

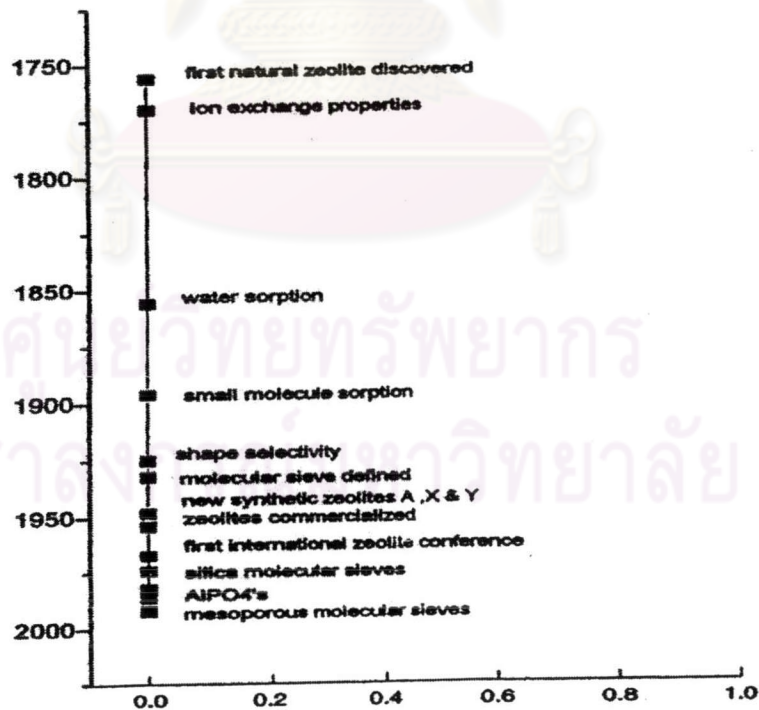
บทที่ 3

ซีโอไลต์

3.1 ประวัติซีโอไลต์ (Szostak, R., 1998)

คำว่า ซีโอไลต์ (Zeolite) มีต้นกำเนิดจากภาษากรีก 2 คำ คือ zeo และ lithos ซึ่งมีความหมายว่าเดือด (to boil) และหิน (a stone) ลักษณะการหลอมเหลวและเดือดนี้เรียกว่า Intumescence (การพองตัว) ชื่อซีโอไลต์ (Zeolite) ถูกใช้ครั้งแรกโดยนักแร่วิทยาชาวสวีเดน Cronstedt ใช้บรรยายลักษณะ Stilbite (STI) ค้นพบเมื่อปี 1756 หลังจากนั้น 100 ปี จึงมีการพบคุณสมบัติการดูดซับและการคายน้ำของแร่ และเขียนเป็นเอกสารออกมา หลังจากนั้นไม่กี่ปีก็พบคุณสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange)

ปี 1932 McBrain ได้ให้คำจำกัดความ Molecular sieve และประยุกต์ใช้แร่ซีโอไลต์ (Zeolite) ปี 1920 ได้มีการใช้เครื่องมือ X-ray crystallography เพื่อค้นหาโครงสร้างภายในของแร่ ซึ่งทำให้เข้าใจรายละเอียดคุณสมบัติการดูดซับและตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ จนถึงปัจจุบัน



รูปที่ 3.1 แสดงช่วงเวลาการค้นพบซีโอไลต์และโมเลกุลลาซีฟ (Szostak, R., 1998)

ซีโอไลท์ได้ถูกนำมาใช้ในเชิงพาณิชย์ครั้งแรกปี 1954 ซึ่งไม่ใช่ซีโอไลท์ตามธรรมชาติ ซีโอไลท์ ที่สังเคราะห์ขึ้นขึ้นนี้ คือ A, X และ Y ซึ่งยังมีความสำคัญอย่างมากในเชิงพาณิชย์จนถึงปัจจุบัน ส่วน Molecular sieve ตามธรรมชาติได้นำมาใช้ในการแยกไฮโดรคาร์บอน

ปี 1959 อุตสาหกรรมอื่นก็เริ่มให้ความสนใจกับ ซีโอไลท์ อย่างรวดเร็ว

ปี 1950 Davison Chemical ได้แนะนำประโยชน์ของ ซีโอไลท์ X ซึ่งใช้เป็น cracking catalyst

ปี 1962 หลังจากนั้นก็ได้เริ่มขยายไปใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม

ปี 1977 ได้นำคุณสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนไปใช้ในเชิงพาณิชย์ โดยนำไปลดการปนเปื้อนของสารกัมมันตรังสีในน้ำจากโรงไฟฟ้านิวเคลียร์ Three mile island ในอเมริกา ปัจจุบันได้มีการศึกษาและประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ มากมาย

3.2 โครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลท์

ซีโอไลท์ คือ ผลึกของแร่อลูมิโนซิลิเกตที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ โครงสร้างมีลักษณะเป็น 3 มิติ แสดงดังรูปที่ 3.2 จากโครงร่างของ $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ซิลิกอนออกซิเจนเตตระฮีดร่า และ $[\text{AlO}_4]^{5-}$ อลูมิเนียม ออกซิเจนเตตระฮีดร่า ภายในโครงร่างจะมีช่องว่างที่สามารถทดแทนโมเลกุลกันได้ทั้งแคตไอออน น้ำ หรือโมเลกุลอื่นๆ และเกลือ (Weitkamp, J., and Puppe, L., (Eds.), 1999) ภายในโครงร่างที่มั่นคงนี้ มีช่องว่างเปิดและยอมให้มีการส่งผ่านสารเข้าและออกจากผลึกได้ โดยช่องว่างนี้มีขนาดประมาณ $3 \text{ \AA} -$ มากกว่า 10 \AA

สูตรอย่างง่ายของ ซีโอไลท์ คือ $M_{2n}O \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

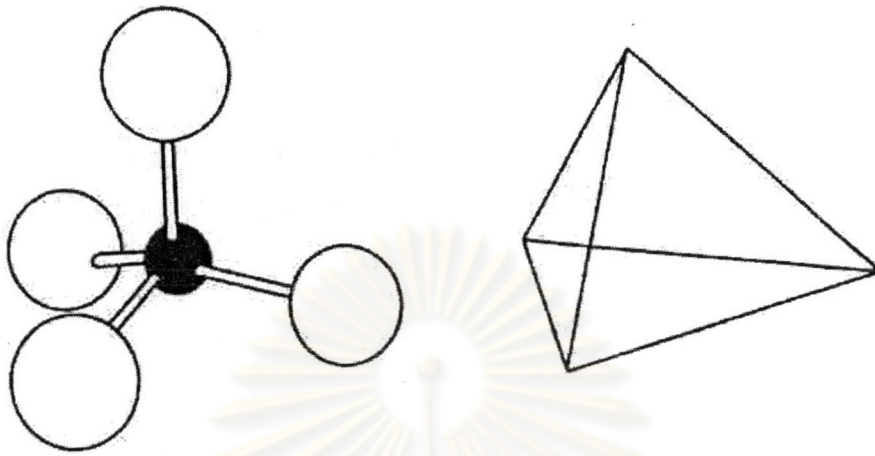
M คือ แคตไอออนที่สามารถแลกเปลี่ยนได้ ในกรุป I หรือ II จากตารางธาตุ

n คือ วาเลนซ์ของแคตไอออน

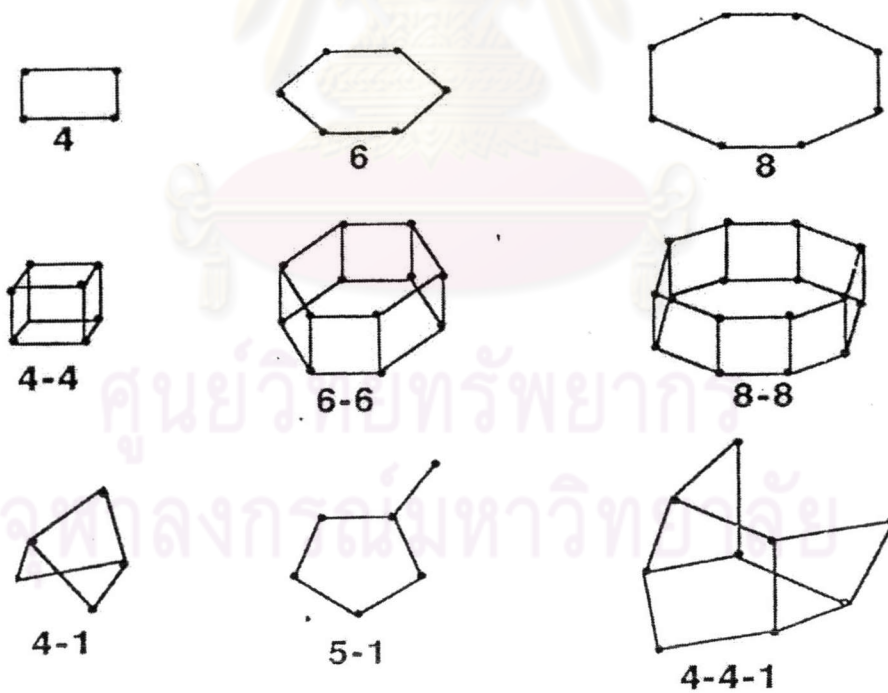
x คือ จำนวนโมลของ SiO_2 ซึ่งมีค่าเท่ากับหรือมากกว่า 2

y คือ ดีกรีของการไฮเดรชัน (degree of hydration)

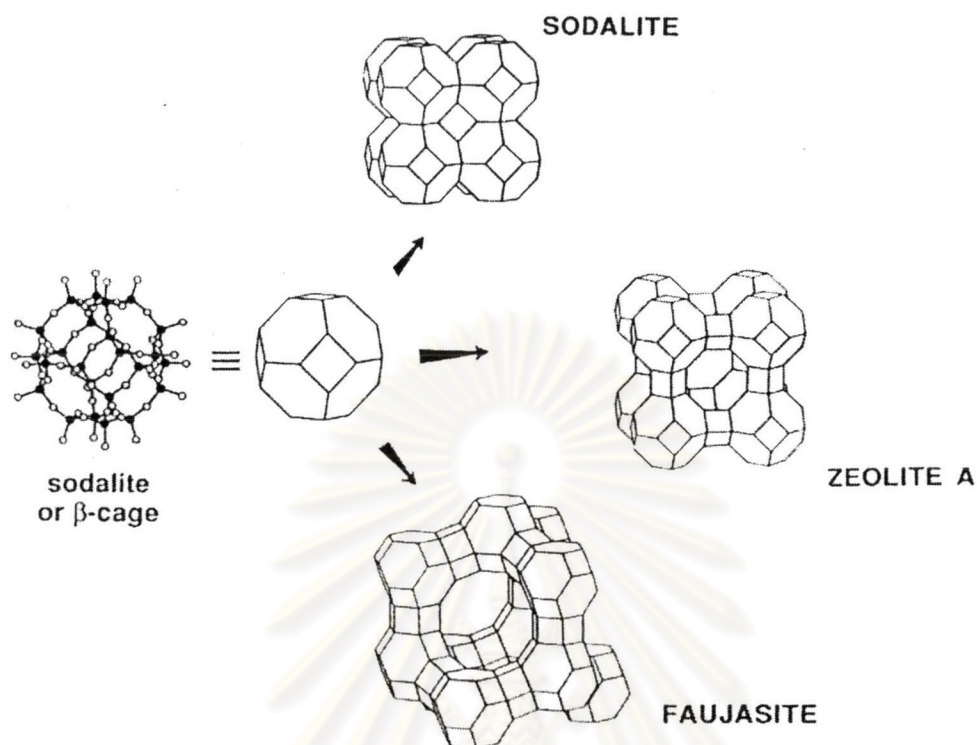
โครงร่างเตตระฮีดร่าจะมีไอออนร่วมทุกมุม ก่อให้เกิดโครงข่ายสามมิติ ผลที่ตามมา คือ จะมีความหนาแน่นต่ำ และมีช่องว่าง โครงข่ายนี้ เรียกว่า secondary building units (SBU) ดังแสดงในรูปที่ 3.3 (Catlow, C.R.A., 1992) SBU เชื่อมต่อกันเป็นโครงร่าง ซีโอไลท์ เช่น sodalite unit (or β cage) แสดงในรูปที่ 3.4 ประกอบด้วย 4 และ 6 ring เชื่อมต่อกันก่อให้เกิด cubo-octahedron



รูปที่ 3.2 โครงสร้าง 3 มิติของซีไอไลท์ (Dyer, A., 1988.)



รูปที่ 3.3 หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิของซีไอไลท์ (Szostak, R., 1998)



รูปที่ 3.4 โซดาไลต์ (Sodalite or β cage) เมื่อเชื่อมต่อกันเป็นโครงสร้างก่อให้เกิด Sodalite, zeolite A and faujasite (zeolite X/Y) (Catlow, C.R.A., 1992.)

โครงสร้างซีโอไลต์

หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ (Primary Units) ซึ่งเป็นหน่วยเล็กๆ ที่มีลักษณะคล้ายกัน คือ เป็นรูปทรงเตตระฮีดร่าของ $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ซิลิกอนออกซิเจนเตตระฮีดร่า และ $[\text{AlO}_4]^{5-}$ อลูมิเนียม ออกซิเจนเตตระฮีดร่า

หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Units) เกิดจากโครงสร้างปฐมภูมิต่อกันเป็นวงรูปสี่เหลี่ยมต่างๆเป็นวงเดี่ยว เช่น S4R, S6R หรือต่อเป็นวงคู่ เช่น D4R, D6R

โครงสร้างของซีโอไลต์เมื่อแบ่งตามหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Units) สามารถแบ่งได้ตามตารางต่อไปนี้ (Dyer, A., 1988.)

ตาราง 3.1 โครงสร้างของซีโอไลท์แบ่งตาม single oxygen ring sbus

Secondary building unit (sbu)	Structure type	Name	Typical unit cell content
S4R	ANA	Analcime	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}10\text{H}_2\text{O}$
	ANA	Wairakite	$\text{Ca}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}16\text{H}_2\text{O}$
	GIS	Gismondine	$\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}16\text{H}_2\text{O}$
	GIS	Amicite	$\text{K}_4\text{Na}_4\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}10\text{H}_2\text{O}$
	GIS	Garronite	$\text{NaCa}_{2.5}\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}14\text{H}_2\text{O}$
	GIS	Gobbinsite	$\text{Na}_5\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}11\text{H}_2\text{O}$
	GIS	Zeolite NaP-1	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}12\text{H}_2\text{O}$
	LAU	Laumontite	$\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{46}16\text{H}_2\text{O}$
	MER	Merionite	$\text{K}_5\text{Ca}_2\text{Al}_9\text{S}_{23}\text{O}_{64}24\text{H}_2\text{O}$
	PAU	Paulingite	$(\text{K}_2,\text{Na}_2,\text{Ca},\text{Ba})76$ $\text{Al}_{152}\text{S}_{520}\text{O}_{1344}700\text{H}_2\text{O}$
	PHI	Phillipsite	$\text{K}_2\text{Ca}_{1.5}\text{NaAl}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}12\text{H}_2\text{O}$
S4R	PHI	Harmotome	$\text{Ba}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_5\text{Si}_1\text{O}_{32}12\text{H}_2\text{O}$
	YUG	Yugawaralite	$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{32}8\text{H}_2\text{O}$
S6R	CAN	Cancrinite hydrate	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}8\text{H}_2\text{O}$
	ERI	Erionite	$\text{Na}_2\text{K}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_2\text{Al}_9\text{S}_{27}\text{O}_{72}27\text{H}_2\text{O}$
	LEV	Levynite(Levyne)	$\text{NaCa}_3\text{Al}_7\text{Si}_{11}\text{O}_{36}18\text{H}_2\text{O}$
	LTL	Zeolite L	$\text{K}_6\text{Na}_3\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}21\text{H}_2\text{O}$
	LOS	Zeolite Losod	$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_2\text{O}_{48}19\text{H}_2\text{O}$
	MAZ	Mazzite(Zeolite Omega)	$\text{Mg}_2\text{K}_3\text{Ca}_{1.5}\text{Al}_{10}\text{S}_{26}\text{O}_{72}28\text{H}_2\text{O}$
	OFF	Offretite	$\text{KCa}_{12}\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}15\text{H}_2\text{O}$
	SOD	Sodalite hydrate(HS)	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}8\text{H}_2\text{O}$
S8R	Occurs in many structures but with other sbus		

ตาราง 3.2 โครงสร้างของซีโอไลท์แบ่งตาม double oxygen ring sbus

Secondary building unit (sbu)	Structure type	Name	Typical unit cell content
D4R	LTA	Zeolite A	$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{2}\text{O}_{48}27\text{H}_2\text{O}$
D6R	CHA	Chabazite	$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}13\text{H}_2\text{O}$
	CHA	Wilhendersonite	$\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{S}_6\text{O}_{24}10\text{H}_2\text{O}$
	FAU	Faujasite	$\text{Na}_{12}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{11}\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}235\text{H}_2\text{O}$
	FAU	Zeolite X	$\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384}220\text{H}_2\text{O}$
	GME	Gmelinite	$\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}24\text{H}_2\text{O}$
	KFI	Zeolite ZK-5	$\text{Na}_{30}\text{Al}_{30}\text{Si}_{66}\text{O}_{192}98\text{H}_2\text{O}$
	RHO	Zeolite Rho	$(\text{Na},\text{Cs})_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{36}\text{O}_{96}46\text{H}_2\text{O}$

ตาราง 3.3 โครงสร้างของซีโอไลท์แบ่งตาม 4-1 sbu

Secondary building unit (sbu)	Structure type	Name	Typical unit cell content
4-1	EDI	Edingtonite	$\text{Ba}_2\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}8\text{H}_2\text{O}$
	NAT	Natrolite	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}16\text{H}_2\text{O}$
	NAT	Tetranatrolite	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}16\text{H}_2\text{O}$
	NAT	Paranatrolite	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}24\text{H}_2\text{O}$
	NAT	Mesolite	$\text{Na}_{16}\text{Ca}_{16}\text{Al}_{48}\text{Si}_{72}\text{O}_{240}64\text{H}_2\text{O}$
4-1	NAT	Scolecite	$\text{Ca}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}24\text{H}_2\text{O}$
	THO	Thomsonite	$\text{Na}_4\text{Ca}_8\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80}24\text{H}_2\text{O}$
	THO	Gonnardite	$\text{Na}_5\text{Ca}_2\text{Al}_9\text{Si}_{11}\text{O}_{40}14\text{H}_2\text{O}$

ตาราง 3.4 โครงสร้างของซีโอไลต์แบ่งตาม 5-1 sbu

Secondary building unit (sbu)	Structure type	Name	Typical unit cell content
5-1	BIK	Bikitaite	$\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_4 \text{O}_{12}2\text{H}_2\text{O}$
	DAC	Dachiardite	$\text{Na}_5\text{Al}_5\text{Si}_{19} \text{O}_{48}12\text{H}_2\text{O}$
	EPI	Epistilbite	$\text{Ca}_3\text{Al}_6\text{Si}_{18} \text{O}_{48}16\text{H}_2\text{O}$
	FER	Ferierite	$\text{NaCa}_{0.5}\text{Mg}_2\text{Al}_6\text{Si}_{30} \text{O}_{72}20\text{H}_2\text{O}$
	MFI	Zeolite ZSM-5	$\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n} \text{O}_{192}\sim 16\text{H}_2\text{O}(n\sim 3)$
	MOR	Mordenite	$\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40} \text{O}_{96}24\text{H}_2\text{O}$

ตาราง 3.5 โครงสร้างของซีโอไลต์แบ่งตาม 4-4-1 sbu

Secondary building unit (sbu)	Structure type	Name	Typical unit cell content
4-4-1	BRE	Brewsterite	$\text{Sr}_2\text{Al}_4\text{Si}_{12} \text{O}_{32}10\text{H}_2\text{O}$
	HEU	Heulandite	$\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28} \text{O}_{72}24\text{H}_2\text{O}$
	HEU	Clinoptilolite	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{30} \text{O}_{72}24\text{H}_2\text{O}$
	STI	Stilbite	$\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Al}_{10}\text{Si}_{26} \text{O}_{72}34\text{H}_2\text{O}$
	STI	Stellerite	$\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28} \text{O}_{72}28\text{H}_2\text{O}$
	STI	Barrerite	$\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{28} \text{O}_{72}26\text{H}_2\text{O}$

3.3 การประยุกต์ใช้ประโยชน์ซีโอไลต์ (Catlow, C.R.A., 1992) (จรัส ลิมตระกูล, 2540)

ซีโอไลต์มีลักษณะพิเศษเฉพาะตัวที่เด่นชัด คือ โครงสร้างเป็นรูพรุน มีโพรง และช่องว่าง คุณสมบัตินี้ได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์จากซีโอไลต์แบ่งเป็น 3 หัวข้อหลัก คือตัวเร่งปฏิกิริยา ความสามารถแลกเปลี่ยนแคตไอออนและการแยกแก๊ส (catalysis, ion exchange and gas separation) แต่อาจประยุกต์ใช้ในงานด้านอื่นๆ ได้อีก

1. ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysis)

นักเคมีทำการสังเคราะห์สารที่มีโครงสร้างคล้ายซีโอไลต์และเรียกรวมกันว่า molecular sieves จากการสังเคราะห์และออกแบบโครงสร้างจึงทำให้สารดังกล่าวมีคุณค่า และคุณสมบัติ

ที่สำคัญในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เช่น ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเปลี่ยนแปลงเมธานอล เป็นไฮโดรคาร์บอน (methanol to olefin) และการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic cracking) เป็นต้น

2. ความสามารถแลกเปลี่ยนแคตไอออน (ion exchange)

ในปัจจุบันนิยมใช้ซีโอไลต์เป็นส่วนผสมในการทำสารซักล้าง โดยจะใช้ซีโอไลต์แทน สารฟอสเฟต (Phosphates) ที่อันตรายต่อสิ่งแวดล้อม ซีโอไลต์เอ (Zeolite A) มีโลหะโซเดียม ซึ่งสามารถแลกเปลี่ยนกับโลหะแคลเซียมและแมกนีเซียมได้เป็นอย่างดีและไม่เป็นอันตรายต่อ สิ่งแวดล้อม

การบำบัดน้ำเสีย ซีโอไลต์สามารถขจัดแอมโมเนียจากน้ำเสีย โดยการแลกเปลี่ยน แอมโมเนียมแคตไอออนกับโลหะโซเดียมที่อยู่ในโพรงซีโอไลต์ได้เป็นอย่างดี ดังนั้น ซีโอไลต์ที่ สังเคราะห์ขึ้นสามารถบำบัดน้ำเสียได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ ยังสามารถใช้ขจัดไอโซโทป กัมมันตรังสี (Cesium and strontium radioisotopes) จากกากนิวเคลียร์ (nuclear wastes)

3. การดูดซับ (absorption)

มีการใช้ซีโอไลต์เป็นตัวดูดซับสารต่างๆ รวมทั้งการประยุกต์ใช้ในกระบวนการทำให้แห้ง (drying) กระบวนการทำให้บริสุทธิ์ (purification) และกระบวนการแยกสาร (separation)

3.4 ตัวอย่างการนำวัสดุซีโอไลต์ ไปประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ (มนตรี, 2542)

1. การกำจัดแอมโมเนียจากน้ำเสียของชุมชน

ในการศึกษาช่วงเริ่มต้นโดยใช้หลักการแลกเปลี่ยนไอออนเพื่อกำจัดแอมโมเนียใน กระบวนการกำจัดน้ำเสียพบว่า สารอินทรีย์หลายชนิดมีความสามารถเป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออนได้ แต่ก็มีประสิทธิภาพในการดักจับไอออนของแอมโมเนียมต่ำ ทำให้กำจัดแอมโมเนียได้น้อยและ เสียค่าใช้จ่ายสูง นอกจากนี้ยังทำให้เกิดปัญหาเรื่องน้ำเค็มตามมาด้วย

วิธีที่เหมาะสมที่ดีกว่าถูกนำเสนอเป็นรายงานโดย Ames ได้แสดงให้เห็นว่าได้มีการใช้ ซีโอไลต์ หลายชนิดที่สามารถเป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออนได้ และให้ผลดีกว่าแบบดั้งเดิม ซีโอไลต์ ชนิด Clinoptilolite และ Union Carbide's 400 เป็น ซีโอไลต์ ที่เหมาะสมที่สุดหลังจากการทดสอบ โดยใช้ในโรงงานต้นแบบพบว่าแอมโมเนียมันถูกกำจัดออกไปได้มากถึงร้อยละ 95

2. การเติมซีโอไลท์ชนิดที่ใช้ในการคัดเลือกโมเลกุลสารได้ลงในผงซักฟอก

หน้าที่หลักของฟอสเฟตที่ผสมอยู่ในผงซักฟอก คือ ลดแคลเซียม (Ca^{2+}) และแมกนีเซียม อีออน (Mg^{2+}) ที่มีอยู่ในน้ำกระด้างจะจับซีโอไลท์ ชนิดผงที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนได้จะสามารถกำจัดแคลเซียมอีออน (Ca^{2+}) และแมกนีเซียมอีออน (Mg^{2+}) จากสารละลายแล้วแทนที่ด้วยเกลือโซเดียม โดยที่ผงซักฟอกเหล่านั้นจะจับโซเดียมจากซีโอไลท์เอ ผงซักฟอกที่มีซีโอไลท์เป็นส่วนผสมซึ่งลดปริมาณของฟอสเฟตที่มีอยู่ให้อยู่ในระดับต่ำ หรือไม่มีอยู่เลยนั้นสามารถหาซื้อได้ในหลายพื้นที่ของสหรัฐอเมริกา ยุโรป และสถานที่อื่นๆ นอกจากนี้การใช้ซีโอไลท์ ในรูปแบบนี้มีปริมาณการใช้เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จากการสังเกตปริมาณการใช้ ซีโอไลท์ ในแต่ละปีพบว่ามีความต้องการเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนกระทั่งในปัจจุบันมีการใช้กันมากมายแล้วทั่วโลก

การนำ ซีโอไลท์ มาประยุกต์ใช้แทนสารฟอสเฟตในผงซักฟอกนั้น ในช่วงแรกนั้นวิธีนี้ถูกพัฒนาขึ้นโดยเหล่านักวิทยาศาสตร์ที่บริษัท เฮเกล (Henkel) ในประเทศเยอรมัน และบริษัท พรอคเตอร์ แอนด์ แกมเบิล (Procter & Gamble) ในประเทศสหรัฐอเมริกา ซึ่งในปัจจุบันมีการพัฒนาในเรื่องนี้อยู่มากมาย

3. การเปลี่ยนเมธานอลไปเป็นน้ำมันเบนซินโดยใช้ ซีโอไลท์

เนื่องจากได้มีการตระหนักถึงเรื่องของแหล่งพลังงานทั้งหลายที่มีอยู่ในปัจจุบันที่มีโอกาสจะหมดไปในอนาคต จึงได้เริ่มมีการค้นคว้าเพื่อเสาะหาแหล่งพลังงานใหม่ที่มีชีปีโตรเลียมและมีศักยภาพเพียงพอที่จะเป็นแหล่งเชื้อเพลิงได้ในอนาคต

เมธานอลเป็นเชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่สามารถนำไปใช้กับเครื่องยนต์ได้ เนื่องจากสามารถทำการผลิตได้ปริมาณสูงในช่วงเวลาที่สั้นจากถ่านหิน และการสังเคราะห์แก๊สโดยใช้เทคนิคที่มีอยู่ในปัจจุบัน ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ทั้งโดยตรง หรือจะนำไปใช้เป็นแบบผสมกับน้ำมันเบนซินก่อนที่จะใช้เครื่องยนต์

กระบวนการแบบใหม่ที่ใช้ในการเปลี่ยนเมธานอลไปเป็นน้ำมันเบนซิน คือ การใช้ซีโอไลท์ ชนิด ZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งกระบวนการนี้ได้ถูกพัฒนาขึ้นโดยบริษัท โมบิลออยล์ ซึ่งได้ตั้งชื่อกระบวนการนี้ว่า กระบวนการ MTG (Method of gasoline)

บริษัทโมบิลออยล์ ได้สร้างโรงงานที่ใช้กระบวนการ MTG และได้ใช้ ซีโอไลท์ ชนิด ZSM-5 เป็นแห่งแรกที่ โมทูเนี่ย ประเทศนิวซีแลนด์ และเริ่มต้นทำการผลิตในปี 1985 โดยที่โรงงานแห่งนี้ได้ใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่ง (Fixed bed) และที่ประเทศเยอรมันก็ได้มีการพัฒนากระบวนการ MTG เหมือนกัน แต่แตกต่างกันที่ใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไดซ์เบด (Fluidized bed) เพื่อนำไปใช้ผลิตได้จริงในทางการค้า และก็สามารถประสบความสำเร็จ โดยมีการสร้างโรงงานต้นแบบ

ไว้ที่เมืองเวสเซลิง (Wesseling) กระบวนการเหล่านี้สามารถเปลี่ยนให้ได้น้ำมันเบนซินถึงร้อยละ 90 และมีค่าออกเทน 90.25 กระบวนการที่ใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไดซ์เบด ได้มีการปรับปรุงกระบวนการ MTG และทำให้สามารถนำวัตถุดิบอื่น ๆ เช่น แก๊สธรรมชาติ มาใช้แทนเมธานอลได้

4. การแยก กำจัด และนำโลหะกลับมาใช้ใหม่

ซีโอไลต์ หลายตัวมีความสามารถในการดูดซับโลหะหนัก ทำให้สามารถนำโลหะที่มีค่าเหล่านั้นกลับมาใช้ใหม่ หรือเอาไว้ใช้กำจัดโลหะหนักที่เกิดจากโรงงานอุตสาหกรรม และโลหะที่ปะปนอยู่ในน้ำเสีย เพราะว่าเกิดความคุ้มค่าในการนำโลหะกลับมาใช้ใหม่ ซีโอไลต์ชนิด Clinoptilite และ Mordenite ถูกศึกษาเพื่อใช้กำจัดโลหะหนัก (โดยเฉพาะ Cd, Cu, Pb และ Zn) ที่มีอยู่ในน้ำเสีย ซีโอไลต์ ที่มีความสามารถดูดซับโลหะได้จะทำการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะเงินเพื่อดึงเอาโลหะเงินออกจากน้ำเสีย

3.5 ชนิดของซีโอไลต์ (Dyer, A., 1988)

ในปี 1756 นักแร่วิทยาชาวสวีเดนได้ค้นพบแร่ชนิดใหม่และตั้งชื่อว่า ซีโอไลต์ เขาค้นพบว่า ซีโอไลต์ มีความสัมพันธ์กับช่องเล็กๆ ในหินภูเขาไฟ (volcanic rock) ซึ่งเป็นต้นกำเนิดการแบ่งชนิดของซีโอไลต์ ต่อมาได้มีการค้นพบแร่ซีโอไลต์ ในทุกๆ ชั้นหินบะซอลต์ และจากต้นกำเนิดหินอีกหลายชนิด แต่ที่ใช้อ้างอิงถึง คือ หินยุคแคมเบรียน

ปี 1858 Eichorn ได้แสดงถึงคุณสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) ของ chabazite และ natrolite

ปี 1925 Weigel และ Steinhoff ได้แสดงถึงลักษณะ Molecular sieve ของ Chabazite

ปี 1938 R.M. Barrer ได้เริ่มก่อตั้งบริษัท Physichchemical footing และอธิบายทฤษฎีของ Ion exchange, dehydration และ gas-sorptive ของซีโอไลต์ในธรรมชาติ โดยเฉพาะ Chabazite Barrer ยังได้แสดงถึงการสังเคราะห์ ซีโอไลต์ ชนิดใหม่ขึ้นจากวัสดุธรรมชาติ โดยใช้ปฏิกิริยา hydrothermal ภายในห้องทดลอง โดยจำลองสภาพแวดล้อมการเกิดซีโอไลต์จากหินต้นกำเนิดภูเขาไฟในธรรมชาติ ที่อุณหภูมิสูง ความเป็นเบส และ autogneous pressure

ปี 1960 R.M. Milton จาก Union carbide ได้สังเคราะห์ซีโอไลต์จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ณ ที่อุณหภูมิต่ำ

ปี 1960 ก็ได้มีการค้นพบสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysis) ของซีโอไลต์

ในช่วง 40 ปี ที่ผ่านมาซีโอไลท์ก็ได้รับการยอมรับว่าเป็นแร่ที่มีจำนวนมากมายบนโลกนี้ และได้มีการนำมาใช้ประโยชน์อย่างมากมาย

3.5.1 ซีโอไลท์ธรรมชาติ (natural zeolites) (An Ullmann's Encyclopedia., 1999)

แร่ซีโอไลท์เกิดได้ในหินหลายชนิดบนพื้นผิวโลกและในทะเล ถูกพบครั้งแรกในโพรงของหินบะซอลต์ ซีโอไลท์เกิดโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลของหินแมกมาที่ผุพัง ประมาณกลางปี ค.ศ. 1900 ซีโอไลท์ถูกพบในหินตะกอนเป็นปริมาณมาก ซีโอไลท์นี้เกิดในช่วงเวลาธรณีวิทยาที่แตกต่างกัน โดยหลักแล้วเกิดจากปฏิกิริยาของน้ำบนเถ้าภูเขาไฟ (volcanic ash) ซีโอไลท์เกิดจากผลึกที่ไม่สมบูรณ์ของ clay, biogenic silica, feldspars and feldspathoids ยิ่งกว่านั้น ซีโอไลท์ที่อยู่ในเฟสที่ไม่เสถียรระหว่างการเกิดผลึก จะเปลี่ยนไปอยู่ในเฟสที่เสถียรกว่า เช่น phillipsite หรือ clinoptilolite ใน analcime

ชั้นของซีโอไลท์ได้รับอิทธิพลจากสภาวะที่เป็นลักษณะเฉพาะของพื้นที่นั้นๆ ประกอบด้วย อุณหภูมิ ความดัน ความเป็นกรดเป็นด่าง ชนิดและความเข้มข้นของเบส และทำปฏิกิริยากับซิลิกอนและอลูมิเนียม ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมที่แตกต่างกันทางธรณีวิทยา หรือระบบอุทกวิทยา อาจเป็นระบบปิดหรือระบบเปิด ดังนั้น ซีโอไลท์เกิดจากการสะสมตัวในทะเลที่มีความเข้มข้นเบสสูง หรือสภาพแห้งแล้งและกึ่งแห้งแล้งที่มีความเป็นเบสอยู่

ซีโอไลท์สามารถเกิดในดินที่เป็นเบสบนพื้นผิวโลก และการตกตะกอนในทะเล (burial) เป็นผลให้เกิดปฏิกิริยาเมื่อน้ำซึมผ่าน คือ ปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล และสารก่อตัวใหม่แบบเบอเรียล ระบบการเกิดซีโอไลท์ขึ้นอยู่กับลักษณะต่อเนื่องของการตกตะกอนที่ผันแปรใน ส่วนประกอบ ความหนา และขนาดการเกิดชั้นของซีโอไลท์มีตั้งแต่หลายร้อยเมตร หรือมากกว่า 100 ตารางกิโลเมตร ซีโอไลท์ในธรรมชาติที่ถูกพบ เช่น faujasit, erionite, offertite, chabazite, gmelinite, mordenite และ heulandite อย่างไรก็ตาม ซีโอไลท์ธรรมชาติที่มีความสำคัญในเชิงการค้า คือ erionite, chabazite, mordenite, clinoptilolite, phillipsite และ heulandite

การทำเหมืองแร่ซีโอไลท์ ได้แก่ ทางตะวันตกของอเมริกา คือบา ญี่ปุ่น สโลวาเกีย อังกฤษ เป็นต้น ส่วนใหญ่เป็นเหมืองเปิด ในบริเวณที่มีแร่ซีโอไลท์อาจมีแร่ชนิดอื่นปนอยู่ เช่น montmorillonite, cristobalite, quartz, biolite และ potassium feldspar

การทำเหมืองแร่ซีโอไลท์มีกระบวนการ ดังนี้ crushing, grinding และ classification

การเกิดซีโอไลท์ธรรมชาติอธิบายได้ดังต่อไปนี้ (Dyer, A., 1988)

1. การเกิดซีโอไลท์ในสภาพทะเลสาบน้ำเค็ม (zeolites of saline alkaline lake origin)

ในสภาพแวดล้อมที่เป็นทะเลสาบ มีความเข้มข้นของเกลือ sodium carbonate, bicarbonate สูง pH สูง (~9.5) การตกตะกอนในแอ่งเกิดในระบบปิด (close basin) สภาพแห้งแล้งหรือกึ่งแห้งแล้ง (Arid or semi-arid) ตะกอนเกิดการทับถมและทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นซีโอไลท์ขึ้น ตะกอนส่วนใหญ่มีลักษณะใสเป็นแก้ว จากหินภูเขาไฟหรือจากลมพัดพามา หรือตะกอนอื่นๆ จาก biogenic silica, clays, plagioclase (feldspar) และตะกอนจากควอทซ์

2. การเกิดซีโอไลท์บนพื้นผิวดิน (Zeolites in soil and land surface)

สภาพแวดล้อมการเกิดซีโอไลท์คล้ายๆกับข้อ 1. คือ แห้งแล้ง แอ่งเป็นระบบปิดที่แคลิฟอร์เนีย วัสดุต้นกำเนิดซีโอไลท์เป็น montmorillonite (a clay mineral) pH สูง การระเหยสูง ซีโอไลท์ที่เกิดขึ้นเกือบทั้งหมดเป็น analcime ส่วนที่ Olduvai Gorge wind-blown ซีโอไลท์เกิด การเปลี่ยนแปลงมาจาก tuffs ไม่เป็น phillipsite, natrolite, chabazite และ analcime ช่วงเวลาทางธรณีวิทยา คือ Pliocene และ Holocene

3. การเกิดซีโอไลท์ทะเลระดับตื้น (zeolites in marine deposits)

ซีโอไลท์ชนิดนี้เกิดในทะเลระดับตื้น อุณหภูมิต่ำ The Glomar challenger ได้ส่งเรือสำรวจท้องทะเลแปซิฟิกและซูดเจาะที่ระดับ 400-700 เมตร พบ phillipsite และ clinoptilolite เป็นจำนวนมาก และพบ analcime, erionite, mordenite บ้าง ในทะเลอินเดียและทะเลแอตแลนติกพบ clinoptilolite และ analcime โดยวัสดุต้นกำเนิดเป็น biogenic silica ส่วนหินที่เป็นต้นกำเนิดซีโอไลท์จากทะเล อยู่ในยุค Mesozoic และ Paleozoic

4. การเกิดซีโอไลท์บริเวณที่มีน้ำไหลผ่าน (zeolites from open flowing systems)

ซีโอไลท์ ในรูปแบบนี้เกิดจากน้ำไหลผ่านบริเวณที่มี pH สูง มีความเข้มข้นเกลือสูงและทำปฏิกิริยากับ vitric volcanic ash บริเวณที่เกิดขึ้นคือที่ Nevada ปากปล่องภูเขาไฟ Koko (Hawaii) ส่วนที่ตอไนต์ของอิตาลี บริเวณที่มี Tuffs มากๆ เกิด chabazite 60%, phillipsite 10% ช่วงเวลาทางธรณีวิทยาประมาณ 4,000 ปี

5. การเกิดซีโอไลต์บริเวณน้ำพุร้อน (hydrothermally treated zeolites)

ซีโอไลต์นี้รู้จักกันดีใน Yellowstone Park (USA) และใน Wairakei (New Zealand) ซึ่งเกิดจาก geothermal (geyser) ทำปฏิกิริยากับ volcanic ash ซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นคือ clinoptilolite และ mordenite เกิดในบริเวณต้น สภาพแวดล้อมที่เย็น ส่วนสภาพแวดล้อมที่ลึกกว่าและเย็นกว่า เกิด analcime, heulandite, laumontite และ wairakite บริเวณที่เป็น hydrothermal เกิด ferrierite, thomsonite, chabazite, mesolite, scolecite และ stilbite

6. การเกิดซีโอไลต์โดยกระบวนการก่อตัวใหม่ (zeolites formed by burial diagenesis)

เงื่อนไขการเกิดซีโอไลต์แบบนี้ คือ บริเวณไฮโดรเทอร์มอลและทะเลลึก ซีโอไลต์ที่พบในธรรมชาติคือ analcime, heulandite และ laumontite

เราสามารถกล่าวได้ว่าการเกิดซีโอไลต์จากเศษหินภูเขาไฟมีความแตกต่างกันตามสภาพธรณีวิทยาเป็นหลัก แต่ที่สำคัญ คือ ซีโอไลต์อาจเกิดจากการเปลี่ยนแปลงจากแร่อื่นได้ เช่น feldspars และ clay minerals

3.5.2 ซีโอไลต์จากการสังเคราะห์ทางเคมี (synthetic zeolites)

ซีโอไลต์สังเคราะห์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของเบสิกออกไซด์ต่างๆ เช่น Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O และ K_2O ในระบบที่มีน้ำเพื่อให้ได้ซีโอไลต์ที่มีน้ำในผลึก และการสังเคราะห์สามารถทำให้เกิดขึ้นได้ทั้งในลักษณะที่เป็นเจล (gelation) เป็นรูพรุน (porous) ซึ่งเป็นประโยชน์ในการที่จะได้ซีโอไลต์ที่มีองค์ประกอบและโครงสร้างตรงตามวัตถุประสงค์การใช้งาน

ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ขึ้นมีวิธีการเรียกชื่อได้หลายวิธี เช่น วิธีการเรียกชื่อที่คล้ายระบบของ IUPAC โดยเรียกชื่อเป็นสารประกอบเชิงซ้อน 1 หน่วยเซลล์ เช่น

- analcime ($\text{Na}_{16}(\text{AlO}_2)_{15}(\text{SiO}_2)_{32} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)
เรียกว่าไซเดียม-16-อะลูมิเนียม-32-ซิลิเกต-16-น้ำ
- Jadeite ($\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}$)
เรียกว่า ไซเดียม-4-อะลูมิเนียม-8-ซิลิเกต
- Zeolite A ($\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$)
เรียกว่าไซเดียม-12-อะลูมิเนียม-12-ซิลิเกต-27-น้ำ

การเรียกชื่อดังกล่าวต้องมีความรู้เกี่ยวกับหน่วยเซลล์ สำหรับวิธีอื่นๆ เช่น การใช้ตัวอักษร หรือกลุ่มอักษร และตัวเลข เป็นต้น ซึ่งวิธีหลังจะเป็นที่นิยมกว่า ซีโอไลท์สังเคราะห์เหมาะสมสำหรับงานวิจัย และมีประโยชน์กับอุตสาหกรรมมากกว่าซีโอไลท์ธรรมชาติ เนื่องจากโครงสร้างของ ซีโอไลท์สังเคราะห์จะเป็นแบบเดียวกันมากกว่าและยังมีความบริสุทธิ์สูงกว่า ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญสำหรับงานอุตสาหกรรมที่ต้องการผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติที่เหมือนกันทุกครั้งโดยเฉพาะสารเจือปนที่อยู่ใน ซีโอไลท์ ธรรมชาติ เช่น ปริมาณเหล็กเพียงเล็กน้อยก็สามารถทำให้เกิดความเสียหายในปฏิกิริยา

ตัวอย่างชื่อเฉพาะของซีโอไลท์สังเคราะห์ของนักวิจัยจาก Barrer และสัมพันธ์กับชื่อซีโอไลท์สังเคราะห์ของนักวิจัยจาก Union Carbide พร้อมทั้งสัญลักษณ์ที่ใช้ในปัจจุบัน แสดงดังตารางที่ 3.6



คุรุณย์วิทยุทรรพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3.6 ซีโอไลท์สังเคราะห์ (Szostak, R. 1998)

Barrer	Present designation	Union Carbide	Present designation
Li-A	ABW	A	LTA
Na-B	ANA		
Ti-B	ABW	B	GIS
Ti-C	ABW	C	ANA
Ca-D	ANA		
Na-D	CHA	D	CHA (Faulted)
Sr-D	FER		
Ca-E	ANA		
K-E	ANA		
TMA-E	EAB		
Na-F	FAU		
K-F	EDI	F	EDI
Sr-F	GME		
Ba-G	LTL		
Ba, Li-G, L	LTL		
Ca, N-G	GME		
K-G	CHA	G	CHA
Sr-G	CHA		
Ca-I	THO		
Sr-I	ANA		
Na-J	JBW		
Ca-J	EPI		

ตารางที่ 3.6 (ต่อ)

Barrer	Present designation	Union Carbide	Present designation
Ca-L	PHI	L	LTL
K-M	MER		
Rb-M	MER		
Sr-M	MOR		
Ba, Li-M	PHI		
Ba-M	PHI	N	LTN
N-R	FAU		
N-Q	LTA		
Ca-Q	MOR		
Sr-Q	YUG		
Na-R	FAU		
Sr-R	HEU	R	CHA
Na-S	GME		
Na-T	JBW	T	ERI/OFF
Na-V	THO	W	MER
		X	FAU
		Y	FAU

3.6 คุณลักษณะของซีโอไลต์ (characteristic of zeolites)

(An Ullmann's Encyclopedia., 1999)

โดยหลักการแล้วทุกวิธีการที่ใช้ในการตรวจสอบของแข็งสามารถนำมาใช้กับซีโอไลต์ได้ยิ่งกว่านั้น ในปัจจุบันมีวิธีการทางฟิสิกส์-เคมีสมัยใหม่ ทำให้ตรวจสอบคุณสมบัติของซีโอไลต์ที่เกิดจากการสังเคราะห์ได้มากขึ้น

ขนาดและรูปร่างผลึกของซีโอไลต์สามารถตรวจสอบได้จากวิธีการไมโครสโคป โดยทั่วไปใช้สแกนนิ่ง อิเล็กตรอน ไมโครสโคป (Scanning Electron Microscope; SEM)

แต่เทคนิคที่สำคัญที่สุดสำหรับตรวจสอบชนิดโครงสร้างซีโอไลต์ คือ เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟกชัน (X-ray Diffraction; XRD) สามารถใช้วิเคราะห์หาเศษผลึกที่ผสมอยู่กับอสังฐาน ในตัวอย่างซีโอไลต์ โดยการเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน

การวิเคราะห์ธาตุในซีโอไลต์สามารถทำได้โดยวิธีการทางเคมี แต่วิธีการทางฟิสิกส์สมัยใหม่ ปกติจะใช้เอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปี (X-ray Fluorescence Spectroscopy; XRF) หรืออินดักทีฟลี คอปเปิล พลาสมา สเปกโตรเมทรี (Inductively Coupled Plasma Spectrometry ; ICP)

3.7 การสังเคราะห์ซีโอไลต์

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ โดยทั่วไปจะใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal Treatment) และวิธีสังเคราะห์ซิลิเกต (silicate) ในช่วงเวลากว่า 100 ปีที่ผ่านมาการค้นพบวิธีการสังเคราะห์ขึ้นได้หลายวิธี สำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์ โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลนั้น เป็นการทำให้แหล่งของอะลูมินา ซิลิกา และแอลคาไล รวมตัวกันเป็นเจลที่มีลักษณะไม่เป็นสารเนื้อเดียวกัน และจะก่อตัวขึ้นเป็นผลึกอย่างช้าๆ ภายในช่วงเวลาที่เกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิการเกิดผลึกจะอยู่ในช่วง 70°C หรือสูงกว่านั้นที่ความดันเท่ากับความดันของไอน้ำอ้อมตัวในขณะนั้น ในบางครั้งอาจเกิดเป็นผลึก

ซีโอไลต์ได้มากกว่าหนึ่งชนิด

ผลิตภัณฑ์ที่ได้ทำยสุดจะขึ้นอยู่กับความสัมพันธ์หลายอย่างซึ่งประกอบไปด้วย อัตราส่วนของ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ของสารตั้งต้น อุณหภูมิ ค่าความเป็นกรด-ด่าง ปริมาณน้ำที่เติมเข้าไป ช่วงเวลาในการทำปฏิกิริยา อัตราเร็วในการกวน และปริมาณของอิออนบวกของทั้งสารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์ที่ปะปนอยู่

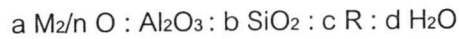
องค์ประกอบหลักในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ (Dryer, A., 1988)

1. แหล่งของอลูมิเนียม การสังเคราะห์ซีโอไลต์ในการทดลองโดยทั่วไปจะใช้ metal aluminates เป็นสารตั้งต้น เช่น โซเดียมอลูมิเนต หรือบางครั้งอาจใช้ $Al(OH)_3$, $AlO(OH)$ อลูมิเนียมอัลคอกไซด์ เกลืออลูมิเนียม หรือแหล่งแร่อลูมิเนียมตามธรรมชาติ เช่น แก้ว feldspar หรือ felspatoides
2. แหล่งของซิลิกอน โดยทั่วไปจะใช้สารละลายของซิลิกา เช่น sodium metasilicate pentahydrate ซิลิกาไซล เช่น ซิลิกา 30 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก บางครั้งอาจใช้ซิลิกาเจล แก้วทราย แร่ ควอทซ์ เป็นต้น
3. แหล่งของอิออนบวก ได้แก่ อิออนของโลหะหมู่ I และหมู่ II ที่อยู่ในรูปของไฮดรอกไซด์ นอกจากนี้ยังสามารถได้จากสารประกอบออกไซด์ และเกลือของโลหะหมู่ I และ II ได้
4. สารเคมีอื่นๆ เช่น สารประกอบอินทรีย์ (organic Compounds) ที่แตกตัวให้อิออนบวก ซึ่งเรียกว่าสารโครงสร้าง (template) โดยใส่ในเจลเพื่อช่วยในการตกผลึกของซีโอไลต์ เช่น เตตระเอทิลแอมโมเนียม เตตระโพรพิลแอมโมเนียม เป็นต้น

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ทำได้โดยการนำแหล่งของซิลิกา อะลูมินา และสารประกอบไฮดรอกไซด์ของโลหะผสมกัน ซึ่งไฮดรอกไซด์จะเป็นตัวช่วยเปลี่ยนซิลิกาให้อยู่ในรูปของซิลิเกต โดยสารละลายที่ผสมกันแล้วเรียกว่าเจล ซึ่งเป็นสาร Hydrated metal aluminosilicate ที่เกิดจากการเกิดโคโพลิเมอไรเซชัน (copolymerization) ของซิลิเกตและอลูมิเนตที่อยู่ในสารละลาย โดยมีกลไกการเกิดโพลิเมอร์แบบควบแน่น (condensation-polymerization mechanism) เจลที่ได้สามารถนำไปสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยการตกผลึกภายใต้กระบวนการปรับปรุงคุณภาพด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิประมาณ 175 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตาม บางครั้งอาจใช้อุณหภูมิสูงถึง 300 องศาเซลเซียส ความดันที่ใช้เป็นความดันไออิ่มตัว ซึ่งมีค่าประมาณใกล้เคียงกับความดันไอที่อิ่มตัว (saturated vapor pressure) ของน้ำที่อุณหภูมิที่กำหนด ระยะเวลาที่ใช้ในการตกผลึกอาจมีค่าตั้งแต่สองถึงสามชั่วโมง ไปจนถึงระยะเวลาที่เป็นวัน (Breck, D.W., 1974 and Dyer, A., 1988)

ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลนั้น ซีโอไลต์ที่มีซิลิกาสูงๆ จะใช้ความดันสูงๆ และอุณหภูมิสูงมากกว่า 100 องศาเซลเซียส ขณะที่ซีโอไลต์ที่มีซิลิกาต่ำ ปกติจะใช้อุณหภูมิประมาณ 70–100 องศาเซลเซียส pH อยู่ในช่วง 10–14 ปฏิบัติการสังเคราะห์ซีโอไลต์หลักๆ แล้วจะให้ซิลิกาและอะลูมินารวมตัวกันเป็นเจล ถึงแม้ว่าวัตถุดิบที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ อาจจะเป็น ดิน (clay minerals) หรือเถ้าลอย (fly ash) ก็ตาม

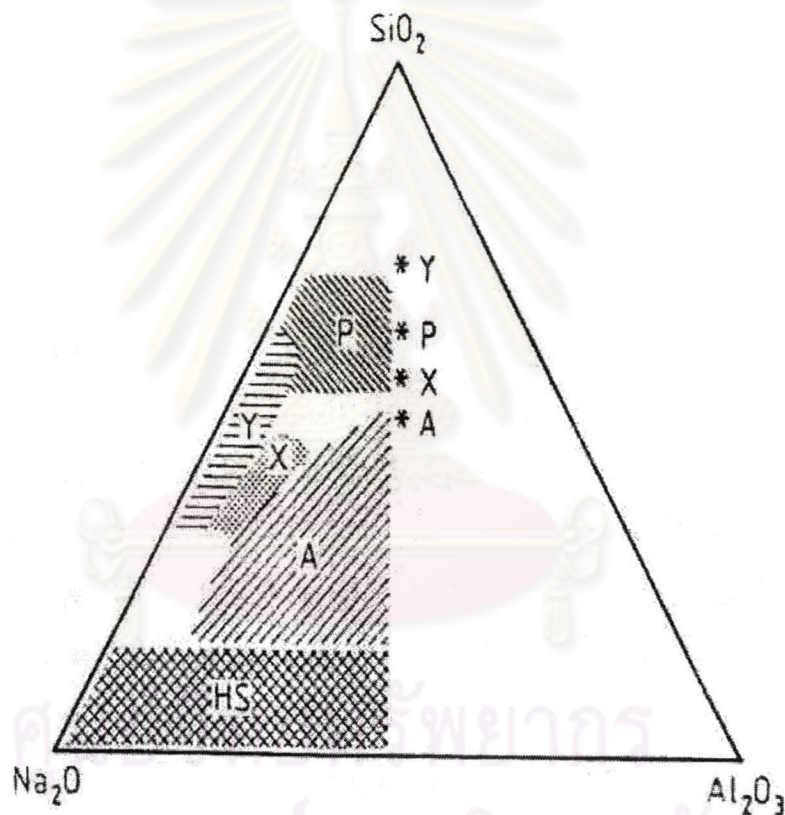
ส่วนประกอบของส่วนผสมสำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์ เป็นกระบวนการที่สำคัญสำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์ โดยปกติแล้วจะใช้อัตราส่วนของออกไซด์ (Oxide ratio)



M คือ แคตไอออนที่มีประจุ n (cation with charge n)

R คือ สารอินทรีย์ที่มีในส่วนผสม (organic template compound)

บ่อยครั้งที่การสังเคราะห์ซีโอไลต์จะแทนด้วยไดอะแกรมของระบบ $M_{2/n} O - Al_2O_3 - SiO_2$



รูปที่ 3.5 ไดอะแกรมการสังเคราะห์ซีโอไลต์ $aNa_2O : bAl_2O_3 : cSiO_2 : (90-100)H_2O$ สำหรับซีโอไลต์ต่างๆ (HS = hydroxysodalite) ที่อุณหภูมิการตกผลึก 100 องศาเซลเซียส

(An Ullmann's Encyclopedia., 1999)

3.8 สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของซีโอไลต์

(An Ullmann's Encyclopedia., 1999)

3.8.1 สมบัติทางกายภาพของซีโอไลต์

ซีโอไลต์สังเคราะห์ประกอบไปด้วย แคตไอออนของโลหะอัลคาไลน์และโลหะอัลคาไลน์เอิร์ท โดยปกติแล้วจะไม่มีสี บางครั้งจะพบว่าซีโอไลต์มีสีบ้างเนื่องจากการมีสิ่งเจือปนหรือเกิดจากการแลกเปลี่ยนไอออน

ขนาดของซีโอไลต์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมมีขนาดตั้งแต่ 1-1.5 ไมโครเมตร ถึงแม้ว่าซีโอไลต์ขนาดใหญ่จะมีเส้นผ่าศูนย์กลางถึง 5 มิลลิเมตร

ค่าความหนาแน่นของซีโอไลต์ปกติจะอยู่ในช่วง 1.9-2.3 กรัมต่อตารางเซนติเมตร ขึ้นอยู่กับโครงสร้างและธรรมชาติของแคตไอออน ถ้าซีโอไลต์ประกอบด้วยแคตไอออนหนัก เช่น Ba^{2+} ค่าความหนาแน่นก็จะมีค่าสูงกว่านี้

ค่าความสามารถการดูดซับของซีโอไลต์ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา ผลกระทบต่อสมบัติทางกายภาพของอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาของซีโอไลต์

(Szostak, R., 1989.)

เมื่อเพิ่มอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินา

- เพิ่มค่าความต้านทานกรด
- ลดปริมาณแคตไอออน

เมื่อลดอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินา

- เพิ่มสมบัติการแลกเปลี่ยนแคตไอออน

3.8.2 สมบัติทางเคมีของซีโอไลต์

ซีโอไลต์มีความเสถียรทางความร้อนมาก มีความแตกต่างกันตามลักษณะโครงสร้างอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินา และธรรมชาติของแคตไอออน ผลกระทบของอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินา เช่น ซีโอไลต์โซเดียมเอ็กซ์ (NaX) มีซิลิกาดำอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 2.5 โครงสร้างจะถูกทำลายเมื่อได้รับอุณหภูมิสูงกว่า $660^{\circ}C$ ขณะที่โซเดียมวาย (NaY) มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 5 ผลึกจะกลายเป็นอสัณฐานเมื่อได้รับอุณหภูมิสูงกว่า $700^{\circ}C$ เมื่อเพิ่มอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินา จะทำให้ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคตไอออน ลดลง และความไวในการลดอะลูมินาลดลงเมื่อโดนกรด ซึ่งซีโอไลต์ที่มีซิลิกาสูงจะมีโครงสร้างที่มั่นคงแม้ว่าจะอยู่ในแร่ที่มีความเป็นกรดสูง

3.9 ตัวอย่างการผลิตซีโอไลท์สังเคราะห์ในโรงงานอุตสาหกรรม

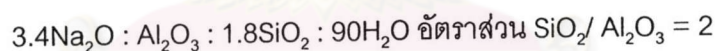
(An Ullmann's Encyclopedia., 1999)

กระบวนการผลิตซีโอไลท์สังเคราะห์ในโรงงานอุตสาหกรรมที่สำคัญ เช่น NaA, NaY

3.9.1 ซีโอไลท์โซเดียมเอ

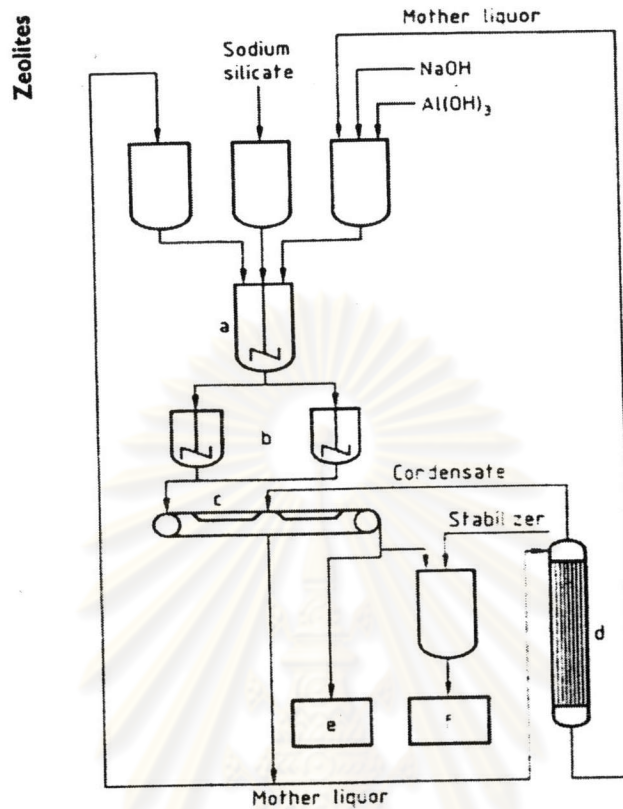
เริ่มต้นใช้เป็นตัวดูดซับ ปัจจุบันใช้ในอุตสาหกรรมผงซักฟอกเป็นหลัก คุณสมบัติที่สำคัญของ Zeolite NaA สำหรับอุตสาหกรรมผงซักฟอก คือ มีค่าการแลกเปลี่ยนไอออนสูง (> 160 mg CaO/g โดยน้ำหนักแห้งที่อุณหภูมิ 20° C) และยึดจับไอออนได้เร็วโดยเฉพาะ Ca²⁺ อนุภาคมีการกระจายตัวได้ดี มีแนวโน้มต่ำที่จะเป็นสารแขวนลอย สมบัติการขัดสีต่ำ สีจาง มีความเสถียร ไม่มีการปนเปื้อนของสารอื่น ถ้ามีการปนเปื้อน จะทำให้คุณสมบัติลดลง เช่น จับ Ca²⁺ ได้น้อยลง ขนาดอนุภาคต้องน้อยกว่า 4 µm ไม่มีความคมหรือเป็นเหลี่ยมมุม

การผลิตซีโอไลท์สังเคราะห์จะใช้สารละลายโซเดียมซิลิเกตในการทำปฏิกิริยา แล้วใช้ความแตกต่างของ Na₂O และ SiO₂ กับโซเดียมอลูมิเนต ปกติจะไม่ใช้ Clays เพราะมีสารปนเปื้อนอย่างเช่น เหล็ก ทำให้มีสี แต่ที่อื่นจะใช้กระบวนการ acid-treated clay การผลิต Zeolite NaA เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสมทั้งคุณภาพ ปริมาณ และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา ปกติจะใช้อัตราส่วนของเจลเป็น



จากรูปที่ 3.6 กระบวนการผลิตซีโอไลท์สังเคราะห์ เจลเริ่มตกผลึกที่อุณหภูมิ 50°-70°C ผลึกซีโอไลท์เริ่มเกิดที่อุณหภูมิ 80°-90°C โดยมีการกวนในถังปริมาตร >100 m³ ผลึกซีโอไลท์เริ่มเกิดหลังจากนั้น 1 ชั่วโมง ปริมาณ 120-200 กิโลกรัมซีโอไลท์ (น้ำหนักแห้ง) / m³ แล้วทำการล้างและกรองเพื่อเตรียมส่งโรงงาน

ศูนย์ทรัพยากรพยากรณ์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

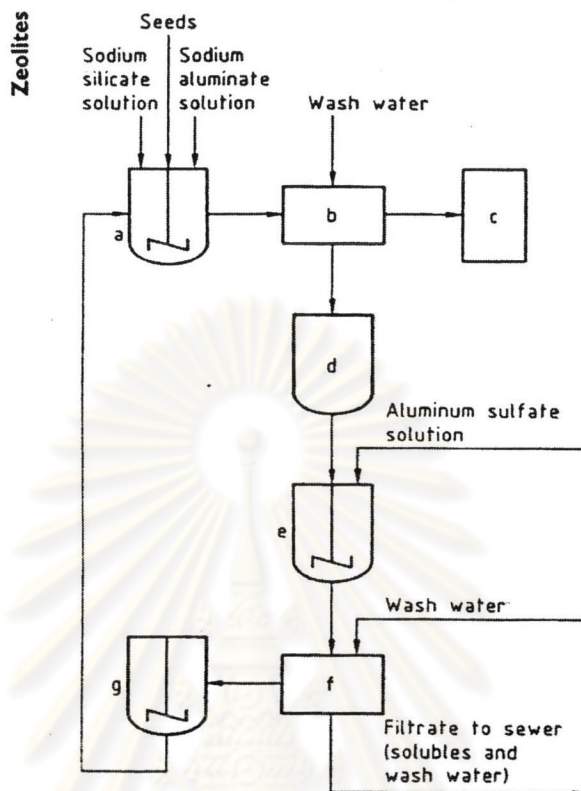


- a. Silica-alumina hydrogel precipitation d. Mother liquor evaporation
 b. Zeolite crystallization e. Zeolite spray drying
 c. Filtration f. Stabilized suspension of NaA zeolite

รูปที่ 3.6 กระบวนการผลิตซีโอไลต์สังเคราะห์ NaA (An Ullmann's Encyclopedia., 1999)

3.9.2 ซีโอไลต์โซเดียมวาย

ใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเป็นหลัก ซึ่งต้องการผลึกที่สมบูรณ์และไม่มีสารปนเปื้อน อัตราส่วนของเจลเป็น $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{8.0-10}) \text{SiO}_2 : (\text{120-180}) \text{H}_2\text{O}$ อัตราส่วน $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ประมาณ 5.0-5.6 ก่อนการสังเคราะห์ Zeolite NaY จะปล่อยให้เจลตกผลึกที่อุณหภูมิห้อง 1 วัน ผลึกซีโอไลต์เริ่มเกิดที่อุณหภูมิ $85^\circ\text{-}100^\circ\text{C}$ ช่วงเวลาที่ผลึกจะสมบูรณ์ คือ 12-24 ชั่วโมง บางครั้งการกวนอาจทำให้เกิด gmelinite และ phillipsite ด้วย



- a. Zeolite synthesis(gel precipitation, aging, crystallization)
- b. Zeolite filtration
- c. Zeolite storage
- d. Mother liquor and wash water storage
- e. Silica-alumina hydrogel formation
- f. Silica-alumina hydrogel filtration and washing
- g. Silica-alumina hydrogel slurry storage

รูปที่ 3.7 กระบวนการผลิตซีโอไลต์สังเคราะห์ NaY (An Ullmann's Encyclopedia., 1999)

3.10 ทิศทางเชิงเศรษฐกิจของซีโอไลท์สังเคราะห์

(An Ullmann's Encyclopedia., 1999)

ตั้งแต่ซีโอไลท์สังเคราะห์เริ่มมีบทบาทเชิงปริมาณการค้าเพิ่มขึ้น โลกมีอัตราการใช้ซีโอไลท์เพิ่มขึ้นมาก เริ่มจากปริมาณไม่กี่ตันในปี 1950 กลายเป็น 60,000 ตัน ในปี 1975 เป็น 460,000 ตัน ในปี 1987 และ 1,200,000 ตันในปี 1994 ซึ่งได้สรุปการใช้ประโยชน์ดังตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.7 การใช้ประโยชน์จากซีโอไลท์สังเคราะห์

Application	Zeolites
Detergent builders	NaA NaP
Catalysis	Y zeolites ZSM-5, mordenite, and other specialty zeolites
Absorption	A, X, specialty zeolites

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย