร่างและขนาดของผลึกที่ได้โดยภาพถ่าย SEM ที่แสดงไว้ในรูป 4.11 พบว่า ผลิตภัณฑ์ได้สำ

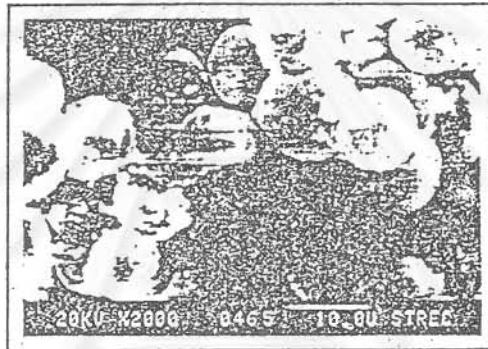




1 atg



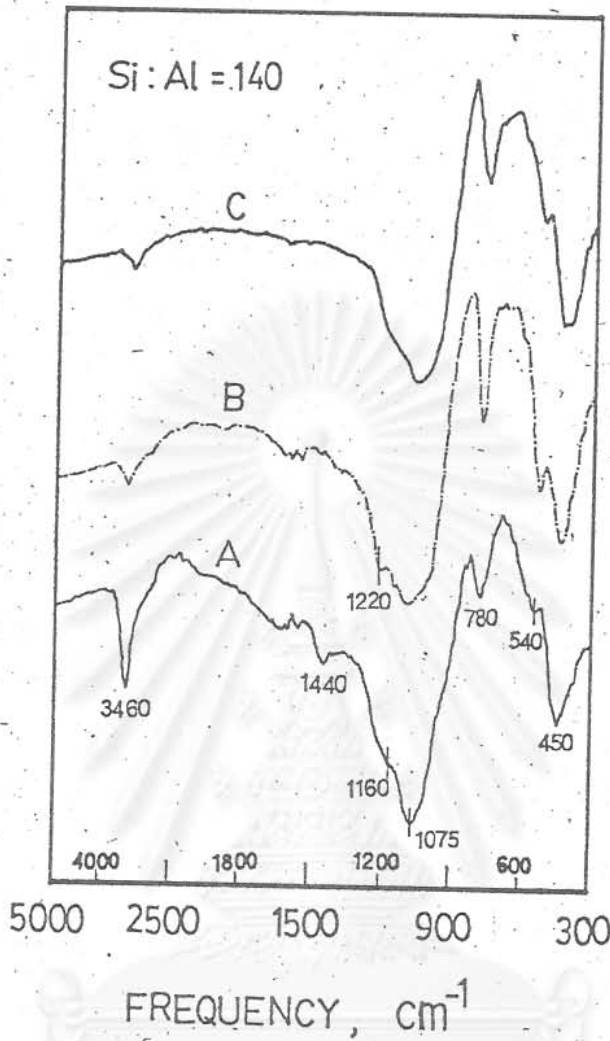
3 atg



5 atg

รูป 4.11 ภาพถ่าย SEM ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่ความดันเริ่มต้นต่างๆ

หรับที่ความดันเริ่มต้น 3 และ 5 atg มีรูปร่างของผลึกที่ชัดเจนกว่าที่ความดันเริ่มต้น 1 atg นอกจากนี้ จากรูป 4.11 ยังบอกให้ทราบว่า ที่ความดันเริ่มต้นมีค่าสูงขึ้น ขนาดของผลิตภัณฑ์ผลึกที่สังเคราะห์ได้ก็จะใหญ่ขึ้น และจากลักษณะภาพที่ปรากฏสำหรับผลึกที่ความดันเริ่มต้น 5 atg นั้น แสดงให้ทราบว่า ภายใต้อุณหภูมิเริ่มต้นที่สูงขึ้นนั้น การที่จะทำการสังเคราะห์ผลึกให้ได้ตามที่ต้องการ (ZSM-5) ทั้งในด้านรูปร่างและขนาดมีความเป็นไปได้มากกว่าที่ความดันเริ่มต้นต่ำ แต่จะต้องทำการแปรปรับค่าเงื่อนไขตัวแปรเปลี่ยนตัวอื่นๆให้เหมาะสมด้วย ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวสามารถตรวจพบได้เช่นกัน โดยการศึกษาลักษณะการดูดซับ IR ของผลึกที่ได้ ซึ่งรูป 4.12 แสดงลักษณะรูปแบบการดูดซับ IR ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่ความดันเริ่มต้นต่างๆ จากรูปจะเห็นได้ว่ารูปแบบของการดูดซับ IR ของผลึกสำหรับที่ความดันเริ่มต้น 1 atg มีลักษณะที่แตกต่างไปจากของผลิตภัณฑ์



รูป 4.12 รูปแบบการดูดซับ IR ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่ความดันเริ่มต้น  
A = 1 atg, B = 3 atg, C = 5 atg

ผลึกที่ความดันเริ่มต้น 3 และ 5 atg ตามลำดับ โดยเฉพาะการดูดซับของแถบที่ช่วงความถี่ 1000-1200 780 และ 540  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ ซึ่งรายละเอียดเกี่ยวกับความสัมพันธ์ของตำแหน่งความถี่ของการดูดซับกับลักษณะโครงสร้างทางเคมีของผลิตภัณฑ์ผลึก ได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 4.2 ซึ่งดังได้ทราบแล้วว่า รูปแบบของการดูดซับ IR นอกจากจะขึ้นอยู่กับธรรมชาติโครงสร้างของผลึกแล้วยังขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของผลึกนั้นๆอีกด้วย ตาราง 4.3 แสดงองค์ประกอบทางเคมีสำหรับ Si และ Al ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่สังเคราะห์ได้ที่ความดันเริ่มต้นต่างๆ โดยการตรวจวิเคราะห์ด้วย atomic absorption จากผลการ

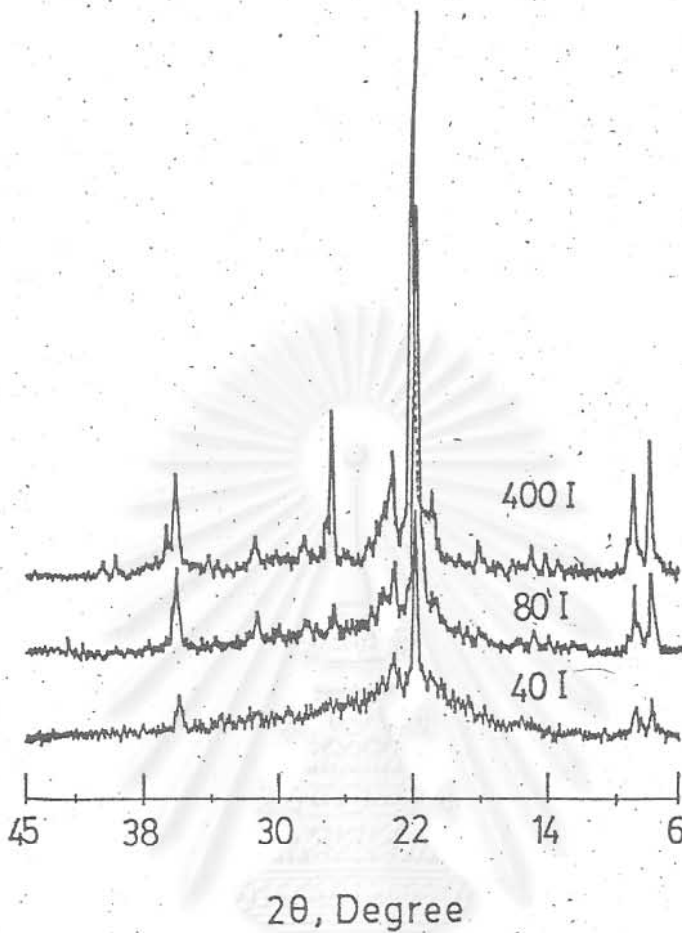
ตาราง 4.3 องค์ประกอบทางเคมี Si และ Al ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่ความดันเริ่มต้นต่างๆ

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

ที่ได้แสดงไว้ในตาราง 4.3 นั้น จะเห็นได้ว่าปริมาณองค์ประกอบของ Si และ Al ที่มีอยู่ในผลิตภัณฑ์ผลึกที่สังเคราะห์ได้ที่ความดันเริ่มต้นต่างๆ มีค่าอยู่ในช่วงที่ใกล้เคียงกันมาก จนอาจถือได้ว่า ไม่มีความแตกต่างกันมากนักในด้านขององค์ประกอบทางเคมีสำหรับ Si และ Al ของผลึกดังกล่าว ด้วยเหตุนี้ จึงสรุปได้ว่าการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติในด้านต่างๆ ที่อภิปรายถึงข้างต้นในหัวข้อ 4.3 เป็นผลมาจากเงื่อนไขตัวแปรความดันเริ่มต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก

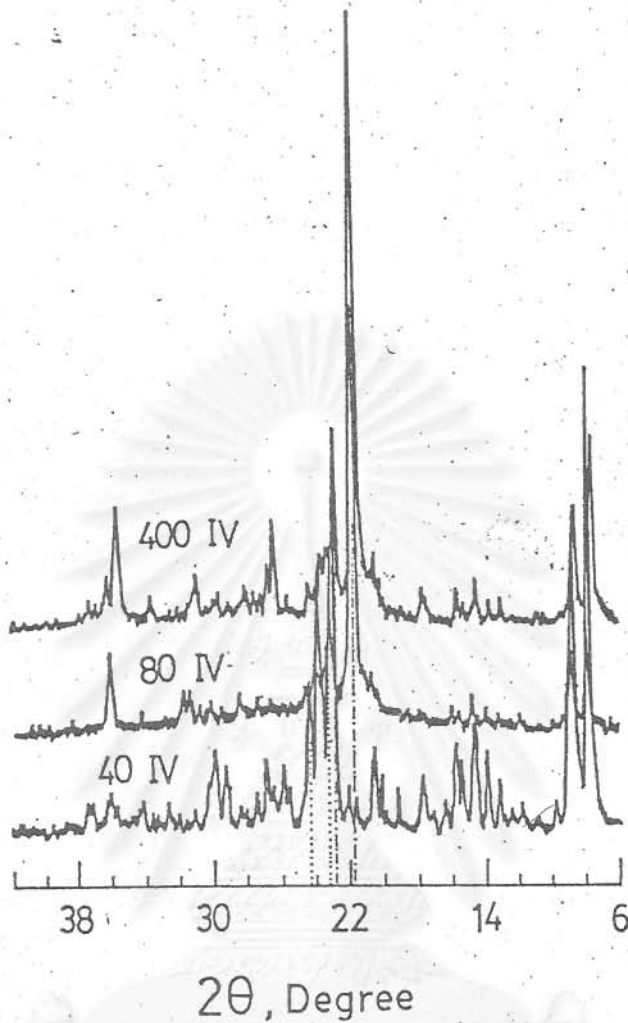
#### 4.4 ผลของอัตราเร็วของการเพิ่มอุณหภูมิ

สำหรับการศึกษาตัวแปรในเรื่องอัตราเร็วของการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกนั้น เงื่อนไขที่กำหนดสำหรับตัวแปรร่วมอื่น ๆ มีดังนี้ อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al อยู่ระหว่าง 80-400 ความดันเริ่มต้น = 3 atg ความเป็นกรดเป็นด่างของการผสม = 9.8-10 อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็นไปตามรูป 3.5 รูป 4.13 และ 4.14 แสดงรูปแบบ XRD ซึ่งเป็นรูปแบบโครงสร้างทางผลึกของผลิตภัณฑ์ผลึก ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ อัตราที่ I และ IV ตามลำดับ จากผลที่ตรวจวัดได้จะเห็นได้ว่า ตำแหน่งของ peak หลักของรูปแบบ XRD สำหรับทุกอัตราส่วนโมลของอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ อัตราที่ I จะปรากฏขึ้นที่  $2\theta$  มีค่าเท่ากับ 21.8 องศา ซึ่งแตกต่างไปจาก peak หลักของ ZSM-5 ที่ปรากฏที่ 23.3 องศา อันเป็นผลิตภัณฑ์ผลึกที่ได้จากการเพิ่มอุณหภูมิใน



รูป 4.13 รูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่อัตราการผลิตเพิ่มอุณหภูมิอัตราที่ I สำหรับ Si/Al = 40 80 และ 400 ตามลำดับ

อัตราที่ III ของรูป 3.5 (ดูหัวข้อ 4.1 - 4.3 ประกอบ) ผลที่ได้นี้แสดงว่า เห็นว่า อัตราการผลิตเพิ่มอุณหภูมิมีผลอย่างมากต่อรูปแบบทางโครงสร้างของผลึกที่ต้องการจะทำการสังเคราะห์ สำหรับรูปแบบ XRD ของผลึกในรูป 4.13 ถึงแม้ว่ายังไม่สามารถตรวจสอบพบ จากแท็บเล็ตที่กดขึ้นทางโครงสร้างของผลึกว่าเป็นผลึกชนิดใดก็ตาม แต่ถ้าเทียบดูจากลักษณะของ peak ประกอบแล้ว ผลึกดังกล่าวมีความน่าที่จะเป็นรูปแบบโครงสร้างของซีโอไลต์เช่นกัน ทั้งนี้การที่จะทำการตรวจพิสูจน์ยืนยันรูปแบบทางโครงสร้างของผลึก (โดยเฉพาะที่ไม่มีบันทึกอยู่ก่อน) ให้แน่ชัดนั้น จะต้องใช้การตรวจวัดคุณสมบัติทางด้านโครงสร้างที่สำคัญอื่นๆ มาพิจารณาประกอบด้วย ซึ่งเป็นเรื่องที่ค่อนข้างจะยุ่งยากและใช้เวลามาก ด้วยเหตุนี้การศึกษาวิจัยในครั้งนี้ จึงคงมุ่งประเด็นการอภิปรายไปเพียงที่ผลของอัตรา



รูป 4.14 รูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่อัตราการเพิ่มอนุภาคนิวเคลียสที่ IV สำหรับ  $Si/Al = 40$  80 และ 400 ตามลำดับ

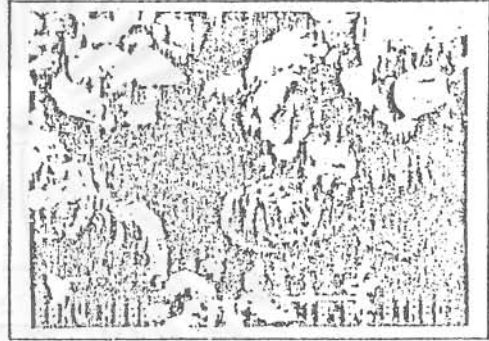
การเพิ่มอนุภาคนิวเคลียสที่นั่นก่อน ดังนั้นเมื่อย้อนกลับมาพิจารณาผลของอัตราการเพิ่มอนุภาคนิวเคลียสในรูป 4.14 ซึ่งเป็นการเพิ่มอนุภาคนิวเคลียสที่อัตราที่ IV จะพบว่า สำหรับผลิตภัณฑ์ผลึกที่อัตราส่วนเชิงโมล  $Si/Al$  มีค่าเท่ากับ 40 มีรูปแบบของ XRD ที่เป็นแบบ ZSM-5 ซึ่งแตกต่างไปจากรูปแบบของ  $Si/Al$  ที่ 80 และ 400 ตามลำดับ นั่นคือ อัตราการเพิ่มของอนุภาคนิวเคลียสยังเป็นตัวแปรค่าที่คงที่สำหรับอัตราส่วนเชิงโมลหนึ่งๆอีกด้วย ผลลัพธ์ดังกล่าวได้ชี้และยืนยันให้เห็นว่าตัวแปรหนึ่งๆ ในเงื่อนไขของการสังเคราะห์ผลึกนั้น นอกจากจะส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติของผลึกโดยตรงแล้ว ยังส่งผลกระทบต่อตัวแปรอื่นๆเป็นอย่างมากอีกด้วย ซึ่งเป็นการแสดงให้เห็นถึงความสลับซับซ้อนและยุ่งยาก ในการที่จะทำการเลือกหาเงื่อนไข

เซที่เหมาะสม สำหรับการทำการสังเคราะห์ผลึก เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีทั้งปริมาณ และคุณภาพตามต้องการได้อย่างสมบูรณ์

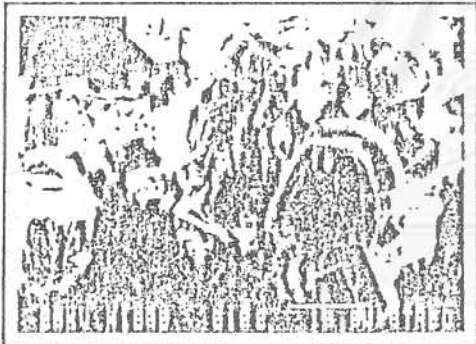
รูป 4.15 แสดงภาพถ่าย SEM ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่ได้จากการสังเคราะห์ ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆ จากรูปจะเห็นได้ว่า ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่ำ



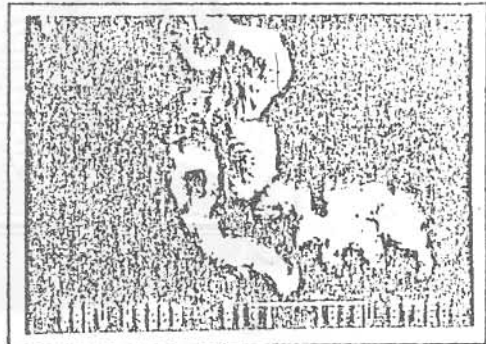
Si : Al = 40 Temp. rate 1



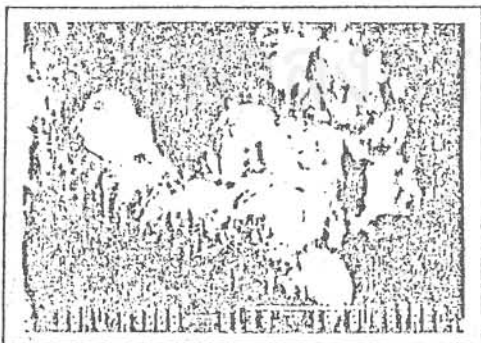
Si : Al = 80 Temp. rate 1



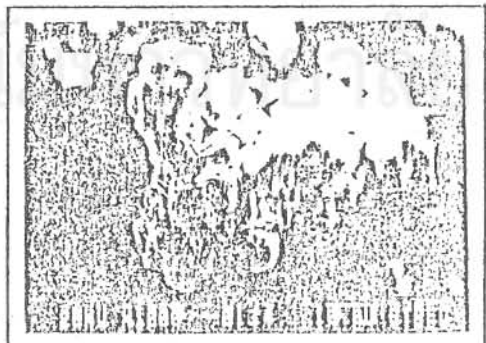
Si : Al = 400 Temp. rate 1



Si : Al = 40 Temp. rate 4



Si : Al = 80 Temp. rate 4



Si : Al = 400 Temp. rate 4

รูป 4.15 ภาพถ่าย SEM ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่างๆ

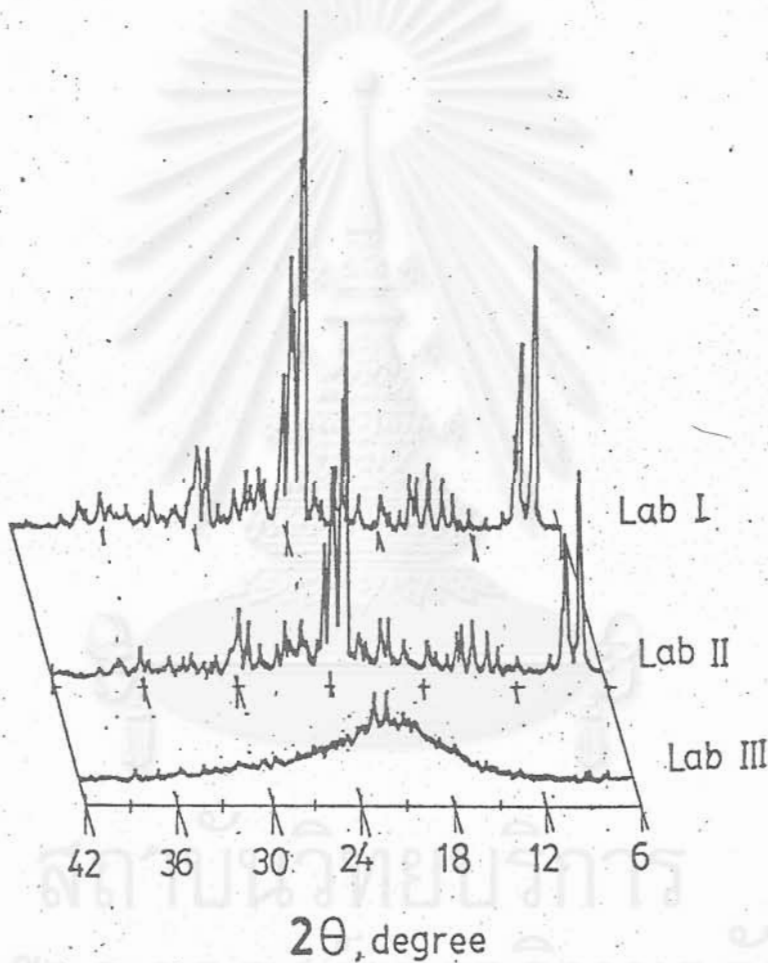
ที่ I รูปร่างของผลึกมีความเป็นระเบียบและชัดเจนน้อยกว่า ที่อัตราการเพิ่ม IV ทั้งนี้อาจจะเนื่องมาจากการที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เป็นผลทำให้การเกิดปฏิกิริยาเป็นไปแบบปฏิกิริยาขนาน กล่าวคือ สารตั้งต้นชนิดเดียวกันสามารถที่จะดำเนินทิศทางของปฏิกิริยาให้ผลิตภัณฑ์ได้หลายชนิดในเวลาพร้อมๆกัน ด้วยเหตุนี้จึงทำให้การเพิ่มอุณหภูมิช้าๆอย่างเหมาะสม เช่น อัตราการเพิ่มที่ IV มีผลทำให้ปฏิกิริยาการเกิดผลึกดำเนินไปแบบอนุกรม คือ สารตั้งต้นจะค่อยๆดำเนินปฏิกิริยาเปลี่ยนไปเป็นสารขั้นตอนกลาง (intermediates) อื่นๆ ตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นและพัฒนาไปสู่การเป็นผลึกผลิตภัณฑ์ในที่สุด กระบวนการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว นอกจากจะส่งผลทำให้ผลิตภัณฑ์ผลึกที่ได้มีความเป็นระเบียบในด้านรูปร่างของผลึกแล้ว ยังช่วยทำให้ขนาดของผลึกผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีความสม่ำเสมอ อันเป็นสิ่งพึงประสงค์สำหรับการสังเคราะห์ผลึกเกือบทุกชนิดอีกด้วย

#### 4.5 ผลของช่วงระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก

สำหรับมูลเหตุของการทำการศึกษา ผลของช่วงระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกนั้น ดังได้กล่าวไว้แล้วในการอภิปราย ในหัวข้อ 4.1 ดังนั้น การทดลองจึงได้กำหนดเงื่อนไขของการสังเคราะห์ผลึกออกเป็น 2 ส่วน ดังนี้คือ

1. เงื่อนไขการสังเคราะห์ : ใช้น้ำสารก่อโครงสร้าง อัตราส่วนเชิงโมลของ  $Si/Al = 80$  ความเป็นกรดเป็นด่างของการผสมมีค่าประมาณ 9.8-10 อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็นอัตราที่ V ของรูป 3.5 ตัวแปรช่วงระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก กำหนดแปรเปลี่ยนที่ระยะเวลาช่วงสุดท้าย โดยการแปรเปลี่ยนขยายระยะเวลาออกไปในช่วงระหว่าง 2-12 ชั่วโมง
2. เงื่อนไขการสังเคราะห์ : ใช้น้ำสารก่อโครงสร้าง อัตราส่วนเชิงโมลของ  $Si/Al = 70$  ความเป็นกรดเป็นด่างของการผสมมีค่าประมาณ 9.8-10 อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็นไปตามอัตราที่ V ของรูป 3.5 ตัวแปรเปลี่ยนที่ศึกษาคือช่วงระยะเวลาของการเกิดผลึกซึ่งกำหนดตามรูป 4.19

สำหรับผลการศึกษานี้เงื่อนไขขั้นตอนที่ 1 รูป 4.16 แสดงรูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่ช่วงระยะเวลาช่วงสุดท้ายต่างๆ จากรูปจะเห็นได้ว่า รูปแบบโครงสร้างภายในของผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่จะเป็นแบบ ZSM-5 แต่อย่างไรก็ดี จากผลที่ได้แสดงให้เห็นทราบว่า ระยะเวลาช่วงสุดท้ายยิ่งนานออกไปเปอร์เซ็นต์ของความเป็นผลึกก็จะมีลดลง ซึ่งจากการทดลองที่ได้นี้ ไม่สอดคล้อง



รูป 4.16 รูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่ช่วงระยะเวลาสุดท้าย  
Lab I: 8 Lab II: 10 และ Lab III: 12 ชม.  
ตามลำดับ

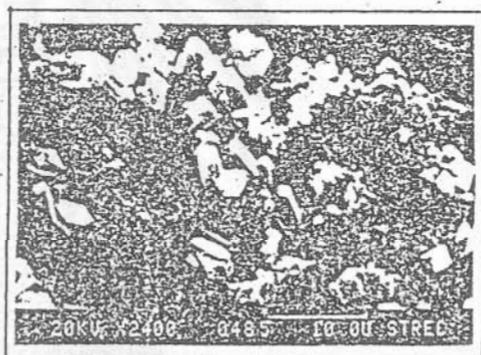
คล้อยกับความคิดที่ได้คาดคะเนไว้ในตอนแรก จากผลการทดลองที่ได้รับในหัวข้อ 4.1 กล่าวคือ คาดคะเนว่า สำหรับกรณีที่ไม่ใช้สารก่อโครงสร้างในการสังเคราะห์ผลึกนั้น ระยะเวลาใช้ในการสังเคราะห์ยาวนานขึ้น ผลิตภัณฑ์ได้ก็จะเพิ่ม



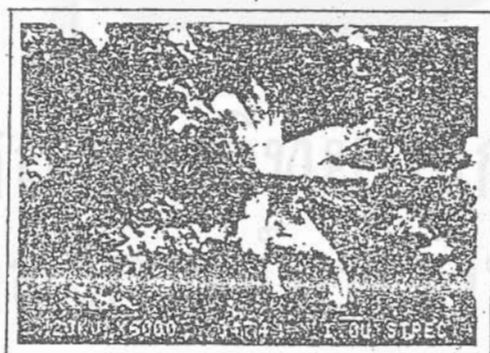
ขึ้นด้วย การที่ผลไม้มันไม่เป็นไปตามที่คาดคะเนนั้น แสดงว่าสำหรับที่อัตราส่วนเชิงโพลที่กำหนด สมดุลของปฏิกิริยาการเกิดผลึกถูกเปลี่ยนแปลงโดยระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก กล่าวคือ ในช่วงระยะเวลาหนึ่ง สารตั้งต้นดำเนินปฏิกิริยาไปในทิศทางที่ก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ผลึกที่มีความเสถียร แต่เมื่อระยะเวลายาวนานออกความเสถียร (stability) ของผลึกผลิตภัณฑ์ถูกทำให้ลดลง ซึ่งอาจจะเนื่องมาจากการสะสมความร้อนมากขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ดังนั้น ผลึกผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงดำเนินปฏิกิริยาย้อนกลับไปสู่ทิศทางตั้งต้นใหม่อีกครั้ง จึงเป็นผลที่ทำให้ปริมาณและความเป็นผลึกผลิตภัณฑ์ลดลง ทั้งนี้สามารถเห็นผลได้อย่างชัดเจนดังภาพถ่าย SEM ที่แสดงในรูป 4.17 ซึ่งจะเห็นว่ารูปแบบและรูปร่างของ



LAB I



LAB II

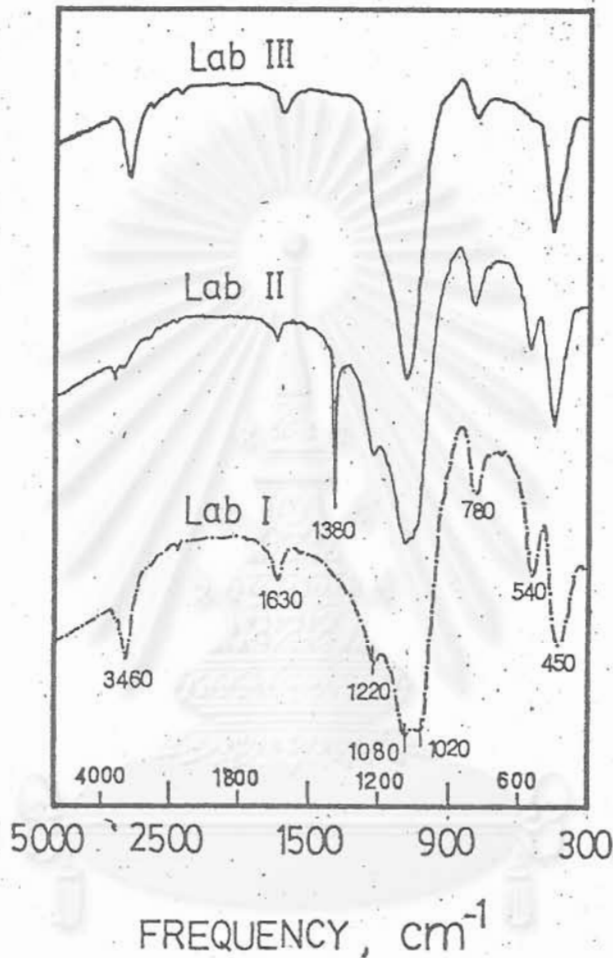


LAB III

รูป 4.17 ภาพถ่าย SEM ของผลึกที่ระยะเวลาช่วงสุดท้ายต่างๆ

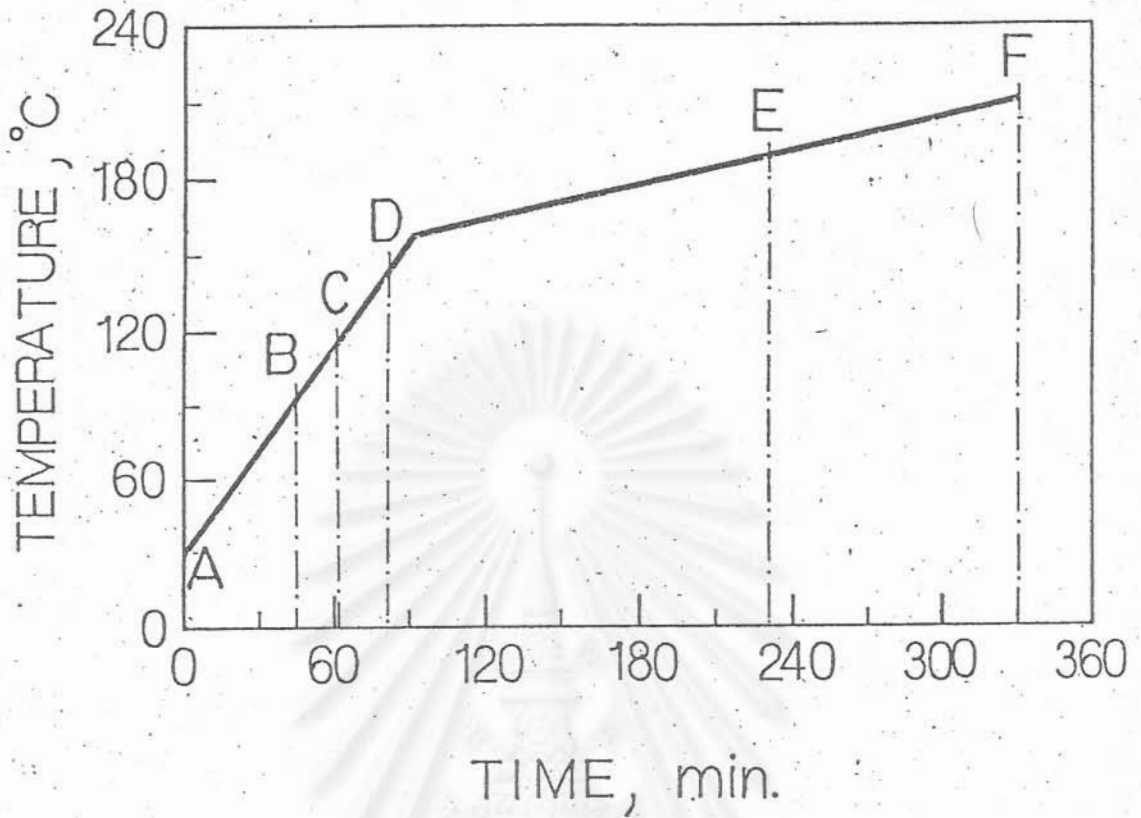
ผลิตภัณฑ์ผลึกได้แปรเปลี่ยนไปตามกำหนดระยะเวลาที่นานออกไป จากความเป็นผลึกใน Lab I ไปสู่ความเป็นอัยรูปใน Lab III ตามลำดับ และ

พฤติกรรมนี้ก็สามารถตรวจสอบลักษณะ โครงสร้างทางเคมี โดยการดูดซับ IR ซึ่ง  
 ำที่ผลยืนยันได้ดังรูป 4.18



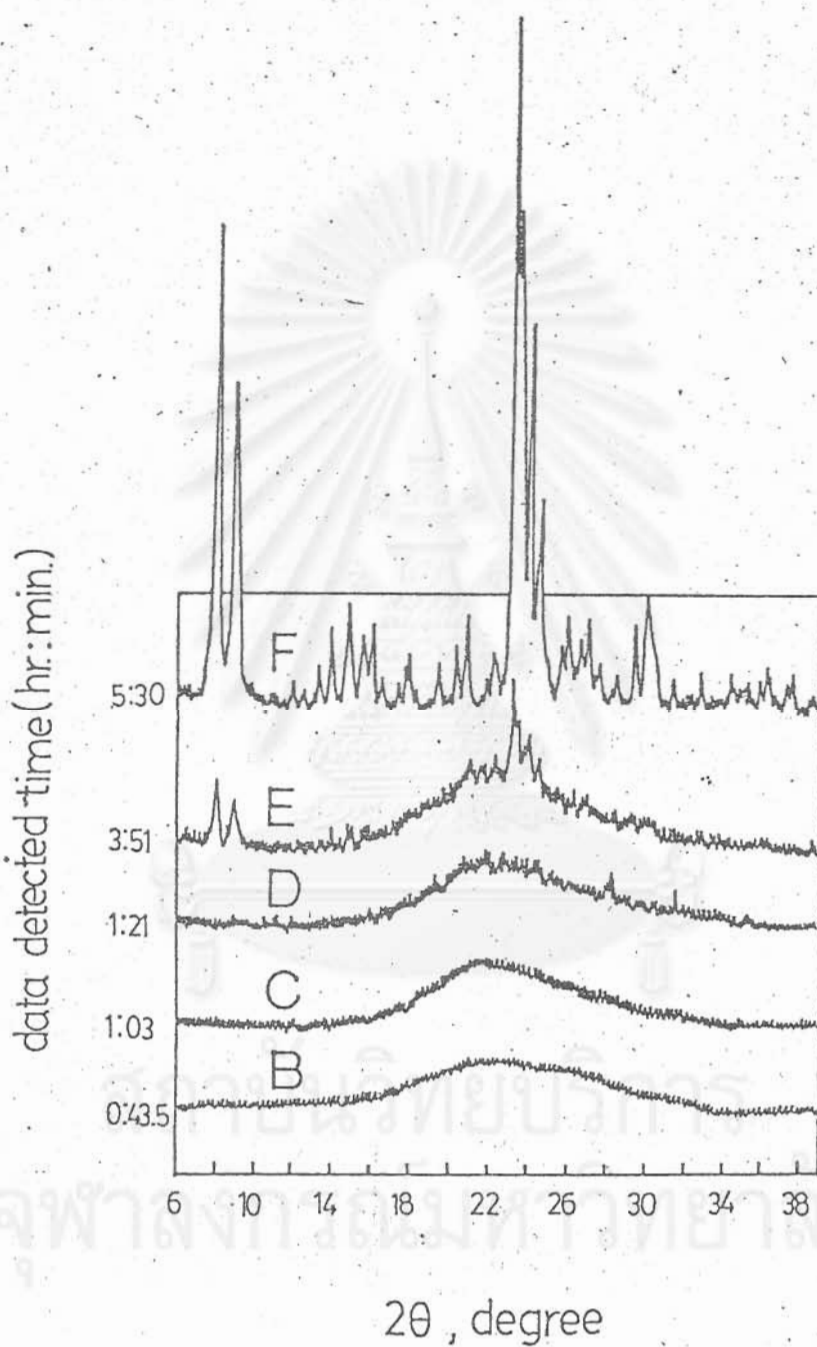
รูป 4.18 รูปแบบการดูดซับ IR ของผลึกที่ช่วงระยะเวลาสุดท้ายต่างๆ

ส่วนในการศึกษาตามเงื่อนไขขั้นตอนที่ 2 จะพบว่า จากรูป 4.20 ซึ่งเป็นภาพแสดงรูปแบบ XRD ของผลึกที่ผลิตได้ที่ ระยะเวลาต่างๆบนเส้นปฏิบัติการ (operating line) ของการเพิ่มอุณหภูมิตามรูป 4.19 ซึ่งจากรูปจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่า ความเป็นผลึกของผลึกที่เกิดขึ้นจะเปลี่ยนแปลงไปตามจุดกำหนดอุณหภูมิที่ระยะเวลาต่างๆ ทั้งนี้จะเห็นได้ว่าความเป็นผลึก ZSM-5 ของผลึกที่ ได้เริ่มขึ้นที่ช่วงระยะเวลา ระหว่าง 1:30-3:50 ชั่วโมง ถัดจากนั้น ในช่วงระยะเวลา ระหว่าง 3:50-5:30 ชั่วโมง การเกิดผลึกเป็นไปอย่างรวดเร็ว จากผลลัพธ์ที่ได้นี้แสดงให้เห็นว่า ภายใต้อุณหภูมิเงื่อนไข

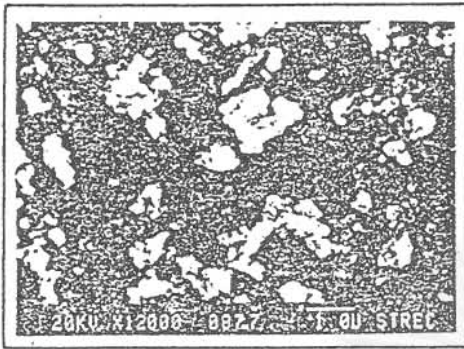


รูป 4.19 จุดกำหนดระยะเวลาเวลาต่างๆบนเส้นปฏิบัติการเพิ่มอุณหภูมิ

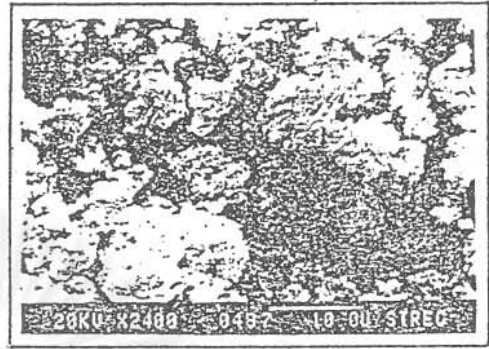
และวิธีการที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกตะแกรงร้อนโมเลกุลสำหรับการทำวิจัยครั้งนี้ ช่วงระยะเวลาที่ใช้ในการพัฒนาจาก อสังฐานไปเป็นผลึกตัวอ่อนที่มีรูปร่างสมบูรณ์นั้น จะต้องใช้ระยะเวลาอย่างน้อยประมาณ 3 ชั่วโมง ซึ่งงานวิจัยนี้เรียกว่า ช่วงระยะเวลาก่อตัวของผลิตภัณฑ์ผลึก ทั้งนี้ช่วงระยะเวลาดังกล่าวอาจจะแตกต่างกันไปตามเงื่อนไขตัวแปรต่างๆ สำหรับผลการทดลองที่น่าสนใจมากนี้ ได้ถูกทำการเก็บตัวอย่างมาตรวจวัดภาพถ่ายโดย SEM และ ลักษณะโครงสร้างทางเคมี โดยการดูดซับ IR ตลอดระยะเวลาที่กำหนด ดังแสดงในรูป 4.21 และรูป 4.22 ตามลำดับ ดังนั้น ช่วงระยะเวลาก่อตัวของผลิตภัณฑ์ผลึกจึงเป็นข้อมูลที่มีความสำคัญอีกตัวหนึ่งในการทำการสังเคราะห์ผลึก เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพและปริมาณมาก โดยใช้ช่วงระยะเวลาการปฏิบัติการ (operating) สั้นที่สุด ซึ่งจะสามารถส่งผลทำให้ลดค่าใช้จ่ายในการผลิตลงได้ อันเป็นแนวทางส่วนหนึ่งของวัตถุประสงค์การทำวิจัยเรื่องนี้



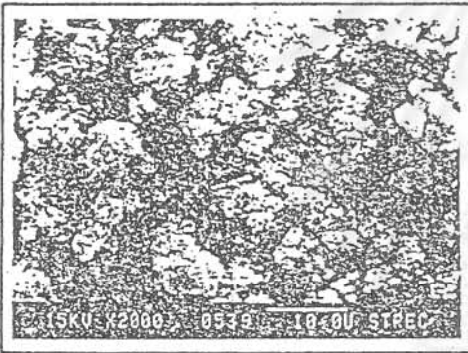
รูป 4.20 รูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่เกิดขึ้นในช่วงระยะเวลา  
ต่างๆตามจุดที่กำหนด



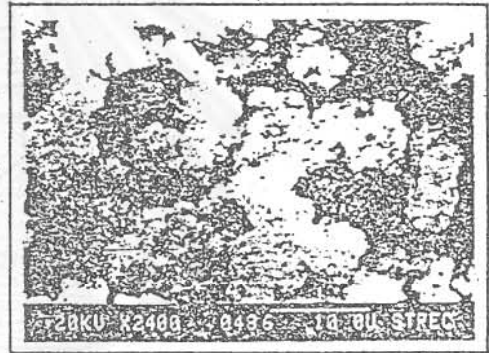
A



B



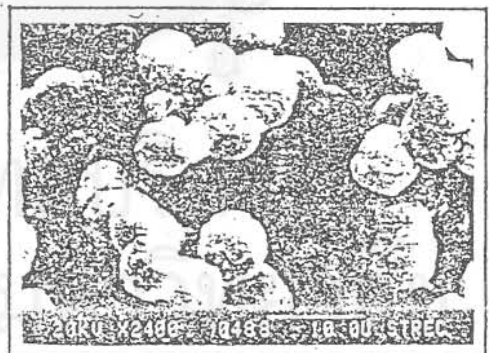
C



D

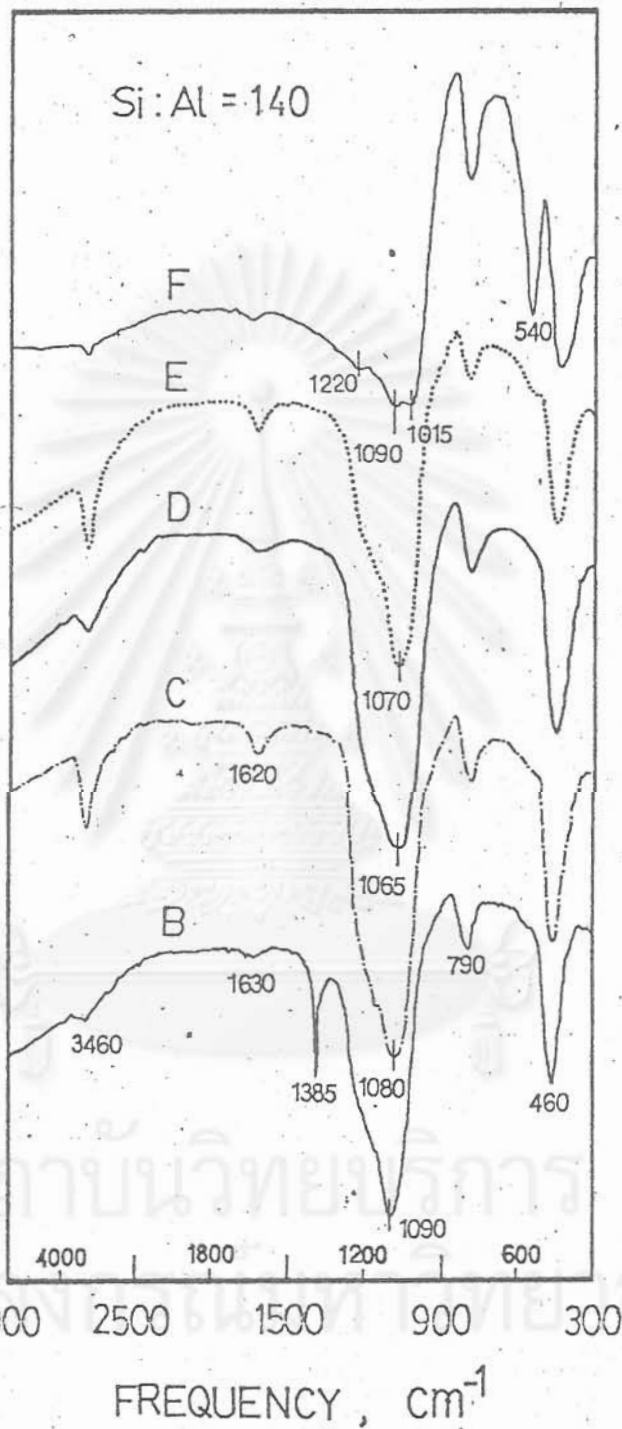


E



F

รูป 4.21 ภาพถ่าย SEM ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่เกิดขึ้นที่ช่วงระยะเวลา  
ต่างๆตามจุดที่กำหนด



รูป 4.22 รูปแบบการดูดซับ IR ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่เกิดขึ้นในช่วงระยะเวลาต่างๆตามจุดที่กำหนด

## บทที่ 5

### ข้อสรุปและข้อเสนอแนะ

จากผลการศึกษาวิจัย ในหัวข้อเรื่องการสังเคราะห์ผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างภายในแบบตะแกรงร่อนโมเลกุลในระบบปิดสภาวะความดันสูงครั้งนี้นั้น สามารถสรุปจุดสำคัญที่น่าสนใจต่างๆได้ดังต่อไปนี้คือ

1. ผลึกตะแกรงร่อนโมเลกุลที่ทำการสังเคราะห์ได้ส่วนใหญ่มีรูปแบบทางโครงสร้างเป็นแบบซีโอไลต์ที่มีชื่อเรียกว่า ZSM-5

2. การสังเคราะห์ผลึกตะแกรงร่อนโมเลกุลดังกล่าว ก็สามารถกระทำได้โดยไม่ต้องใช้สารก่อโครงสร้าง แต่ทั้งนี้อัตราการเกิดของผลึกเป็นไปได้ช้าและสม่ำเสมอต่ำกว่า เมื่อเทียบกับกรณีที่ใช้สารก่อโครงสร้าง

3. ความเป็นผลึก ZSM-5 ของผลิตภัณฑ์ผลึกที่สังเคราะห์ได้จะเพิ่มมากขึ้น เมื่ออัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al มีค่ามากขึ้น หรืออาจกล่าวได้อีกนัยหนึ่งว่า ปริมาณผลึก ZSM-5 จะมีมากขึ้น เมื่อส่วนประกอบโครงสร้างของผลึกมีปริมาณของ Al น้อยลง

4. อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al นอกจากจะมีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ผลึกที่จะสังเคราะห์ได้แล้ว ยังมีผลต่อรูปร่างและขนาดของผลึกที่ได้อีกด้วย กล่าวคือ ขนาดของผลึกที่สังเคราะห์ได้ จะมีขนาดเล็กลง เมื่อเงื่อนไขของอัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al มีค่าน้อยลง ซึ่งจากผลข้อนี้ อาจกล่าวสรุปได้ว่า ปริมาณความเข้มข้นของสาร (Si หรือ Al) ที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก มีผลโดยตรงต่อทั้งทางด้าน ปริมาณและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ผลึกที่สังเคราะห์ได้

5. การสังเคราะห์ผลึกตะแกรงร่อนโมเลกุล เพื่อนำไปใช้ใน

การเป็นสารดูดซับหรือตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ต้องการให้มีพื้นที่ผิวต่อน้ำหนักของสารมีค่ามาก ๆ ควรควบคุมให้อัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al ในผลึก มีค่าน้อยๆ

6. เงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับตัวแปรด้านความดันเริ่มต้นนั้นควรมีค่าอยู่ประมาณ 3 atg จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ผลึก ZSM-5 มากที่สุด อย่างไรก็ตามก็ได้อาจกล่าวสรุปเพิ่มเติมได้ว่า ความดันเริ่มต้นมีผลโดยตรงต่อรูปแบบโครงสร้างรูปร่างและขนาดของผลิตภัณฑ์ผลึก โดยที่ความดันเริ่มต้นมีค่าสูงขึ้น ขนาดของผลิตภัณฑ์ผลึกที่สังเคราะห์ได้ก็จะใหญ่ขึ้น และการที่จะทำการสังเคราะห์ผลึก ZSM-5 ให้ได้ตามที่ต้องการทั้งในด้านรูปร่างและขนาดนั้น ใช้ความดันเริ่มต้นสูงจะมีความเป็นไปได้มากกว่าที่ความดันเริ่มต้นต่ำ

7. อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ มีผลกระทบอย่างมากต่อรูปแบบทางโครงสร้างของผลึกที่ต้องการจะทำการสังเคราะห์ กล่าวคือ ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิอัตราเป็นไปอย่างรวดเร็ว รูปร่างของผลึกจะมีความเป็นระเบียบและชัดเจนน้อยกว่าที่อัตราการเพิ่มเป็นไปอย่างช้าๆ

8. การเพิ่มอุณหภูมิขึ้นอย่างรวดเร็ว จะเป็นผลทำให้ปฏิกิริยาของการเกิดผลึกเป็นไปแบบปฏิกิริยาขนาน (parallel reaction) กล่าวคือ สารตั้งต้นชนิดเดียวกันนั้น สามารถที่จะดำเนินทิศทางของปฏิกิริยาให้ผลิตภัณฑ์ได้หลายชนิดในเวลาพร้อมๆกัน ในขณะที่ การเพิ่มอุณหภูมิอย่างช้าๆ จะมีผลทำให้ปฏิกิริยาการเกิดผลึกดำเนินไปแบบอนุกรม (series reaction) คือ สารตั้งต้นจะค่อยๆดำเนินปฏิกิริยาเปลี่ยนไปเป็นสารขั้นตอนกลาง (intermediates) อื่นๆ ตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นและพัฒนาไปสู่การเป็นผลึกผลิตภัณฑ์ขั้นสุดท้าย ซึ่งกระบวนการเกิดปฏิกิริยาแบบหลังดังกล่าว นอกจากจะส่งผลทำให้ผลิตภัณฑ์ผลึกที่ได้มีความเป็นระเบียบในด้านรูปร่างของผลึกแล้ว ยังช่วยทำให้ขนาดของผลึกผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีความสม่ำเสมออีกด้วย

9. ในกรณีไม่ใช้สารก่อโครงสร้าง ในการทำการสังเคราะห์ผลึกนั้น ระยะเวลายาวที่สุดท้ายของการบ่มผลึกยิ่งนานออกไป เบอร์เซนต์ของความ



เป็นผลก็จะมีลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก สมดุลของปฏิกิริยาการเกิดผลึก ถูกเปลี่ยนแปลงโดยระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึก กล่าวคือ ในช่วงระยะเวลาหนึ่ง สารตั้งต้นดำเนินปฏิกิริยาไปในทิศทางที่ก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ผลึกที่มีความเสถียร แต่เมื่อระยะเวลาที่ยาวนานออกความเสถียร (stability) ของผลึกผลิตภัณฑ์ถูกทำให้ลดลง ซึ่งอาจจะเนื่องมาจากมีการสะสมความร้อนมากขึ้น เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ภายใต้อุณหภูมิความกดดันสูง ดังนั้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงดำเนินปฏิกิริยาย้อนกลับไปสู่ทิศทางตั้งต้นใหม่อีกครั้ง ซึ่งเป็นผลที่ทำให้ปริมาณและความเป็นผลึกผลิตภัณฑ์ลดลง

10. ความเป็นผลึก ZSM-5 ของผลิตภัณฑ์ ได้เริ่มขึ้นในช่วงระยะเวลา ระหว่าง 1:30-3:50 ชั่วโมง ถัดจากนั้น ในช่วงระยะเวลา ระหว่าง 3:50-5:30 ชั่วโมง การเกิดผลึกเป็นไปอย่างรวดเร็ว ซึ่งอาจสรุปได้ว่า ภายใต้อุณหภูมิ เงื่อนไข และวิธีการที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกตะแกรงร้อนโมเลกุล สำหรับการทำให้วิจัยครั้งนี้ ช่วงระยะเวลาที่ใช้ในการพัฒนาจาก อัยรูปไปเป็นผลึกตัวอ่อนที่มีรูปร่างสมบูรณ์ จะต้องใช้ช่วงระยะเวลาพักตัวของผลิตภัณฑ์ผลึกอย่างน้อยประมาณ 3 ชั่วโมง โดยทั้งนี้ ช่วงระยะเวลาดังกล่าวจะแตกต่างกันไปตามเงื่อนไขตัวแปรต่างๆที่ใช้ในการทำการสังเคราะห์ผลึกนั้นๆ

จากผลข้อสรุปดังกล่าวข้างต้น เป็นเพียงจุดเริ่มต้นของการศึกษาวิจัยการสังเคราะห์ผลึกตะแกรงร้อนโมเลกุลในระบบปิดสภาวะความดันสูง ทั้งนี้ยังคงมีตัวแปรและแง่มุมสำคัญอื่น ๆ ที่ต้องทำการศึกษาค้นคว้าวิจัยต่อไป เพื่อสู่จุดมุ่งหมายของการนำไปเป็นประโยชน์ทางด้านอุตสาหกรรมภายในประเทศ ที่มีวิทยาการด้านนี้เป็นของตนเอง สำหรับข้อเสนอแนะเกี่ยวกับแนวทางการดำเนินการวิจัยขั้นต่อไปนั้น ควรจัดทำเป็นสองแนวทางคือ แนวทางหนึ่งมุ่งศึกษาด้านการสังเคราะห์ผลึกตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งในแง่ของชนิดและวิธีการ ส่วนอีกแนวทางทำการศึกษาทางด้าน การนำไปใช้ประโยชน์ ทั้งในรูปแบบของคุณสมบัติด้านการเร่งปฏิกิริยาและอื่นๆ จากแนวทางดังกล่าวจะทำให้การพัฒนาวิทยาการเป็นไปอย่างต่อเนื่องและสัมพันธ์กัน ซึ่งเป็นลักษณะการศึกษาวิจัยแบบทั้งกว้างและลึก อันจะเป็นแนวทางที่ทำให้ประโยชน์อย่างมีประสิทธิภาพในโลกวิทยาข้างหน้าที่จะถึงนี้

## เอกสารอ้างอิง

1. Chemical & Engineering News.; "Technology, New Catalysts could mean big 'savings"; April 27, 1987, p.22
2. Fred Roozeboom et al., Zeolite: Science and Technology, NATO ASI Series, 1984, p.143-145
3. R.M. Barrer: Zeolite Structures, Proceeding of the 5<sup>th</sup> international conference on zeolites, Naples, 1986, p.57
4. C.D. Chang; "Hydrocarbons from Methanol", J. Catal.Rev.-Sci.Eng., 1983(25-1), p.9
5. J.V. Smith; "Zeolite Chemistry and Catalysis", J.A. Rabo, Ed., ACS Monograph 171, 1976, p.4
6. R.M. Barrer and P.J. Denny; "Hydrothermal Chemistry of the Silicates. Part IX. Nitrogenous Aluminosilicates"; J. Chem. Soc., 1961, p.971
7. G.T. Kerr and G.T. Kokotailo; "Zeolite Synthesis and Crystallization" J. Am. Chem. Soc., 1961(83), p.4675
8. R.M. Barrer; "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic, London, 1982, p.162
9. T.E. Whyte and R.A. Dalla Betta; "Zeolite Advances in the Chemical and Fuel, A Technical Perspective", J. Catal.Rev.-Sci.Eng., 1982(24-4), p.567
10. J. Scott; "Zeolite Technology and Applications", Noyes, New Jersey, 1980, p.48
11. Z. Gabelica and E.G. Derouane; "Catalytic Materials: Relationship Between Structure and Reactivity", ACS Symposium Series, No. 248, 1984, p.219
12. G.T. Kokotailo and W.M. Meier; "The Properties and Application of Zeolites", R.P. Townsend, Ed., The Chemical Society, London, 1980, p.133
13. D.H. Olson, G.T. Kokotailo, S.L. Lawton and W.M. Meier; "Crystal Structure

- and Structure-Related Properties of ZSM-5"; *J. Phys. Chem.*, 1981(85), p.2238
14. E.M. Flanigen; "Molecular Sieves", ACS Symposium Series No.121, 1973, p.119
  15. R.M. Barrer; Ref. 8 , p.250
  16. E.G. Derouane, S. Detremmerie, Z. Gabelica, N. Blom, "Synthesis and Characterization of ZSM-5 Type Zeolites, 1. Physico-chemical Properties of Precursors and Intermediates", *J. Appl. Catal.*, 1981(1), p.101
  17. T. Inui, D. Medhanavyn, A. Miyamoto; "Vanadosilicate Catalysts Preparation from Different Vanadium Sources and Their Characteristics in Methanol to Hydrocarbons Conversion", *J. Appl. Catal.*, 1986(28), p.89
  18. A. Miyamoto, D. Medhanavyn, T. Inui; "Preparation and Catalytic Performance of Novel Vanadosilicate Having the Pentasil Pore-opening Structure", *J. Chem. Express*, 1986(12-1), p.713
  19. T. Inui, D. Medhanavyn, A. Miyamoto; "Effect of Additional Metals on Catalysts Life of Vanadium Containing High Silica Zeolites in Methanol to Hydrocarbon Conversion", *J. React. Kinet. and Catal. Letts.*, 1987
  20. U.S. Patent 3,928,483; "Production of Gasoline Hydrocarbons", Dec. 23, 1975
  21. U.S. Patent 3,702,886; "Crystalline Zeolite ZSM-5 and Method of Preparing the same", Nov. 14, 1972
  22. Z. Gabelica, B. Nagy, G. Debras; *J. Catal.*, 1983
  23. R.A. Van Santen, J. Keisper, G. Ooms, A.G.T.G. Kortbeek; "The Role of Interfacial energy in Zeolite Synthesis", The proceeding of the 7<sup>th</sup> International Conference on Zeolites, Tokyo, Japan, 20-26 Aug., 1986, p.169-176
  24. R.M. Barrer; Ref. 8, p.155
  25. D.W. Breck; "Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use", John Wiley & Sons Inc., New York, 1974, p.305-490
  26. J.D. Sherman, C.C. Chao; "Carbohydrate Separations Using Zeolite Molecular Sieves", The proceeding of the 7<sup>th</sup> International Conference on Zeolites, Tokyo, Japan, 20-26 Aug., 1986, p.1025-1032

27. D. Medhanavyn; "Studies on Synthesis of Novel Shape-selective Vanadosilicates and Their Catalytic Characteristics", Doctor thesis, Kyoto University, 1987
28. D. Medhanavyn; "The Conversion of Methanol to Gasoline over Vanadosilicate Catalysts", Master thesis, Chulalongkorn University, 1984
29. F.N. Ward, H.W. Lakin, F.C. Conney; "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. Standard X-ray Diffraction Patterns Index
31. J.V. Smith; Ref. 5, p.80
32. E.M. Flanigen, H. Khatami, H.A. Szymanski; "Molecular Sieves Zeolite I", Adv. Chem. Series 101, 1971, p.201
33. การอภิปรายและซักถามเป็นการส่วนตัวของผู้ทำวิจัยกับ อาจารย์ ดร. วีระชัย บัณฑิตเพ็ญกุล อาจารย์ประจำภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
34. P. Buttod and Eugene F. Megyesy; Pressure Vessel Handbook; 6th edit., Publishing Inc., Tulsa, 1983, p.147-149
35. David S. Azbel, Nicholas p. Cheremisinoff; Chemical and Process Equipment Design, Vessel Design and Selection, by Ann Arbor Science Publishers, Michigan, U.S.A, 1982, chapter 6, p.271
36. R.H. Perry; "Chemical Engineering Handbook", 5th edit., Mcgraw-Hill Kogakusha, Ltd., Tokyo, 1973, p.6.37-6.43
37. สมชาย ตาวรัตน์นิช สุเมธ รังควิลิต ธงชัย เมธภาวิน รายงานฉบับสมบูรณ์เงินทุนโครงการสร้างเสริมประสิทธิภาพเพื่อการเรียนการสอน บัณฑิตประมาณ 2531 งวดที่ 2



## ภาคผนวก ก

สำหรับเนื้อหาที่กล่าวถึงในภาคผนวกนี้ เป็นรายละเอียดของวิธีการวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะตัวของผลิตภัณฑ์ผลึก และวิธีการเตรียมตัวอย่างของการตรวจวิเคราะห์ต่างๆดังต่อไปนี้

### ก.1 X-ray Diffraction (XRD) patterns

ในส่วนของการศึกษาด้าน XRD นั้น ใช้เพื่อศึกษาถึงรูปแบบโครงสร้างของผลึกเทียบกับรูปแบบโครงสร้างมาตรฐาน ที่มีการจัดทำเป็นบันทึกไว้ สำหรับตัวอย่างผลึกที่ทำการตรวจวัด จะชั่งน้ำหนักสารที่ใช้ในปริมาณที่เท่าๆกัน ดังนั้น ข้อมูลที่ได้รับสามารถจะเปรียบเทียบได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ วิธีการวัดจัดทำได้ดังต่อไปนี้

1. ชั่งผงผลึกตัวอย่างที่ทำการอบแห้งแล้ว 0.200 กรัม
2. นำผงผลึกที่ชั่งมาอัดบรรจุลงในสไลด์ที่ใช้สำหรับวัด XRD พร้อมทั้งปรับผิวหน้าให้เรียบ
3. นำสไลด์ตัวอย่างไปใส่เครื่องวัด
4. ปิดฉากกันเพื่อป้องกันรังสี และ กดปุ่มสำหรับทำการวัด

เครื่องมือที่ใช้คือ X-ray diffractometer ของ Philips PW1390 ซึ่งเงื่อนไขที่ใช้คือ Cu lighter source ที่ wave length  $1.54178 \text{ \AA}$  range ของ recorder =  $10^3$  counter/sec และ time constant = 1

### ก.2 Scanning Electron Microscope (SEM)

สำหรับวิธีการทางด้าน SEM ทำการตรวจวัด เพื่อศึกษารูปร่างและขนาดของอนุภาคผลึก (shape and size of particles) ซึ่งมีขั้นตอนการทำการตรวจวัดได้ดังต่อไปนี้

1. นำผงผลึกตัวอย่างมาทำการอบแห้งที่  $120^\circ\text{C}$  เป็นเวลา

3. ซ้ำวามง แล้วทำให้เย็น โดยการเก็บไว้ในโถเก็บสารป้องกันความชื้น (desiccator)
2. นำผงผลึกที่แห้งมาโรยลงบน metal disc ที่มีกระดาษขาวติดไว้แล้ว บางๆ
3. ใช้ลูกยางเป่าลม เป่าเอาผงผลึกที่ไม่ติดกาวยอก ทั้งนี้เพื่อต้องการให้ชั้นของอนุภาคมีน้อยที่สุด ภาพที่เห็นก็จะชัดเจนขึ้น
4. นำ metal disc ใส่ในเครื่องเคลือบผิวด้วยทอง 20 นาที
5. นำชุดตัวอย่างที่เคลือบทองแล้วใส่ในกล่อง พร้อมทำการวัดเครื่องมือและเงื่อนไขที่ใช้ในการตรวจวัดมีรายละเอียดดังนี้ JSM-35CF ของ บริษัท JEOL กำลังของรังสีที่ใช้ยิงลงบนตัวอย่าง = 20 KV กำลังการขยายภาพ (magnification) อยู่ในช่วง 200-60000 เท่า

### ก.๖ Infrared (IR) spectroscopy

สำหรับ IR spectroscopy ใช้ตรวจวัด เพื่อศึกษาคุณสมบัติทางเคมีของพื้นผิว (surface chemistry) ของผลึก ซึ่งจะช่วยให้ทราบถึงสภาพแวดล้อมของ Si และ Al ที่มาเกิดพันธะทางเคมีต่อกัน จนเป็นโครงสร้างของผลึก รายละเอียดขั้นตอนการตรวจวัดทำได้ดังนี้

1. นำ 1 mg ของผงผลึกตัวอย่างมาบดจนละเอียดใน motor
2. เติม 200 mg ของผลึก KBr ลงในตัวอย่างและผสมให้เข้ากันเป็นอย่างดี
3. นำของผสมดังกล่าวเข้าเครื่องอัดเม็ด (แรงกดตัน 8 ตัน)
4. นำเม็ดตัวอย่างเข้าเครื่องวัด

เครื่องมือวัดและเงื่อนไขที่ใช้ในการตรวจวัดคือ Infrared adsorption spectrophotometer ของ Shimadzu 440 ช่วงความถี่อยู่ระหว่าง 300-5000  $\text{cm}^{-1}$

#### ก.4 Atomic Absorption (AA) spectroscopy

ส่วน AA spectroscopy นั้น ใช้เพื่อตรวจวัดทางองค์ประกอบทางเคมี (chemical compositions) ของผลึก และสารที่ใช้ ซึ่งสามารถเป็นตัวบ่งถึงผลของเงื่อนไขต่างๆที่มีต่อการเข้าทำปฏิกิริยาของ Si Al และ สารเคมีอื่นๆได้

อีกด้วย สำหรับขั้นตอนรายละเอียดของการตรวจวัดมีดังนี้

การเตรียมสารละลายตัวอย่าง เพื่อตรวจวัด Si และ Al [29]

1. ชั่งตัวอย่าง 0.1 กรัม ใส่ลงใน Ni crucible
2. ทำการหลอมด้วย 0.3 กรัม ของ NaOH
3. ละลายของผสมที่หลอมแล้วด้วยน้ำกลั่น 30 ml และเทลงใน beaker
4. เติม 10 ml ของ 1:1 HCl ลงใน beaker แล้วนำไปอุ่นบน water bath
5. ค่อยๆเติม  $H_2O_2$  ลงไปประมาณ 3 หยด จนจนสารละลายใส (เพื่อป้องกันการเกิด Si hydrolysis ไม่ควรให้ความร้อนเกิน  $160^{\circ}C$  )
6. ทำปริมาตรสารละลายตัวอย่างให้เป็น 100 ml ใน volumetric flask ด้วยน้ำกลั่น
7. นำสารละลายที่ได้มาทำการกรอง แล้วเก็บเพื่อไว้ใช้ตรวจวิเคราะห์ต่อไป

การตรวจวิเคราะห์ ทำโดยการใช้เครื่อง AA spectrophotometer ของ Varian Techtron model Spectra 30/40 สารละลายมาตรฐาน สำหรับ Si และ Al ใช้ของ BDH โดยจัดเตรียมให้มีความเข้มข้น 100 200 และ 400 ppm รายละเอียดเงื่อนไขของเครื่องที่ใช้และเส้นการปรับค่าความถูกต้อง (calibration curve) สำหรับ Si และ Al ได้แสดงไว้ในรูป ก.1 และ ก.2 ตามลำดับ

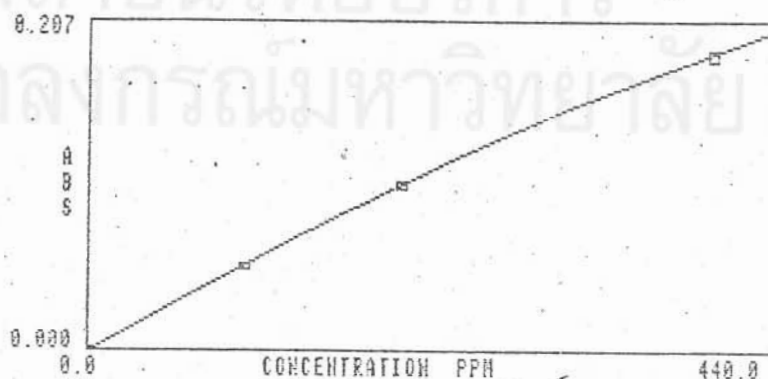
PROGRAM 27

Si 250.7 nm

INSTRUMENT MODE	ABSORBANCE
CALIBRATION MODE	CONCENTRATION
MEASUREMENT MODE	INTEGRATION
LAMP POSITION	7
LAMP CURRENT (mA)	10
SLIT WIDTH (nm)	0.5
SLIT HEIGHT	NORMAL
WAVELENGTH (nm)	250.7
FLAME	N <sub>2</sub> O-ACETYLENE
SAMPLE INTRODUCTION	MANUAL
DELAY TIME (sec)	5
TIME CONSTANT	0.05
MEASUREMENT TIME (sec)	3.0
REPLICATES	2
BACKGROUND CORRECTION	OFF
N <sub>2</sub> O FLOW (L/min)	11.0
ACETYLENE FLOW (L/min)	6.00
RECALIBRATION RATE	0
RESLOPE RATE	0

WAVELENGTH	SLIT WIDTH	CONC FOR 0.2 ABS	RELATIVE LAMP INTENSITY
nm	nm	mg/L	
251.6	0.2	70.0	100
250.7	0.5	200.0	60
252.4	0.5	250.0	50
288.2	0.2	1500.0	80

Interference from hydrofluoric acid, boric acid and K.



รูป ก.1 เงื่อนไขของเครื่องและเส้นปรับค่าถูกต้องสำหรับการวัด Si



OPERATOR KANNIKAR  
 DATE 07/6/89  
 BATCH RESEARCH

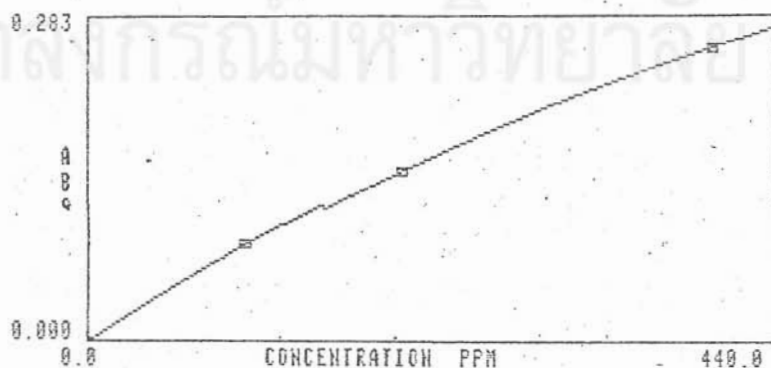
PROGRAM 10 A1 237.3 nm

INSTRUMENT MODE ABSORBANCE  
 CALIBRATION MODE : CONCENTRATION  
 MEASUREMENT MODE INTEGRATION  
 LAMP POSITION 4  
 LAMP CURRENT (mA) 10  
 SLIT WIDTH (nm) 0.5  
 SLIT HEIGHT NORMAL  
 WAVELENGTH (nm) 237.3  
 FLAME N2O-ACETYLENE  
 SAMPLE INTRODUCTION MANUAL  
 DELAY TIME (sec) 5  
 TIME CONSTANT 0.05  
 MEASUREMENT TIME (sec) 3.0  
 REPLICATES 2  
 BACKGROUND CORRECTION OFF  
 N2O FLOW (L/min) 11.0  
 ACETYLENE FLOW (L/min) 6.00  
 RECALIBRATION RATE 0  
 RESLOPE RATE 0

CONDITIONS FOR A1

WAVELENGTH	SLIT WIDTH	CONC FOR 0.2 ABS	RELATIVE LAMP INTENSITY
nm	nm	mg/L	
309.3	0.5	40.0	100
237.3	0.5	200.0	4
257.4	0.5	400.0	7
256.8	0.5	700.0	4

Ionization suppressant recommended.  
 Matched standards recommended for minimization  
 of interferences.



รูป ก.2 เงื่อนไขของเครื่องและเส้นปรับค่าถูกต้องสำหรับการวัด A1

## ภาคผนวก ข

### ข.1 คำนำ

ดังได้กล่าวข้างต้นแล้วว่า ในการทำงานวิจัยเรื่องนี้ ได้มีการแบ่งงานหลัก ออกเป็น 2 ขั้นตอนใหญ่ ๆ คือ ขั้นตอนแรกทำการคำนวณออกแบบและจัดสร้างเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง สำหรับสังเคราะห์ผลึก (High Pressure Crystallizer) และขั้นตอนที่สองคือ การทดสอบสังเคราะห์ผลึกตะแกรงร้อนโมเลกุลจำพวกซีโอไลต์ แต่เนื่องจากงานในขั้นตอนแรก ผู้ทำวิจัยมีวัตถุประสงค์ที่จะแยกเนื้อหาออกจากงานในขั้นตอนที่สอง ซึ่งเป็นเนื้อเรื่องและวัตถุประสงค์หลักของการทำวิจัยครั้งนี้ ด้วยเหตุนี้ รายละเอียดในส่วนของการคำนวณออกแบบ จัดสร้างและทดสอบสมรรถนะด้านความคงทนต่อความดันของเครื่องปฏิกรณ์ จึงได้นำมาเขียนไว้ในภาคผนวกนี้

### ข.2 วิธีดำเนินการวิจัย

สำหรับขั้นตอนรายละเอียดการดำเนินการวิจัยในส่วนนี้ มีดังต่อไปนี้ คือ

1. ออกแบบ และ จัดสร้างเตาให้ความร้อน (electrical furnace) สำหรับอุณหภูมิ 700 °C
2. คำนวณและออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง
3. ตรวจสอบราคาวัสดุ และ สั่งซื้อวัสดุที่ใช้จัดสร้าง เครื่องปฏิกรณ์
4. จัดสร้างเครื่องปฏิกรณ์และฐานรองรับ
5. จัดสร้างระบบท่อก๊าซและอุปกรณ์ต่างๆที่จำเป็น เช่น วาล์วความดันสูง (high pressure valve, 100 kgf/cm<sup>2</sup>) มาตรวัดความดันสูง (high pressure guage) ระบบควบคุมและอ่านอุณหภูมิ วาล์วนิรภัย (safety valve) ฯ เข้ากับเครื่องปฏิกรณ์
6. ทดสอบสมรรถนะด้านความคงทนต่อความดันของระบบ

### ข.2.1 ออกแบบ และสร้างเตาให้ความร้อน

เตาให้ความร้อน (FURNACE) ที่จัดสร้างขึ้นนี้ มีวัตถุประสงค์เพื่อใช้ในการให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์ สำหรับการทำปฏิกิริยาของการสังเคราะห์ผลึก ซึ่งออกแบบให้มีความสามารถให้ความร้อนได้อุณหภูมิสูงถึงประมาณ  $700^{\circ}\text{C}$

ในการออกแบบเตานี้ ออกแบบให้มัลักษณะ เป็นกล่องสี่เหลี่ยมจตุรัส (เพื่อความสะดวกในการจัดสร้าง) โดยมีขนาดทุกด้านยาวด้านละ 1 ฟุต ภายในบุด้วยฉนวนกันความร้อนชนิดทนอุณหภูมิสูง (ใยอลูมินา  $>1000^{\circ}\text{C}$ ) และบรรจุด้วยอิฐทนไฟชนิดเบา ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวผนังยึดสำหรับลวดให้ความร้อน โดยตรงกลางตัดแต่งให้มัลักษณะ เป็นรูปเว้าทรงกระบอก ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 7 นิ้ว และลึก 10 นิ้ว ภายในเนื้อก้อนอิฐเซาะแนวเป็นร่องตามความสูง วกขึ้นและลงเป็นแนวต่อกัน เพื่อลัดลวดความร้อน ซึ่งใช้กับกระแสไฟฟ้า 10 แอมแปร์ โดยลวดความร้อนที่ใช้ มีความต้านทาน 1.5-1.7 โอห์มต่อฟุต และให้กำลังไฟฟ้า 3000 วัตต์ ต่ออย่างขนานกันจำนวน 3 ชุด ทั้งนี้ เมื่อมีชุดใดชุดหนึ่งชำรุดระหว่างการปฏิบัติการ ก็ยังสามารถให้ความร้อนต่อไปได้จนเสร็จสิ้นการทดลองนั้น

ด้านนอกของเตา หุ้มด้วยแผ่นสแตนเลส และ ช่องว่างระหว่างอิฐทนไฟกับผนังด้านนอกของเครื่องปฏิกรณ์ จะบุหุ้มด้วยแผ่นไมกา (mica sheet) เพื่อใช้เป็นฉนวนการนำไฟฟ้า ระหว่างลวดให้ความร้อนกับตัวเครื่องปฏิกรณ์

### ข.2.2 คำนวณและออกแบบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับสังเคราะห์ผลึกที่ความดันสูง

สำหรับการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์ผลึกซีโอไลต์ โดยทั่วไปนั้น เงื่อนไขของความดันในระบบจะมีช่วงอยู่ระหว่าง 1-25 atg (atmospheric guage) และอุณหภูมิที่ให้อยู่ระหว่าง อุณหภูมิห้อง- $250^{\circ}\text{C}$  ดังนั้น เครื่องปฏิกรณ์ที่ทำการจัดสร้างจึงมีวัตถุประสงค์ ให้มีขอบเขตเพื่อการใช้งานจริง (working load) ได้ในช่วงเงื่อนไขดังกล่าว แต่สำหรับในการคำนวณออกแบบนั้น ได้ทำการคำนวณออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ไว้ ให้มีความสามารถทนต่อความดันได้ถึง 100 atg ที่อุณหภูมิ  $400^{\circ}\text{C}$  (designing load) ทั้งนี้ การออกแบบครั้งนี้

ได้กำหนดค่าซีแฟคเตอร์แห่งความปลอดภัย (safety factor) ไว้ มากกว่า 4 เท่า (>400 %)

### ช.2.2.1 ความหนาของเครื่องปฏิกรณ์

#### ช.2.2.1.1 ส่วนผนัง (wall thickness)

ความหนาของส่วนผนังของเครื่องปฏิกรณ์สามารถคำนวณได้จาก สมการที่ใช้คำนวณหาความหนาของภาชนะทรงกระบอกที่ใช้สำหรับระบบความดันสูงทั่วไป [34,36] คือ

$$t = P D a_1 / ( S E - a_0 ) \quad (ช-1)$$

โดย P = Design หรือ allowable working pressure, psi

S = Stress value of materials, psi (อ่านค่าได้จากตาราง ช-1)

D = Inside diameter, inches

E = joint efficiency (ใช้ค่า = 0.85.)

สำหรับ Cylinder vessel ;  $a_0 = 0.6$  ,  $a_1 = 0.5$

Flanged head ;  $a_0 = 0.1$  ,  $a_1 = 0.88$

แทนค่าตัวแปรต่าง ๆ จะได้ว่า

$$P = 60 \text{ atm} = 60 ( 14.223 ) = 853.38 \text{ psi}$$

$$S \text{ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า } 370^\circ\text{C} \text{ มีค่า} = 25,000 \text{ psi}$$

$$\text{เส้นผ่าศูนย์กลางด้านนอกของ Vessel} = 6 \text{ นิ้ว}$$

ดังนั้น

$$t = [853.38(6.0 - 2t)/2] / [25,000(0.85) - 0.6(853.38)]$$

$$= 0.119 + 0.005 \text{ (corrosion allowance, นิ้ว/ฟุต)}$$

$$= 0.124 \text{ inch. (3.14 mm)}$$

### ข.2.2.1.2 ส่วนหน้าแปลน (Flanged)

ในส่วนของหน้าแปลน การคำนวณสามารถคำนวณได้จากสมการ (ข-1) โดยการแทนค่าต่างๆได้ดังนี้

$$\text{Flanged Thickness ; } t = [ 853.38 (0.88) (6.0 - 2t) ] /$$

$$[ 25,000 (0.85) - 0.1(853.38) ]$$

$$= 0.119 + 0.005 \text{ inch.}$$

$$= 0.204 \text{ inch. (5.18 mm)}$$

### ข.2.2.2 รอยเชื่อม (welding)

การคำนวณหาความหนาของรอยเชื่อมสามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ที่ว่า

$$\text{แรงที่รอยเชื่อมต้องรับ} = \text{แรงดันภายในจากภาชนะ} \quad (\text{ข-2})$$

นั่นคือ

$$2\pi r t_s = p r^2 \quad (\text{ข-3})$$

โดยที่  $t_s$  = รัศมีของรอยเชื่อม ( mm )

$$= \text{tensile stress} = 0.49 (x)$$

(ค่า x อ่านได้จากตาราง ข-2 [35] ซึ่ง S ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 370 °C มีค่า = 25,000 psi)

$$r = \text{รัศมีภายนอกของ vessel} = 6 \text{ " (144.4 mm)}$$

$$p = 0.49 ( 25,000 ) = 12,250 \text{ psi}$$

$$t = 853.38 ( 144.4 ) / [ 4 ( 12,250 ) ]$$

$$= 2.51 \text{ mm (ค่าต่ำสุดที่ต้องจัดทำ)}$$

### ข.2.2.3 ขนาดของหมุดตัวยึด (studs)

การคำนวณหาขนาด (เส้นผ่าศูนย์กลาง) ของหมุดตัวยึด สามารถคำนวณได้จากสมการ (ข-4)

$$D = P_{\pi}d^2 / 4\pi L \quad (\text{ข-4})$$

โดยที่  $L$  = ความลึกของระยะเกลียว ( 20 mm )

$D$  = ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง STUDS ,mm

$S$  ของ STUDS ที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $370^{\circ}\text{C}$  มีค่า = 11,000 psi

$$p = 0.49 ( 11,000 ) = 5,390 \text{ psi}$$

เพราะฉะนั้น

$$D_{\min} = 853.38(144.4)^2 / 4(5390)(20)$$

$$= 41.27 \text{ mm} / 8 \text{ studs (กำหนดว่าจะใช้ตัวยึด 8 ตัว)}$$

$$= 5.16 \text{ mm} / 1 \text{ studs ( minimum requirement )}$$

รูป ข-1 และ รูป ข-2 แสดงรายละเอียดรูปร่างและขนาดของชุดเครื่องปฏิกรณ์ที่ออกแบบและจัดสร้าง

### ข.2.3 การจัดประกอบระบบท่อก๊าซ และ อุปกรณ์ต่างๆ

เมื่อได้ทำการออกแบบและจัดสร้างส่วนของเครื่องปฏิกรณ์เสร็จเรียบร้อยแล้ว ก็จะนำเอาเครื่องปฏิกรณ์นี้ไปติดตั้งลงบนฐานรองรับ ซึ่งได้จัดสร้างและทำการติดตั้งประกอบส่วนของเตาให้ความร้อนไว้เรียบร้อยแล้ว ต่อจากนั้น จึงทำการจัดประกอบและติดตั้ง ระบบท่อก๊าซและอุปกรณ์อื่นๆที่จำเป็น ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

ข.2.3.1 ระบบวัดและควบคุมอุณหภูมิ

ข.2.3.2 ระบบท่อนำก๊าซเข้า

ข.2.3.3 ระบบท่อนำก๊าซออก

ข.2.3.4 ระบบวัดและควบคุมความดัน

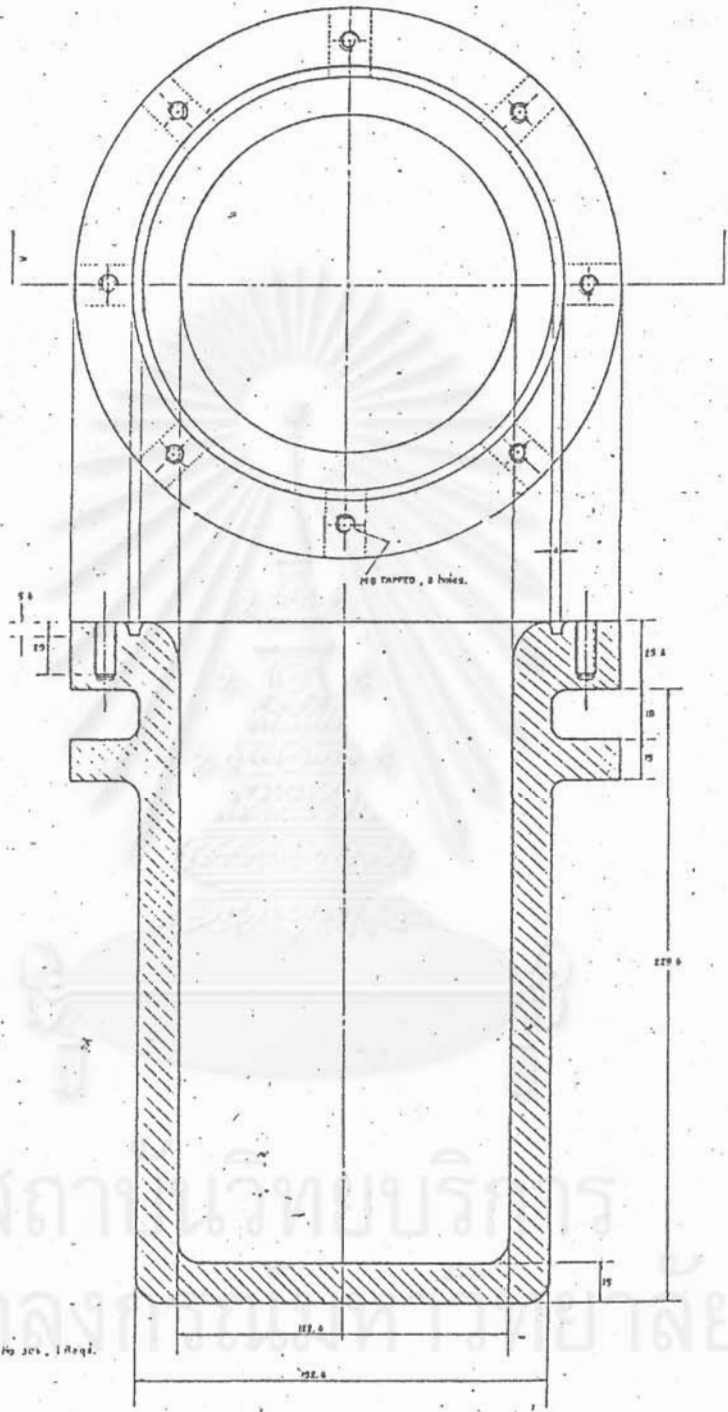
ตาราง ข-1 คุณสมบัติของวัสดุโลหะ เหล็กต่างๆ [34]

Maximum Allowable Stress Values in Tension 1000 psi. *												
Specification		For Metal Temperature Not Exceeding Deg. F.										
Number	Grade	-2010 650	511 <sup>c</sup> 700	750	427 <sup>c</sup> 800	454 <sup>c</sup> 850	482 <sup>c</sup> 900	510 <sup>c</sup> 950	1050	1100	1150	1200
SA-283	C	12.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SA-285	C	13.8	13.3	12.1	10.2	8.4	6.5	-	-	-	-	-
SA-515	55	13.8	13.3	12.1	10.2	8.4	6.5	4.5	2.5	-	-	-
SA-515	60	15.0	14.4	13.0	10.8	8.7	6.5	4.5	2.5	-	-	-
SA-515	65	16.3	15.5	13.9	11.4	9.0	6.5	4.5	2.5	-	-	-
SA-515	70	17.5	16.6	14.8	12.0	9.3	6.5	4.5	2.5	-	-	-
SA-516	55	13.8	13.3	12.1	10.2	8.4	6.5	4.5	2.5	-	-	-
SA-516	60	15.0	14.4	13.0	10.8	8.7	6.5	4.5	2.5	-	-	-
SA-516	65	16.3	15.5	13.9	11.4	9.0	6.5	4.5	2.5	-	-	-
SA-516	70	17.5	16.6	14.8	12.0	9.3	6.5	4.5	2.5	-	-	-
SA-105	II	17.5	16.6	14.7	12.0	9.2	6.5	4.5	2.5	-	-	-
SA-181	I	15.0	14.3	12.9	10.8	8.6	6.5	4.5	2.5	-	-	-
SA-350	LF1 LF2	15.0 17.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SA-53	B	15.0	14.4	13.0	10.8	8.7	6.5	-	-	-	-	-
SA-106	B	15.0	14.4	13.0	10.8	8.7	6.5	4.5	2.5	-	-	-
SA-193	B7 $\leq 2\frac{1}{2}$ "	25.0	25.0	23.6	21.0	17.0	12.5	8.5	4.5	-	-	-

\* The Stress Values in this table may be interpolated to determine values for intermediate temperatures.

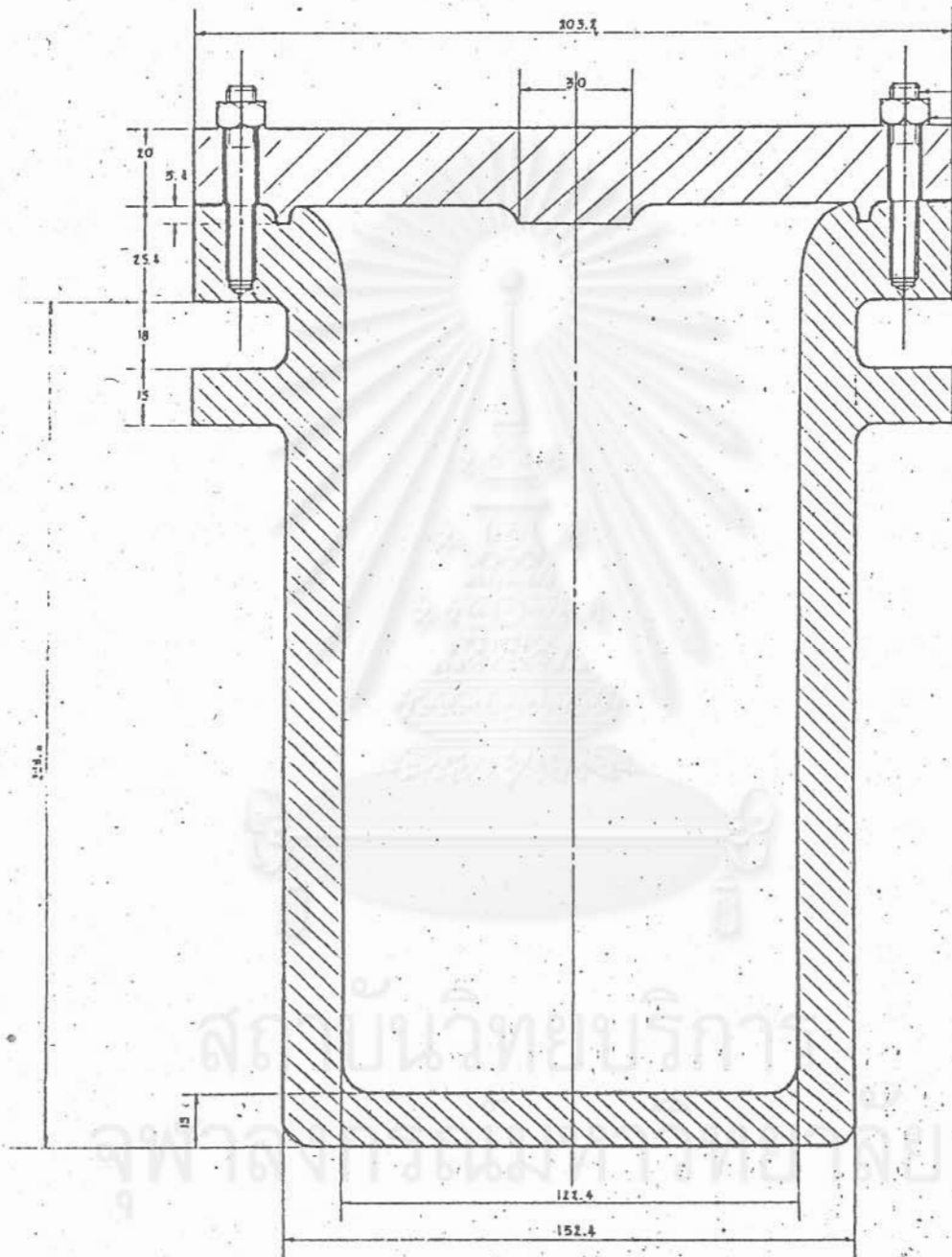
ตาราง ข-2 คุณสมบัติของโลหะ เชื่อมรอย [36]

PROPERTY	BARE ELECTRODE		COATED ELECTRODE	
	Min.	Max.	Min.	Max.
Yield point, lb. per sq. in.	35,000	40,000	42,000	55,000
Ultimate strength	45,000	55,000	60,000	70,000
Endurance strength	16,000	20,000	20,000	30,000
Percentage elongation, 2 in.	8	15	25	35
Percentage reduction of area	15	20	45	65
Impact strength, Izod, ft.-lb.	5	15	40	50
Density, g. per cc. (specific gravity)	7.5	7.6	7.81	7.85



รูป ข-1 แสดงรูปวิวด้านบนและรูปผ่าของ เครื่องปฏิกรณ์ที่ออกแบบสร้าง





รูป ข-2 แสดงรูปผ่าชุดประกอบของเครื่องปฏิกรณ์ที่ออกแบบสร้าง

### ช.2.3.1 ระบบวัดและควบคุมอุณหภูมิ

สำหรับระบบการวัดและควบคุมอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์ผลึกนั้น ส่วนวัดอุณหภูมิประกอบด้วย ท่อหุ้มสายวัดอุณหภูมิ (thermowell) ทำด้วยท่อเหล็กกันสนิม ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3 mm ส่วนปลายที่จุ่มอยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์จะทำการเชื่อมปิด เพื่อป้องกันการรั่วซึมของความดันในระบบเครื่องปฏิกรณ์สู่ภายนอก ปลายอีกด้านจะเป็นปลายเปิดสำหรับสอดสายวัดอุณหภูมิ (thermocouple) ทั้งนี้ปลายสายของสายวัดอุณหภูมิจะแบ่งออกเป็นทำนองเดียวกับระบบสายไฟฟ้า คือมีทั้งสายบวก (+) และสายลบ (-) ซึ่งปลายทั้งสองจะถูกนำไปต่อเข้ากับ ระบบของเครื่องอ่านอุณหภูมิ (temperature read out) และ เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) โดยมีหลักการทำงานง่ายๆ ดังนี้ สายวัดอุณหภูมิจะทำการวัดอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ โดยการส่งผ่านสัญญาณไฟฟ้าตามสาย ไปยังภาคแสดงผล คือ เครื่องอ่านอุณหภูมิ แล้วส่งต่อไปยัง ส่วนกำหนดตั้งอุณหภูมิที่ต้องการ (set point) ซึ่งค่าของอุณหภูมิที่วัดได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับค่าที่กำหนดตั้งไว้ ถ้าค่าที่อ่านได้มีค่าต่ำกว่าค่ากำหนดตั้ง การทำงานของส่วนจ่ายความร้อนก็จะยังคงดำเนินต่อไป แต่ถ้าค่าอุณหภูมิที่วัดได้มีค่าสูงกว่าค่าที่กำหนดตั้ง ส่วนควบคุม (controller) ก็จะส่งสัญญาณไฟฟ้าไปยังสวิทช์แม่เหล็ก (magnetic switch) ทำการยกสะพานไฟของสายจ่ายที่ให้กับหลอดให้ความร้อน การทำงานของส่วนให้ความร้อนก็จะหยุดลง และเมื่ออุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ต่ำกว่าค่ากำหนดตั้ง สวิทช์แม่เหล็กก็จะสับสะพานไฟ ทำให้หลอดให้ความร้อนทำงานอีกครั้ง การทำงานของระบบเครื่องวัดและควบคุมอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ก็จะดำเนินอยู่เช่นนี้ตลอดการทดลองแต่ละครั้ง เพื่อรักษาอุณหภูมิของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ผลึกให้คงที่ตามต้องการ

### ช.2.3.2 ระบบท่อนำก๊าซเข้า

สำหรับส่วนของระบบท่อนำก๊าซเข้านั้นจะประกอบไปด้วยส่วนหลักใหญ่ๆ 4 ส่วน คือ

#### 1. ส่วนอัดจ่ายแรงดัน

2. ส่วนควบคุมการอัดจ่ายแรงดัน
3. ส่วนควบคุมการไหลของก๊าซ
4. ส่วนก้าจัดแรงดันค้างท่อจ่าย

สำหรับส่วนของการอัดจ่ายแรงดันนั้น จะใช้ถังก๊าซไนโตรเจน ซึ่งมีความดันนิ่งเท่ากับ  $120 \text{ kgf/cm}^2$  เป็นตัวอัดจ่ายแรงดันให้กับระบบ โดยการอัดจ่ายแรงดันนี้ จะจ่ายผ่านส่วนควบคุมการอัดจ่าย ซึ่งประกอบด้วยมาตรวัดความดัน 2 หัว คือ หัวหนึ่งจะทำหน้าที่วัดความดันของก๊าซในถังอัดจ่ายแรงดัน ส่วนอีกหัววัด จะทำการวัดความดันที่จ่ายอัดออกไปให้กับระบบ โดยมี regulator valve เป็นตัวควบคุมการจ่ายอัดแรงดันจากถัง ซึ่งส่วนประกอบของส่วนควบคุมการอัดจ่ายแรงดันนี้ โดยทั่วไปจะมีการจัดสร้างรวมไว้ด้วยกัน ที่เรียกว่า high pressure regulator ต่อจากส่วนของการควบคุมการอัดจ่ายแรงดัน ก๊าซที่ถูกอัดจ่ายออกมา จะถูกควบคุมอัตราเร็วของการไหลเข้าสู่ระบบของก๊าซ โดยส่วนที่เรียกว่า ส่วนควบคุมการไหลของก๊าซ ซึ่งประกอบด้วย วาล์วเข็ม (needle valve) และ วาล์วปิดเปิด (on-off valve) ทั้งนี้วาล์วทั้งสอง จะทำหน้าที่ควบคุมโดยการปรับให้อัตราการไหลเข้าของก๊าซเป็นไปอย่างช้าๆ อันจะส่งผลให้การเพิ่มขึ้นของความดันในระบบเป็นไปอย่างช้าๆด้วย ซึ่งเป็นวิธีการสร้างความปลอดภัยให้เกิดขึ้นในการปฏิบัติงานที่เกี่ยวข้องกับความดันสูง เมื่อความดันของระบบถึงจุดที่ต้องการแล้ว จะพบว่าเมื่อทำการปิดระบบอัดจ่ายทั้งหมด ยังคงมีความดันเหลือค้างอยู่ระหว่างในส่วนของการควบคุมการจ่ายอัดแรงดันจากถังและส่วนควบคุมการไหลของก๊าซเข้าสู่ถัง ซึ่งแรงดันส่วนเหลือค้างอยู่นี้ เป็นแรงดันส่วนที่อาจเกิดอันตรายได้ง่าย อีกทั้งทำให้ชิ้นส่วนอุปกรณ์ต่างๆ ต้องทำงานโดยไม่ได้ประโยชน์อะไร ดังนั้นเพื่อเป็นการกำจัดจุดอ่อนดังกล่าว จึงต้องมีระบบก้าจัดแรงดันส่วนเหลือค้างทิ้งไป ซึ่งส่วนนี้จะประกอบด้วย ข้อต่อ 3 ทาง ท่อแยกก๊าซออกจากระบบท่อจ่าย วาล์วปิดเปิด และ ท่อส่งก๊าซทิ้ง

### ช.2.3.3 ระบบท่อนำก๊าซออก

เมื่อเสร็จสิ้นการทำปฏิกิริยาการสังเคราะห์ผลึกแล้ว ระบบจะถูกปล่อย

ทำให้เป็นตัวลงอย่างช้าๆที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นความดันในระบบที่ได้ทำการอัดไว้ ก็จำเป็นต้องทำการคลายออกเสียก่อนที่จะทำการเปิดฝาเครื่องปฏิกรณ์ ด้วยเหตุนี้จึงต้องมีการจัดสร้างระบบท่อนำก๊าซออก ซึ่งระบบนี้ประกอบด้วย ท่อนำก๊าซออกจากเครื่องปฏิกรณ์ วาล์วเข็ม วาล์วปิดเปิด และ ท่อนำก๊าซทิ้ง

#### ข.2.3.4 ระบบวัดและควบคุมความดัน

สำหรับความดันภายในของเครื่องปฏิกรณ์นั้น จะทำการวัดและควบคุมโดยส่วนที่เรียกว่า ระบบวัดและควบคุมความดัน ซึ่งจะประกอบด้วย มาตรวัดความดันสูง (high pressure guage) วาล์วนิรภัย (safety valve) ทั้งนี้ในการติดตั้งมาตรวัดความดันสูงนั้น ควรต่อเข้ากับท่อนำก๊าซที่ทำการม้วนขอไว้ เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดแรงดันที่จะวัด เข้าไปอัดอย่างฉับพลันกับ ชิ้นส่วนภายในของมาตรวัด ซึ่งอาจก่อให้เกิดความเสียหายกับมาตรวัดได้ วิธีนี้ก็เป็นอีกวิธีหนึ่งของการรักษาอายุการใช้งานและประสิทธิภาพของมาตรวัดความดัน สำหรับความดันของระบบนั้นจะถูกควบคุมโดยวาล์วนิรภัย ซึ่งวาล์วนี้สามารถกำหนดตั้งค่าความดันที่ขอบเขตบน (upper scale) ได้ โดยอาศัยหลักการค่าคงที่ของสปริง เมื่อความดันของระบบมีค่ามากกว่าค่าคงที่ของสปริงที่กำหนดตั้งไว้ ลื่นของวาล์วก็จะทำการเปิดออก ทำให้ความดันของระบบลดลงถึงจุดที่ตั้งไว้ ทางปล่อยก๊าซออกของวาล์วนิรภัยนี้จะต่อเข้ากับระบบท่อนำก๊าซทิ้งรวมต่อไป

#### ข.3. การทดสอบสมรรถนะด้านความคงทนต่อความดัน

เมื่อทำการจัดสร้างและติดตั้ง ระบบเครื่องปฏิกรณ์สังเคราะห์ผลึกเสร็จสิ้นแล้ว ขั้นตอนต่อไปก่อนทำการทดลองสังเคราะห์ผลึก คือ การทดสอบสมรรถนะด้านความคงทนต่อความดัน การทดสอบด้านความคงทนต่อความดันสำหรับภาชนะความดันสูงนั้น สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การทดสอบในน้ำ การทดสอบโดยใช้น้ำมันไฮดรอลิค หรือการทดสอบโดยตรง สำหรับวิธีการที่เลือกใช้ในการทำวิจัยครั้งนี้ได้ทำการทดสอบ 2 วิธี คือ การทดสอบในน้ำ และ การทดสอบโดยตรงซ้ำอีกครั้งหนึ่ง การทดสอบในน้ำทำโดยการนำระบบเครื่องปฏิกรณ์ทั้งระบบ

ติดตั้งลงในภาชนะที่ใส่ น้ำจนท่วมด้านบนของระบบ จากนั้นทำการอัดแรงดันจาก ถังก๊าซเข้าไปในระบบที่ทดสอบ ในการทดสอบช่วงแรกนี้ได้ทำการทดสอบภายใต้ สภาวะความดัน  $50 \text{ kgf/cm}^2$  สำหรับวิธีนี้สามารถตรวจหารอยรั่วของระบบได้ โดยการสังเกตตำแหน่งที่ฟองอากาศปุดขึ้นมา เมื่อทดสอบเสร็จเรียบร้อยแล้วต้อง ทำการเชื่อมต่ออุปกรณ์ส่วนต่างๆให้แห้งเป็นอย่างดี ทั้งนี้เพราะน้ำหรือความชื้นที่ หลงเหลืออยู่ อาจจะทำให้เกิดการกัดกร่อนต่ออุปกรณ์ได้ ส่วนการทดสอบโดย ตรงเป็นการทำการทดสอบระบบที่สภาพการใช้งานอีกครั้ง โดยภายหลังจากการ ติดตั้งเพื่อที่จะใช้งานจริงได้เสร็จสิ้นลง การทดสอบได้แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ การทดสอบเย็น และการทดสอบร้อน การทดสอบเย็นเป็นการทดสอบที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งกระทำโดยการอัดแรงดันเข้าไปในระบบตามเงื่อนไขที่ต้องการทำ การทดสอบ ซึ่งในที่นี้ ทดสอบที่ความดันเช่นเดียวกับวิธีการแรก ส่วน การทดสอบร้อน ทำโดยการคำนวณหาความสัมพันธ์ระหว่าง ความดันตั้งต้น ความ ดันสุดท้าย และอุณหภูมิที่จะทดสอบ การคำนวณหาความสัมพันธ์ดังกล่าว สามารถ คำนวณได้ง่ายๆจาก สมการประยุกต์ของสมการก๊าซสมบูรณ์ คือ

ที่ปริมาตรคงที่

$$P_1 / T_1 = P_2 / T_2 \quad (\text{ข-5})$$

โดย  $P$  = ความดันของระบบ

$T$  = อุณหภูมิของระบบ

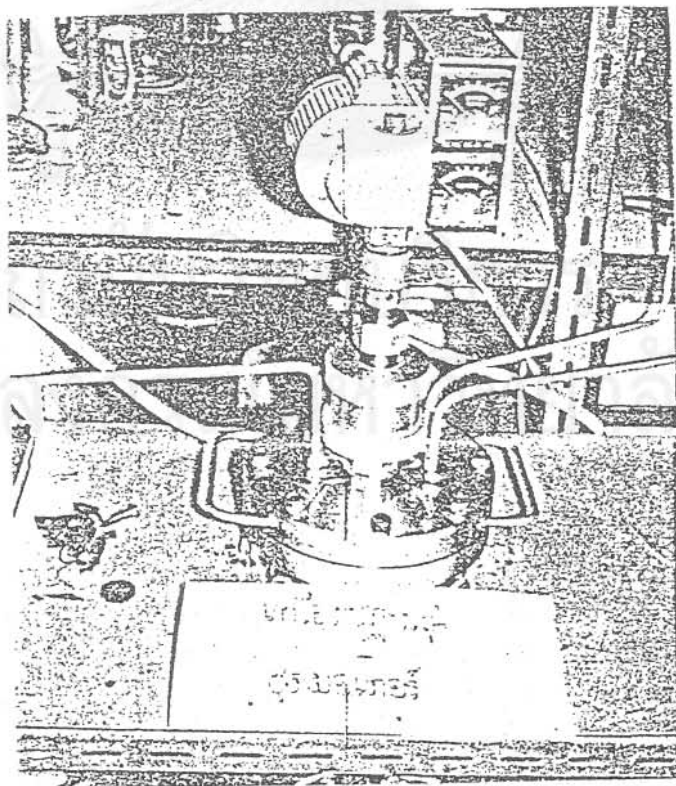
ตัวเลข 1 และ 2 เป็นตัวบ่งชี้เงื่อนไขที่สภาวะตั้งต้นและสภาวะสุด

ท้ายตามลำดับ

ซึ่งเมื่อหาค่าความสัมพันธ์ได้แล้ว การอัดแรงดันตั้งต้นก็จะอัดที่ค่าดังกล่าว แล้ว ทำการเพิ่มอุณหภูมิไปถึงจุดที่ต้องการ โดยทั้งนี้การทดสอบแต่ละครั้ง ได้อัดความ ดันทิ้งไว้อย่างน้อย 3 วัน เพื่อติดตามคุณสมบัติของระบบในช่วงระยะเวลาที่ สามารถครอบคลุมระยะเวลาที่จะใช้งาน

#### ข.4. สรุปผลของการคำนวณ ออกแบบ และจัดสร้างระบบเครื่องปฏิกรณ์สังเคราะห์ผลึกความดันสูง

จากการคำนวณ ออกแบบ ทำการจัดสร้างและทดสอบระบบเครื่องปฏิกรณ์พบว่า ระบบต่างๆสามารถปฏิบัติงานเป็นไปตามที่ต้องการในระดับที่น่าพอใจ ซึ่งทำให้การปรับปรุงขีดความสามารถในการทำวิจัยทางด้านการสังเคราะห์ผลึกภายใต้สภาวะที่ความดันของระบบสูงนั้น มีความเป็นอิสระคล่องตัวมากขึ้นในการพัฒนาอุปกรณ์ระบบความดันสูงอื่นๆ จากประสบการณ์ความรู้ที่ได้รับจากการทดลองออกแบบและจัดสร้างระบบเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงในการทำวิจัยครั้งนี้ ผู้ทำวิจัยได้นำวิทยการความรู้ดังกล่าว ไปทำการทดลองออกแบบและจัดสร้างส่วนที่เป็นฝาปิดของเครื่องปฏิกรณ์ชุดนี้ โดยฝาปิดที่ออกแบบและจัดสร้างจะมีระบบใบพัดกวนภายใต้สภาวะความดันสูงประกอบอยู่ด้วย (โดยการสนับสนุนเงินทุนภายใต้โครงการสร้างเสริมประสบการณ์เพื่อการเรียนการสอน) การออกแบบและจัดสร้างส่วนดังกล่าว ได้จัดทำเสร็จเรียบร้อยแล้ว และผลการทดสอบสมรรถนะด้านความคงทนต่อความดัน การหมุน และการรั่วซึมของก๊าซออกจากระบบ ภายใต้



รูป ข-3 ชุดเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงพร้อมระบบใบพัดกวนที่จัดสร้าง [37]

สภาวะการทดสอบที่ความดัน 50 kg/cm<sup>2</sup> อุณหภูมิ 240°C ความเร็วของการหมุน 200-500 รอบ/นาที พบว่า ระบบใบพัดควมสามารถปฏิบัติงานได้เป็นอย่างดี โดยไม่มีการรั่วซึมของก๊าซออกจากระบบ ดังแสดงในรูป ข-3

อย่างไรก็ดี ถึงแม้ว่า ระบบที่ทำการออกแบบและจัดสร้างขึ้นจะสามารถปฏิบัติงานได้ตามวัตถุประสงค์ก็ตาม แต่จากประสบการณ์ที่ได้รับจากการทำวิจัยครั้งนี้ บอกให้ทราบว่า การออกแบบ คำนวณ จัดสร้างและการปฏิบัติงานที่เกี่ยวข้องกับระบบเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงนั้น จะต้องจัดทำด้วยความละเอียดสูงมาก ซึ่งช่างเทคนิคที่มีความสามารถในการกลึงโลหะ เหล็กแข็งๆ เช่น stainless steel ได้อย่างละเอียดและแม่นยำมีอยู่น้อยมาก นอกจากนี้ระบบฉนวนป้องกันอุบัติเหตุที่อาจเกิดขึ้นได้จากการระเบิด ในการทำการวิจัยครั้งนี้ก็ยังไม่สามารถจัดสร้างขึ้นได้ ซึ่งเป็นเรื่องจำเป็นเรื่องหนึ่งในด้านความปลอดภัย สำหรับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับความดันสูงๆ



สถาบันวิศวกรรม  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย