

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง



2.1 น้ำมันพืช

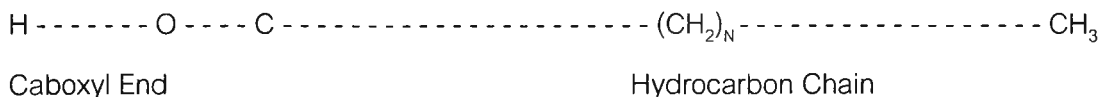
องค์ประกอบหลักของน้ำมันพืช คือ กรดไขมัน ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ คือ กรดไขมันอิ่มตัว (Saturated Fatty Acid) และกรดไขมันไม่อิ่มตัว (Unsaturated Fatty Acid) ปริมาณสัดส่วนของกรดทั้งสองชนิดที่แตกต่างกันทำให้สมบัติของน้ำมันพืชแต่ละชนิดมีความแตกต่างกัน ดังตารางที่ 2.1 โดยเฉพาะการนำไปบริโภคพบว่า น้ำมันพืชที่มีกรดไขมันอิ่มตัวสูง เช่น น้ำมันปาล์ม น้ำมันมะพร้าว เหมาะสำหรับการทอดจะช่วยให้อาหารไม่เหม็นหืนง่ายอันเนื่องการมีน้ำมันตกค้างในอาหารหลังจากการทอดและกรอบได้นาน น้ำมันพืชที่มีกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูง เช่น น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันเมล็ดดอกทานตะวัน น้ำมันรำข้าว และน้ำมันข้าวโพด เหมาะสำหรับการประกอบอาหารโดยทั่วไป แต่ไม่ควรใช้อุณหภูมิมากกว่า 180 °C เพื่อป้องกันการเกิดอนุมูลอิสระซึ่งเป็นสาเหตุของการเกิดมะเร็งสาเหตุหนึ่ง ดังนั้นการบริโภคน้ำมันพืชที่ดีควรบริโภคน้ำมันพืชทุกชนิดเพื่อให้ร่างกายได้รับองค์ประกอบที่สำคัญของน้ำมันพืชแต่ละชนิดเท่าเทียมกัน

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบโดยเฉลี่ยไขมันอิ่มตัวและไม่อิ่มตัวของน้ำมันพืชหลักที่บริโภคในประเทศไทย

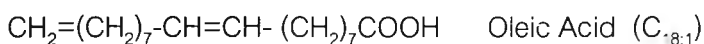
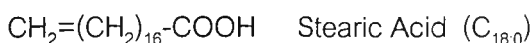
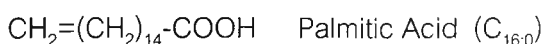
| ชนิดของน้ำมันพืช | ปริมาณกรดไขมันอิ่มตัว (%) | ปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัว (%) |
|------------------------|---------------------------|------------------------------|
| น้ำมันถั่วเหลือง | 11.33 | 88.67 |
| น้ำมันเมล็ดดอกทานตะวัน | 10.71 | 89.29 |
| น้ำมันข้าวโพด | 13.00 | 87.00 |
| น้ำมันรำข้าว | 21.60 | 78.40 |
| น้ำมันปาล์ม โอเลอิน | 44.91 | 55.09 |
| น้ำมันปาล์ม | 56.98 | 43.02 |
| น้ำมันมะพร้าว | 90.52 | 9.48 |

2.1.1 กรดไขมัน (Fatty acid)

กรดไขมันเป็นองค์ประกอบที่สำคัญของไขมันเกือบทุกชนิด กรดไขมันประกอบด้วยคาร์บอนเรียงต่อกันเป็นลูกโซ่ที่มีความยาวแตกต่างกันดังนี้



กรดไขมันที่พบในธรรมชาติส่วนมากจะมีอะตอมคาร์บอนเป็นเลขคู่ อยู่ในช่วง 4 – 30 อะตอม โดยชนิดที่มีคาร์บอน 16-18 อะตอม จะพบมากที่สุด กรดไขมันอิ่มตัวชนิดที่พบมากที่สุดคือ กรดปาล์มิติก (Palmitic Acid) และกรดสเตียริก ส่วนกรดชนิดที่ไม่อิ่มตัวและพบมากที่สุด คือ กรดโอเลอิก (Oleic Acid)



กรดไขมันแบ่งเป็น 3 กลุ่มใหญ่คือ

1. กรดไขมันอิ่มตัว (Saturated fatty acids) คือ กรดไขมันที่ไม่มีพันธะคู่ (double bond) อยู่ในโมเลกุลมีสูตรทั่วไปเป็น $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ ตัวอย่างเช่น Lauric acid, Myristic acid, Palmitic acid, Stearic acid และ Arachidic acid เป็นต้น

2. กรดไขมันไม่อิ่มตัว (Unsaturated fatty acids) คือกรดไขมันที่มีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุล อาจจะมีพันธะคู่พันธะเดียว (monounsaturated) มีสูตรทั่วไปเป็น $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ หรือมีมากกว่าหนึ่งพันธะ ตัวอย่างเช่น Palmitoleic acid, Oleic acid, Linoleic acid และ Linolenic acid เป็นต้น

3. กรดไขมันที่มีโครงสร้างแบบอื่น (Fatty acids of unusual structure) เป็นส่วนประกอบที่มีความสำคัญน้อย และพบในปริมาณไม่มากนัก ตัวอย่าง เช่น hydroxy and dihydroxy acid, acetylenic acid, cyclopropenoid acid, epoxy acids, keto acid, cyclopentenoid acid, furanoid acid ฯลฯ

2.2 ปฏิริยาอะตะไลซิส (Catalysis reaction) (Casumano, 1978; Satterfield, 1991)

เป็นปฏิริยาที่นำตัวเร่งปฏิริยาเข้ามาใช้เพื่อให้ปฏิริยาสามารถดำเนินไปได้รวดเร็วขึ้น โดยมีกลไกที่ปลดพลังงานกระตุ้นของปฏิริยา ตัวเร่งปฏิริยาที่นำมาใช้จะมีหน้าที่ปลดพลังงานกระตุ้นของปฏิริยา โดยที่ไม่ทำปฏิริยากับสารตั้งต้น หรือไปรบกวนสมดุลของปฏิริยา จึงมีความหมายโดยสรุปว่า ตัวเร่งปฏิริยาเป็นตัวเพิ่มอัตราการเกิดปฏิริยาเท่านั้น โดยเมื่อพิจารณาถึงค่าคงที่ของสมดุลของปฏิริยา ก็พบว่าตัวเร่งปฏิริยาจะต้องไม่ทำให้ค่าคงที่ของสมดุลเปลี่ยนแปลง แต่ทำให้อัตราเร็วของการเกิดปฏิริยาไปข้างหน้า และอัตราเร็วของการเกิดปฏิริยาย้อนกลับมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งตามทฤษฎีแล้วเมื่อสิ้นสุดปฏิริยาจะได้ตัวเร่งปฏิริยากลับมาเท่ากับปริมาณที่ใช้ตอนเริ่มต้นโดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงสภาพ แต่ในทางปฏิบัติตัวเร่งปฏิริยาอาจเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง หรือองค์ประกอบได้ เช่น การเปลี่ยนอัตราส่วนของออกซิเจนต่อโลหะในตัวเร่งปฏิริยาที่เป็นโลหะออกไซด์บางชนิดที่อุณหภูมิสูง หรือการสัมผัสของสารตั้งต้นในระหว่างการทำปฏิริยาโดยสามารถแบ่งปฏิริยาอะตะไลซิสจากเฟสของตัวเร่งปฏิริยากับสารตั้งต้นได้เป็น 3 ประเภท คือ

2.2.1 ปฏิริยาอะตะไลซิสแบบเอกพันธ์ (Homogeneous Catalysis Reaction) เป็นปฏิริยาที่ตัวเร่งปฏิริยาและสารตั้งต้นอยู่ในสถานะเดียวกัน โดยสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ

2.2.1.1 ตัวเร่งปฏิริยาที่เป็นแก๊ส เช่น ไนโตรเจนออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิริยาที่ทำให้เกิดการออกซิเดชันของซัลเฟอร์ไดออกไซด์

2.2.1.2 ตัวเร่งปฏิริยาที่เป็นของเหลว ได้แก่ การใช้กรดและเบสเป็นตัวเร่งปฏิริยาในกระบวนการเปลี่ยนโครงสร้างของสารละลายน้ำตาลกลูโคส

2.2.2 ปฏิริยาอะตะไลซิสแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalysis Reaction) เป็นปฏิริยาที่ตัวเร่งปฏิริยาและสารตั้งต้นอยู่ต่างสถานะ หรือไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน โดยส่วนมากตัวเร่งปฏิริยาจะเป็นของแข็ง ในขณะที่สารตั้งต้นเป็นแก๊ส หรือของเหลว หรือแก๊สรวมอยู่กับของเหลว โดยตัวเร่งปฏิริยาจะมีสมบัติทางเคมีของผิวที่ทำให้เกิดปฏิริยาอะตะไลซิส โดยการเกิดปฏิริยาจะเกิดเฉพาะที่ผิวของตัวเร่งปฏิริยาโดยมักจะเป็นปฏิริยาการดูดซับ และไม่เกิดปฏิริยาทะลุเข้าไปถึงเนื้อในของของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิริยาหรือตัวรองรับ อัตราเร็วของปฏิริยาจะแปรผันตรงกับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิริยาที่สัมผัสกับสารตั้งต้นและความเข้มข้นของโมเลกุลที่ดูดซับบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิริยา

2.2.3 ปฏิริยาอะตะไลซิสแบบเอนไซม์ เป็นตัวเร่งปฏิริยาที่เป็นสารประกอบอินทรีย์เชิงซ้อนที่มีโมเลกุลใหญ่ โดยมีความเกี่ยวข้องกับวิถีของการดำเนินปฏิริยาชีวเคมี และอยู่ก้ำกึ่งระหว่างตัวเร่งปฏิริยาแบบเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิริยาแบบวิวิธพันธ์

2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ, 2534)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปจะมีอยู่ 2 แบบ คือ วิธีการตกตะกอน (precipitation method) และวิธีการฝังตัว (impregnation method)

2.3.1. วิธีการตกตะกอน เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แพร่หลาย แต่มีการใช้ในทางอุตสาหกรรมน้อยกว่าแบบฝังตัว มีข้อดีที่สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเปอร์เซ็นต์สูง โดยวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีตกตะกอนมีวิธีการตกตะกอน 2 วิธีคือ

2.3.1.1 วิธีการตกตะกอนเพื่อให้ได้โลหะออกไซด์เพียงอย่างเดียว โดยการเติมสารละลายที่เป็นเกลือของโลหะลงไปในสารละลายพวกแอลคาไลไฮดรอกไซด์

2.3.1.2 วิธีการตกตะกอนร่วม (coprecipitation) มีวิธีการคล้ายกับการตกตะกอน แต่ใช้เกลือของโลหะมากกว่า 2 ชนิด เพื่อให้เกิดสารละลายเชิงซ้อน ที่เรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์ (catalyst precursor) โดยวิธีการนี้มีข้อจำกัดในวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า โดยต้องทำการควบคุมภาวะในการเตรียม เช่น pH ของสารละลาย อัตราการเติมสารละลายเพื่อให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อน เป็นต้น

2.3.2 วิธีการฝังตัว เป็นวิธีที่นิยมใช้แพร่หลายที่สุด สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย โดยการเติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะโดยสารละลายของเกลือโลหะต้องไม่ทำปฏิกิริยาเคมีกับตัวรองรับ ซึ่งเกลือโลหะจะแพร่ซึมเข้าสู่ตัวรองรับ จากนั้นจึงให้ความร้อนเพื่อให้เกลือของโลหะและตัวทำละลายที่มากเกินพอเกิดการสลายตัว เหลือเพียงออกไซด์ของโลหะที่ยังคงอยู่บนตัวรองรับเท่านั้น นอกจากนี้ในการใช้สารละลายเกลือของโลหะที่มีความเข้มข้นสูง ๆ จะให้อนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่าการใช้สารละลายเกลือของโลหะที่มีความเข้มข้นน้อย โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังวิธีฝังตัวสามารถจำแนกออกได้เป็น

2.3.2.1 การฝังตัวแบบเปียก (wet impregnation) เป็นวิธีที่เติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ

2.3.2.2 การฝังตัวแบบแห้ง (dry impregnation) เป็นวิธีที่นิยมในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวรองรับจะถูกทำให้กระจายตัวและถูกพ่นด้วยสารละลายเกลือของโลหะที่มีความเข้มข้นเหมาะสม ปริมาณของสารละลายที่ใช้ต้องเท่ากับปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของตัวรองรับ ซึ่งจะเป็นการควบคุมปริมาณองค์ประกอบที่ว่องไวที่เกาะบนตัวรองรับได้อย่างถูกต้องมากขึ้น โดยเมื่อผ่านขั้นตอนการพ่นสารละลายของเกลือโลหะบนตัวรองรับแล้ว จะถูกทำให้แห้งซึ่งขั้นตอนนี้จะมีความสำคัญต่อการกระจายตัวของโลหะบนผิวของตัวรองรับ เพราะหากทำให้แห้งอย่างช้า ๆ จะทำให้เกลือของโลหะเคลื่อนย้ายมาอยู่บริเวณปากรูพรุนทำให้การกระจายตัวของโลหะที่ผิวของตัวรองรับไม่สม่ำเสมอ แต่หากต้องการให้การกระจายตัวของโลหะที่ผิวมีความสม่ำเสมอจำเป็นต้องทำให้แห้งในเวลาอันรวดเร็ว

2.4 ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ, 2534)

การเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาอะตอมไฮโดรเจนมีหลักการสำคัญที่ต้องทำให้อนุภาคของสารที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กซึ่งเป็นการทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น หรือสัดส่วนของอะตอมบนผิวมีค่าได้มากที่สุด การใช้ตัวรองรับที่เหมาะสมและมีพื้นที่ผิวสูง จะช่วยให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไว ซึ่งในการเลือกใช้ตัวรองรับจะต้องคำนึงถึง

1. สมบัติเชิงกลของตัวรองรับ ที่ต้องสามารถทนต่อปฏิกิริยา แรงกด แรงเสียดสี
2. มีเสถียรภาพภายใต้ภาวะของการทำปฏิกิริยา และภาวะของการนำกลับมาใช้ใหม่
3. พื้นที่ผิวสูง มีรูพรุนมาก และการกระจายของขนาดรูพรุนสม่ำเสมอ
4. เชื่อมต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ
5. มีราคาไม่แพง

2.5 ถ่านกัมมันต์ (active carbon) (Bansel, 1988)

หมายถึง ผลิตภัณฑ์ของคาร์บอน ซึ่งเป็นสารดูดซับชนิดหนึ่งมีลักษณะเป็นของแข็งสีดำ อาจอยู่ในรูปของผงหรือเม็ดก็ได้ มีโครงสร้างรูพรุนขนาดเล็ก พื้นที่ผิวดูดซับสูง ทำให้มีสมบัติการดูดซับที่ดี ใช้ประโยชน์ในการกำจัดกลิ่น สี หรือแก๊ส โดยทั่วไปมักจะเลือกวัสดุที่จะนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตถ่านกัมมันต์ โดยเป็นของเหลือทิ้ง หรือมีราคาถูก มีปริมาณคาร์บอนสูง มีปริมาณสารอินทรีย์ต่ำ มีปริมาณเถ้าต่ำ และมีความสะดวกในการนำมาใช้งาน เช่น ไม่สลายตัวเมื่อเก็บไว้นาน ๆ

โดยนำวัตถุดิบซึ่งส่วนใหญ่เป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เช่น กะลามะพร้าว กะลาปาล์ม ทะลายปาล์ม ฯลฯ มาผ่านกระบวนการกระตุ้น (activation) ให้มีพื้นที่ผิวสูง มีปริมาณคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก มีความจุในการดูดซับสูง และมีรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก เช่น กะลามะพร้าว ชานอ้อย กะลาปาล์ม ทะลายปาล์ม หรือพวกถ่านหินประเภทลิกไนต์ เป็นต้น

2.5.1 โครงสร้างทางเคมีของผิวถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์เตรียมจากการเผาผลาญสารอินทรีย์ความร้อน (Pyrolysis) ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1000 องศาเซลเซียส ในภาวะที่มีออกซิเจนต่ำ โดยความร้อนจะสลายอะตอมต่าง ๆ ที่ไม่ใช่คาร์บอน เช่น ออกซิเจน , ไนโตรเจน และไฮโดรเจน จนเหลือแต่อะตอมของคาร์บอนที่มีรูปแบบและเกิดการสร้างวงแหวนอะโรมาติก (Aromatization) โดยอะตอมคาร์บอนซึ่งเดิมสร้างพันธะโดยใช้อิเล็กตรอนจากชั้น 2s จำนวน 2 อิเล็กตรอน และชั้น 2p จำนวน 2 อิเล็กตรอน เกิดการ Hybridization เปลี่ยนมาใช้อิเล็กตรอนจากชั้น 1s เพียง 1 อิเล็กตรอน และในชั้น 2p จำนวน 2 อิเล็กตรอน และมีอิเล็กตรอนอิสระจากชั้น 2p อีก 1 อิเล็กตรอน (sp^2 hybridization) จึงเกิดพันธะ

แบบซิกมา (sigma bond) กับคาร์บอนอะตอมข้างเคียง 3 ตัว เรียงกันเป็นรูปสามเหลี่ยมในระนาบเดียวกันและอิเล็กตรอนอิสระที่เหลือจะโคจรอยู่ทั้งด้านบนและด้านล่างของระนาบ พร้อมทั้งจะเกิดพันธะไพ (pi bond) ซึ่งในที่สุดก็จะเกิดวงแหวนแอมโรแมติกเคลื่อนที่ (resonance) ได้ทั่วโครงสร้างได้เป็นวงแอมโรแมติกเชื่อมโยงกันอย่างไม่เป็นระเบียบ ทำให้เกิดช่องว่างหรือโพรง ซึ่งจะมอดุคประกอบของทาร์ (tar) และสารอื่น ๆ ที่ได้จากการเผาผลาญ โดยช่องว่างเหล่านี้จะเป็นรูพรุนที่มีความสามารถในการดูดซับด้วยกระบวนการที่เรียกว่าการกระตุ้น เพื่อกำจัดทาร์ ธาตุ และสารประกอบอื่น โดยการเผาผลาญเพื่อให้ออกจากช่องว่าง รูพรุนเหล่านั้น และสร้างหมู่ฟังก์ชันนัลขึ้นมาแทน ความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์ จึงเป็นผลต่อเนื่องจากโครงสร้างทางเคมีด้วย Riley (1974) ได้ศึกษาโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ และได้เสนอโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ไว้ 2 แบบ คือ แบบที่มีลักษณะกราฟไฟต์ แต่การวางตัวระหว่งชั้นไม่ตั้งฉากกัน ช่องว่างระหว่งชั้นจึงชิดมาก ทำให้แรงกระทำน้อยกว่าของผลึกกราฟไฟต์ สำหรับอีกแบบหนึ่งเป็นแบบที่มีลักษณะไม่เป็นระเบียบ คือการเชื่อมโยงระหว่งอะตอม ที่ไม่อยู่ในตำแหน่งที่ตั้งฉากกัน โครงสร้างแบบนี้จะเสถียรมากขึ้น เมื่อมีอะตอมออกซิเจน

2.5.2 กระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์ (วราวุฒิ ประชาสิริสกุล; 2541 Bansel, 1988)

การผลิตถ่านกัมมันต์มีหลายวิธี ขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบและสมบัติของถ่านกัมมันต์ที่ต้องการ โดยทั่วไปจะประกอบด้วยวิธีการ 2 ขั้นตอน คือ กระบวนการคาร์บอนไนซ์ เพื่อผลิตถ่านชาร์ ด้วยกระบวนการไพโรไลซิสโดยมีภาวะของออกซิเจนต่ำ และ กระบวนการกระตุ้น เพื่อให้คาร์บอนมีความสามารถในการดูดซับมากขึ้น โดยเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวและทำให้มีความว่องไวมากขึ้น โดยอาจใช้วิธีการกระตุ้นโดยการใช้สารเคมีทำปฏิกิริยาที่ผิวคาร์บอนโดยมีความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หรือ การกระตุ้นทางกายภาพโดยให้เกิดการเปลี่ยนแปลงที่ผิวของคาร์บอนโดยใช้กระบวนการทางกายภาพ เช่น การใช้ไอน้ำอัดตัวด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สออกซิเจน

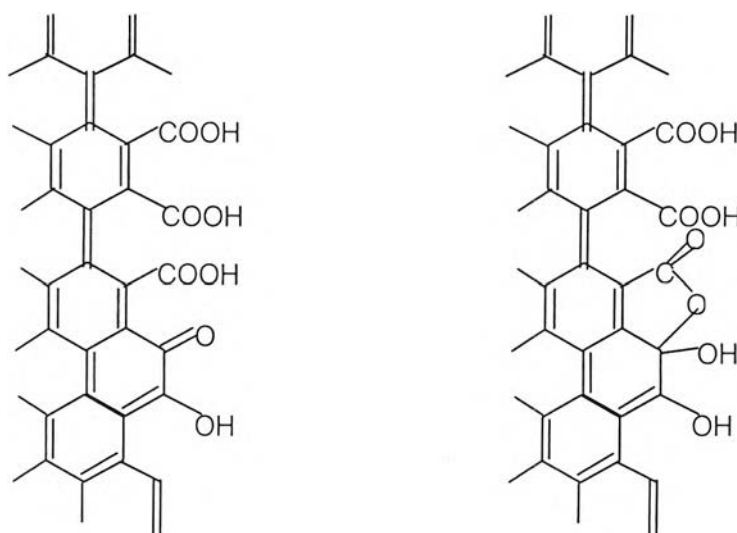
Mukher Jee (1947) ได้พิจารณาความหมายของการกระตุ้นไว้เป็น 3 ลักษณะคือ

1. เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวที่ว่องไว (active surface area) โดยเกิดปฏิกิริยาทางเคมี ทำให้โมเลกุลบางกลุ่มหลุดออกไป และเกิดส่วนที่มีอำนาจดูดซับขึ้นมาแทน
2. เป็นการเพิ่มความว่องไวในการดูดซับให้ผิวที่มีอยู่แล้ว หมายถึงการทำให้อะตอมของคาร์บอนมีพลังงานศักย์สูงขึ้น โดยจัดเปลี่ยนโครงสร้างใหม่ให้มีความว่องไวในการดูดซับสูงขึ้น
3. เป็นการกำจัดอินทรีย์วัตถุต่าง ๆ ซึ่งเป็นสารปนเปื้อนออกจากบริเวณที่ทำหน้าที่ดูดซับ

2.5.3 ความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์

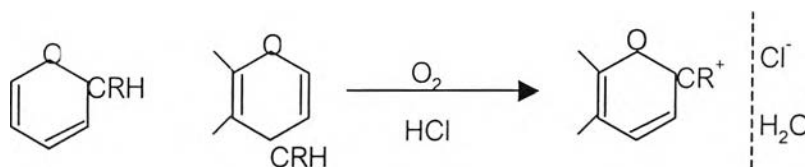
ความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์เกิดจากอิเล็กตรอนอิสระในวงโคจรนอกสุดมีครบ 2 หรือ 8 ตัว (unsaturated valencies) ตามกฎออกเทต (octate law) จึงพยายามที่จะเกาะกลุ่มกับอะตอมอื่น เช่น อะตอมต่าง ๆ ที่อยู่ในสารตั้งต้น กระบวนการกระตุ้นจะช่วยให้การเกาะกันของอะตอมคาร์บอนกับอะตอมอื่นกลายเป็นพันธะเคมีที่แข็งแรง มักเกิดกับอะตอมที่อยู่ทีชอบของวงแหวนเหลี่ยมถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับทางเคมี (chemisorb) กับออกซิเจนที่อุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียส และกลายเป็นออกไซด์เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถสร้างพันธะที่แข็งแรงกับอะตอมไฮโดรเจน ดังอะตอมซัลเฟอร์ออกจากโมเลกุลไฮโดรเจนซัลไฟด์ และดึงอะตอมกลุ่มฮาโลเจนออกจากโมเลกุลฮาโลเจนที่อยู่ในสภาพแก๊สหรือของเหลวก็ได้ เกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ บนผิวของถ่านกัมมันต์ ที่สำคัญคือผิวที่เกิดจากอะตอมคาร์บอนและออกซิเจนหรือที่เรียกว่า ผิวออกไซด์ นั้น มี 2 ชนิด คือ ชนิดที่เป็นกรด และชนิดที่เป็นด่าง

ชนิดที่เป็นกรด มักเกิดในถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นที่อุณหภูมิไม่สูงมาก หมู่ฟังก์ชันนี้ที่เกาะอยู่บนผิวของถ่านกัมมันต์จะมีสมบัติคล้ายกรด เช่น carbonyls, phenols, lactone, aldehyde, ketones, quinones, hydroquinones, hydroquinone เป็นต้น โครงสร้างของถ่านกัมมันต์แบบนี้ค่อนข้างที่จะเสถียรแม้จะอยู่ในสุญญากาศ ซึ่งโดยทั่วไปแล้วโครงสร้างจะเสถียรที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส แต่ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้เล็กน้อยจะเกิดการสลายตัวเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ แต่ถ้าอยู่ในภาวะที่อุณหภูมิสูงมากจะเกิดการสลายตัวเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน



รูปที่ 2.1 ตัวอย่างหมู่ฟังก์ชันที่เป็นกรดบนผิวของถ่านกัมมันต์ (วราวุฒิ ประชาสิริสกุล, 2541)

ชนิดที่เป็นต่าง เป็น ถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการกระตุ้นที่อุณหภูมิ 800 – 900 องศาเซลเซียส มีหมู่ฟังก์ชันที่เกาะบนผิวของถ่านกัมมันต์ ได้แก่ $-OH$ และ $-CH_3$ ทำให้มีความสามารถในการดูดซับโมเลกุลที่เป็นกรด



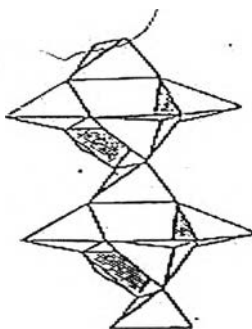
รูปที่ 2.2 หมู่ตัวอย่างหมู่ฟังก์ชันที่เป็นต่างบนผิวของถ่านกัมมันต์ (วรารุฒิ ประชาสิริสกุล, 2541)

2.5.4 ประโยชน์ของถ่านกัมมันต์

ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ มีการนำถ่านกัมมันต์มาใช้กันอย่างแพร่หลาย โดยส่วนมากนิยมนำมาใช้ในการดูดซับกลิ่น และสีที่ไม่พึงปรารถนาออกไป เนื่องจากถ่านกัมมันต์สามารถผลิตได้จากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร และมีราคาไม่แพง จึงเป็นการใช้วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรอย่างคุ้มค่าที่สุด

2.6 ซีโอไลต์ (zeolite) (อิริชา ฉายสุวรรณ, 2541; Breck, 1974)

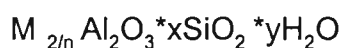
ซีโอไลต์เป็นสารที่มีความเป็นผลึก มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นระเบียบ เป็นสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตของธาตุแอลคาไลหรือแอลคาไลน์เอิร์ท โดยธาตุที่พบมากได้แก่ โซเดียม (Na) โพแทสเซียม (K) แมกนีเซียม (Mg) แคลเซียม (Ca) สตรอนเชียม (Sr) และแบเรียม (Ba) ซีโอไลต์มีโครงสร้างเป็นตาข่าย (Framework structure) 3 มิติ มีรูปร่างและขนาดโพรงแตกต่างกันตามชนิดของซีโอไลต์ โครงสร้างดังกล่าวเกิดจากการต่อกันของโครงสร้างเทระฮีดรอนของซิลิกอนเทระออกไซด์ (SiO_4)⁴⁻ และอะลูมิเนียมเทระออกไซด์ (AlO_4)⁵⁻ โดยใช้ออกซิเจนร่วมกัน ดังรูปที่ 2.3 ซึ่งแต่ละหน่วยแทนหน่วยเทระฮีดรอน เส้นที่เชื่อมจุดตัดไม่ใช่พันธะเคมีแต่เป็นการแสดงระยะห่างระหว่าง ศูนย์กลางหน่วยเทระฮีดรอน



รูปที่ 2.3 การต่อหน่วยเทระฮีดรอนในโครงสร้างซีโอไลต์

โครงสร้างของซีโอไลต์จึงมีลักษณะเป็นรูพรุน มีโพรงและช่องว่างที่มีรูปแบบที่แน่นอน โดยขนาดของช่องเปิดของโครงผลึกขึ้นอยู่กับจำนวนออกซิเจนในวงแหวน (ring) ที่ต่อกันเป็นทรงสี่หน้า ซึ่งอาจมีจำนวนอะตอมออกซิเจนเป็น 6, 8, 10 หรือ 12 ในวงแหวน และในบางกรณีโพรงภายในอาจมีเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่ารูทางเข้าหรืออาจมีเส้นผ่านศูนย์กลางสม่ำเสมอจนตลอดคล้ายท่อ (tube) สำหรับซีโอไลต์ที่มีลักษณะเป็นผลึกที่สมบูรณ์ (ideal crystal) จะมีลักษณะโครงสร้างของรูพรุนที่เป็นระเบียบและมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูต่ำสุด (aperture) ประมาณ 0.3-1.0 นาโนเมตร โดยขนาดของผลึกดังกล่าวขึ้นอยู่กับชนิดของซีโอไลต์ จำนวนแคตไอออนที่มีอยู่ และวิธีการปรับสภาพ เช่น การเผาโดยใช้ความร้อน (calcination) การชะด้วยของไหล (leaching) และการปรับสภาพทางเคมีต่างๆ

สำหรับโครงสร้างของซีโอไลต์ ซึ่งมีลักษณะเป็นโครงผลึกที่ประกอบด้วย ออกซิเจน อะลูมิเนียม และซิลิกอนในลักษณะเป็นโครงร่างตาข่ายสามมิตินั้น สามารถแสดงได้โดยสูตรทางเคมีอย่างง่าย (empirical formula) คือ



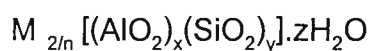
เมื่อ M คือ แคตไอออนที่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออน

n คือ วาเลนซ์ของแคตไอออน ซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนไอออนที่เกิดขึ้น ทั้งในขณะที่ทำการสังเคราะห์หรือภายหลังการสังเคราะห์ซีโอไลต์

x คือ จำนวนโมลของ (SiO₂) โดยมากจะมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 2

y คือ จำนวนโมลของน้ำที่อยู่ในช่องว่างภายในโครงสร้างซีโอไลต์

สูตรแสดงหน่วยเซลล์ของซีโอไลต์ คือ



เมื่อ n คือ ประจุหรือเลขออกซิเดชันของแคตไอออน M

z คือ จำนวนโมลของน้ำที่อยู่ในช่องว่างภายในโครงสร้างซีโอไลต์

x+y คือ จำนวนรูปทรงสี่หน้าทั้งหมดของหน่วยเซลล์

y/x มักมีค่าตั้งแต่ 1 ถึง 5 โดยขึ้นกับโครงสร้าง

2.6.1 ประวัติซีโอไลต์ (ตะวัน สุขน้อย, 2540; Dyer, 1988)

ในปี 1840 ได้ค้นพบว่าพบว่ามีผลึกซีโอไลต์ที่มีน้ำอยู่ในโครงผลึก (Hydrated zeolite) จะสูญเสียน้ำจากการดีไฮเดรชัน (Dehydration) แล้วจะทำให้ได้ซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุนคล้ายฟองน้ำ (spongy-framework) ซึ่งสามารถดูดซับแอลกอฮอล์ เบนซีน คลอโรฟอร์ม คาร์บอนไดออกไซด์ และปรอทได้ จากนั้นในปี 1845 ได้ทำการทดลองแล้วพบว่าดินสามารถดูดซับเกลือแอมโมเนียได้เมื่อเทสารละลายของเกลือแอมโมเนียผ่านลงไปบนดิน และเมื่อทำการกรองจะได้สารละลายของแคลเซียมผ่านลงมา ส่วนเกลือแอมโมเนียจะถูกดินดูดซับเอาไว้ ต่อมา J.T. Way ได้แสดงให้เห็นว่าซิลิเกตที่มีน้ำในผลึกในดินนี้เป็นตัวทำให้เกิดปรากฏการณ์ดังกล่าวขึ้น

ในปี 1909 ได้ทำการทดลองการดูดซับแก๊สของซีโอไลต์ชนิดหนึ่ง คือ chabazite พบว่าสามารถดูดซับแก๊สแอมโมเนีย อากาศ ไฮโดรเจน ไอโอดีน คาร์บอนไดซัลไฟด์ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ และโบรมีนที่อุณหภูมิสูงได้แม้แต่ไอของปรอทก็อาจถูกดูดซับได้ และในปี 1925 ค้นพบว่าซีโอไลต์มีสมบัติในการดูดซับสารอินทรีย์โมเลกุลเล็กๆ และปล่อยสารอินทรีย์โมเลกุลใหญ่ๆออกมา ซึ่งปรากฏการณ์นี้สามารถอธิบายได้โดย Mcbain ในปี ค.ศ. 1932 โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวเรียกว่า "Molecular sieving" ซึ่งในปีดังกล่าวได้ตรวจสอบโครงสร้างของซีโอไลต์ที่ชื่อ chabazite พบว่าเป็นผลึกที่มีโครงสร้างเรียงตัวแบบมีลักษณะเฉพาะตัว (framework) ต่อมา Union Carbide Corporation ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับซีโอไลต์ซึ่งนับเป็นอุตสาหกรรมแรกและได้ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ A ปี 1956 ได้มีรายงานเกี่ยวกับโครงสร้างที่เป็นรูปทรงเหลี่ยมลูกบาศก์ faujasite ซึ่งเกิดในธรรมชาติ และซีโอไลต์ A ที่สังเคราะห์ขึ้น

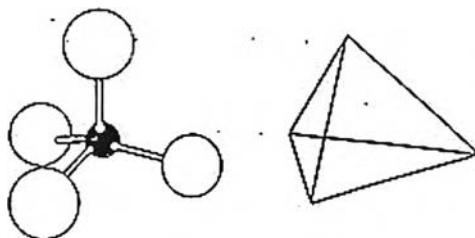
ในยุคแรกการสังเคราะห์ซีโอไลต์จะทำภายใต้ภาวะที่ใช้ความดันและอุณหภูมิสูง ซึ่งจะทำให้ได้ซีโอไลต์ชนิดเดียวกันกับที่พบในหินบะซอลต์ ต่อมา Milton และคณะทำงาน (1959) ของบริษัท Union Carbide ได้พัฒนาเทคนิคใหม่ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้สารที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีสูงทำปฏิกิริยาในภาชนะปิดหรือระบบปิด ซึ่งกระบวนการและเทคนิคนี้ได้ถูกพัฒนาขยายออกไปมากขึ้นเพื่อใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์

เป็นที่น่าสังเกตว่าตั้งแต่ปี 1948 จนถึงปี 1972 นั้นพบว่ามีผลงานวิจัยที่เกี่ยวกับด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีของซีโอไลต์ A เกิดขึ้นกว่า 7,000 เรื่อง นอกจากนี้ยังมีเอกสารสิทธิบัตรอีกกว่า 2,000 ฉบับ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความสำคัญของซีโอไลต์ในการนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมด้านต่างๆ นอกจากนี้มีรายงานว่า การสังเคราะห์ซีโอไลต์ทำได้ตั้งแต่ปี 1862 แต่ Breck (1862) ได้ให้ความเห็นว่าสารที่สังเคราะห์ได้นั้นไม่สามารถสร้างแบบจำลองที่แน่นอนได้ด้วย ดังนั้นเขาจึงเชื่อว่าการสังเคราะห์ครั้งแรกที่สามารถพิสูจน์ได้นั้น เป็นการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด analcime โดย Barrer (1951)

ปี 1980 ได้มีการค้นพบซีโอไลต์ในธรรมชาติกว่า 40 ชนิด และซีโอไลต์กว่า 100 ชนิดได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นมา ในขณะที่มีความต้องการใช้ซีโอไลต์สังเคราะห์อย่างมากในเชิงพาณิชย์แต่ความต้องการใช้ซีโอไลต์ธรรมชาติยังคงมีอยู่อย่างจำกัด กล่าวคือจะมีการใช้ซีโอไลต์ธรรมชาติก็ต่อเมื่อการใช้ซีโอไลต์สังเคราะห์ในพื้นที่นั้นไม่คุ้มค่าในทางเศรษฐศาสตร์ทั้งในด้านการทดลอง และในด้านการผลิตทางอุตสาหกรรม

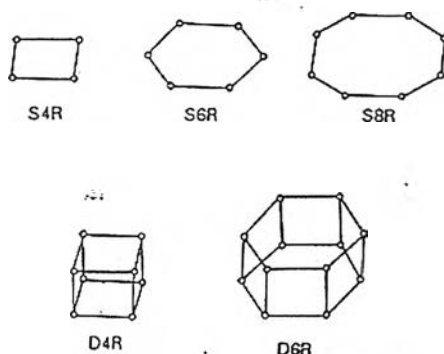
2.6.2 การแบ่งประเภทของซีโอไลต์ตามลักษณะโครงสร้าง (อิริชา ฉายสุวรรณ, 2541)

1. หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ (primary building units) เป็นหน่วยที่เล็กที่สุด มีรูปร่างเป็น tetrahedron ของซิลิกอน tetrahedron ออกไซด์ (SiO_4)⁴⁻ หรืออะลูมิเนียม tetrahedron ออกไซด์ (AlO_4)⁵⁻ ดังแสดงในรูปที่ 2.4



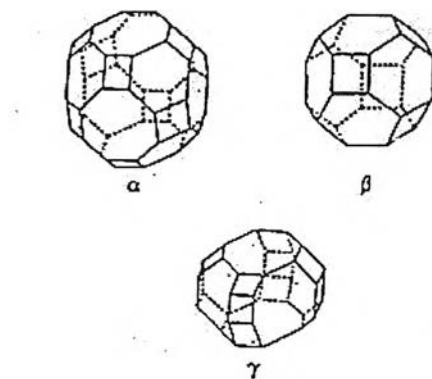
รูปที่ 2.4 หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิของซีโอไลต์

2. หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ (secondary building units) เป็นหน่วยที่เกิดจากการต่อกันของโครงสร้างปฐมภูมิให้เป็นรูปทรงที่มีเหลี่ยมต่างๆ ดังรูปที่ 2.5



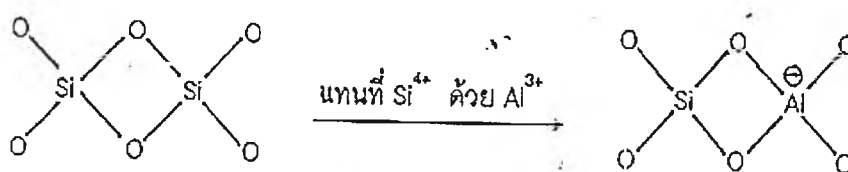
รูปที่ 2.5 หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์

3. หน่วยโครงสร้างรูปทรงหลายหน้า (polyhedral units) ได้จากการต่อกันของโครงสร้างปฐมภูมิให้เป็นรูปทรงสมมาตร ทำให้เกิดช่องว่างหรือโพรงภายในโครงสร้างซิลิเกต ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 หน่วยโครงสร้างรูปทรงหลายหน้าของซิลิเกต

เมื่อพิจารณาหน่วยปฐมภูมิเททระฮีดรอน พบว่าถ้าทุกหน่วยเป็น $(\text{SiO}_4)^{4-}$ สูตรเคมีของสารนี้คือ SiO_2 นั่นเอง ซึ่งมีสภาพประจุเป็นกลาง แต่ถ้าแทนที่ $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ด้วย $(\text{AlO}_4)^{5-}$ จะได้สูตรเคมีคือ $(\text{AlO}_2)^-$ ดังนั้นจึงมีประจุลบสำหรับทุกหน่วยของ $(\text{AlO}_2)^-$ หรือ $(\text{AlO}_4)^{5-}$ ดังแสดงดังรูปที่ 2.7



การต่อกันของหน่วย $(\text{SiO}_4)^{4-}$
ไม่มีประจุลบเกิดขึ้น

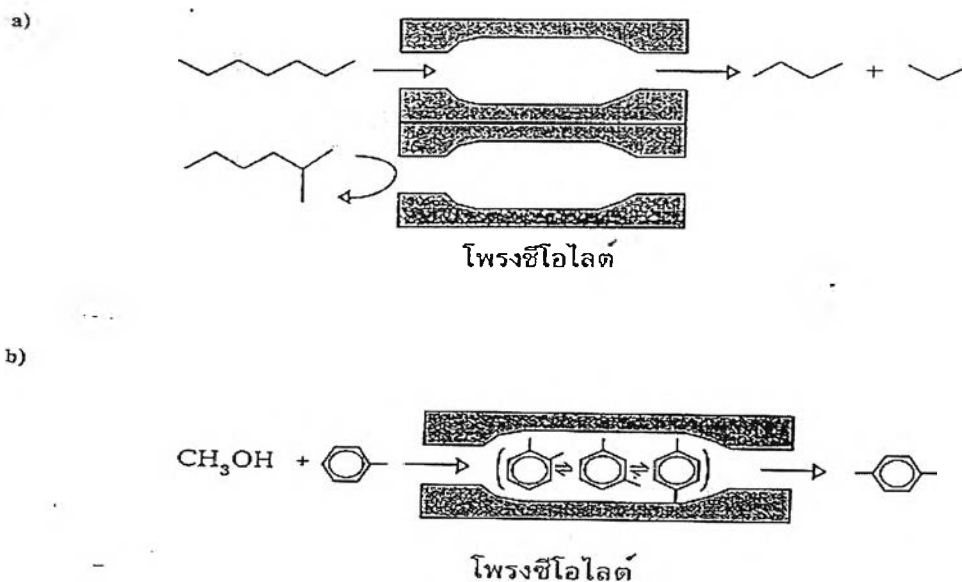
การต่อกันของหน่วย $(\text{SiO}_4)^{4-}$
และ $(\text{AlO}_4)^{5-}$ ที่มีประจุลบเกิดขึ้น

รูปที่ 2.7 ประจุในโครงสร้างตาข่ายซิลิเกต

ตำแหน่งประจุลบที่เกิดขึ้นจะอยู่บริเวณรอบ $(\text{AlO}_2)^-$ หรือ $(\text{AlO}_4)^5-$ ซึ่งเป็นที่อยู่ของแคตไอออนโดยยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงคูลอมบิก (coulombic force) เพื่อให้เกิดสมดุลทางประจุ ดังนั้นจำนวนแคตไอออนที่พบในซีโอไลต์จะขึ้นกับจำนวนของหน่วย $(\text{AlO}_4)^5-$ และเลขออกซิเดชันของแคตไอออน ดังนั้นซีโอไลต์จึงมีสมบัติในการแลกเปลี่ยนแคตไอออนได้

แคตไอออนและโมเลกุลของน้ำเป็นส่วนที่อยู่นอกโครงสร้างตาข่ายของซีโอไลต์ โดยปกติการแลกเปลี่ยนแคตไอออน หรือการกำจัดน้ำออกจากซีโอไลต์จะไม่ทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์เปลี่ยนแปลง นอกจากนี้ซีโอไลต์สามารถดูดซับโมเลกุลชนิดต่างๆ ที่มีขนาดเล็กกว่าปากโพรงนั้นๆ ได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งโมเลกุลที่มีขั้ว (polar molecule) ภายในโครงสร้างซีโอไลต์ประกอบด้วยโพรงขนาดต่างๆกัน มีทางให้โมเลกุลของสารอื่นผ่านเข้าออกได้เรียกว่า ปากโพรง (aperture) โมเลกุลที่มีรูปร่างพอเหมาะกับโพรงและปากโพรงเท่านั้นจึงจะสามารถผ่านเข้าหรือออกจากโพรงของซีโอไลต์ได้ ทำให้ซีโอไลต์มีความเลือกจำเพาะต่อขนาดและรูปร่าง (shape and size selectivity) ของโมเลกุลที่ผ่านเข้าออกโพรงของซีโอไลต์ ดังรูป ที่ 2.8 นอกเหนือจากความสามารถในการแยกโมเลกุลได้ (Molecular sieve) ตามปกติของสารที่มีรูพรุนทั่วไป

นอกจากนี้ซีโอไลต์บางชนิดยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เช่น ซีโอไลต์ ZSM-5 และ HY ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแตกตัวของน้ำมัน (oil cracking) ซึ่งเป็นขั้นตอนการทำให้ความยาวของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนสั้นลง ซึ่งเป็นกระบวนการสำคัญในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิง



รูปที่ 2.8 a) การเร่งปฏิกิริยาโดยการคัดเลือกขนาดของสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยาในโพรงซีโอไลต์

b) การคัดเลือกผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาภายในโพรงซีโอไลต์

นอกจากนี้ยังสามารถแบ่งซีโอไลต์ออกอีกได้เป็น 9 ชนิด ตามลักษณะของโครงสร้างแบบ
โครงตาข่ายดังต่อไปนี้คือ

1. Analcite Group

โครงสร้างเกิดจากการเชื่อมต่อกันของ 4-ring กับ 6-ring และมี 2 รูปแบบ คือ analcite
และ laumontite ดังรูป 2.9

2. Natrolite Group

โครงสร้างมีลักษณะต่อกันเป็นสายโซ่ของ 4-ring unit จำนวน 4 วง โดยการเชื่อมต่อกัน มี
3 รูปแบบคือ natrolite, edingtonite และ thomsonite ซึ่งถ้ามองในลักษณะสองมิติแล้วโครงสร้าง
ทั้งสามรูปแบบจะเป็น 8-ring channel system ดังรูป 2.10 (ก)

3. Chabazite group

โครงสร้างประกอบด้วย 6-ring ต่อขนานกัน ซึ่งการเชื่อมต่อกันมีมากมายหลายรูปแบบ
เช่น Offretite และ Erionite ดังรูปที่ 2.11

4. Phillipsite Group

โครงข่ายประกอบด้วย 4-ring ที่ต่อขนานกันแบบ U(Up) และ D(Down) ซึ่งมีอยู่ด้วยกัน 3
รูปแบบได้แก่ Phillipsite และ Gismondite ประกอบด้วยการเชื่อมโยงของสายโซ่ UUDD ในขณะที่
Li-A(BW) และ yugawaralite จะมีการเชื่อมต่อกันด้วย single 4-ring ดังแสดงในรูปที่ 2.12

5. Heulandite Group

โครงสร้างประกอบด้วย 5-ring จำนวน 4 วง และ 4-ring จำนวน 2 วง ซึ่งเป็นโครงสร้าง
กลางของกลุ่มเชื่อมต่อกัน โดยรูปแบบพันธะที่เชื่อมโยงกันนี้จะทำให้ได้แบบ brewsterite ดังรูป
2.10 (ข) และการเชื่อมต่อกันของ block ในแนวตั้งโดยผ่านโครงสร้างกลางในแนวตั้งจะทำให้ได้
โครงสร้างซึ่งเป็นส่วนประกอบของ heulandite และ stibite ซึ่งโครงสร้างเหล่านี้จะมีโครงสร้างที่
เป็น 5-ring ในบางส่วนดังแสดงในรูปที่ 2.13 (ก)

6. Mordenite Group

หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ ประกอบด้วย 5-ring จำนวน 4 วง เชื่อมต่อกันเป็นโครงสร้าง
กลางของกลุ่ม ซึ่งมีรูปแบบทั้งหมด 7 รูปแบบ คือ mordenite, epstilbite, bikitatite, dachiardite
(แสดงในรูปรูปที่ 2.14), ZSM-5 (แสดงในรูปที่ 2.15) และ ZSM-11

7. Faujasite group

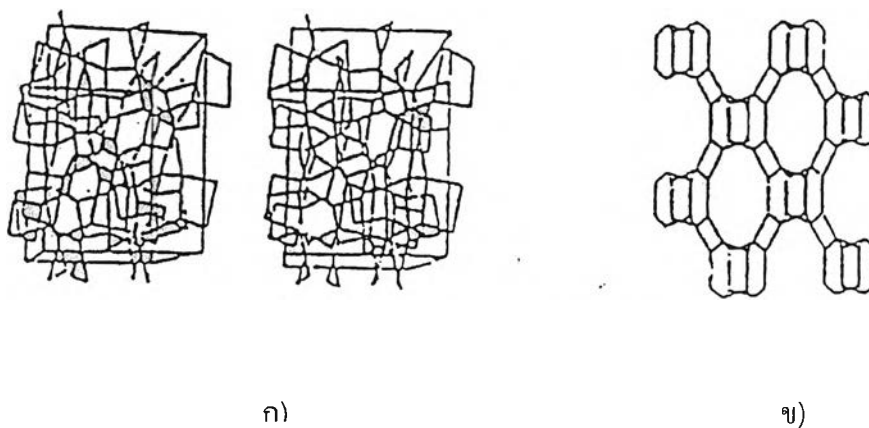
ซีโอไลต์กลุ่มนี้ สามารถแบ่งออกเป็น 3 ลักษณะคือ sodalite, A และ ZK-5 ดังแสดงในรูป
ที่ 2.16

8. Melanophlogite Group

โครงตาข่ายประกอบด้วย interwoven layer 12 และ 14-hedron โดยโครงสร้างจะมีลักษณะหนาแน่นและมีชั้นผิวหน้าเป็น 12-hedron และช่องเปิดในโครงสร้างจะมีจำกัดเพียง 5 และ 6 ring เท่านั้น กลุ่มนี้ประกอบไปด้วย ZEM-39 (รูปที่ 2.17) และ melanophlogite (รูปที่ 2.18)

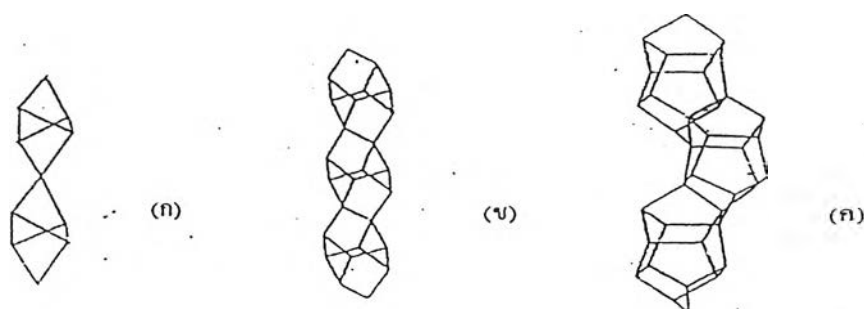
9. Lovdarite Group

โครงข่ายประกอบด้วย 4-ring และ 8-ring เชื่อมผ่านมุมของ sharing 3-ring ซึ่งเป็นระบบที่ช่อง intersection 2 มิติ เชื่อมต่อกันโดย 9-ring ดังรูปที่ 2.19



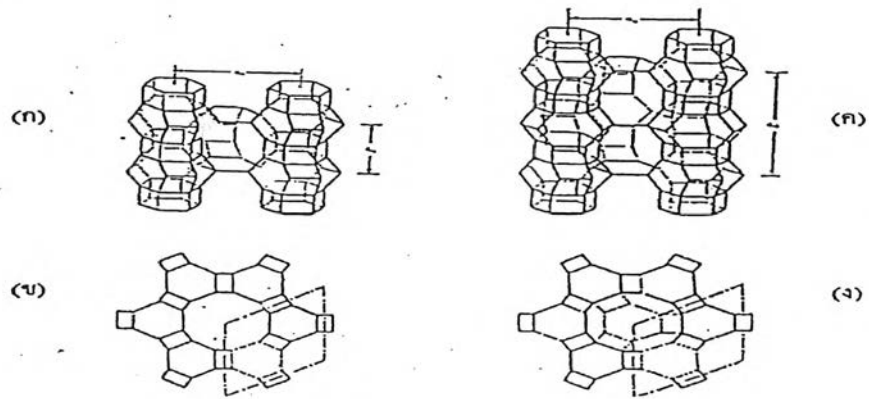
รูปที่ 2.9 แสดงลักษณะในโครงสร้างสายโซ่ที่เชื่อมต่อกันของ

ก) analcite ข) laumontite



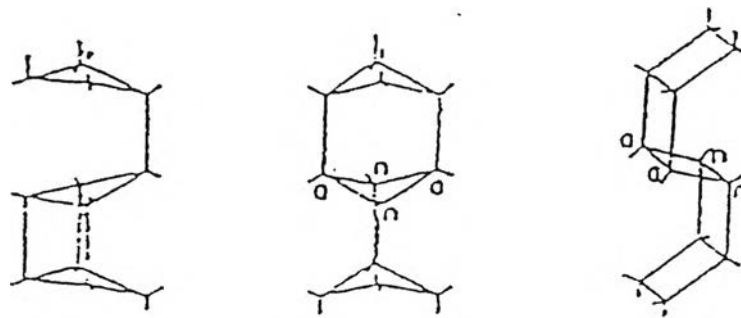
รูปที่ 2.10 แสดงลักษณะสายโซ่ใน

ก) natrolite ข) brewsterite ค) ZSM-5

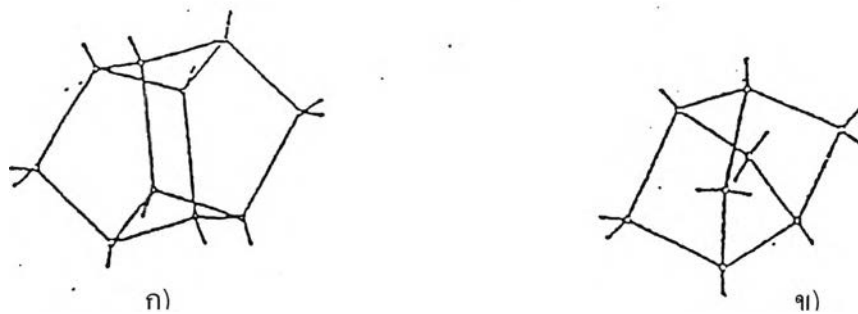


รูปที่ 2.11 แสดงลักษณะโครงสร้างของ Offretite และ Erionite

ก) Offretite ข) C-Project of Offretite ค) Erionite ง) C-Project of Erionite

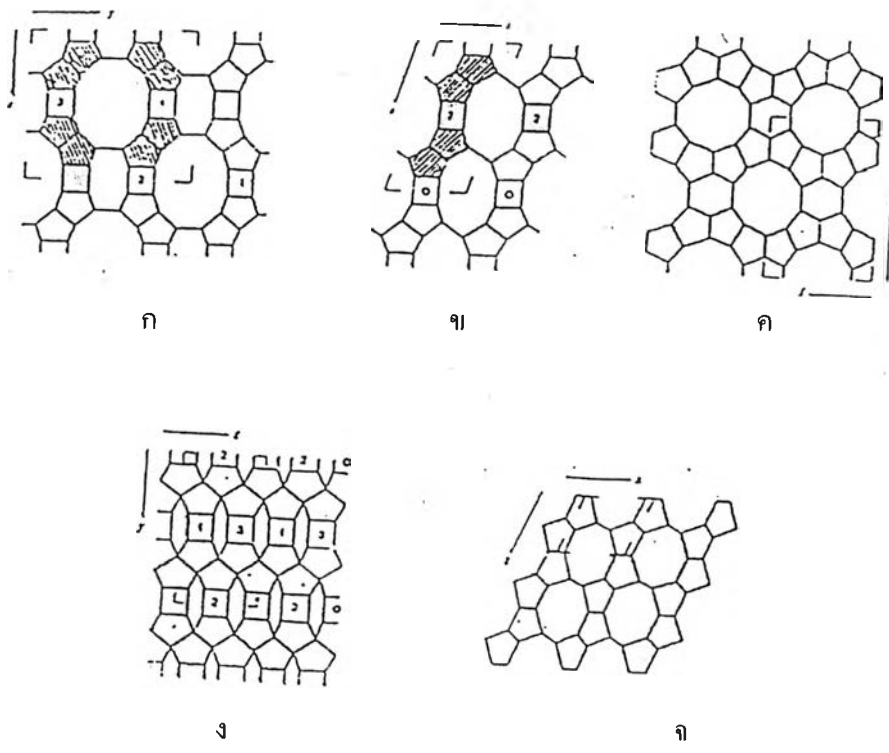


รูปที่ 2.12 แสดงสายโซ่ทั้ง 3 แบบ คือ UUDD, UDUD และ UDUU



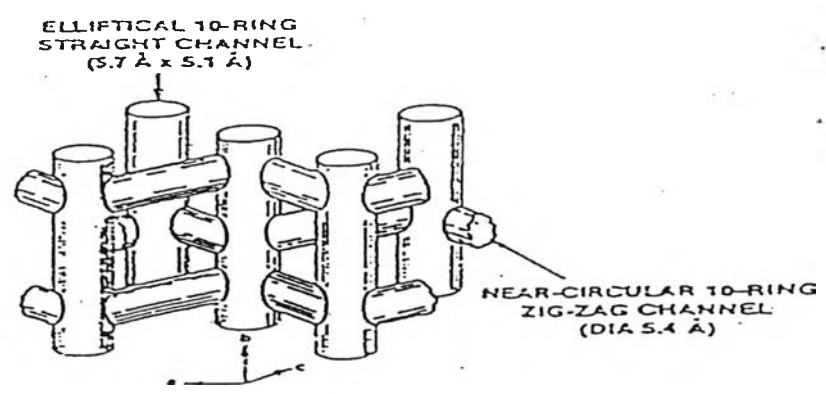
รูปที่ 2.13 แสดงหน่วยทุติยภูมิใน

ก) Heulandite ข) Mordenite Group

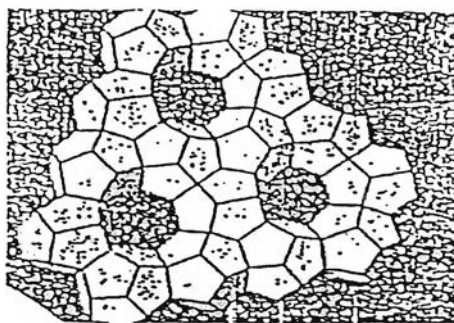


รูปที่ 2.14 แสดงลักษณะโครงสร้างตามแนวโปรเจคชันหลักของ

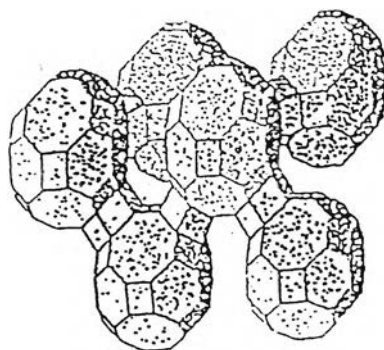
- ก) Mordenite ข) Dachiardite ค) Ferrierite ง) Epstilbite จ) Bikitaite



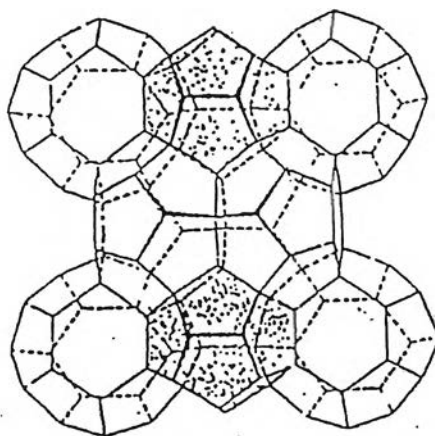
รูปที่ 2.15 แสดงลักษณะโครงสร้างของ ZSM-5



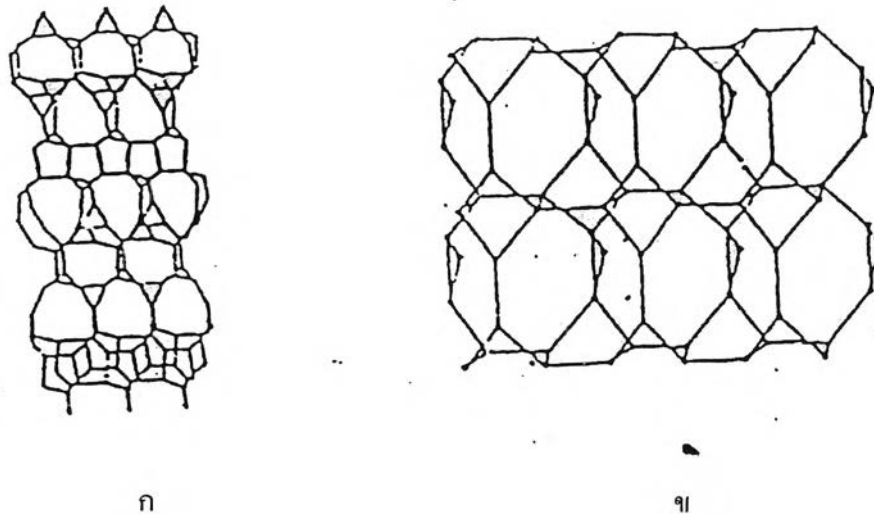
รูปที่ 2.16 แสดงลักษณะการจัดเรียงตัวของ ZK-5



รูปที่ 2.17 แสดงลักษณะโครงสร้างของ ZSM-39



รูปที่ 2.18 แสดงลักษณะโครงสร้างของ melanophlogite



รูปที่ 2.19 แสดงลักษณะโครงสร้างของ Lovdarite

ก) ตามแนวแกน a ข) ตามแนวแกน b

2.6.3 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ (Breck, 1974; Dyer, 1988)

ซีโอไลต์มีทั้งที่พบได้ตามธรรมชาติ (natural zeolite) และที่สังเคราะห์ขึ้น (synthesis zeolite) ซึ่งซีโอไลต์ที่พบในธรรมชาตินั้นมีอย่างน้อย 40 ชนิด ส่วนที่สังเคราะห์เองพบว่ามีมากกว่า 150 ชนิด โดยแต่ละชนิดมีโครงสร้างที่แตกต่างกัน

ซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ ส่วนมากค้นพบจากการทำเหมืองแร่ ซีโอไลต์จากธรรมชาติเป็นกลุ่มของผลึกอะลูมิโนซิลิเกตของมอนอหรือไดวาเลนต์เบส (mono or divalent bases) อาจมีการสูญเสียน้ำในผลึกบ้างบางส่วน หรือทั้งหมดโดยที่โครงสร้างจะไม่มีเปลี่ยนแปลง ตัวอย่างซีโอไลต์จากธรรมชาติได้แก่ faujasite, erionite, offretite, chabasite, gmelinite, mordenite และ heulandite เป็นต้น เราสามารถแบ่งชนิดของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติตาม hydrological system ได้ดังนี้ คือ

- Saline, Alkaline Lakes แบ่งออกเป็น 2 ชนิดตามการเปลี่ยนแปลงของผิวโลก คือ arid region และ semiarid region การตกตะกอนในลักษณะนี้จะทำให้เกิดระบบ close ring และควบคุมการเปลี่ยนแปลงของ clastic material และ basin edge สิ่งเหล่านี้เป็นส่วนสำคัญในการควบคุม lake chemistry
- Saline, Alkaline soils ภาวะภูมิอากาศเป็นตัวควบคุมการเกิดซีโอไลต์ใน Saline, Alkaline soils การก่อตัวใน arid region และ semiarid region เกิดจากการระเหย

ของน้ำที่ผิวดินที่เกิดจากโซเดียมคาร์บอเนต และโซเดียมไดคาร์บอเนต โดยน้ำฝนจะไหลซึมผ่านชั้นดิน แล้วจะละลายโซเดียมคาร์บอเนต และโซเดียมไดคาร์บอเนต ทำให้มีค่าความเป็นกรด-เบสสูงขึ้น และทำให้เกิดอะลูมิเนียมซิลิเกตในพื้นดินขึ้น

- Marine Sediment ซีโอไลต์ชนิดนี้เกิดจากตะกอนที่อยู่ในทะเลภายใต้อุณหภูมิต่ำและค่าความเป็นกรด-เบสที่เป็นกลาง
- Open Hydrologic Systems ซีโอไลต์ชนิดนี้เกิดจากการเปลี่ยนแปลงของน้ำใต้ดินที่ไหลผ่าน porous pyroclastic ซึ่งทำปฏิกิริยากับ vitric ash
- Hydrothermal Systems ซีโอไลต์ชนิดนี้เกิดจากระบบที่มีแอลคาไลกับสารละลายกรดอ่อน การตกตะกอนถูกกำหนดจากปัจจัยของอุณหภูมิ ความสามารถในการเปียกได้ของแร่หินและลักษณะของของไหลที่ไหลผ่าน ในส่วนที่ตื้นและเย็นที่สุดจะเกิดซีโอไลต์ชนิด mordenite และ clinoptilolite สำหรับในส่วนที่ลึกและร้อนกว่าจะเกิดซีโอไลต์ชนิด analcime และ laumontite
- Burial diagenetic systems ซีโอไลต์ชนิดนี้จะอยู่ในตะกอนที่เกิดจากภูเขาไฟ
- Magmatic Systems เป็นซีโอไลต์ที่ตกผลึกอยู่ระหว่างชั้นของหินแมกมาที่เกิดจากอันตรกิริยาของของเหลวกับหินที่อยู่ล้อมรอบซีโอไลต์ ส่วนมากจะพบในหินอัคนี และอาจพบบ้างใน imertitial และ globules

ในด้านการใช้งานนั้นมีการใช้งานซีโอไลต์ที่สังเคราะห์มากกว่าซีโอไลต์ธรรมชาติ เนื่องจากมีองค์ประกอบสม่ำเสมอ มีโครงสร้างที่แน่นอน และมีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง โดยซีโอไลต์สังเคราะห์ส่วนใหญ่อยู่ในรูปของโซเดียม และแทนที่ด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนกับแคตไอออน เช่น แอมโมเนียม (NH_4^+) หรือ ไอออนของไฮโดรเจน การสังเคราะห์โดยทั่วไปจะใช้วิธี hydrothermal treatment และวิธีสังเคราะห์ซิลิเกต และปฏิกิริยาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ มักกระทำภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันไอน้ำ โดยสารตั้งต้นได้มาจาก 2 แหล่งด้วยกันคือ แหล่งของอะลูมิเนียมเช่น โซเดียมอะลูมิเนต (sodiumaluminate) หรืออลูมิเนียมซัลเฟต (aluminiumsulfate) และแหล่งซิลิกา (SiO_2) เช่น silica sol, fumed-silica หรือ sodium waterglass และเมื่อเติมสารแอลคาไลน์ เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ และสารประกอบ quaternary ammonium จะทำให้ได้เจลเกิดขึ้นในลักษณะที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน และมีผลึกเกิดขึ้นอย่างซ้ำๆ ทั้งนี้อุณหภูมิที่ใช้ในการตกผลึกจะอยู่ในช่วง 200 องศาเซลเซียสหรืออาจสูงกว่าและความดันเท่ากับความดันไออิ่มตัวของน้ำที่มีอยู่ขณะนั้น โดยภายใต้ภาวะดังกล่าวนี้ ซีโอไลต์ยังไม่เสถียรและมีแนวโน้มที่จะเกิดโพรงกว้าง และมีการแลกเปลี่ยนแคตไอออนเกิดขึ้น ซึ่งการควบคุมปัจจัยต่างๆ ได้แก่ องค์ประกอบในต่อนเริ่มต้น ภาวะในการเกิดปฏิกิริยา เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาและการเกิดนิวเคลียส จะทำให้ได้ผลึกที่ต้องการ และภายหลังจากการสังเคราะห์ซีโอไลต์แล้ว ซีโอไลต์ที่ได้จะถูกนำไปอบและให้ความร้อนเพื่อ

กำจัดโมเลกุลของน้ำออกจากผลึก จากนั้นนำไปเผาในอากาศเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ออกไป ซึ่งทำให้ได้ซีโอไลต์สังเคราะห์ที่มีความบริสุทธิ์มากขึ้น ทั้งนี้ซีโอไลต์แต่ละชนิดที่ได้จะมีลักษณะแตกต่างกัน โดยองค์ประกอบหลักที่ทำให้ซีโอไลต์มีสมบัติที่แตกต่างกัน คือ อัตราส่วนระหว่าง Si/Al ซึ่งมีผลต่อค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา และเสถียรภาพของโครงสร้าง ซีโอไลต์ โดยทั่วไปแล้วอัตราส่วนของ Si/Al ในซีโอไลต์ที่เตรียมได้ส่วนใหญ่มีค่ามากกว่า 1 และไม่มีพันธะชนิด Al-O-Al เนื่องจากการใช้กรดทำให้ Al_2O_3 ถูกกำจัดออกไป เช่น mordenite ซึ่งมีอัตราส่วนของ Si/Al ประมาณ 10 โดยซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วน Si/Al สูงขึ้น มีผลทำให้โครงสร้างเสถียรมากขึ้น

2.6.4 ประโยชน์ของซีโอไลต์

1. ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) ปฏิกิริยาแอลคิลเลชัน (Alkylation) ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization)
2. ใช้เป็นสารดูดซับ (Sorption agent) เนื่องจากลักษณะโครงสร้างที่เป็นรูพรุนของซีโอไลต์ทำให้สามารถดูดซับสารต่างๆได้ตามขนาด และโครงสร้างของซีโอไลต์แต่ละชนิด
3. สารลดความกระด้าง (Water softener)
4. ใช้เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange resin)
5. ใช้เป็นส่วนผสมในผงซักฟอก (Detergent builders) เนื่องจากซีโอไลต์มีสมบัติที่เหมาะสมสำหรับผสมทำผงซักฟอก คือ มีค่าความจุ (Capacity) และจลนพลศาสตร์สูง (Kinetics) ทำให้การแลกเปลี่ยนแคตไอออนเกิดขึ้นได้มากและเร็ว นอกจากนี้ซีโอไลต์ยังใช้แทนฟอสเฟตอีกด้วย

2.7 การแตกตัวด้วยความร้อน (Thermal Cracking)

(วิทยา เรืองพรวิสุทธิ, 2534; ปราโมทย์ไชยเวช, 2537; Satterfield, 1991; Schobert, 1991)

เป็นกระบวนการเปลี่ยนโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ให้มีขนาดของโมเลกุลที่เล็กลง โดยใช้อุณหภูมิสูง โดยหากควบคุมให้การแตกตัวเป็นไปได้อย่างพอดี จะมีการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสม สามารถได้ผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการ เนื่องจากการให้ความร้อนจนเกินพอดีจะทำให้การแตกโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดเล็กเกินไปจนอยู่ในรูปแก๊ส $C_1 - C_4$ ซึ่งไม่เป็นที่ต้องการและไม่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนจะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยา โดยเฉพาะส่วนที่มีแซนโอเลฟินและไดโอเลฟิน ซึ่งจะทำปฏิกิริยากันเองต่อไป

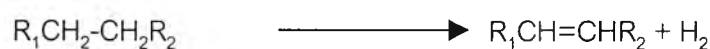
กระบวนการแตกตัวโมเลกุลด้วยความร้อนเป็นปฏิกิริยาแบบอนุมูลอิสระ (Free radical) แบบห่วงโซ่ ประกอบด้วยปฏิกิริยา 3 ขั้นตอน คือ

1. ขั้นเริ่มต้น (Initiation) คือ เป็นการเกิดอนุมูลอิสระ เกิดจากพันธะคาร์บอนแตกออกจากกัน เกิดเป็นอนุมูลอิสระ ซึ่งจะ去做ปฏิกิริยาในขั้นต่อไป
2. ขั้นการเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องแบบลูกโซ่ (Chain carrying) เกิดจากอนุมูลอิสระในขั้นเริ่มต้นทำปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง เกิดการเปลี่ยนรูปของไอโซเมอร์ และแตกเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง พร้อมกับเกิดอนุมูลอิสระตัวใหม่ขึ้น นอกจากนี้อนุมูลอิสระนั้นอาจทำปฏิกิริยากับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนตัวอื่น เกิดเป็นอนุมูลอิสระตัวใหม่ และโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดเล็กลงต่อเนื่องไปเรื่อย ๆ
3. ขั้นหยุดปฏิกิริยา (Termination) อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะหยุดปฏิกิริยาต่อเนื่อง โดยจะทำปฏิกิริยากันเอง เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ใหญ่ขึ้น โดยอาจเกิดเป็นโมเลกุลใหม่ โมเลกุลเดี่ยว หรือ เกิดเป็นโมเลกุลย่อย 2 โมเลกุล

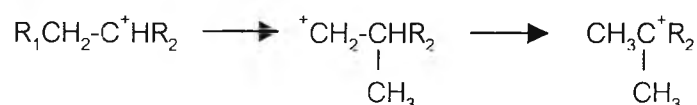
2.8 การแตกตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking)

เป็นกระบวนการที่นำตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามามีบทบาทในการช่วยแตกย่อยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลขนาดใหญ่ให้มีขนาดเล็กลง ได้โครงสร้างที่เหมาะสม มีคุณภาพพอเหมาะที่จะนำไปใช้ประโยชน์ตามต้องการได้ กลไกของการแตกโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ประกอบด้วย

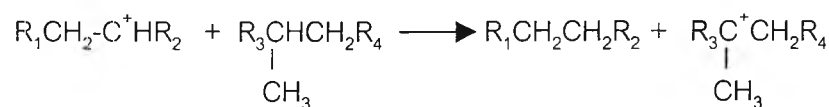
1. การเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน และปฏิกิริยาการเกิดคาร์โบเนียมไอออน ซึ่งเกิดจากการที่โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนสูญเสียไฮโดรด์ไอออนที่มีประจุลบให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด ทำให้คาร์โบเนียมไอออนมีสภาพเป็นบวกทางไฟฟ้า โดยคาร์โบเนียมไอออนที่เกิดขึ้นมีเสถียรภาพแตกต่างกันตามโครงสร้างของไอออน โดย tertiary ion จะมีเสถียรภาพมากกว่า secondary ion และ primary ion



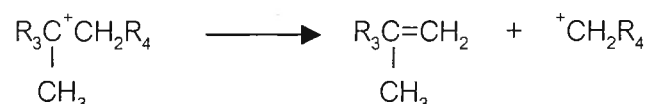
2. การเกิดปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายหมู่เมทิลของคาร์โบเนียมไอออน ซึ่งเกิดจากการที่โครงสร้างของคาร์โบเนียมไอออนมีเสถียรภาพแตกต่างกัน



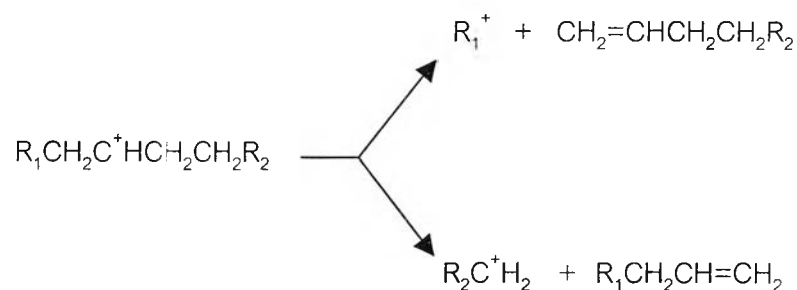
และเกิดการเคลื่อนย้ายไฮไดรด์ (hydride transfer) โดยเกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์โบเนียมไอออนกับโมเลกุลสารประกอบไฮโดรคาร์บอน



สำหรับคาร์โบเนียมไอออนที่มีขนาดใหญ่สามารถเกิดปฏิกิริยา β -scission หรือการแตกตัวที่ตำแหน่ง β ที่นับจากจุดที่มีประจุบวก ซึ่งจะให้สารประกอบโอเลฟินและคาร์โบเนียมไอออนที่มีขนาดเล็กลง โดยมักจะเป็น Primary carbonium ion ดังสมการ



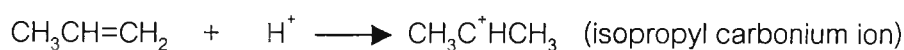
ในบางกรณีคาร์โบเนียมไอออนสามารถเกิดการแตกตัวได้มากกว่า 1 รูปแบบ เช่น ในตัวอย่างของ secondary carbonium ion



ถ้า $R_1 = H$ การเกิด β -scission จะสามารถเกิดผลิตภัณฑ์ได้เพียงตัวเดียว ดังสมการ



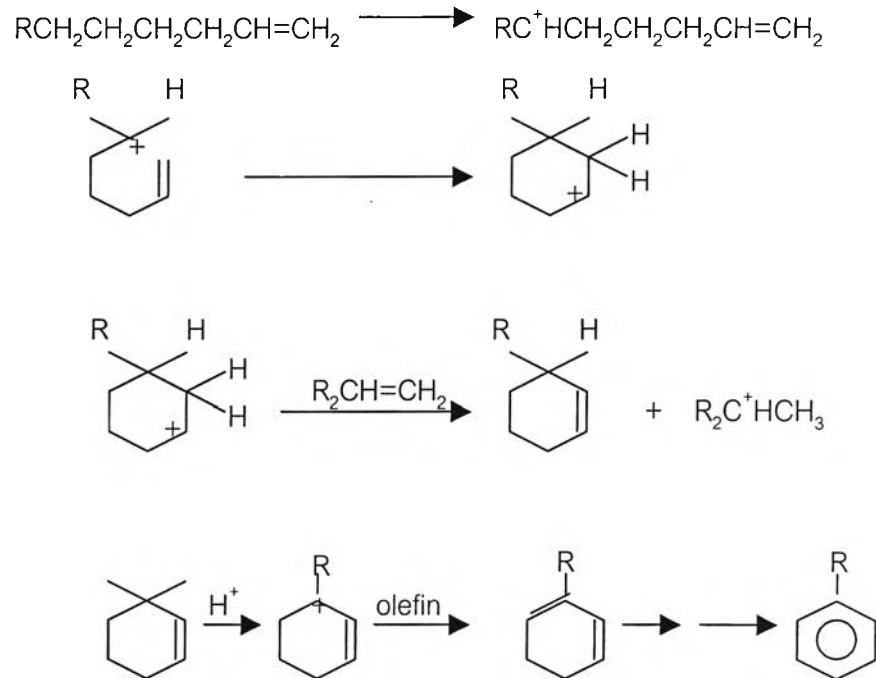
โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้คือโพรพีนจะเกิดปฏิกิริยาการเติมโปรตอนและอยู่ในรูปคาร์โบเนียมไอออนซึ่งจะไม่สามารถเกิด β -scission ต่อไปได้



Isopropyl carbonium ion จะเกิดปฏิกิริยาเคลื่อนย้ายไฮไดรด์กับโมเลกุลสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่น ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโพรเพน หรือ อาจเกิดการสูญเสียโปรตอน ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นโพรพีน

ในการเกิดวงแหวนแอมติกจากปฏิกิริยา dehydrocyclization โดย โอลิฟินเกิดเป็นคาร์โบเนียมไอออน แล้วเกิดปฏิกิริยา β -scission ได้สารประกอบ olefinic carbonium ion ที่มีลักษณะเป็นวงแหวน จากนั้นเกิดปฏิกิริยากับโอลิฟินและเกิดปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายไฮไดรด์

ไอออนจากบริเวณที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะได้ allylic carbonium ion ที่มีเสถียรภาพ และเกิดการรับโปรตอนจาก cyclohexadine ซึ่งในขั้นสุดท้ายจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบ แอโรแมติก



ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาจะประกอบด้วย แก๊สที่มีโอเลฟินสูง องค์ประกอบของเบนซีนที่มีค่าออกเทนสูงเนื่องจากมีสารจำพวกแอโรแมติก และโอเลฟินมาก องค์ประกอบของน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทนต่ำ กากน้ำมันชนิดใส และโค้กที่จะเกาะติดอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา พื้นที่ผิวพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงจนเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.9 การแตกตัวโดยใช้ไฮโดรเจนร่วม (Hydrocracking)

เป็นกระบวนการที่รวมระหว่างการแตกโมเลกุลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาและการเติมไฮโดรเจน ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีแขนแตกแขนงจำนวนมาก เกิดเป็นพาราฟินและแนฟทีน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็นประเภทสองหน้าที่ คือ ช่วยในการแตกพันธะคาร์บอน-คาร์บอนของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอน และช่วยเติมไฮโดรเจน จึงมักประกอบด้วยสารจำพวกซิลิกา-อะลูมินาที่สามารถช่วยในการแตกพันธะคาร์บอน-คาร์บอนได้พร้อม ๆ กับการเติมไฮโดรเจน โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเริ่มต้นจากการเกิดโอเลฟินขึ้นที่บริเวณที่เป็นโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยโอเลฟินไปทำให้เกิดคาร์โบเนียมไอออนตรงบริเวณที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นจะเกิดการแตกตัว และที่บริเวณที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเองก็จะเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้อิ่มตัวในที่สุด นอก

จากนี้การที่เกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนบริเวณที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะช่วยทำความสะอาดให้กับผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไปพร้อม ๆ กันด้วย เนื่องจากการเติมไฮโดรเจนจะช่วยกำจัดโค้กที่เกิดขึ้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาออกไป

กระบวนการแตกโมเลกุลด้วยการใช้ไฮโดรเจนร่วมนี้ เป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อน ทำให้เกิดการเพิ่มอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ จึงจำเป็นต้องมีการควบคุมการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเป็นอย่างดี เพราะหากอุณหภูมิสูงเกินไปอาจทำให้เกิดโค้ก และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียความสามารถไป หรือทำให้เครื่องปฏิกรณ์ได้รับความเสียหาย รวมทั้งไม่ได้ผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการด้วย

2.10 Crude oil evaluation (ปราโมทย์ ไชยเวช, 2537; Satterfield, 1991)

เป็นวิธีการวิเคราะห์หาค่าของน้ำมันดิบอย่างละเอียด เพื่อหาองค์ประกอบและสมบัติของส่วนต่าง ๆ ในน้ำมันดิบเริ่มต้น เพื่อหาปริมาณและองค์ประกอบของแก๊สที่มีอยู่โดยวิธี Gas chromatography แล้วนำน้ำมันมากลั่นแยกเป็นส่วนตามคาบจุดเดือด (Boiling range) อย่างละเอียด โดยแบ่งเป็นส่วนแคบ ๆ ชนิดคาบจุดเดือดเพียง 5-10 องศาเซลเซียส แต่มีค่าใช้จ่ายที่แพงมากและใช้เวลานานจึงไม่นิยมทำกัน ปัจจุบันจึงใช้วิธีแยกน้ำมันดิบออกตามคาบจุดเดือดกว้าง ๆ ให้พอดีกับที่จะนำไปใช้ประโยชน์ในการผลิตน้ำมันสำเร็จรูปกล่าวอย่างหยาบสามารถแบ่งได้เป็น

1. พวกที่มีคาบจุดเดือดตั้งแต่ IBP (Initial boiling point) จนถึง 200 องศาเซลเซียส เรียกว่าส่วนของแก๊สโซลีน (Gasoline fraction) มักใช้ในการผลิตน้ำมันเบนซิน
2. พวกที่มีคาบจุดเดือดระหว่าง 200-250 องศาเซลเซียส เรียกว่าส่วนน้ำมันก๊าด (Kerosine fraction) มักใช้ในน้ำมันก๊าดที่ให้แสงสว่าง ถ้าจุดเกิดควันไม่ต่ำจนเกินไป
3. น้ำมันก๊าดที่มีคุณภาพที่ดี และมีจุดเยือกแข็งต่ำจะนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงอากาศยาน ไอพ่นได้ซึ่งต้องขึ้นกับสมบัติอื่น ๆ ด้วย
4. พวกที่มีคาบจุดเดือดระหว่าง 250 – 370 องศาเซลเซียส เราเรียกว่าส่วนของแก๊สออยล์ (Gas oil fraction) เหมาะในการนำมาใช้เป็นน้ำมันเครื่องยนต์ดีเซล
5. พวกที่มีคาบจุดเดือดเหนือกว่า 370 องศาเซลเซียส เรียกว่า กากน้ำมัน (Residue) อาจนำไปใช้ได้หลายอย่างแล้วแต่สมบัติของกากน้ำมัน เช่น นำมาใช้เป็นน้ำมันเตา หรือนำไปผลิตเป็นยางมะตอย หรือผลิตเป็นน้ำมันเครื่องหรือนำมาเป็นสารป้อน (Feed stock)

2.11 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Adjaye et al. (1996) ได้ศึกษาการแปรรูปเชื้อเพลิงชีวภาพที่ได้จากไม้เมเปิลไปเป็นไฮโดรคาร์บอนเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (Hybrid Catalysts) ระหว่างซีลิกา-อะลูมินา และ HZSM-5 ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็กแบบ fixed-bed ภายใต้ความดันบรรยากาศ อัตราเร็วในการป้อนสารตั้งต้นในเทอมของน้ำหนักของสารป้อนที่ไหลผ่าน 1 หน่วยปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ 1 หน่วยเวลา (Weight Hour Space Velocity, WHSV) ในช่วง 1.8 - 7.2 ต่อชั่วโมง อุณหภูมิ 330-410 องศาเซลเซียส ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนผสมระหว่างซีลิกา-อะลูมินา และ HZSM-5 ที่มีต่อผลได้และการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) เกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนเหลว เชื้อเพลิงชีวภาพที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้จากไม้เมเปิลนำไปผ่านกระบวนการให้ความร้อนอย่างรวดเร็ว พบว่าที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวในรูปสารอินทรีย์ (Organic Liquid Product, OLP) และสารไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดเป็นที่น่าพอใจ และศึกษาร้อยละของ HZSM-5 ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (H_r) ระหว่าง 0-40 โดยน้ำหนักของสารป้อนเข้า พบว่าเมื่อเพิ่มร้อยละของ HZSM-5 จะทำให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวรูปสารอินทรีย์เพิ่มขึ้นในช่วงร้อยละ 13-27 โดยน้ำหนักของเชื้อเพลิงชีวภาพป้อนเข้า และส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนเป็นแโรแมติกไฮโดรคาร์บอนสูงขึ้น ช่วยลดการเกิดไคก เพิ่มร้อยละผลได้ของการเกิดแก๊ส เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ซีลิกา-อะลูมินา เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียว ผลการวิเคราะห์ทางสถิติเพื่อศึกษาถึงอิทธิพลของปัจจัยต่าง ๆ (ปริมาณของ HZSM-5 ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสม (H_r) อัตราเร็วการป้อนสารตั้งต้น อุณหภูมิ และ อันตรกิริยาต่าง ๆ) ที่มีต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ของเหลวในรูปสารอินทรีย์ พบว่าปัจจัยทั้งสามมีผลต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวในรูปสารอินทรีย์อย่างมีนัยสำคัญ

Prasad et al. (1986) ศึกษาการเลือกทำปฏิกิริยาเฉพาะรูปร่างโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ (The Shape Selective Zeolite Catalyst) ในกระบวนการแปรรูปน้ำมันคาโนลา (Canola oil) ไปเป็นเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนเหลว บนตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็กแบบ fixed bed โดยพิจารณาอิทธิพลของอุณหภูมิ และอัตราเร็วในการป้อนน้ำมัน ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงไปเป็นเชื้อเพลิงเหลว ในเทอมของร้อยละการเปลี่ยน (Conversion) และการเลือกเกิด (Selectivity) โดยใช้การออกแบบการทดลองทางสถิติ จากผลการทดลองพบว่าร้อยละ 60-95 ของน้ำมันคาโนลา เปลี่ยนแปลงไปเป็นเชื้อเพลิงเหลวในช่วงจุดเดือดของแก๊สโซลีน แก๊สออยล์เบา และน้ำ แก๊สโซลีนส่วนใหญ่จะประกอบด้วยแโรแมติกไฮโดรคาร์บอนร้อยละ 60-70 โดยน้ำหนัก และผลิตภัณฑ์แก๊สส่วนใหญ่จะประกอบด้วย C_3 และ C_4 พาราฟิน นอกจากนี้เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจะส่งผลให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้น และสามารถนำตัว

เร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้แล้วมาทำการปรับปรุงสภาพเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ (Regeneration) ได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใช้อากาศแห้ง

Twaiq et al. (1999) ศึกษาปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำมันปาล์มเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็กแบบ fixed bed ภายใต้ความดันบรรยากาศ ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาระหว่าง 350-450 องศาเซลเซียส และอัตราเร็วการป้อนน้ำมันปาล์ม (WHSV) ในช่วง 1-4 ต่อชั่วโมง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ซีโอไลต์ β และ Ultrastable Y(USY) ซีโอไลต์ ซึ่งมีขนาดรูพรุนแตกต่างกัน และพิจารณาผลได้ของการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ในช่วงจุดเดือดของแก๊สโซลีน ตลอดจนการศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม HZSM-5-USY และ HZSM-5-ซีโอไลต์ β ในสัดส่วนร้อยละ 10 20 และ 30 โดยน้ำหนัก HZSM-5 และศึกษาผลความเป็นกรด (Acidity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ K-HZSM-5

ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้ประกอบด้วยผลิตภัณฑ์ของเหลวในรูปสารอินทรีย์ แก๊สไฮโดรคาร์บอน และน้ำ ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ให้ผลการทดลองดีที่สุด โดยที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส อัตราเร็วการป้อนน้ำมันปาล์มเท่ากับ 1 ต่อชั่วโมง ให้ร้อยละผลได้ของแก๊สโซลีนเท่ากับ 28 โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ยังพบว่าผลจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม HZSM-5-USY ให้ผลได้ของแก๊สโซลีนสูงกว่าการใช้ USY ซีโอไลต์ชนิดเดียว การเติมตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสม HZSM-5-ซีโอไลต์ β ไม่ช่วยส่งเสริมสัดส่วนการเปลี่ยนของน้ำมันปาล์ม และพบว่าร้อยละผลได้ของการเลือกทำปฏิกิริยาเกิดเป็นแก๊สโซลีนลดลงจาก 45 ถึง 10 โดยน้ำหนัก เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโพแทสเซียมจาก 0 ถึง 1.5 โดยน้ำหนัก

อิทธิพลของอุณหภูมิ และ WHSV

- HZSM-5 มีขนาดของรูพรุนเฉลี่ย 0.54 - 0.56 นาโนเมตร พบว่าร้อยละการเปลี่ยนมีค่าคงที่ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 350 - 450 องศาเซลเซียส ที่ WHSV ต่ำสุด และจะมีแนวโน้มลดลงเมื่อ WHSV เพิ่มขึ้น

- ซีโอไลต์ β มีขนาดของรูพรุน 0.56 - 0.74 นาโนเมตร จากผลการทดลองพบว่าร้อยละการเปลี่ยนของน้ำมันปาล์มเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และจะมีแนวโน้มลดลงเมื่อ WHSV เพิ่มขึ้น

- USY ซีโอไลต์ มีขนาดของรูพรุน 0.8 นาโนเมตร พบว่าร้อยละการเปลี่ยนเพิ่มขึ้นอย่างมาก เมื่อเพิ่มอุณหภูมิมิระหว่าง 400 - 450 องศาเซลเซียส และจะมีแนวโน้มลดลงเมื่อ WHSV เพิ่มขึ้น

- ผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ และมีแนวโน้มลดลงเมื่อ WHSV เพิ่มขึ้น

อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา

- ผลจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ทั้ง 3 ชนิด HZSM-5 ซีโอไลต์ β และ USY ซีโอไลต์ HZSM-5 ให้ผลการทดลองดีที่สุดในเทอมของสัดส่วนการเปลี่ยน ผลได้แก๊สโซลีน การเลือกเกิดสารแอมโมเนียไดไฮโดรคาร์บอน และให้ผลได้การเกิดไค้กต่ำสุด

- ตัวเร่งปฏิกิริยา USY และ ซีโอไลต์ β มีการเลือกเกิดสารไฮโดรคาร์บอนในช่วงจุดเดือดของดีเซลสูงกว่า HZSM-5 และเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรคาร์บอนต่ำกว่า HZSM-5

- ตัวเร่งปฏิกิริยา K-HZSM-5 พบว่าผลได้ของการเลือกทำปฏิกิริยาเกิดเป็นแก๊สโซลีนลดลง เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโพแทสเซียม มีการเลือกเกิดสารแอมโมเนียไดไฮโดรคาร์บอนในสัดส่วนที่ต่ำกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5

- ผลได้ของแก๊สโซลีนเพิ่มขึ้น เมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสม HZSM-5 - USY

- การเติมตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสม HZSM-5 - ซีโอไลต์ β ไม่ช่วยส่งเสริมสัดส่วนการเปลี่ยนของน้ำมันปาล์ม และผลได้ของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน

Katikaneni et al. (1996) ศึกษาผลความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้โพแทสเซียมฝังตัวบน HZSM-5 ในกระบวนการแปรรูปน้ำมันคาโนลาเป็นสารไฮโดรคาร์บอนในช่วงของ C2-C4 โอลิฟิน โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็กแบบ fixed bed ทำการพิจารณาอิทธิพลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาระหว่าง 400 - 500 องศาเซลเซียส และอัตราเร็วในการป้อนน้ำมันปาล์ม (WHSV) ในช่วง 1.8 - 3.6 ต่อชั่วโมง ภายใต้ความดันบรรยากาศ พบว่ามีการเลือกเกิดสารแอมโมเนียไดไฮโดรคาร์บอนลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณของโพแทสเซียม ร้อยละผลได้ของ C2 - C4 โอลิฟินสูงสุดเท่ากับ 25.8 โดยน้ำหนัก ที่ภาวะการทดลองอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส WHSV 1.8 ต่อชั่วโมง และที่สัดส่วนร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักโพแทสเซียมฝังตัวบน HZSM-5 นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณของโพแทสเซียม จะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงจากแอมโมเนียไดไฮโดรคาร์บอนไปเป็นอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอนในสัดส่วนที่สูงขึ้น

Twaiq et al. (2003) ศึกษาการแตกตัวของน้ำมันปาล์มเป็นเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็กแบบ fixed bed ภายใต้ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 723 เคลวิน และทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 มีรูพรุนขนาดกลาง ด้วยสัดส่วน Si/Al เท่ากับ 50 โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งมีพื้นที่ผิวระหว่าง 550 - 1200 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ย 1.8 - 2.8 นาโนเมตร

จากการศึกษาพบว่า MCM-41 มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำมันปาล์ม โดยเปลี่ยนจากน้ำมันปาล์มที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (Palm Kernel Oil) ไปเป็นเชื้อเพลิงเหลวในสัดส่วนที่สูงกว่าการเปลี่ยนแปลงจากน้ำมันปาล์มที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (Palm Olein Oil) และตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 เลือกทำปฏิกิริยาเกิดเฉพาะอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน โดยขึ้นกับชนิดของน้ำมันปาล์มที่ใช้ โดยเฉพาะ C_{13} เมื่อใช้น้ำมันปาล์มที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และ C_{17} เมื่อใช้น้ำมันปาล์มที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และพบว่าผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวลดลงเมื่อเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา มีการเลือกเกิดแก๊สไฮลีน เครโซีน หรือดีเซล โดยขึ้นกับขนาดของรูพรุนและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้พบว่าเกิดโค้กเป็นจำนวนมากบนตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41

วิชากร จารุศิริ (2544) ศึกษาการสังเคราะห์ของเหลวจากพอลิพรอพิลีนและแอนทราไซต์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์และองค์ประกอบของเหลวที่ดีที่สุด ตัวแปรที่ศึกษาประกอบด้วยสัดส่วนระหว่างพอลิพรอพิลีนต่อแอนทราไซต์ตั้งแต่ 1.0 ต่อ 0 ถึง 0 ต่อ 1.0 น้ำหนักรวม 20 กรัม อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 380 – 430 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 – 60 บาร์ เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 – 75 นาที และเปอร์เซ็นต์ของเหล็กบนถ่านกัมมันต์ 1 ถึง 10 % จากการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากการทดลองโดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC Simulated Distillation) พบว่าภาวะที่ส่งผลต่อการเกิดปริมาณเนฟทาได้มากที่สุดคือ อัตราส่วนของพอลิพรอพิลีนต่อแอนทราไซต์เป็น 0.8 ต่อ 0.2 น้ำหนักรวม 20 กรัม อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 400 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 % เหล็กบนถ่านกัมมันต์ ได้ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์น้ำมัน 53.45 ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีปริมาณร้อยละของเนฟทา 32.07 เครโซีน 7.48 น้ำมันก๊าด 8.82 และโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว 5.08