

ไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนวัสดุเชิงประกอบ
เซอร์โคเนียกับซิลิกา

นายสิทธิโชค ชินสาโรจน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2555
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

CARBON DIOXIDE HYDROGENATION OVER ZIRCONIA-SILICA COMPOSITES
SUPPORTED COBALT CATALYST

Mr. Sittichok Chinsaroj

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2012

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ไฮโดรเจนชั้นของคาร์บอนไดออกไซด์โดยตัวเร่ง
ปฏิกิริยาโคบอลต์บนวัสดุเชิงประกอบเซอร์โคเนีย
กับซิลิกา

โดย

นายสิทธิโชค ชินสาโรจน์

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร. บรรเจิด จงสมจิตร

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบริหารธุรกิจ

.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.บุญสม เลิศสิทธิ์วงศ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. เหมือนเดือน พิศาลพงศ์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร. บรรเจิด จงสมจิตร)

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. จุใจ ปั้นประณต)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ไกร เมฆาสุวรรณดำรง)

สิทธิโชค ชินสาโรจน์ : ไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนวัสดุเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา (CARBON DIOXIDE HYDROGENATION OVER ZIRCONIA-SILICA COMPOSITES SUPPORTED COBALT CATALYST)
 อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ.ดร. บรรเจิด จงสมจิตร, 76 หน้า

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาคูณลักษณะของตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาที่ถูกเตรียมโดยการเคลือบฝังของเซอร์โคเนียบนพื้นผิวของตัวรองรับซิลิกาโดยใช้ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซอร์โคเนียมพอพรอกไซด์ โดยมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างเซอร์โคเนียกับซิลิกาและอุณหภูมิในการแคลไซน์ นอกจากนี้ยังศึกษาคูณลักษณะ, ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา และค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา โดยใช้ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัววัดความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดจะถูกศึกษาคูณลักษณะด้วยเทคนิคต่างๆ คือ การวิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์, การดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน, เทคนิครีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ, การวิเคราะห์วัดโดยความร้อน ผลจากการศึกษาพบว่าเซอร์โคเนียมีการกระจายตัวที่ดีบนตัวรองรับซิลิกา อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวรองรับเชิงประกอบที่สูงทำให้เกิดซินเทอร์ริง นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกามีการรีดักชันง่ายขึ้นเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกา สำหรับผลจากการศึกษาการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา CoZrSSP800(1:1) ให้ค่าคอนเวอร์ชันที่ดีที่สุดคือ 52.61 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา CoZrSSP400(1:3) ให้ค่าการเลือกเกิดมีเทนดีที่สุดคือ 100 เปอร์เซ็นต์

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....
 สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา.....2555.....

##5271564921: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: CARBON DIOXIDE HYDROGENATION / COBALT CATALYST / ZIRCONIA SILICA COMPOSITES

SITTICHOK CHINSAROJ: CARBON DIOXIDE HYDROGENATION OVER ZIRCONIA-SILICA COMPOSITES SUPPORTED COBALT CATALYST. ADVISOR: ASSOC. PROF. BUNJERD JONGSOMJIT, Ph.D., 76 pp.

This research studied the characteristics of silica support and zirconia-silica composite supports that were prepared by deposition of zirconia particles on the silica support surface using hydrolysis of zirconium propoxide with various amounts of zirconia and calcined temperatures. Furthermore, this research studied the characteristics, activity and selectivity of cobalt catalyst on silica support and zirconia-silica composite supports by using carbon dioxide hydrogenation as activity indicator. All supports and catalysts were studied by different techniques such as X-ray diffraction, N₂ physisorption, scanning electron microscopy and energy dispersive x-ray spectroscopy, transmission electron microscopy, temperature programmed reduction analysis and thermal gravimetric analysis. From the experiment, zirconia is dispersed on the silica support. The high calcined temperature of composite supports result in sintering effect. Reduction of cobalt catalyst on zirconia-silica composite supports was easier than cobalt catalyst on silica support. From the carbon dioxide hydrogenation reaction experiment at 220 °C, cobalt catalyst on zirconia-silica composite support CoZrSSP800(1:1) showed the highest conversion at 52.61% while cobalt catalyst on zirconia-silica composite support CoZrSSP400(1:3) showed the highest methane selectivity at 100%

Department :Chemical Engineering..... Student's Signature.....

Field of Study :Chemical Engineering..... Advisor's Signature

Academic Year :2012.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ผู้เขียนขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร. บรรณเจิด จงสมจิตร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่ให้คำปรึกษา, คำแนะนำ และความช่วยเหลือตลอดมาในการทำงานวิจัยชิ้นนี้

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. เหมือนเดือน พิศาลพงศ์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. จุใจ บัณฑิต และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. โกรธ เมฆาสุวรรณดำรง ที่เสียสละเวลาในการตรวจความถูกต้องและให้คำแนะนำต่างๆในการแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบคุณ พี่ เพื่อน และน้องทุกคน ในห้องปฏิบัติการตัวเร่งปฏิกิริยาที่คอยให้คำแนะนำในการทำการทดลองต่างๆและความช่วยเหลือตลอดมา

ขอขอบคุณทุนสนับสนุนการทำวิจัยจากสำนักงานสนับสนุนการวิจัย Thailand Research Fund (TRF)

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 แรงบันดาลใจ.....	2
1.3 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.4 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 ตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา.....	5
2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดไฮโดรจิเนชันของการไฮโดรจิเนชัน คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์.....	7
บทที่ 3 ทฤษฎี.....	10
3.1 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์.....	10
3.2 ซิลิกา.....	11
3.3 เซอร์โคเนีย.....	13
3.4 โคบอลต์.....	15
บทที่ 4 วิธีการทดลอง.....	18
4.1 วิธีดำเนินการวิจัย.....	18
4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20
4.2.1 สารเคมีที่ใช้.....	20
4.2.2 การเตรียมตัวรองรับซิลิกาทรงกลม.....	20

4.2.3 การเตรียมตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา.....	20
4.2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ.....	21
4.2.5 วิธีการเรียกชื่อตัวเร่งปฏิกิริยา.....	21
4.3 การศึกษาคุณลักษณะ.....	22
4.3.1 การวิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์.....	22
4.3.2 วิธีการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน.....	22
4.3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน.....	22
4.3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	22
4.3.5 เครื่องวิเคราะห์รีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ.....	23
4.3.6 การวิเคราะห์วัดโดยความร้อน.....	23
4.4 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์... 4.4.1 วัสดุที่ใช้.....	23
4.4.2 ระบบการทดลอง.....	24
4.4.3 วิธีทำการทดลอง.....	25
บทที่ 5 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	28
5.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวรองรับ.....	28
5.1.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวรองรับซิลิกา.....	28
5.1.2 การศึกษาคุณลักษณะของตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับ ซิลิกา.....	29
5.2 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกา และตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา.....	39
บทที่ 6 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	58
6.1 สรุปผลการทดลอง.....	58
6.2 ข้อเสนอแนะ.....	59
รายการอ้างอิง.....	60
ภาคผนวก.....	65
ภาคผนวก ก การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	66

ภาคผนวก ข ผลการวิเคราะห์ทางความร้อนของตัวรองรับ.....	68
ภาคผนวก ค การคำนวณค่าคอนเวอร์ชัน, อัตราการเกิดปฏิกิริยา และค่าการเลือกเกิด.....	75
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	76

สารบัญญัตราสาร

ตารางที่	หน้า
3.1 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพทั่วไปของซิลิกา.....	12
3.2 แสดงพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของเมโซพอร์ซิลิกาที่มีพื้นที่ผิว และปริมาตรรูพรุนสูงชนิดต่างๆ.....	13
3.3 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพทั่วไปของเซอร์โคเนีย.....	14
3.4 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพทั่วไปของโคบอลต์.....	17
4.1 สภาวะการใช้งานของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	26
5.1 แสดงพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวรองรับซิลิกา.....	29
5.2 แสดงขนาดผลึกของเซอร์โคเนียบนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา.....	33
5.3 แสดงพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวรองรับเชิงประกอบ เซอร์โคเนียกับซิลิกาก่อนการเคลือบฝังแบบเปียกกับโลหะวงไวโคบอลต์.....	34
5.4 แสดงส่วนประกอบของธาตุในตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบ เซอร์โคเนียกับซิลิกาที่ได้จากอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน.....	38
5.5 แสดงขนาดผลึกของโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับชนิดต่างๆ.....	41
5.6 แสดงพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ บนตัวรองรับตัวรองรับชนิดต่างๆ.....	42
5.7 แสดงส่วนประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับชนิดต่างๆ ที่ได้จากอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน.....	50
5.8 แสดงค่าคอนเวอร์ชันและค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ บนตัวรองรับชนิดต่างๆ.....	56

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาของคาร์บอน, คาร์บอนมอนอกไซด์ และ คาร์บอนไดออกไซด์.....	8
3.1 แสดงหน่วยเซลล์ของโครงร่างผลึกแต่ละเฟส.....	15
3.2 แสดงโครงสร้างมอนอคลินิก (monoclinic), เตตระโกนอล (tetragonal) และ คิวบิกหรือลูกบาศก์ (Cubic) ของเซอร์โคเนีย.....	15
4.1 แสดงแผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับและการศึกษาคุณลักษณะ.....	18
4.2 แสดงแผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและการศึกษาคุณลักษณะ.....	19
4.3 แสดงระบบการทดลองปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์.....	27
5.1 แสดงภาพตัวรองรับซีลีกาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	29
5.2 แสดงน้ำหนักที่หายไปของตัวรองรับซีลีกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับ ซีลีกา.....	30
5.3 แสดงกราฟ DTA ของตัวรองรับซีลีกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซีลีกา...	31
5.4 แสดงการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวรองรับชนิดต่างๆ.....	33
5.5 แสดงภาพตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซีลีกา ZrSSP400(1:3) โดย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	35
5.6 แสดงภาพตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซีลีกา ZrSSP400(1:1) โดย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	36
5.7 แสดงภาพตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซีลีกา ZrSSP400(3:1) โดย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	36
5.8 แสดงภาพตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซีลีกา ZrSSP800(1:3) โดย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	37
5.9 แสดงภาพตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซีลีกา ZrSSP800(1:1) โดย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	37
5.10 แสดงภาพตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซีลีกา ZrSSP800(3:1) โดย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	38

รูปที่	หน้า
5.25 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา CoZrSSP800(1:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	53
5.26 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา CoZrSSP800(3:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	54
5.27 แสดงภาพการวิเคราะห์ที่ระดับชั้นแบบโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา โคบอลต์บนตัวรองรับชนิดต่างๆ.....	55
5.28 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเทียบกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บน ตัวรองรับชนิดต่างๆ.....	57
ข.1 แสดงน้ำหนักที่หายไปและกราฟ DTA ของตัวรองรับซิลิกา SSP550.....	68
ข.2 แสดงน้ำหนักที่หายไปและกราฟ DTA ของตัวรองรับเชิงประกอบ เซอร์โคเนียกับซิลิกา ZrSSP400(1:3).....	69
ข.3 แสดงน้ำหนักที่หายไปและกราฟ DTA ของตัวรองรับเชิงประกอบ เซอร์โคเนียกับซิลิกา ZrSSP400(1:1).....	70
ข.4 แสดงน้ำหนักที่หายไปและกราฟ DTA ของตัวรองรับเชิงประกอบ เซอร์โคเนียกับซิลิกา ZrSSP400(3:1).....	71
ข.5 แสดงน้ำหนักที่หายไปและกราฟ DTA ของตัวรองรับเชิงประกอบ เซอร์โคเนียกับซิลิกา ZrSSP800(1:3).....	72
ข.6 แสดงน้ำหนักที่หายไปและกราฟ DTA ของตัวรองรับเชิงประกอบ เซอร์โคเนียกับซิลิกา ZrSSP800(1:1).....	73
ข.7 แสดงน้ำหนักที่หายไปและกราฟ DTA ของตัวรองรับเชิงประกอบ เซอร์โคเนียกับซิลิกา ZrSSP800(3:1).....	74

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

ภาวะโลกร้อนมีสาเหตุมาจากการเพิ่มของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศ ซึ่งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สามารถเกิดขึ้นได้เองโดยธรรมชาติและเกิดจากฝีมือมนุษย์ เช่น การเผาไหม้เชื้อเพลิงจากโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ ซึ่งเป็นปัญหาที่สำคัญและต้องแก้ไขอย่างเร่งด่วน ปฏิริยาไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเพราะเป็นวิธีทางเคมีที่สามารถกำจัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยการนำแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มาใช้ใหม่

ปฏิริยาไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์มีประโยชน์อย่างมากเมื่อเทียบกับวิธีอื่นๆ เช่น การกำจัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เพราะสามารถกำจัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้อย่างรวดเร็วโดยปฏิริยาไฮโดรจีเนชันสามารถผลิตสารเคมีที่มีมูลค่าจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกปล่อยทิ้งออกมา โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นสารในกลุ่มสารประกอบไฮโดรคาร์บอนซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างมากมาย ผลิตภัณฑ์ที่ตามมาคือทำให้มีการใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น ปิโตรเลียมและก๊าซธรรมชาติน้อยลง สำหรับการสังเคราะห์สารเคมีในโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ [Kusama et al., 2001]

ตัวเร่งปฏิริยาโคบอลต์เป็นตัวเร่งปฏิริยาที่ให้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุดสำหรับปฏิริยาการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรป [Khodakov et al., 1997 ; Szegedi et al., 2008] เพราะโคบอลต์มีความสามารถในการเกิดปฏิริยาที่สูง มีอายุการใช้งานนาน มีความไวต่อการเกิดปฏิริยาชีพของน้ำและแก๊สต่ำ และมีความสามารถต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จำพวกพาราฟินสายยาวสูง [Chen and Shen, 2011; Hong et al., 2010]

ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้ให้ความสนใจตัวรองรับเช่น ซิลิกา อะลูมินา และไททานีย ว่าสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิริยาและคุณสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิริยา [Grzechowiak et al., 2008; Jongsomjit et al., 2003] โดยไม่นานมานี้ได้มีงานวิจัยที่ศึกษาการ

สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาซึ่งพบว่าสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยา [Moradi et al., 2001; Koizumi et al., 2011]

วัตถุประสงค์หลักของการศึกษาในครั้งนี้คือศึกษาพฤติกรรมของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา โดยมีโคบอลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับเชิงประกอบและตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกเตรียมขึ้นมาเพื่อศึกษาคุณสมบัติเฉพาะโดยใช้ การดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน, วิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการระเหิดรังสีเอ็กซ์, การวิเคราะห์วัดโดยความร้อน, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน, เทคนิครีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ และทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

1.2 แรงบันดาลใจ

ในงานวิจัยนี้เรามีความตั้งใจที่จะปรับปรุงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาจะแสดงคุณสมบัติใหม่ที่ไม่สามารถพบในตัวรองรับที่เป็นออกไซด์แบบเดี่ยวๆ นอกจากนี้ยังสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรป

1.3 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยชิ้นนี้คือ เพื่อศึกษาคุณลักษณะของตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาโดยทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างเซอร์โคเนียกับซิลิกา และศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา และค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา

1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

-เตรียมตัวรองรับซิลิกาทรงกลม

-ศึกษาคุณลักษณะของตัวรองรับซิลิกาด้วยเครื่องมือต่างๆ ได้แก่ การดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน (BET), วิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (SEM/EDX) และการวิเคราะห์วัดโดยความร้อน (DTA/TG)

-เตรียมตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา โดยใช้ 25-75 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของเซอร์โคเนียบนตัวรองรับเชิงประกอบ โดยใช้ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซอร์โคเนียมพอพรอกไซด์

-ศึกษาคุณลักษณะตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาด้วยเครื่องมือต่างๆ ได้แก่ การดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน (BET), วิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (SEM/EDX), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และการวิเคราะห์วัดโดยความร้อน (DTA/TG)

-เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาซึ่งถูกเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส โดยใช้วิธีการเคลือบฝังแบบเปียก

-ศึกษาคุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องมือต่างๆ ได้แก่ การดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน (BET), วิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (XRD), เทคนิครีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (TPR), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (SEM/EDX) และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

-ศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส, ความดัน 1 บรรยากาศ และ อัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 10

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

จากการศึกษาครั้งนี้ทำให้ทราบถึงคุณสมบัติของตัวรองรับเชิงประกอบเซอริโคเนียกับซิลิกา หลังจากนั้นนำตัวรองรับเชิงประกอบเซอริโคเนียกับซิลิกาไปใช้ในการเพิ่มทางเลือกของตัวรองรับสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ เพื่อใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

บทที่ 2

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

รายละเอียดในบทนี้จะนำเสนองานวิจัยที่เกี่ยวข้องของตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาที่ใช้เป็นตัวรองรับของโคบอลต์ ซึ่งโคบอลต์เป็นโลหะว่องไวที่นิยมใช้ในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ โดยในตอนท้ายของบทนี้จะนำเสนองานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่เกี่ยวกับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

2.1 ตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา

Wang et al.[2010] ได้ศึกษาผลของการเติมเซอร์โคเนียในตัวรองรับซิลิกาโดยมีโลหะนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกเตรียมโดยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทดสอบโดยนำไปใช้ในปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์เมทานอลในแก๊สไฮโดรเจน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกามีประสิทธิภาพที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกา และจากการศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า การเติมเซอร์โคเนียลงไปในตัวรองรับซิลิกาจะทำให้ตัวรองรับมีความเป็นกรดสูงขึ้นและมีอันตรกิริยาระหว่างนิกเกิลออกไซด์และตัวรองรับสูงขึ้น ตัวรองรับซิลิกาที่ผสมเซอร์โคเนียมีขนาดผลึกของนิกเกิลที่เล็ก, มีการกระจายตัวของนิกเกิลสูงและมีพื้นที่ผิวสูงถึง 553 ตารางเมตรต่อกรัม

Flego et al.[2001] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาแบบมีไซพอร์สโดยวิธีโซลเจล โดยทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณของเซอร์โคเนียในซิลิกาจนกระทั่งมีแต่ปริมาณของเซอร์โคเนียเพียงอย่างเดียว ตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกามีคุณลักษณะที่แตกต่างไปจากซิลิกาหรือเซอร์โคเนียบริสุทธิ์ โดยซิลิกามีความหนาแน่นของหมู่ไฮดรอกซิลต่ำ ไม่มีคุณสมบัติความเป็นกรด การเพิ่มปริมาณของเซอร์โคเนียจะเพิ่มความเป็นกรดในตัวรองรับ นอกจากนี้อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่อเซอร์โคเนีย และกระบวนการทำให้แห้งมีอิทธิพลต่อคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวรองรับเชิงประกอบ โดยที่พื้นที่ผิวที่พบมากที่สุดคือ 900 ตารางเมตรต่อกรัมเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่อเซอร์โคเนียเท่ากับ

Tarafdar et al.[2005] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ตัวรองรับผสมของซิลิกากับเซอร์โคเนียแบบมีไซพอร์ส โดยวิธีโซลเจลโดยใช้โซเดียมซิลิเกต และสารประกอบเชิงซ้อนคาร์บอนเนตของเซอร์โคเนียในสถานะเบส ได้ตัวรองรับผสมของซิลิกากับเซอร์โคเนียแบบมีไซพอร์ส พบว่าตัวรองรับมีการกระจายตัวของรูพรุนที่สูงและมีความเป็นกรดที่ตัวรองรับ มีพื้นที่ผิวที่สูงคือ 360-500 ตารางเมตรต่อกรัม ที่อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่อเซอร์โคเนียตั้งแต่ 2 ถึง 0.5

Jongsomjit et al.[2007] ได้ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเชิงประกอบนาโนซิลิกากับเซอร์โคเนีย ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมโดยวิธีการเคลือบฝังโคบอลต์บนตัวรองรับเชิงประกอบนาโนซิลิกากับเซอร์โคเนียในปริมาณที่แตกต่างกัน หลังจากแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกนำไปศึกษาคุณลักษณะ พบว่าโคบอลต์ออกไซด์มีการกระจายตัวที่สูงบนตัวรองรับต่างๆโดยปราศจากการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้าง การรีดิวซ์อะตอมของโคบอลต์ทำได้โดยการดูดซับทางเคมีของไฮโดรเจน ตัวรองรับเชิงประกอบนาโนซิลิกากับเซอร์โคเนียช่วยทำให้เกิดการรีดักชันของโคบอลต์ออกไซด์มากขึ้น

Pothirat et al.[2007] ได้ศึกษาการเพิ่มขึ้นของความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของโคโพลีเมอร์เอทิลีนกับ 1-ออกทีน โดยใช้เซอร์โคเนียเติมลงไปในตัวรองรับซิลิกาในตัวเร่งปฏิกิริยาเมทาโลซีน (MAO) พบว่าตัวรองรับซิลิกาจะมีพื้นที่ผิวลดลงเมื่อทำการเติมเซอร์โคเนีย โดยที่พื้นที่ผิวที่ลดลงจะขึ้นกับปริมาณเซอร์โคเนียที่เติม แต่การเติมเซอร์โคเนียลงไปในตัวรองรับซิลิกาจะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพที่ดีมากขึ้น

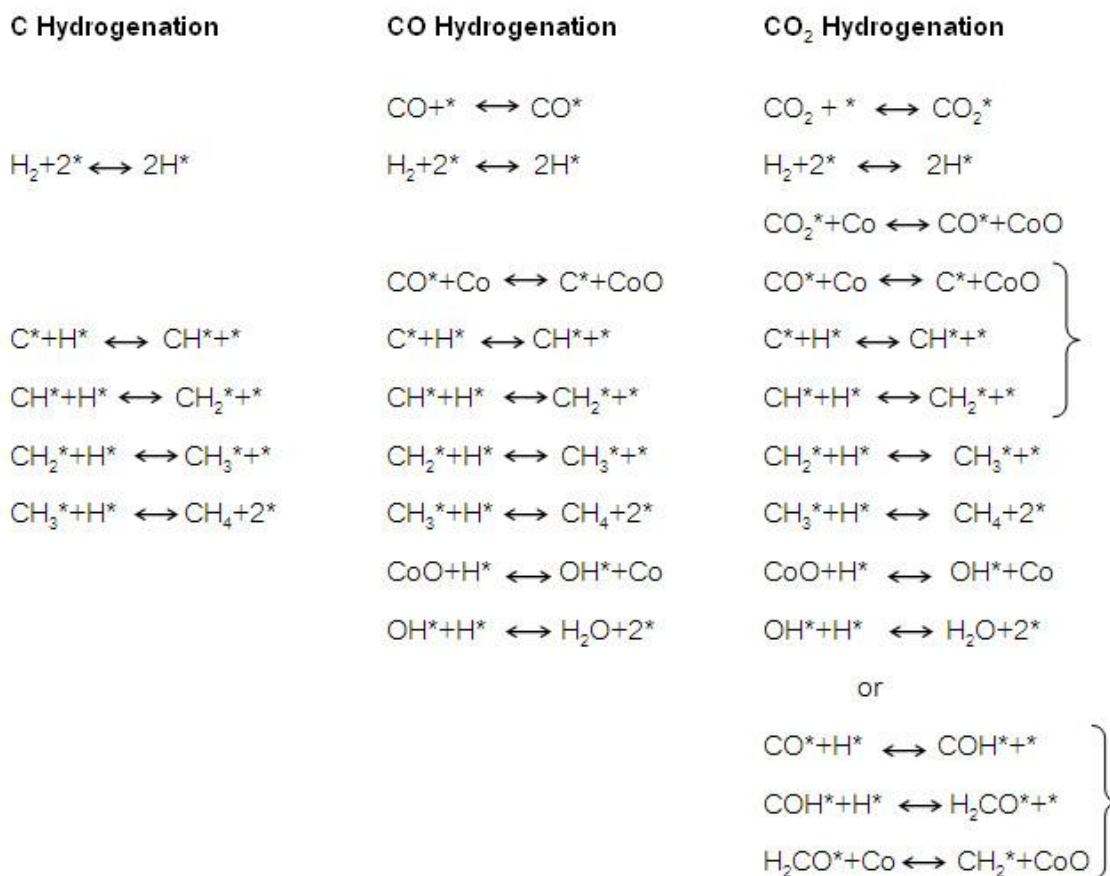
Damyanova et al.[2002] ได้ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมบนตัวรองรับอะลูมินาและซิลิกา โดยตัวรองรับทั้งสองจะถูกเติมด้วยเซอร์โคเนียในปริมาณต่างๆโดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกเตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก จากการศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า การเติมเซอร์โคเนียในปริมาณเล็กน้อยในตัวรองรับทำให้เกิดการกระจายตัวของโมลิบดีนัมออกไซด์โดยเฉพาะบนตัวรองรับซิลิกา ตัวรองรับเชิงประกอบซิลิกากับอะลูมินาโดยมีโมลิบดีนัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงความเป็นกรดลิวอิสมากกว่าเมื่อเทียบกับตัวรองรับเชิงประกอบซิลิกากับเซอร์โคเนีย การเติมเซอร์โคเนียมีผลต่อคุณสมบัติการรีดิวซ์ของโมลิบดีนัม การรีดักชันของโมลิบดีนัมออกไซด์บนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับอะลูมินาทำงานง่ายกว่าเมื่อเทียบกับตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา โดยที่ตัวรองรับซิลิกาและอะลูมินาที่มีการ

เติมเซอร์โคเนียจะใช้ปริมาณไฮโดรเจนลดลงระหว่างการทำรีดักชันเนื่องมาจากการเกิดอันตรกิริยาที่สูงระหว่างโมลิบดีนัมกับตัวรองรับเชิงประกอบ

Lin et al.[2008] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาของวานาเดียมออกไซด์ในปฏิกิริยาการเลือกเกิดออกซิเดชันของเอทานอล โดยใช้ตัวรองรับเชิงประกอบไททาเนียกับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะสังเคราะห์โดยวิธีกราฟท์ เมื่อทดสอบคุณลักษณะทางกายภาพและเคมีพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมบนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกามีพื้นที่ผิว 195 ตารางเมตรต่อกรัม ในขณะที่ตัวรองรับเชิงประกอบไททาเนียกับซิลิกามีพื้นที่ผิว 173.5 ตารางเมตรต่อกรัม และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบการปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมบนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกามีประสิทธิภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมบนตัวรองรับเชิงประกอบไททาเนียกับซิลิกา

2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดไฮโดรจิเนชันของการไฮโดรจิเนชันคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์

Lahtinen et al.[1994] ได้ทำการศึกษาการเกิดไฮโดรจิเนชันของคาร์บอน, คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ ซึ่งพบว่าผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นมีเทน และมีคุณสมบัติการเลือกเกิดคือ 98, 80, 99 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 525 องศาเซลเซียส สำหรับคาร์บอน, คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ ตามลำดับ การทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนและคาร์บอนไดออกไซด์จะพบไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ที่สุดคือ อีเทน ในขณะที่การทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์จะพบไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ที่สุดคือ C_4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอน, คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์แสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของคาร์บอน, คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์

[Lahtinen et al.1994]

Chen และ Shen [2011] ได้ทำการศึกษาผลการเติมเซอร์โคเนียในตัวรองรับซิลิกาโดยมีโคบอลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมและนำไปทดลองหาความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรป พบว่าเมื่อทำการเพิ่มปริมาณโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 20 เป็น 80 เปอร์เซ็นต์จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยามากขึ้น และเมื่อเติมเซอร์โคเนียลงในตัวรองรับจะช่วยทำให้โคบอลต์มีการกระจายตัวและมีการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ของโคบอลต์ที่เพิ่มมากขึ้น

Qing et al.[2011] ได้ทำการศึกษาการเติมเซอร์โคเนียในปริมาณต่างๆในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนตัวรองรับซิลิกาในปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรป โดยตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม จากการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวอยู่

ในช่วง 217-232 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อเติมเซอร์โคเนียลงในตัวรองรับซิลิกาจะทำให้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงขึ้น

Okabe et al.[2004] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกา การสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปทำในเฟสของเหลวโดยการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาที่ถูกเตรียมวิธีโซลเจล เมื่อ 0-0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของโลหะเฉื่อยถูกเติมในตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกา ความสามารถและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำที่ 60 ชั่วโมงในปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 503 องศาเซลเซียส และความดัน 1 เมกกะปาสคาล การมีโลหะเฉื่อย จะเพิ่มการรีดิวซ์ของพื้นผิวของโคบอลต์บนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงขนาดอนุภาคโคบอลต์ รูของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกขยายใหญ่ขึ้น โดยการเปลี่ยนแปลงภาวะการเตรียมและเพิ่มสารอินทรีย์ เช่น *N,N*-ไดเมทิลฟอร์มาดีไฮด์ การเพิ่มขนาดของรูพรุนทำให้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง

Moradi et al.[2003] ได้ศึกษาผลของการโปรโมตเซอร์โคเนียของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาในปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรป โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกเตรียมโดยวิธีเพอร์ซุโดโซลเจล พบว่าการเพิ่มขึ้นของเซอร์โคเนียทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์กับซิลิกาตกลง และถูกแทนที่โดยอันตรกิริยาระหว่างโคบอลต์กับเซอร์โคเนีย ซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรุดกชั้นที่สูงที่อุณหภูมิต่ำ ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาและการเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอนมวลอะตอมที่สูงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกโปรโมตด้วยเซอร์โคเนียจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนของเซอร์โคเนียเพิ่มขึ้น เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาทำภายใต้อัตราส่วนโดยโมลไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 2 , อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส, ความดัน 8 บาร์ นาน 240 ชั่วโมง

บทที่ 3

ทฤษฎี

ในบทนี้จะนำเสนอรายละเอียดเกี่ยวกับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ และวัสดุที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นซิลิกา, เซอร์โคเนีย และโคบอลต์

3.1 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเป็นปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนให้กับสารประกอบที่ไม่อิ่มตัวซึ่งก็คือ สารประกอบที่มีพันธะคู่หรือพันธะสามให้กลายเป็นสารประกอบอิ่มตัว โดยที่กลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ขั้นตอนดังนี้

1. ปฏิกิริยาซีพของน้ำและแก๊สแบบผันกลับ (Reverse water gas shift, RWGS)

ปฏิกิริยาซีพของน้ำและแก๊สแบบผันกลับเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาซีพของน้ำและแก๊ส (Water gas shift, WGS) ดังนั้นจึงเป็นปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนแก่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งจะถูกนำไปใช้ในการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปต่อไป



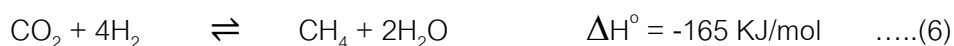
2. ปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรป (Fischer-Tropsch reaction)

ปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปเป็นปฏิกิริยาที่คิดค้นขึ้นโดยนักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมัน 2 ท่านคือ ฟิชเชอร์และโทรป เป็นปฏิกิริยาที่ทำการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหลักของปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปประกอบไปด้วย 4 ปฏิกิริยาย่อยดังนี้



โดยปฏิกิริยาที่ (2) เป็นปฏิกิริยาการเกิดมีเทน ปฏิกิริยาที่ (3) คือปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลใหญ่กว่ามีเทน ปฏิกิริยาที่ (4) คือปฏิกิริยาซิฟของน้ำและแก๊ส (Water gas shift, WGS) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่ต้องการให้เกิดขึ้น และปฏิกิริยาที่ (5) คือปฏิกิริยาการเกิดโค้กหรือการเกิดคาร์บอนปกคลุมพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้ โดยธรรมชาติปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนสูง โดยเป็นการพอลิเมอไรเซชันของ CH_x มอนอเมอร์สร้างเป็นสายโซ่ยาวของไฮโดรคาร์บอนโดยมีมีเทนเป็นผลิตภัณฑ์หลัก อย่างไรก็ตามการกระจายของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนมีอยู่หลายปัจจัย ยกตัวอย่างเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา, สารเติมแต่ง และสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา [ลุงใจ บัณฑิต , 2552]

อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้ผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนสามารถเขียนสมการได้โดยตรง [Degle et al., 2007] ดังสมการ



3.2 ซิลิกา

ซิลิกาหรือซิลิกอนไดออกไซด์ (silicondioxide) เป็นสารประกอบของธาตุซิลิคอนและออกซิเจนมีสูตรทั่วไปคือ SiO_2 หรือซิลิกาที่อยู่ในรูปไฮเดรตคือ $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ซิลิกาเป็นธาตุที่พบในดินและเป็นธาตุที่มีมากเป็นอันดับ 2 ของโลก ซิลิกามีลักษณะเป็นของแข็งไม่มีสี มีจุดหลอมเหลวที่สูงประมาณ 1,575-1,725 องศาเซลเซียส ซิลิกาสามารถเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติ และจากการสังเคราะห์ คุณสมบัติทางกายภาพทั่วไปของซิลิกาแสดงในตารางที่ 3.1

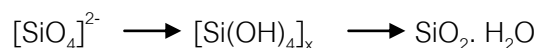
ตารางที่ 3.1 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพทั่วไปของซิลิกา

คุณสมบัติ	ค่า
สูตรโมเลกุล	SiO ₂
มวลโมเลกุล (g/mol)	60.0843
ลักษณะทางกายภาพ	ผงสีขาว
ความหนาแน่น (g/cm ³)	2.643
จุดหลอมเหลว (°C)	1650±75
จุดเดือด (°C)	2230
การละลาย (g/mL)	0.012

ซิลิกาสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 แบบคือ ซิลิกาผลึก (crystalline silica) และซิลิกาอสัณฐาน (amorphous silica) โดยซิลิกาผลึกเป็นของแข็งที่มีการจัดเรียงอะตอมอย่างเป็นระเบียบ มีรูปร่างที่เป็นระบบผลึกและสามารถแบ่งออกได้อีก 3 รูปแบบคือ ควอร์ตซ์ (quartz), ไทรดิมิท (tridymite) และ คริสโตบาไลต์ (cristobalite) ซิลิกาแบบควอร์ตซ์จะพบมากในธรรมชาติโดยรูปแบบผลึกทั้งสามชนิดสามารถเปลี่ยนไปมาได้โดยใช้ความร้อนเป็นตัวกระตุ้น ซิลิกาอสัณฐานเป็นของแข็งที่ไม่มีการจัดเรียงอะตอมอย่างเป็นระเบียบโดยโครงสร้างไม่มีลักษณะเป็นผลึก มักจะอยู่ในรูปของไฮเดรต (hydrate) และ แอนไฮเดรต (anhydrate) สามารถแบ่งออกได้ 3 ชนิดคือ ซิลิกาแก้ว (silica glass), ซิลิกาเจล (silica gel) และ ซิลิกาผง (powder silica) [เกษตรกรรม เรื่องมะเร็ง, 2549]

ซิลิกาเป็นตัวรองรับที่มีพื้นผิวสูงและได้รับความนิยมในการนำไปใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมต่างๆ ซิลิกามีความเสถียรทางความร้อนที่ต่ำกว่าอะลูมินาในบรรยากาศบางประเภทและอาจเกิดสารประกอบไฮดรอกไซด์ที่ระเหยได้เมื่อสัมผัสกับไอน้ำ นอกจากนี้ยังขึ้นรูปได้ยากกว่า ซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวสูงนี้สามารถเตรียมได้จากการเผาออร์แกนซิลิเกตหรือการนิวทรัลไลเซชันของสารละลายอัลคาไลน์ของซิลิเกต เป็นกรดพอลิเมอร์ซิลิซิก ซึ่งตกตะกอนเป็นไฮเดรตเจล สายโซ่ของพอลิเมอร์ซิลิซิกจะเกิดเป็นโครงข่ายที่มีพื้นที่ผิวที่สูง มีรูพรุนที่

เชื่อมต่อกันที่มีขนาดต่างๆ จากนั้นไปอบแห้งและเผาาก็จะได้ซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวที่สูง 300-400 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการเผา



ซิลิกามีความเป็นกรดน้อยกว่าอะลูมินา แต่สามารถสังเคราะห์ให้มีความเป็นรูพรุนที่สูงเหมาะสำหรับนำไปผลิตเป็นโมโนลิธ นอกจากนี้ยังมีซิลิกาที่มีรูพรุนที่เป็นระเบียบ เช่น MCM-41 ที่มีพื้นที่ผิวสูงและมีรูพรุนรูปหกเหลี่ยมขนาด 2-10 นาโนเมตร [ลุงใจ ปั้นประณต, 2552]

ในปัจจุบันการสังเคราะห์เมโซพอร์สซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนที่สูงมีหลายชนิดดังตัวอย่างในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 แสดงพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของเมโซพอร์สซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูงชนิดต่างๆ [Chouyyok et al., 2009]

ชนิดของซิลิกา	พื้นที่ผิว (m ² /g)	ปริมาตรรูพรุน (cm ³ /g)	ขนาดรูพรุน (nm)
MCM-41	888	0.84	3.20
SBA-15	798	1.06	5.40
MCF	618	1.60	14.60

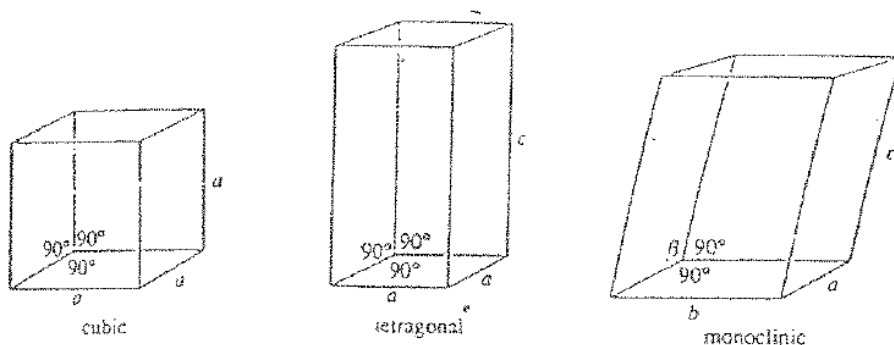
3.3 เซอร์โคเนีย

เซอร์โคเนียหรือเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO₂) มีรูปร่างผลึกอยู่ทั้งหมด 3 เฟสคือ มอนอคลินิก (monoclinic), เตตระโกนอล (tetragonal), และคิวบิกหรือลูกบาศก์ (Cubic) โครงสร้างของเซอร์โคเนียเฟสต่างๆ แสดงดังรูปที่ 3.1 และ 3.2 เฟสของมอนอคลินิกมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงถึง 1,170 องศาเซลเซียส ซึ่งอุณหภูมิ 1,170 องศาเซลเซียส เฟสของมอนอคลินิกจะมีการเปลี่ยนเฟสไปเป็นเฟสเตตระโกนอล ซึ่งเฟสเตตระโกนอลมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงถึง 2,370 องศาเซลเซียส โดยที่เฟสเตตระโกนอลเป็นเฟสที่มีความสำคัญมากในการนำเซอร์โคเนีย

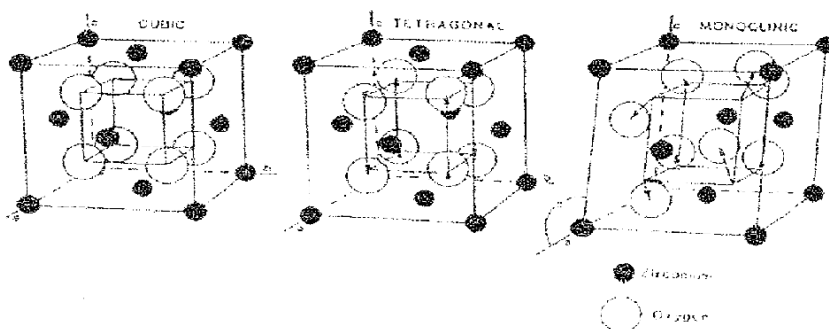
มาใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนเฟสควิบิคมีความเสถียรที่อุณหภูมิมากกว่า 2,370 องศาเซลเซียส ลักษณะทั่วไปของการเปลี่ยนเฟส เฟสเตตระโกนอลที่มีอุณหภูมิสูงหรือเฟสควิบิคสามารถถูกลดความร้อนในอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิต่ำ อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิต่ำ เฟสเตตระโกนอลของเซอร์โคเนียถูกพบเมื่อถูกเตรียมโดยการเตรียมแบบตกตะกอนจากสารละลายเกลือหรือการสลายตัวด้วยความร้อนของเกลือเซอร์โคเนียม วิธีเหล่านี้ไม่ได้มีพฤติกรรมตามไดอะแกรมของการเปลี่ยนเฟส (เช่น เฟสมอนอคลีนิกมีความเสถียรที่อุณหภูมิต่ำ) การมีเฟสเตตระโกนอลที่อุณหภูมิต่ำอาจมาจากปัจจัยต่างๆ เช่น ผลทางเคมี (สิ่งเจือปนของประจุลบ) การเปลี่ยนเฟสของเตตระโกนอลเป็นมอนอคลีนิกเกิดอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 650-700 องศาเซลเซียส คุณสมบัติทางกายภาพทั่วไปของเซอร์โคเนียแสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพทั่วไปของเซอร์โคเนีย

คุณสมบัติ	ค่า
สูตรโมเลกุล	ZrO ₂
มวลโมเลกุล (g/mol)	123.218
ลักษณะทางกายภาพ	ผงสีขาว
ความหนาแน่น (g/cm ³)	5.68
จุดหลอมเหลว (°C)	2,715
จุดเดือด (°C)	4,300



รูปที่ 3.1 แสดงหน่วยเซลล์ของโครงร่างผลึกแต่ละเฟส [West, 1997]



รูปที่ 3.2 แสดงโครงสร้างมอนอคลีนิค (monoclinic), เตตระโกนอล (tetragonal), และคิวบิกหรือลูกบาศก์ (Cubic) ของเซอร์โคเนีย [Heuer, 1987]

3.4 โคบอลต์ [Young, 1960; Othmer, 1991]

โคบอลต์เป็นธาตุที่จัดอยู่ในกลุ่มโลหะทรานซิชันมีเลขอะตอม 27 มีลักษณะทั่วไปคล้ายเงินสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลายเช่น การนำโคบอลต์ไปผสมกับโลหะอื่นเพื่อช่วยเพิ่มสมบัติพิเศษยกตัวอย่างเช่น การผสมโคบอลต์กับเหล็กจะทำให้เหล็กมีความแข็งแรงมากขึ้น, เมื่อนำโคบอลต์ไปทำเป็นแม่เหล็กจะทำให้แม่เหล็กมีกำลังมากขึ้น, อุตสาหกรรมประเภทเครื่องแก้วและเครื่องดินเผาจะใช้สารประกอบของโคบอลต์เป็นตัวให้สีน้ำเงิน, อุตสาหกรรมสีจะใช้เป็นตัวช่วยให้สีแห้งเร็วขึ้น โคบอลต์ยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการกลั่นแยกสารประกอบไฮโดรคาร์บอนออกจากร้ำมันดิบเพื่อผลิตเป็นเชื้อเพลิง

โคบอลต์มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ $[Ar] 3d^7 4s^2$ ที่อุณหภูมิห้องมีโครงสร้างผลึกแบบซิดที่สุดแบบเฮกซะโกนอล (close-packed hexagonal, cph) โดยมีพารามิเตอร์จุดแลตทิซดังนี้ $a = 0.2501$ นาโนเมตร และ $c = 0.4066$ นาโนเมตร ที่อุณหภูมิสูงกว่า 417 องศาเซลเซียสจะพบโครงสร้างแบบลูกบาศก์จุดกลางหน้า (face-centered cubic, fcc) โดยมีพารามิเตอร์จุดแลตทิซดังนี้ $a = 0.3544$ นาโนเมตร ซึ่งเป็นโครงสร้างที่เสถียร คุณสมบัติของโคบอลต์แสดงในตารางที่ 3.4

โคบอลต์และสารประกอบโคบอลต์มีความสำคัญอย่างมากต่ออุตสาหกรรมต่างๆ โคบอลต์มีน้ำหนักอะตอมคือ 58.933 โดยเป็นธาตุที่อยู่ในกลุ่มโลหะทรานซิชันกลุ่มที่ 9 (VIIB) โคบอลต์มี 13 ไอโซโทปที่เป็นที่รู้จัก แต่มีเพียง 3 ไอโซโทปที่สำคัญ โคบอลต์ (^{59}Co) เป็นไอโซโทปที่เสถียรและเกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ, โคบอลต์ (^{60}Co) มีค่าครึ่งชีวิตอยู่ที่ 5.3 ปี และเป็นแหล่งกำเนิดรังสีแกมมา โคบอลต์ (^{57}Co) มีค่าครึ่งชีวิตอยู่ที่ 270 วันและให้รังสีแกมมาสำหรับเทคนิคมอสบาวเออสเปกโตรสโกปี (Mossbauer spectroscopy)

โคบอลต์ที่ไม่ได้อยู่ในรูปโลหะหลังจากการนำไปสัมผัสในออกซิเจนหรืออากาศที่อุณหภูมิสูงจะมีลักษณะเป็นชั้นๆ โดยมี 2 ชั้น ในช่วงอุณหภูมิ 300 ถึง 900 องศาเซลเซียส ชั้นบางๆ จะประกอบไปด้วยโคบอลต์ออกไซด์ผสมคือ โคบอลต์ออกไซด์ Co_3O_4 ที่อยู่ด้านบนและโคบอลต์ (II) ออกไซด์ CoO ที่อยู่ชั้นถัดจากโลหะโคบอลต์ โคบอลต์ (III) ออกไซด์ Co_2O_3 อาจจะพบที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิสูงกว่า 900 องศาเซลเซียส โคบอลต์ออกไซด์ Co_3O_4 จะเกิดการสลายตัวโดยจะพบแต่โคบอลต์ (II) ออกไซด์ CoO เท่านั้น สำหรับอุณหภูมิที่ต่ำกว่า 650 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิที่สูงกว่า 750 องศาเซลเซียส จะมีความเสถียรต่อการแตกหักในการทำความเย็น

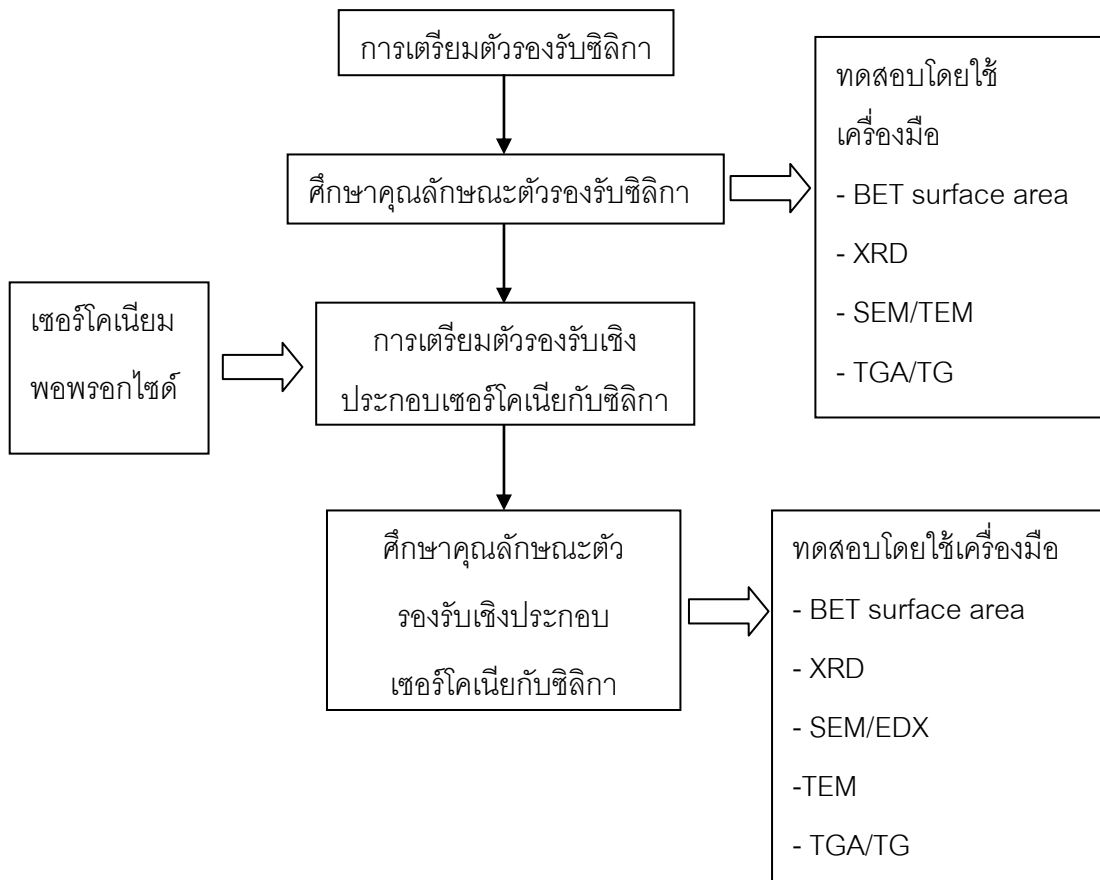
ตารางที่ 3.4 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพทั่วไปของโคบอลต์

คุณสมบัติ	ค่า
เลขอะตอม	27
น้ำหนักอะตอม	58.93
จุดหลอมเหลว ($^{\circ}\text{C}$)	1,493
จุดเดือด ($^{\circ}\text{C}$)	3,100
อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสโครงสร้าง ($^{\circ}\text{C}$)	417
ความร้อนแฝงในการหลอมเหลว (ΔH_{fus} , J/ga)	395
ความร้อนแฝงในการกลายเป็นไอ (ΔH_{vap} , kJ/ga)	6,276
ความหนาแน่น (g/mL)	9
เลขออกซิเดชันสามัญ	+2, +3

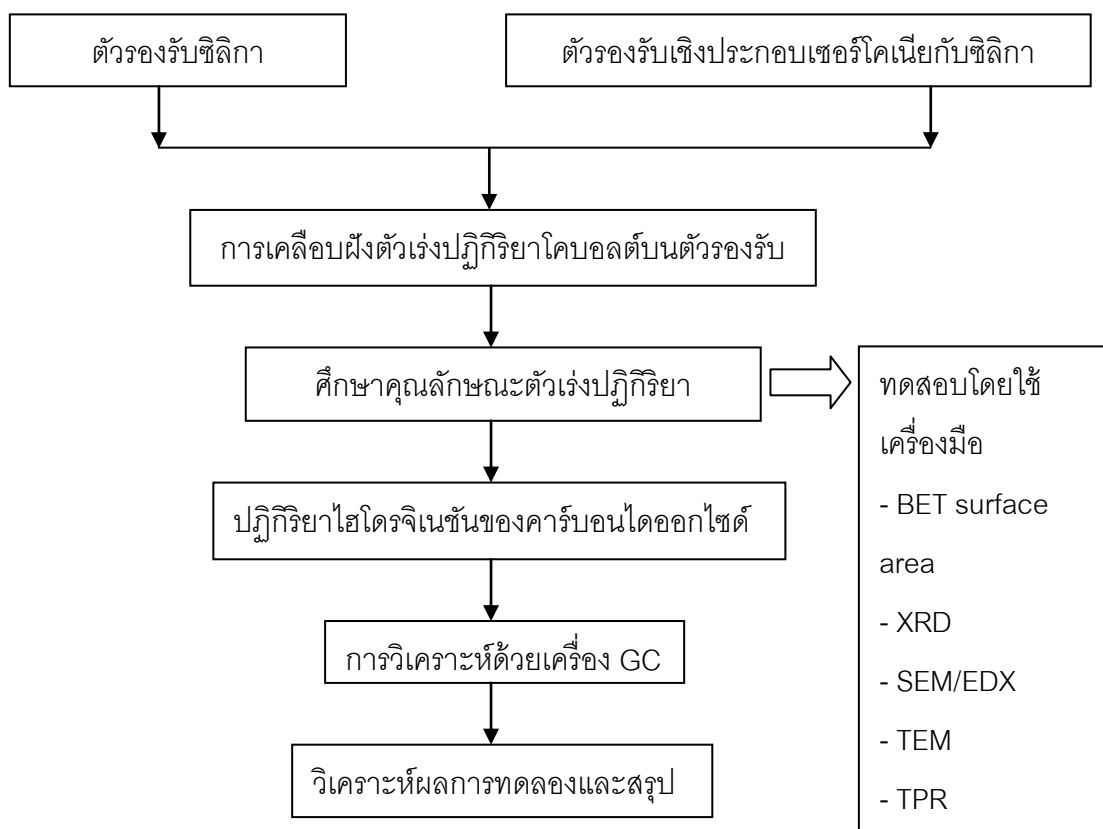
บทที่ 4

วิธีการทดลอง

4.1 วิธีดำเนินการวิจัย



รูปที่ 4.1 แสดงแผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับและการศึกษาคุณลักษณะ



รูปที่ 4.2 แสดงแผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและการศึกษาคุณลักษณะ

4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.1 สารเคมีที่ใช้

1. เตตระเอทานอลิลิกเกต 98% นำเข้ามาจากบริษัท Aldrich
2. เซอร์โคเนียม (IV) พอพรอกไซด์ 70% ใน 1-โพรพานอล นำเข้ามาจากบริษัท Aldrich
3. เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียม โบรไมด์ นำเข้ามาจากบริษัท Aldrich
4. โคบอลต์ (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต 98% [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] นำเข้ามาจากบริษัท Aldrich
5. แอมโมเนีย 30% นำเข้ามาจากบริษัท Panreac
6. เอทานอล 99.99% นำเข้ามาจากบริษัท VWR
7. ไอโซโพรพานอล นำเข้าจาก Qrec
8. น้ำที่ผ่านการกำจัดไอออน

4.2.2 การเตรียมตัวรองรับซิลิกาทรงกลม [Liu et al.,2003]

1. นำเตตระเอทานอลิลิกเกต, เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียม โบรไมด์, แอมโมเนีย, เอทานอล และน้ำในอัตราส่วน 1:0.3:11:58:144 มาผสมกัน
2. ปั่นกวนสารละลายที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. กรองตะกอนสีขาวจากสารละลายและล้างด้วยน้ำกลั่น
4. นำตัวอย่างไปแคลไซน์ในอากาศที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ซึ่งใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีในอากาศ

4.2.3 การเตรียมตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา [Grzechowiak, 2008]

1. นำเซอร์โคเนียม (IV) พอพรอกไซด์ 70% ใน 1-พอพานอล ปริมาณที่เหมาะสมละลายใน ไอโซโพรพานอล (ใช้อัตราส่วนของตัวรองรับกับไอโซโพรพานอลในอัตราส่วน 1:3.5 โดยน้ำหนัก)
2. นำตัวรองรับซิลิกาที่เตรียมมาจากข้อ 4.2.2 มาเติมลงในสารละลายและปั่นกวนสารละลายเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3. เกิดไฮโดรไลซิสโดยเติมแอมโมเนีย (นำต่อเซอร์โคเนียมฟอสเฟตในอัตราส่วน 4:1 โดยโมล) โดยสารละลายถูกปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 20 ชั่วโมง ตัวอย่างถูกทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

4. นำตัวอย่างไปแคลไซน์ในอากาศเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 400 และ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีในอากาศ

4.2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ

ในการทดลองนี้ใช้การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก ซึ่งใช้โคบอลต์ (II) ในเตรตเฮกซะไฮเดรต ซึ่งมีวิธีการดังต่อไปนี้

1. เตรียมโคบอลต์ 20% โดยน้ำหนัก ละลายในน้ำที่ผ่านการกำจัดไอออนในปริมาณที่เท่ากับปริมาตรพูนของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. เคลือบฝังบนตัวรองรับ โดยหยดสารละลายโคบอลต์อย่างช้าๆ ลงบนตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา ตามลำดับ
3. นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทำให้แห้งในตูอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
4. นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปแคลไซน์ในอากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4.2.5 วิธีการเรียกชื่อตัวเร่งปฏิกิริยา

วิธีการเรียกชื่อตัวอย่างคือ

-CoSSPXXX

-CoZrSSPXXX_a/b

CoSSPXXX คือ โคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ XXX องศาเซลเซียส

CoZrSSPXXX_a/b คือ โคบอลต์บนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ XXX องศาเซลเซียส

โดยที่ a คือ อัตราส่วนของตัวรองรับเซอร์โคเนีย

b คือ อัตราส่วนของตัวรองรับซิลิกา

4.3 การศึกษาคุณลักษณะ

4.3.1 การวิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

ใช้ศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเครื่อง Bruker รุ่น D8 advance ทำการวัดที่มุม 2θ ในช่วง 20° - 80° และความละเอียดเท่ากับ 0.04 ซึ่งขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากสมการเดอบายน์-เชอเรอร์ (Scherrer equation)

4.3.2 วิธีการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน (N_2 Physisorption, BET)

ใช้ศึกษาการหาพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่อง BET surface analyzer โดยอาศัยการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) และอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX)

ใช้เพื่อศึกษาสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน โดยที่กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดใช้เครื่อง Hitachi รุ่น S-3400N และ อุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานใช้เครื่อง Ametek รุ่น Apollo X

4.3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM)

ใช้เพื่อศึกษาขนาดและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน รุ่น JEOL-JEM200CX

4.3.5 เครื่องวิเคราะห์รีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Programmed Reduction analysis, TPR)

ใช้เพื่อศึกษาการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.1 กรัม ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ 35 - 800 องศาเซลเซียส และใช้ 10 เปอร์เซ็นต์ไฮโดรเจนในอาร์กอนเป็นแก๊สนำพา โดยในระหว่างการทำการรีดักชันจะทำการติดตั้ง cold trap ก่อนการตรวจวัดเพื่อเป็นการกำจัดน้ำออก เครื่อง TCD (Thermal Conductivity Detector) ใช้เพื่อตรวจหาปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกใช้ไป

4.3.6 การวิเคราะห์น้ำหนักโดยความร้อน (Thermal Gravimetric Analysis, TGA)

ใช้ในการหาน้ำหนักที่หายไปของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่อง TA instrument รุ่น SDT Q600 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10-20 มิลลิกรัม โดยเพิ่มอุณหภูมิจาก 35 องศาเซลเซียส ถึง 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยมีแก๊สนำพาคืออากาศ

4.4 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

4.4.1 วัสดุที่ใช้

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม บรรจุในส่วนกลางของถังปฏิกรณ์สแตนเลสสตีลซึ่งถูกตั้งในเตาไฟฟ้า อัตราการไหลทั้งหมดคือ 30 มิลลิลิตรต่อนาที โดยมีอัตราส่วนระหว่างไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ 10:1 ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ซ้ำในสภาวะการใช้งานจริง โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมงก่อนการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์จะทำที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 1 บรรยากาศ ผลิตภัณฑ์ที่ออกมาจะถูกวิเคราะห์โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี, การตรวจวัดค่าการนำความร้อน (TDC) จะถูกใช้ในการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน การไอออนไนเซชันของเฟรม (FID) จะใช้ในการแยกของไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักเบาเช่น มีเทน อีเทน โพรเพน ฯลฯ

4.4.2 ระบบการทดลอง

ระบบการทดลองปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์แสดงดังรูปที่ 4.2 ซึ่งประกอบด้วยถังปฏิกรณ์, ระบบควบคุมอุณหภูมิอัตโนมัติ, ระบบเตาไฟฟ้า และระบบการควบคุมแก๊ส

4.4.2.1 ถังปฏิกรณ์

ถังปฏิกรณ์ทำจากท่อสแตนเลสสตีล โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางด้านนอก 3/8 นิ้ว จุดเก็บตัวอย่างมีทั้งหมด 2 จุด คือ ด้านบนและด้านล่างของเบดตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกวางระหว่างแผ่นสไลด์ควอตซ์

4.4.2.2 ระบบควบคุมอุณหภูมิอัตโนมัติ

ระบบนี้ประกอบด้วยสวิตช์แม่เหล็กที่ต่อกับหม้อแปลงไฟฟ้าและตัวควบคุมอุณหภูมิรุ่น SS2425DZ ซึ่งต่อเข้ากับเทอร์โมคัปเปิล อุณหภูมิของถังปฏิกรณ์จะถูกวัดที่ด้านล่างของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์ โดยอุณหภูมิจะถูกควบคุมให้อยู่ในช่วง 0-800 องศาเซลเซียส ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าขาออกสูงสุด 220 โวลต์

4.4.2.3 ระบบเตาไฟฟ้า

เตาให้ความร้อนแก่ถังปฏิกรณ์สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ถังปฏิกรณ์นี้จะถูกให้ความร้อนจนอุณหภูมิสูงถึง 800 องศาเซลเซียส ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุด 220 โวลต์

4.4.2.4 ระบบการควบคุมด้วยแก๊ส

สารตั้งต้นแต่ละตัวในระบบจะถูกติดตั้งอุปกรณ์ควบคุมความดันและวาล์วชนิดเปิดปิด และอัตราการไหลของแก๊สจะถูกควบคุมโดยวาล์ว

4.4.2.5 แก๊สโครมาโทกราฟี

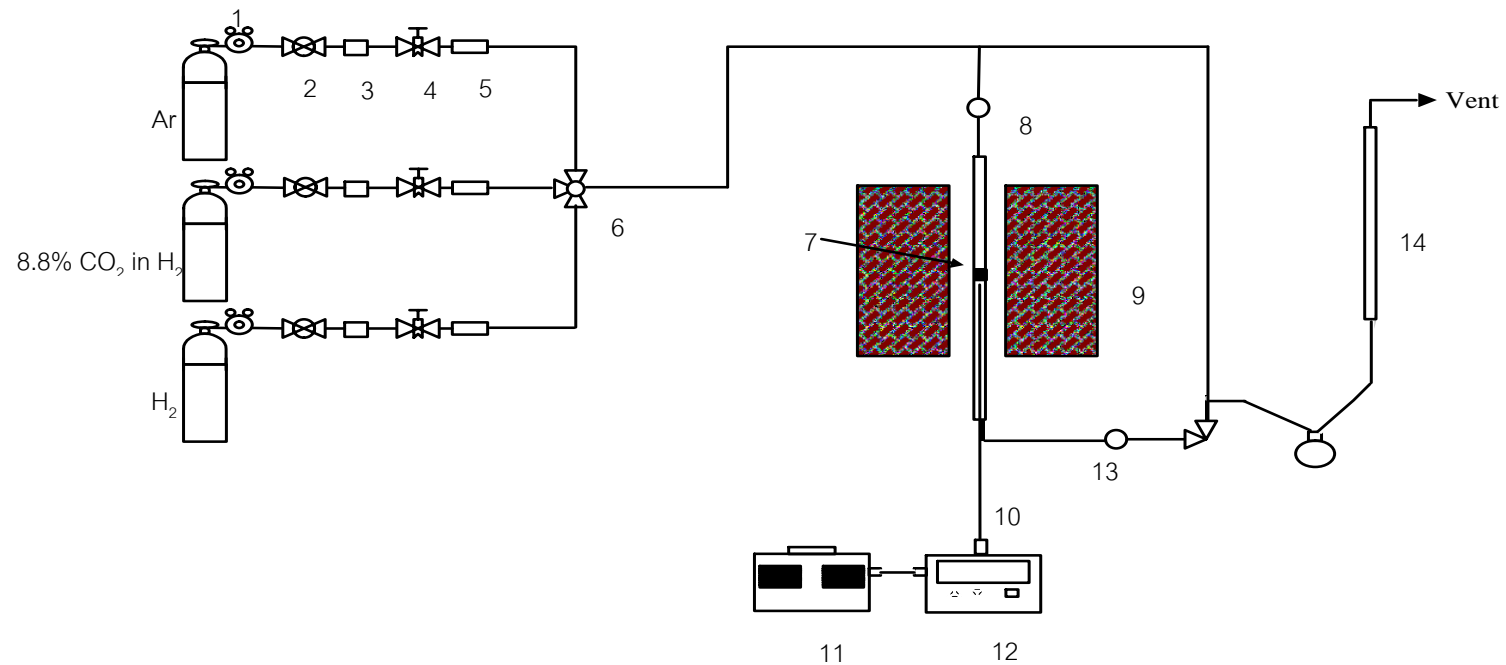
องค์ประกอบของสารไฮโดรคาร์บอนในสายผลิตภัณฑ์ขาออกได้รับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีรุ่น Shimadzu GC-14B (VZ10) ซึ่งมาพร้อมกับอุปกรณ์ที่ตรวจจับไออินเซชันของเฟรม เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีรุ่น Shimadzu GC-8A (molecular sieve 5A) ซึ่งมาพร้อมกับอุปกรณ์ที่ตรวจจับค่าการนำความร้อนใช้สำหรับวิเคราะห์แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนในสายป้อนและสายผลิตภัณฑ์ สภาวะการใช้งานเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแสดงในตารางที่ 4.1

4.4.3 วิธีทำการทดลอง

1. นำตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัมใส่ลงในถังปฏิกรณ์สแตนเลสสตีลขนาดเล็ก ซึ่งต่อกับเตาไฟฟ้า
2. อัตราการไหลที่ใช้ในปฏิกิริยาของอาร์กอน 8 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราการไหลของแก๊สผสมระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์ 8.80% ในไฮโดรเจน 22 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน 50 มิลลิลิตรต่อนาที ไหลเข้าสู่ถังปฏิกรณ์แบบหยุดนิ่ง อัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงใช้เพื่อป้องกันการสลายตัวเนื่องจากการสะสมคาร์บอนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา
3. ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวัดในสภาวะการใช้งานจริงผ่านแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ก่อนเกิดไฮโดรเจนชั้นของคาร์บอนไดออกไซด์
4. ปฏิกิริยาไฮโดรเจนชั้นของคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส และความดันรวม 1 บรรยากาศ ของการไหลคาร์บอนไดออกไซด์ 8.80% ในไฮโดรเจน
5. ผลิตภัณฑ์ได้รับการวิเคราะห์โดยเทคนิคใช้แก๊สโครมาโทกราฟี มีการตรวจวัดค่าการนำความร้อน (TDC) โดยใช้สำหรับการแยกคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทน และมีการตรวจวัดการไออินเซชันของเฟรม (FID) โดยใช้สำหรับการแยกสารไฮโดรคาร์บอนเบา เช่น มีเทน อีเทน โพรเพน เป็นต้น โดยใช้สภาวะคงที่ที่เวลา 6 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.1 สภาวะการใช้งานของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

Gas Chromagraph	SHIMADZU GC-8A	SHIMADZU GC-14B
Detector	TCD	FID
Column	Porapak Q	VZ10
- Column material	SUS	-
- Length	2 m	-
- Outer diameter	4 mm	-
- Inner diameter	3 mm	-
- Mesh range	60/80	60/80
- Maximum temperature	350 °C	80 °C
Carrier gas	He (99.999%)	N ₂ (99.999%)
Carrier gas flow	40 cc/min	-
Column gas	He (99.999%)	Air, H ₂
Column gas flow	40 cc/min	-
Column temperature		
- initial (°C)	80	70
- final (°C)	80	70
Injector temperature (°C)	100	100
Detector temperature (°C)	100	150
Current (mA)	80	-
Analysed gas	Ar, CO ₂ , H ₂	Hydrocarbon C ₁ -C ₄



- | | | | |
|----------------------------|------------------|----------------------------------|-------------------|
| 1. Pressure Regulator | 2. On-Off Valve | 3. Gas Filter | 4. Metering Valve |
| 5. Back Pressure | 6. 3-way Valve | 7. Catalyst Bed | 8. Sampling point |
| 9. Furnace | 10. Thermocouple | 11. Variable Voltage Transformer | |
| 12. Temperature Controller | 13. Heating Line | 14. Bubble Flow Meter | |

รูปที่ 4.3 แสดงระบบการทดลองปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

บทที่ 5

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

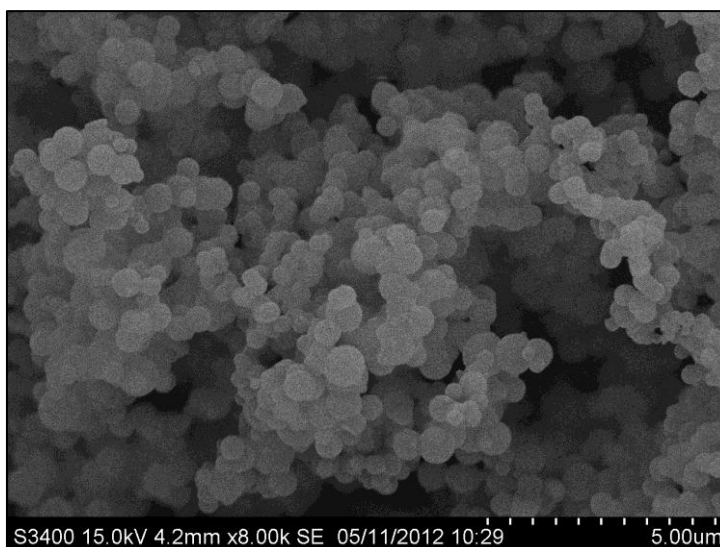
ในบทนี้จะเป็นการศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาโดยมีโคบอลต์เป็นโลหะร่องไว และศึกษาคุณสมบัติการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งบทนี้จะถูกแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ส่วนที่หนึ่งจะอธิบายถึงคุณลักษณะของตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา ส่วนที่สองจะอธิบายถึงคุณลักษณะและความร่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา

5.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวรองรับ

ในส่วนนี้จะอธิบายคุณลักษณะของตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาโดยการกระจายเซอร์โคเนียบนตัวรองรับซิลิกา ซึ่งจะใช้วิธีการไฮโดรไลซิสของเซอร์โคเนียมพอพรอกไซด์

5.1.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวรองรับซิลิกา (SSP)

การศึกษาคุณลักษณะโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ใช้สำหรับศึกษาคุณลักษณะสัญญาณของตัวรองรับซิลิกา จากรูปที่ 5.1 พบว่าตัวรองรับซิลิกามีลักษณะเป็นทรงกลม



รูปที่ 5.1 แสดงภาพตัวรองรับซีลิกาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

พื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวรองรับซีลิกาสามารถหาได้จากเทคนิคการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน ซึ่งได้ผลการทดลองดังในตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 แสดงพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวรองรับซีลิกา

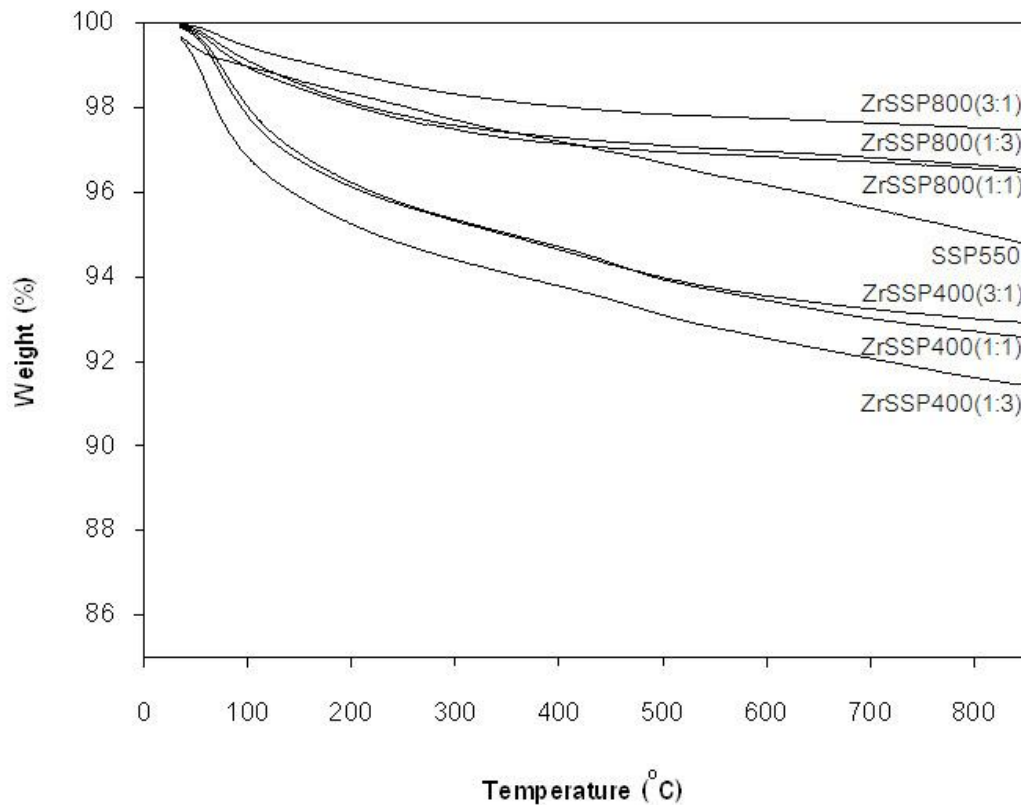
ตัวรองรับ	พื้นที่ผิว (m^2/g)	ปริมาตรรูพรุน (cm^3/g)	ขนาดรูพรุน (nm)
SSP550	919	0.78	1.99

5.1.2 การศึกษาคุณลักษณะของตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซีลิกา (ZrSSP)

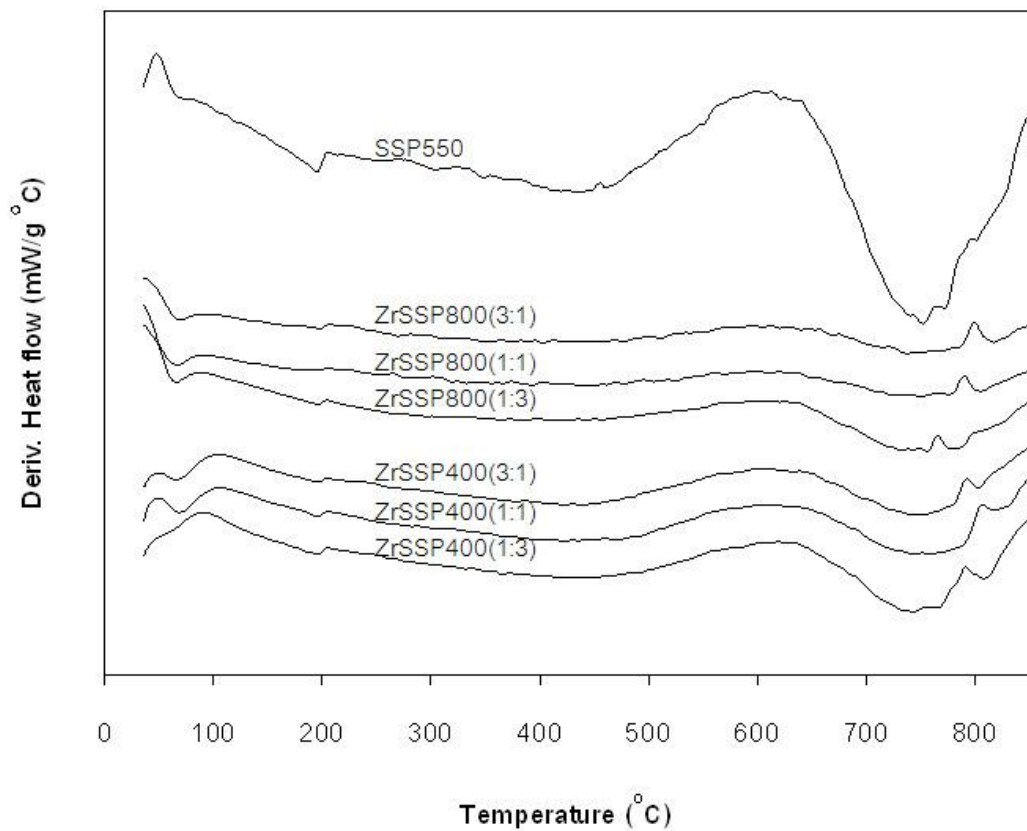
ในส่วนนี้จะอธิบายคุณลักษณะของตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซีลิกาโดยการกระจายเซอร์โคเนียบนตัวรองรับซีลิกา ซึ่งจะใช้วิธีการไฮโดรไลซิสของเซอร์โคเนียมพอพรอกไซด์ โครงสร้าง, ความเป็นผลึก, คุณสมบัติทางความร้อน และลักษณะสัญญาณของตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซีลิกาสามารถศึกษาได้จากเทคนิคต่างๆ เช่นการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน, วิธีการระเห็จรังสีเอ็กซ์, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน, การวิเคราะห์วัดโดยความร้อน และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

5.1.2.1 การวิเคราะห์หัตถ์โดยความร้อน (TGA)

การวิเคราะห์ทางความร้อนเป็นการศึกษาน้ำหนักที่หายไปของตัวเร่งปฏิกิริยา รูปที่ 5.2 แสดงน้ำหนักที่หายไปของตัวรองรับชนิดต่างๆ จากรูปตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาที่มีน้ำหนักที่หายไปอยู่ในช่วง 2.0-8.0 เปอร์เซ็นต์ การเคลือบตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดการต้านทานความร้อน (thermal resistance) ที่ดีเนื่องจากมีน้ำหนักลดลงน้อย ในขณะที่การเคลือบตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เซอร์โคเนียที่เติมลงไปจะปลดการต้านทานความร้อนของตัวรองรับ ZrSSP400(1:3), ZrSSP400(1:1) และ ZrSSP400(3:1)



รูปที่ 5.2 แสดงน้ำหนักที่หายไปของตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา



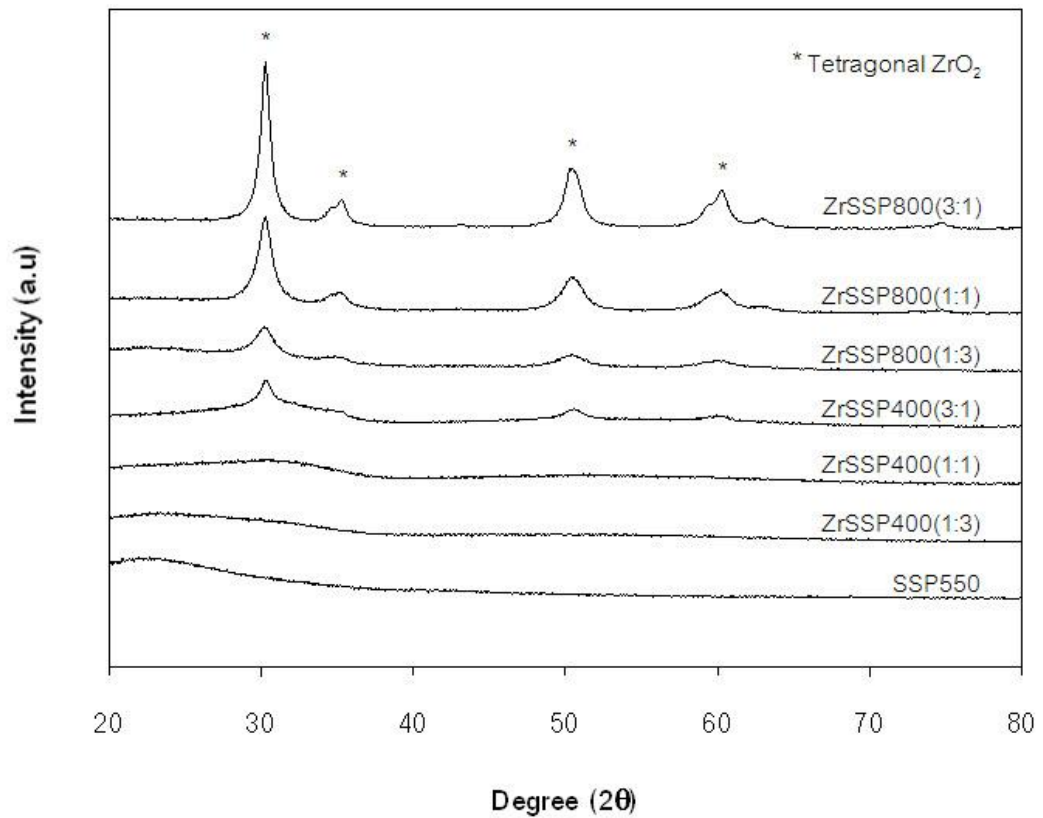
รูปที่ 5.3 แสดงกราฟ DTA ของตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา

รูปที่ 5.3 แสดงกราฟ DTA ของตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา จากรูปพบพีคเอ็นโดเทอร์มิกในช่วงอุณหภูมิ 30-400 องศาเซลเซียส มวลที่หายไปเกิดจากการสลายตัวของน้ำที่ถูกดูดซับทางกายภาพ และพีคเอ็นโดเทอร์มิกของตัวรองรับซิลิกาในช่วงอุณหภูมิ 400-850 องศาเซลเซียส มวลที่หายไปอาจเกิดจากการสลายตัวของหมู่ไฮดรอกซิลที่ผิวของซิลิกา [เจาะภาภรณ์ เรื่องมะเร็ง, 2549]

5.1.2.2 วิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (XRD)

โครงสร้างผลึกและองค์ประกอบเฟสจะต้องมีขนาดผลึกมากกว่า 3-5 นาโนเมตรขึ้นไปจึงจะสามารถวัดได้ด้วยเทคนิคการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ โดยจะทำการวัดที่มุมตั้งแต่ 20° ถึง 80°

การกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวรองรับซีลิกา (SSP) และตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซีลิกา (ZrSSP) ก่อนการเคลือบผงแบบเปียกกับโลหะว่องไวโคบอลต์ที่อุณหภูมิในการเคลือบที่ต่างๆเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และที่อัตราส่วนต่างๆของเซอร์โคเนียกับซีลิกาแสดงในรูปที่ 5.4 ตัวรองรับซีลิกาที่ผ่านการเคลือบที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง SSP550 การกระเจิงรังสีเอ็กซ์ไม่พบพีค ดังนั้นตัวรองรับซีลิกาจึงมีลักษณะเป็นอสัณฐาน (amorphous) การกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซีลิกาพบ 4 พีคที่มุม 30° , 35° , 50° และ 60° ซึ่งระบุได้ว่าเป็นเฟส เตตระโกนอลของเซอร์โคเนีย [Soisuwan et al.,2006] ตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียซีลิกาที่ผ่านการเคลือบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ZrSSP400(1:3) และ ZrSSP400(1:1) ไม่พบพีคของเซอร์โคเนียอาจเนื่องมาจากเซอร์โคเนียมีการกระจายตัวที่ติดบนตัวรองรับซีลิกา ในขณะที่ตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซีลิกา ZrSSP400(3:1) เริ่มพบพีคของเซอร์โคเนียเนื่องมาจากมีปริมาณเซอร์โคเนียที่มาก ตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียซีลิกาที่ผ่านการเคลือบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ZrSSP800(1:3), ZrSSP800(1:1) และ ZrSSP800(3:1) พบพีคของเซอร์โคเนียที่สูงมากขึ้นเมื่อเทียบกับตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซีลิกาที่ผ่านการเคลือบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนระหว่างเซอร์โคเนียกับซีลิกาเดียวกันซึ่งเกิดจากการซินเทอริง (sintering) สรุปได้ว่าอุณหภูมิที่สูงที่ใช้ในการเคลือบตัวรองรับมีผลทำให้เกิดการซินเทอริง ผลจากการเกิดซินเทอริงทำให้ผลึกของเซอร์โคเนียมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยที่ขนาดผลึกของเซอร์โคเนียแสดงในตารางที่ 5.2



รูปที่ 5.4 แสดงการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวรองรับชนิดต่างๆ

ตารางที่ 5.2 แสดงขนาดผลึกของเซอร์โคเนียบนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา

ตัวรองรับ	ขนาดผลึก Zr (nm)*
ZrSSP400(1:3)	-
ZrSSP400(1:1)	-
ZrSSP400(3:1)	7.1
ZrSSP800(1:3)	7.3
ZrSSP800(1:1)	8.6
ZrSSP800(3:1)	12.5

*ขนาดผลึกได้มาจากการคำนวณโดยสมการเชอเรอร์ (Scherrer equation) จากเครื่อง XRD Bruker รุ่น D8 advance

5.1.2.3 วิธีการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน (BET)

พื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา (ZrSSP) ก่อนการเคลือบฝังแบบเปียกกับโลหะว่องไวโคบอลต์ที่อุณหภูมิในการแคลไซน์ต่างๆเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และที่อัตราส่วนต่างๆของเซอร์โคเนียกับซิลิกาแสดงในตารางที่ 5.3 ซึ่งได้มาจากการทดลองด้วยเทคนิควิธีการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน

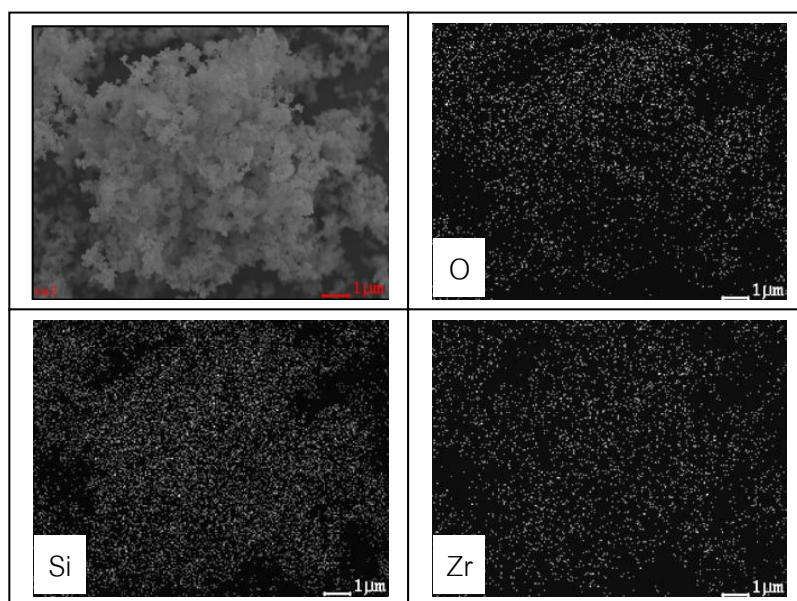
ตารางที่ 5.3 แสดงพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาก่อนการเคลือบฝังแบบเปียกกับโลหะว่องไวโคบอลต์

ตัวรองรับ	พื้นที่ผิว (m ² /g)	ปริมาตรรูพรุน (cm ³ /g)	ขนาดรูพรุน (nm)
ZrSSP400(1:3)	781	0.66	2.23
ZrSSP400(1:1)	603	0.51	2.56
ZrSSP400(3:1)	398	0.36	2.97
ZrSSP800(1:3)	730	0.50	2.71
ZrSSP800(1:1)	492	0.25	3.11
ZrSSP800(3:1)	231	0.17	4.17

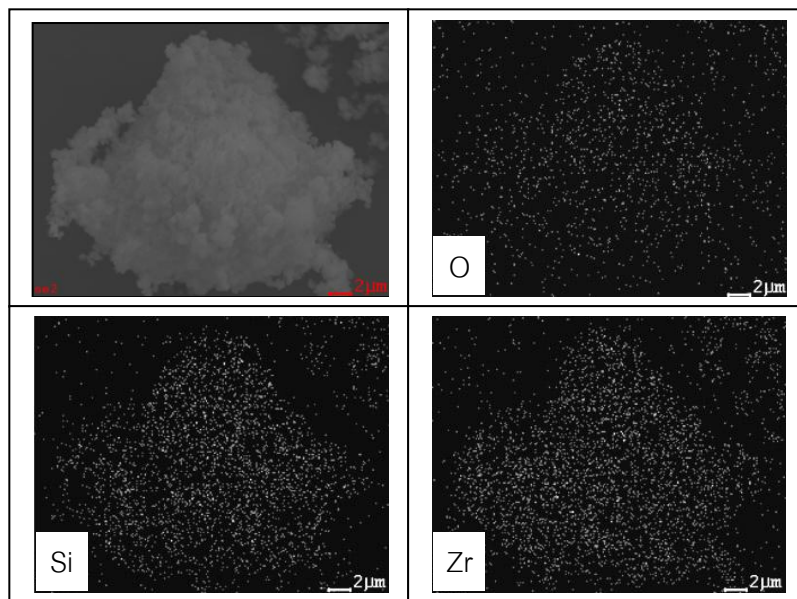
จากตารางที่ 5.3 พบว่าพื้นที่ผิวของตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา (ZrSSP) ทุกตัวมีพื้นที่ผิวน้อยกว่าตัวรองรับซิลิกา (SSP) ตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ZrSSP400(1:3), ZrSSP400(1:1) และ ZrSSP400(3:1) มีพื้นที่ผิวดลดลงตามลำดับเนื่องจากปริมาณที่มากขึ้นของเซอร์โคเนียที่ไปอุดตันรูพรุนของซิลิกา ในขณะที่ตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ZrSSP800(1:3), ZrSSP800(1:1) และ ZrSSP800(3:1) จะมีการชินเทอร์ริงเกิดขึ้น ซึ่งส่งผลทำให้มีพื้นที่ผิวดลดลงและมีขนาดรูพรุนใหญ่ขึ้น เมื่อเทียบกับตัวรองรับที่มีอัตราส่วนระหว่างเซอร์โคเนียกับซิลิกาเดียวกัน โดยที่การเกิดชินเทอร์ริงจะเด่นชัดที่อัตราส่วนระหว่างเซอร์โคเนียกับซิลิกาคือ (1:1) และ (3:1)

5.1.2.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDX)

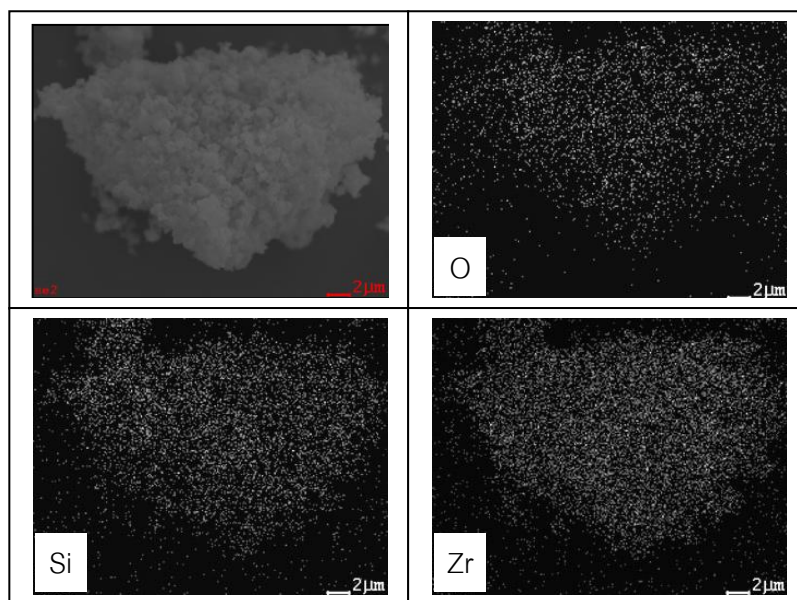
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน ใช้ในการศึกษาพื้นผิว, สัณฐาน และการกระจายตัวของธาตุนับตัวรองรับ ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการกระจายตัวของธาตุนับตัวรองรับแสดงในรูปที่ 5.5-5.10 และตารางที่ 5.4 โดยจุดสีขาวแสดงถึงตำแหน่งที่มีความเข้มข้นที่สูงของซิลิกา, เซอร์โคเนีย และออกซิเจนบนพื้นผิว จากรูปพบว่าเซอร์โคเนียมีการกระจายตัวบนซิลิกา จากตารางที่ 5.4 พบว่าโดยส่วนใหญ่แล้วเซอร์โคเนียจะอยู่ที่ผิวของตัวรองรับซิลิกา ซึ่งดูได้จากปริมาณเซอร์โคเนียในตารางที่มากกว่าอัตราส่วน ทั้งนี้เนื่องจากอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานเป็นเทคนิคกึ่งพื้นผิวที่มีความลึกน้อยกว่า 5 ไมครอน



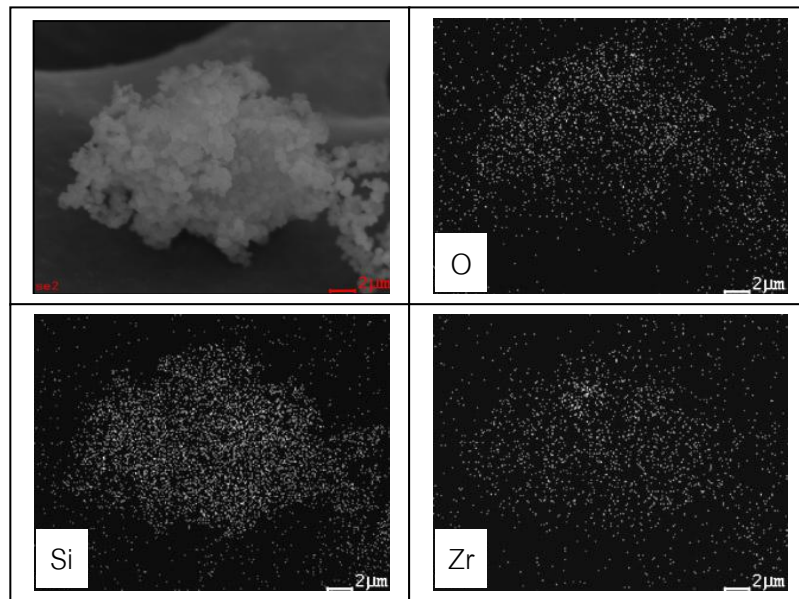
รูปที่ 5.5 แสดงภาพตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา ZrSSP400(1:3) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



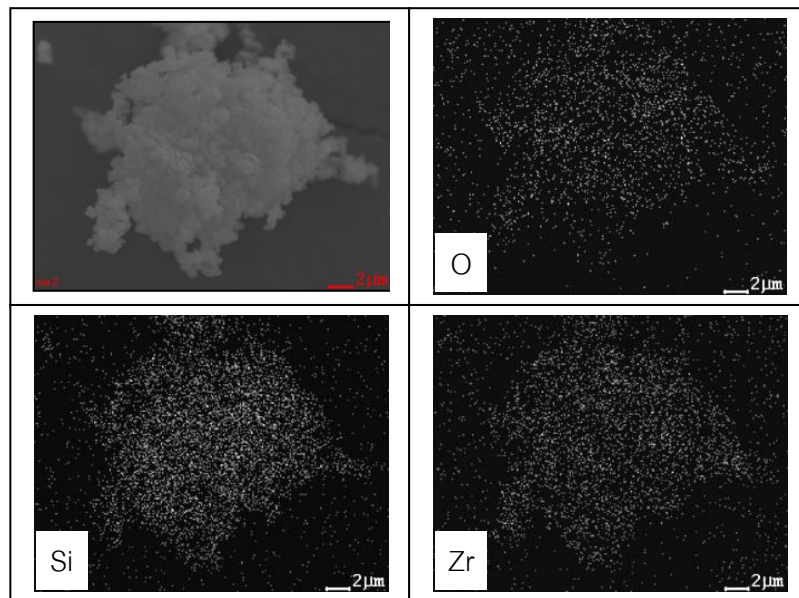
รูปที่ 5.6 แสดงภาพตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา ZrSSP400(1:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



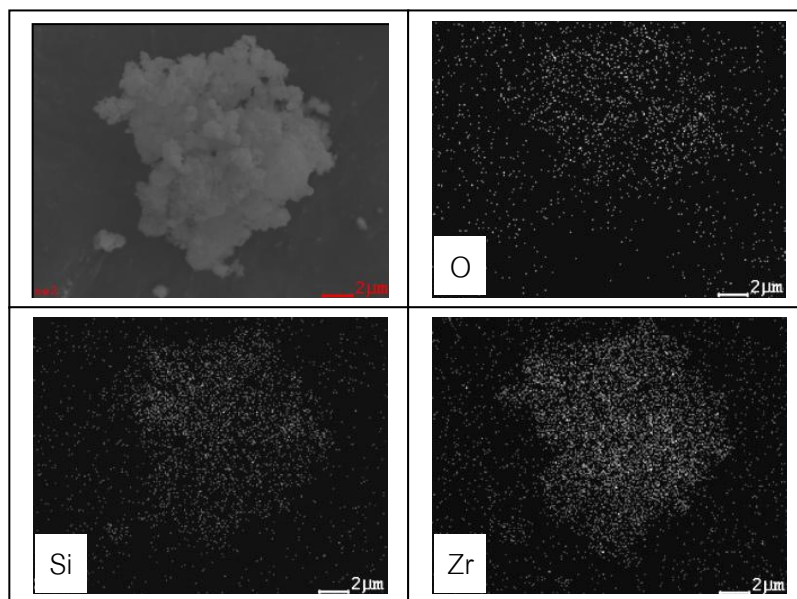
รูปที่ 5.7 แสดงภาพตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา ZrSSP400(3:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



รูปที่ 5.8 แสดงภาพตัวรองรับเซิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา ZrSSP800(1:3) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



รูปที่ 5.9 แสดงภาพตัวรองรับเซิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา ZrSSP800(1:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



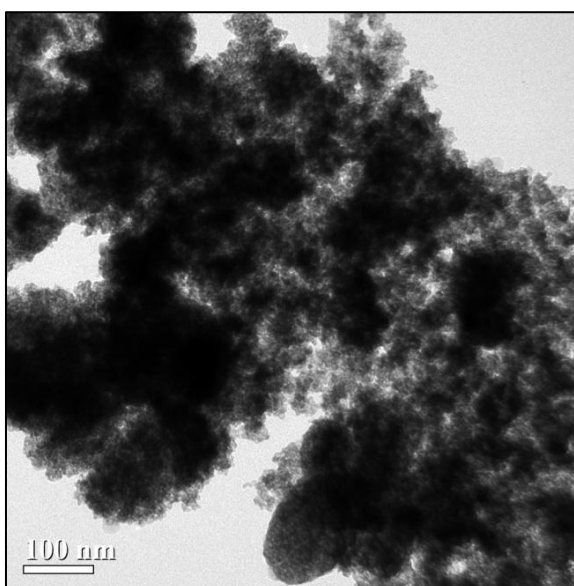
รูปที่ 5.10 แสดงภาพตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา ZrSSP800(3:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ตารางที่ 5.4 แสดงส่วนประกอบของธาตุในตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาที่ได้จากอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน

ตัวรองรับ	% โดยน้ำหนัก			% โดยอะตอม		
	Si	Zr	O	Si	Zr	O
SSP550	50.99	-	49.01	37.21	-	62.79
ZrSSP400(1:3)	34.57	25.61	39.82	30.77	7.02	62.22
ZrSSP400(1:1)	15.37	48.77	35.86	16.47	16.09	67.45
ZrSSP400(3:1)	12.03	57.20	30.77	14.38	21.05	64.56
ZrSSP800(1:3)	29.96	25.26	44.78	25.75	6.68	67.57
ZrSSP800(1:1)	22.48	39.41	38.10	22.15	11.95	65.90
ZrSSP800(3:1)	9.69	58.34	31.97	11.57	21.44	66.99

5.1.2.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ใช้ในการศึกษาการกระจายตัวของเซอร์โคเนียบนตัวรองรับซีลิกา ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านแสดงในรูปที่ 5.11 จากรูปจุดสีดำแสดงถึงเซอร์โคเนียบนตัวรองรับซีลิกาซึ่งมีการกระจายตัวที่ดี ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านให้ผลที่เหมือนกันกับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



รูปที่ 5.11 แสดงภาพตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซีลิกา ZrSSP800(1:3) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

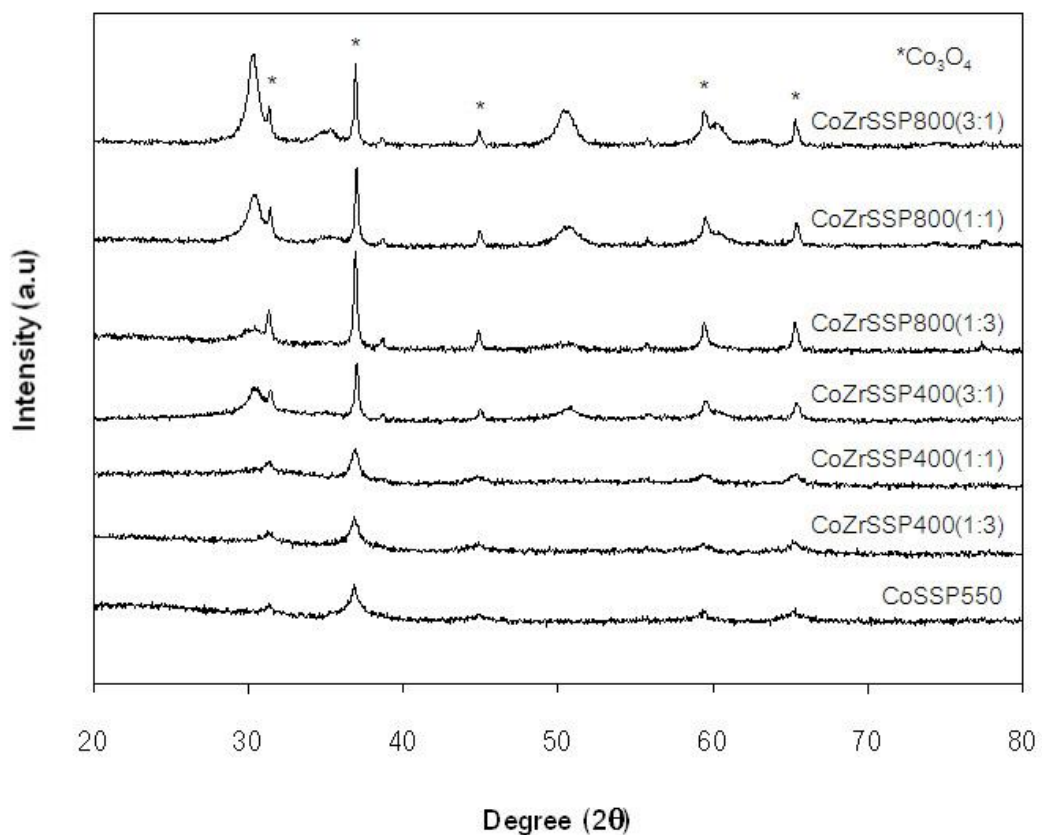
5.2 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซีลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซีลิกา

ในส่วนนี้จะอธิบายการศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซีลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซีลิกาโดยใช้วิธีเคลือบผงแบบเปียกของโคบอลต์ (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์จะประกอบไปด้วย วิธีการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน, การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระเจิงรังสีเอ็กซ์, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน,

เครื่องวิเคราะห์รังสีเอกซ์แบบโปรแกรมหุ่นยนต์ และการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

5.2.1 วิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (XRD)

ตัวรองรับซิลิกา (SSP) และตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา (ZrSSP) จะถูกเคลือบฝังด้วยโคบอลต์ 20 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ภายหลังจากการแคลไซน์ในอากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง การกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวจะถูกแสดงในรูปที่ 5.12 จากรูปการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวจะพบพีคที่มุม 31° , 37° , 45° , 59° และ 65° ซึ่งเป็นพีคของโคบอลต์ออกไซด์ Co_3O_4 [Janlamool et al., 2011] ขนาดผลึกของโคบอลต์ออกไซด์จะแสดงในตารางที่ 5.5 โดยขนาดผลึกของโคบอลต์ออกไซด์จะใหญ่ขึ้นเมื่อมีปริมาณเซอร์โคเนียหรืออุณหภูมิในการแคลไซน์สูงขึ้น



รูปที่ 5.12 แสดงการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับชนิดต่างๆ

ตารางที่ 5.5 แสดงขนาดผลึกของโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับชนิดต่างๆ

ตัวรองรับ	ขนาดผลึก Co_3O_4 (nm)*
CoSSP550	16.9
CoZrSSP400(1:3)	13.8
CoZrSSP400(1:1)	17.8
CoZrSSP400(3:1)	35.7
CoZrSSP800(1:3)	36.2
CoZrSSP800(1:1)	38.5
CoZrSSP800(3:1)	39.7

*ขนาดผลึกได้มาจากการคำนวณโดยสมการเชอเรอร์ (Scherrer equation) จากเครื่อง XRD Bruker รุ่น D8 advance

5.2.2 วิธีการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน (BET)

พื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิดิกา (SSP) และตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิดิกา (ZrSSP) หลังการแคลไซน์เป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จะวัดด้วยเทคนิคการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน ซึ่งผลการทดลองแสดงในตารางที่ 5.6

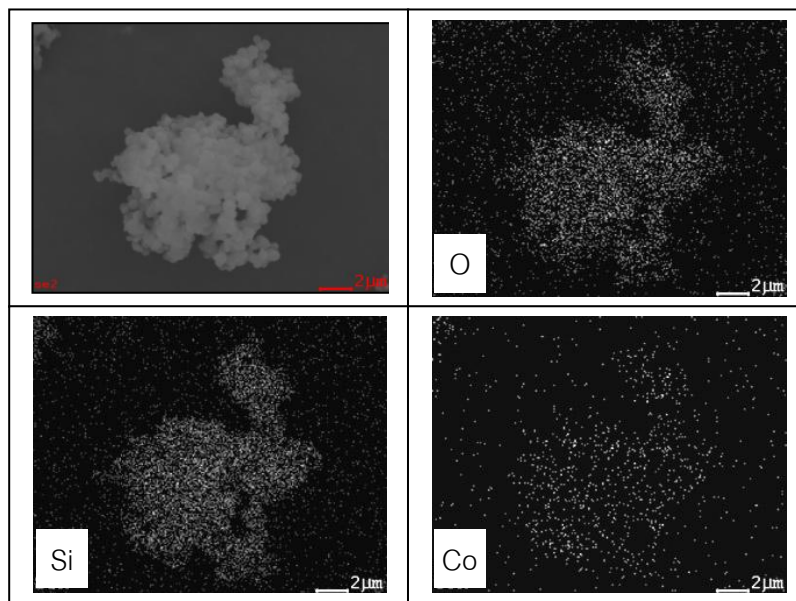
ตารางที่ 5.6 แสดงพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับชนิดต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (m ² /g)	ปริมาตรรูพรุน (cm ³ /g)	ขนาดรูพรุน (nm)
CoSSP550	591	0.49	2.07
CoZrSSP400(1:3)	516	0.41	2.39
CoZrSSP400(1:1)	389	0.31	2.79
CoZrSSP400(3:1)	243	0.22	3.23
CoZrSSP800(1:3)	543	0.27	2.51
CoZrSSP800(1:1)	348	0.17	3.16
CoZrSSP800(3:1)	167	0.11	3.86

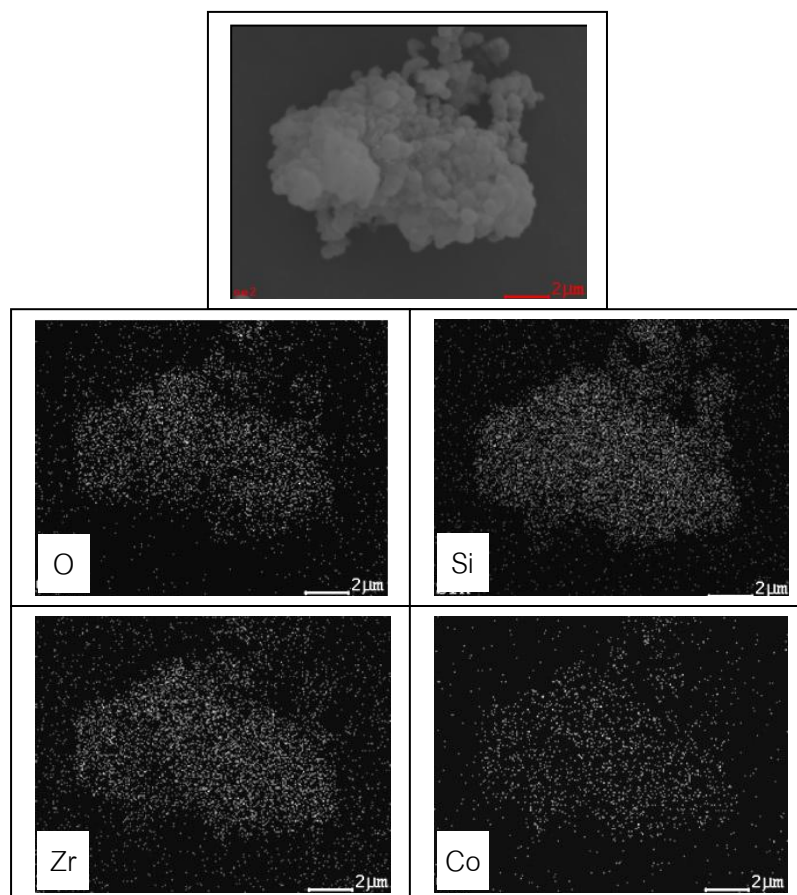
จากตารางที่ 5.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกา (CoSSP) และตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา (CoZrSSP) ทุกตัว มีพื้นที่ผิวน้อยกว่าตัวรองรับก่อนการเคลือบฝังกับโลหะว่องไวโคบอลต์ ซึ่งพื้นที่ผิวที่ลดลงเกิดจากโลหะโคบอลต์อุดตันรูพรุนของตัวรองรับ

5.2.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDX)

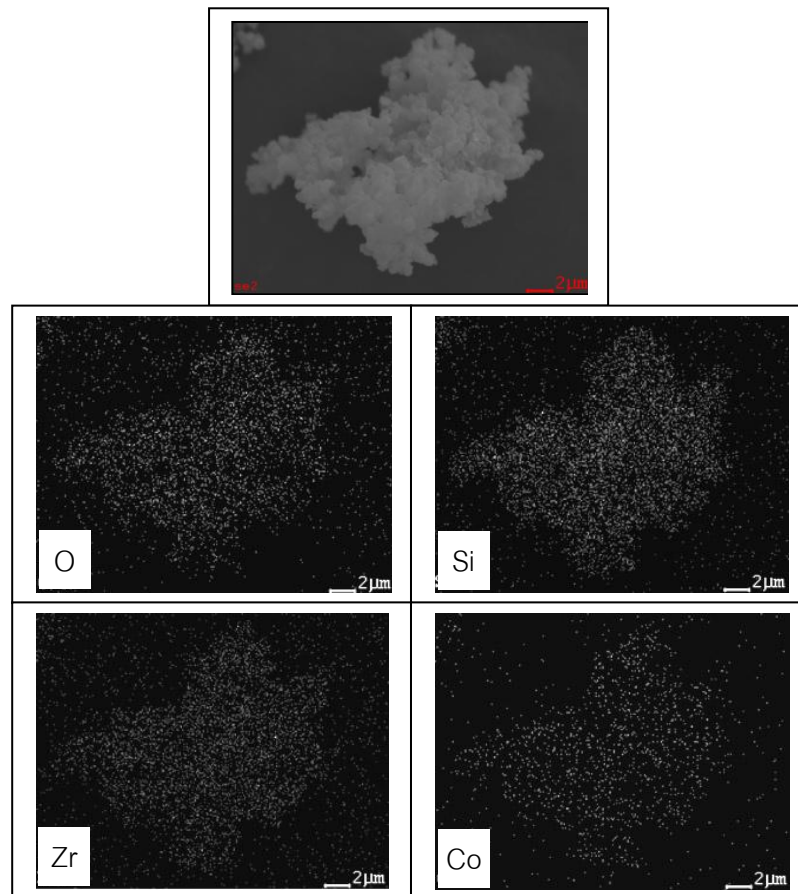
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน ใช้ในการศึกษาพื้นผิว, สัณฐาน และการกระจายตัวของธาตุบนตัวเร่งปฏิกิริยา ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการกระจายตัวของธาตุบนตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงในรูปที่ 5.13-5.19 และตารางที่ 5.7 โดยจุดสีขาวแสดงถึงตำแหน่งที่มีความเข้มข้นที่สูงของโคบอลต์บนพื้นผิว จากรูปพบว่าโคบอลต์มีการกระจายตัวที่ดี



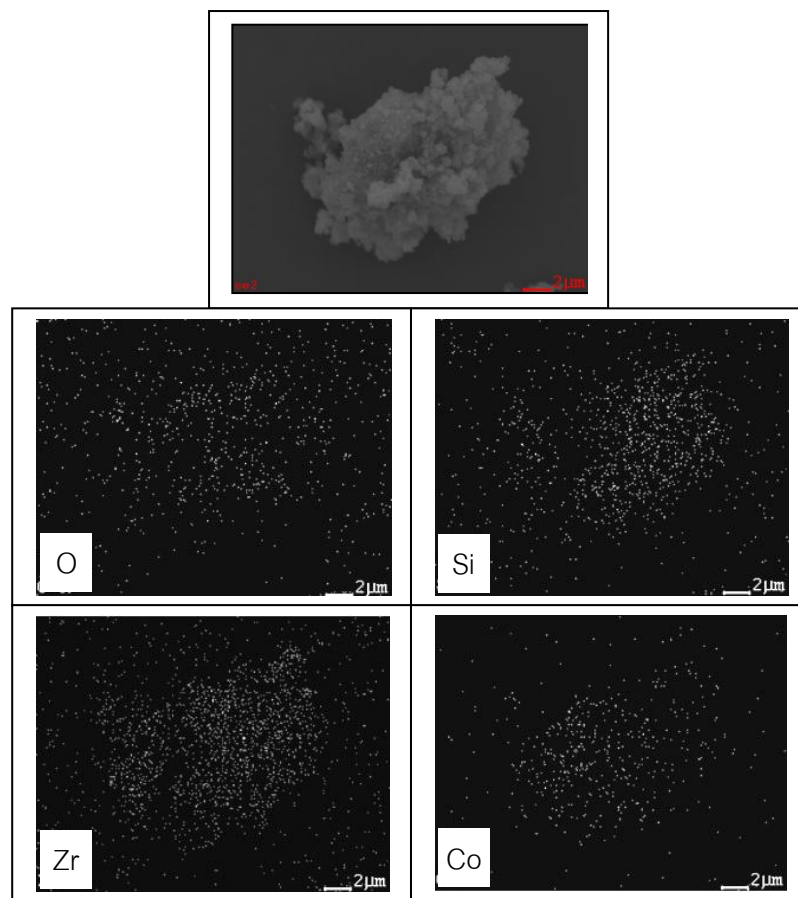
รูปที่ 5.13 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกา CoSSP550 โดยกล้องจุลทรรศน์
อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



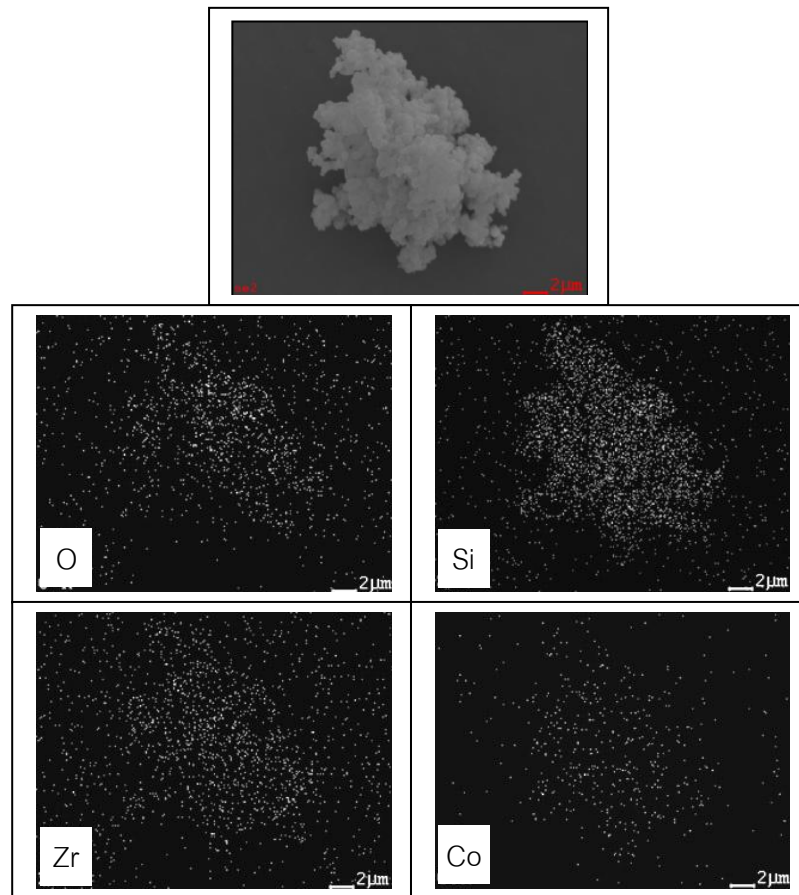
รูปที่ 5.14 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
CoZrSSP400(1:3) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



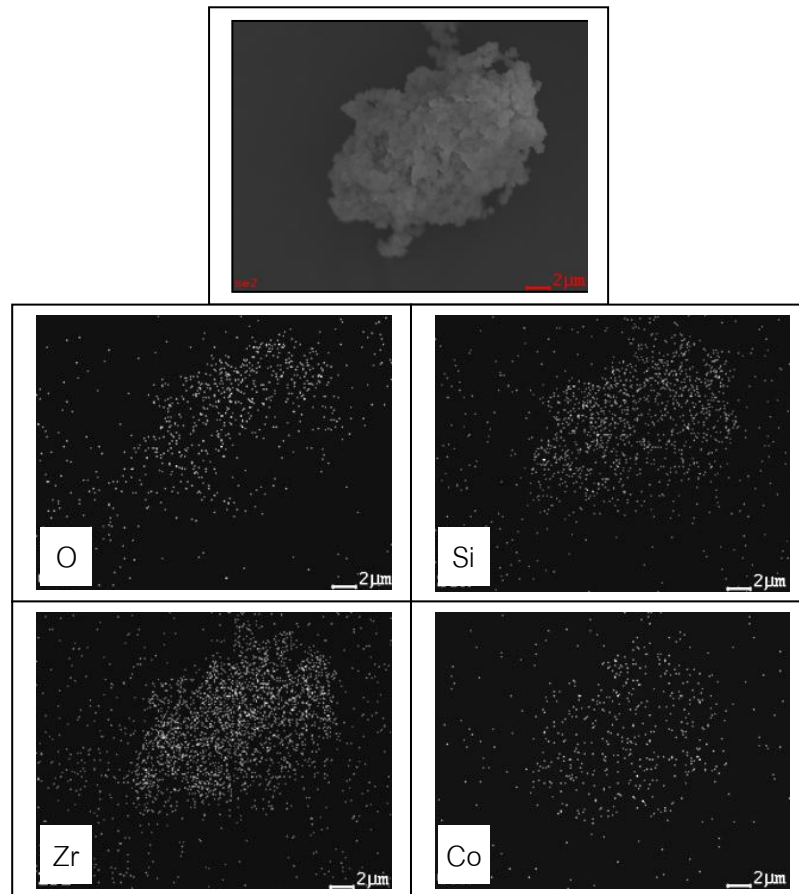
รูปที่ 5.15 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
CoZrSSP400(1:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



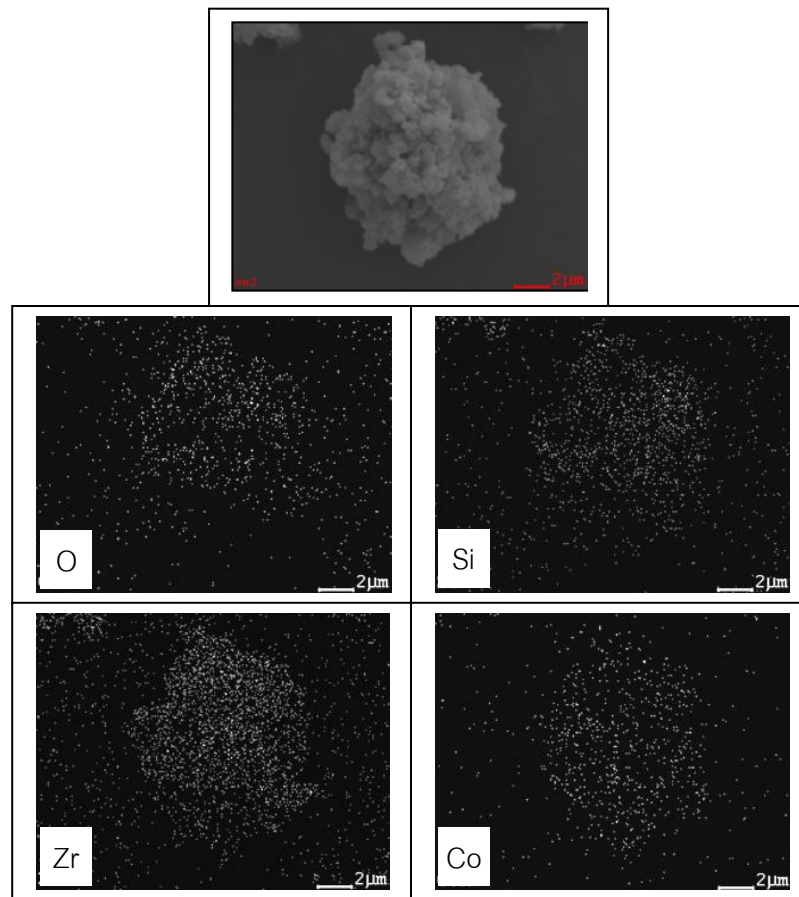
รูปที่ 5.16 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
CoZrSSP400(3:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



รูปที่ 5.17 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
CoZrSSP800(1:3) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



รูปที่ 5.18 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
CoZrSSP800(1:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



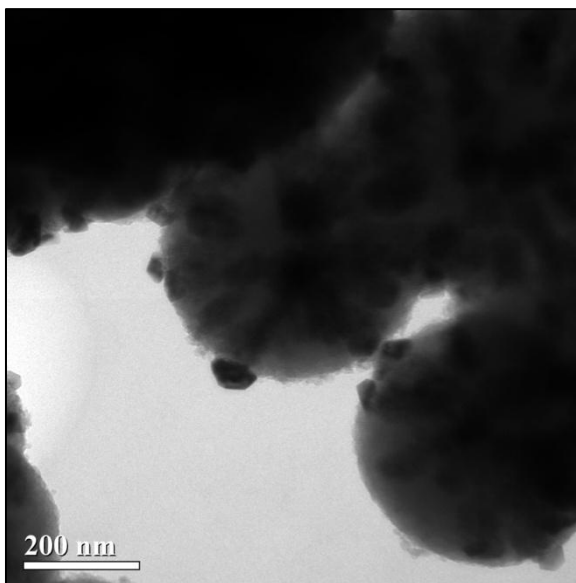
รูปที่ 5.19 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
CoZrSSP800(3:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ตารางที่ 5.7 แสดงส่วนประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับชนิดต่างๆ ที่ได้ จากอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน

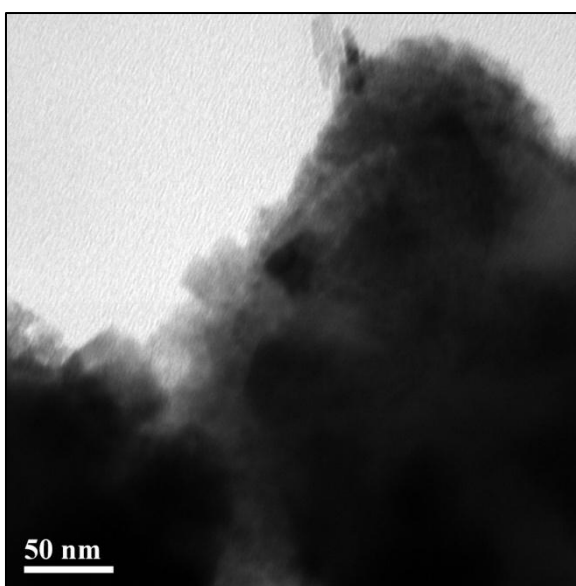
ตัวเร่งปฏิกิริยา	% โดยน้ำหนัก				% โดยอะตอม			
	Si	Zr	O	Co	Si	Zr	O	Co
CoSSP550	34.44	-	43.65	21.92	28.34	-	63.06	8.60
CoZrSSP400(1:3)	19.53	30.46	29.59	20.42	21.56	10.35	57.35	10.74
CoZrSSP400(1:1)	13.32	35.92	30.24	20.52	15.27	12.68	60.85	11.21
CoZrSSP400(3:1)	6.98	40.48	27.05	25.48	8.83	15.76	60.04	15.36
CoZrSSP800(1:3)	20.24	28.59	29.68	21.49	22.14	9.63	57.01	11.21
CoZrSSP800(1:1)	8.94	47.08	22.37	21.61	12.24	19.86	53.8	14.11
CoZrSSP800(3:1)	7.81	44.26	23.18	24.75	10.56	18.43	55.04	15.96

5.2.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

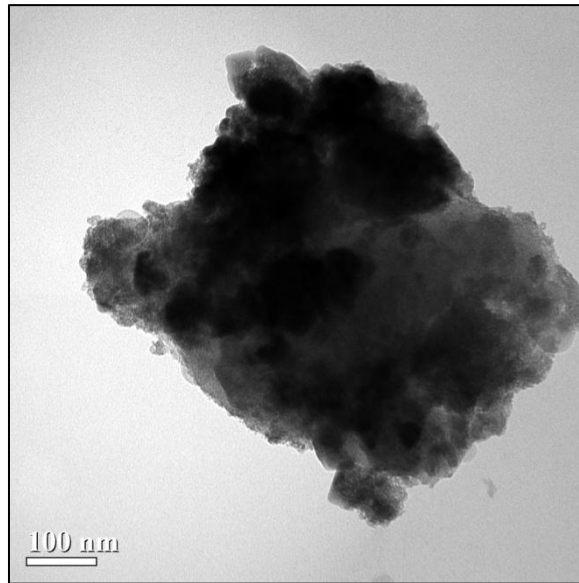
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านใช้ในการศึกษาการกระจายตัวและขนาดผลึกของโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับรอบรับซิลิกาทรงกลมและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านแสดงในรูปที่ 5.20-5.27 จากรูปจุดสีดำแสดงถึงโคบอลต์ออกไซด์และเซอร์โคเนียบนตัวรองรับซิลิกาซึ่งมีการกระจายตัวที่ดี



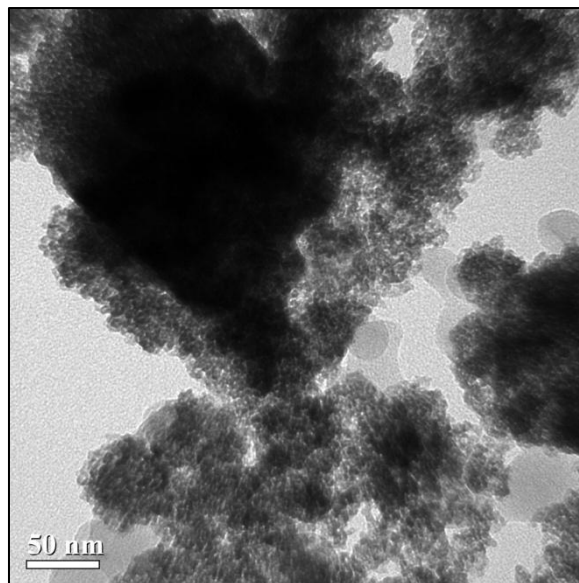
รูปที่ 5.20 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับซิลิกา CoSSP550
โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน



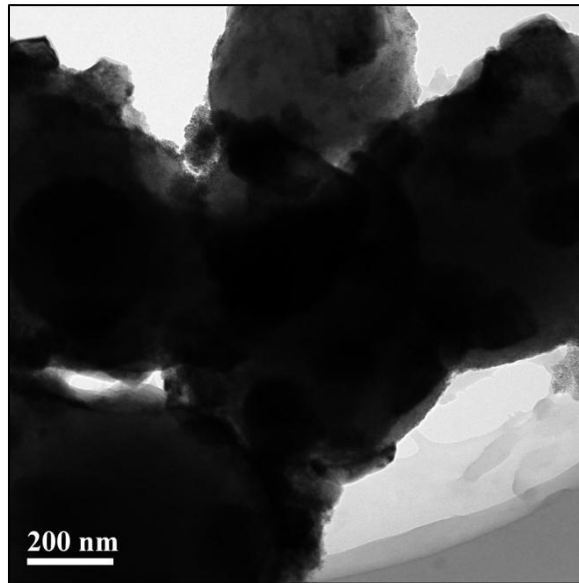
รูปที่ 5.21 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
CoZrSSP400(1:3) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน



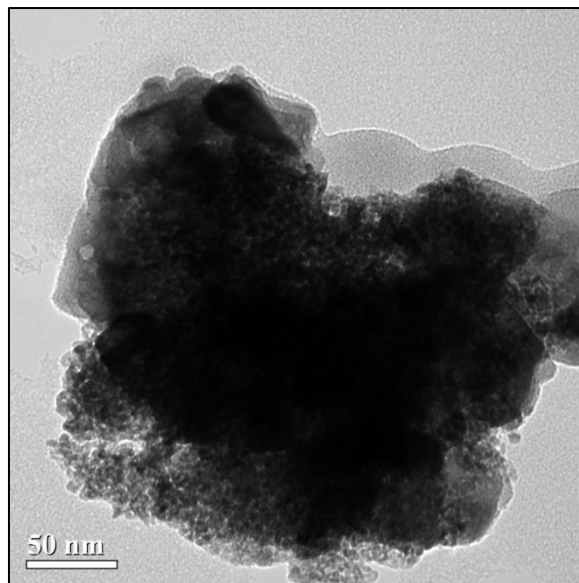
รูปที่ 5.22 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
CoZrSSP400(1:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน



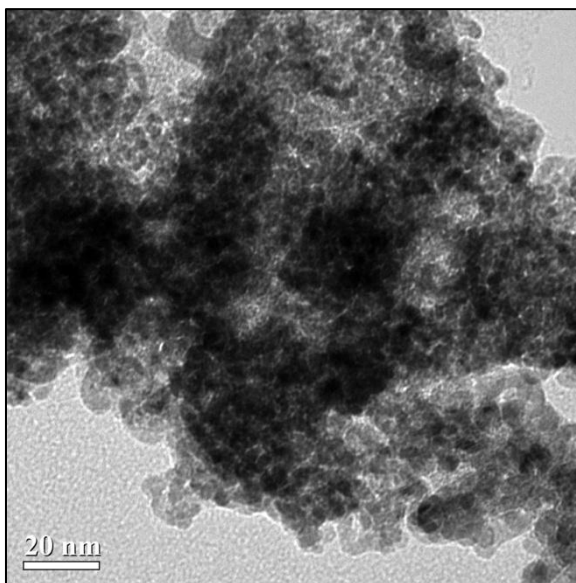
รูปที่ 5.23 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
CoZrSSP400(3:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน



รูปที่ 5.24 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
CoZrSSP800(1:3) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน



รูปที่ 5.25 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
CoZrSSP800(1:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

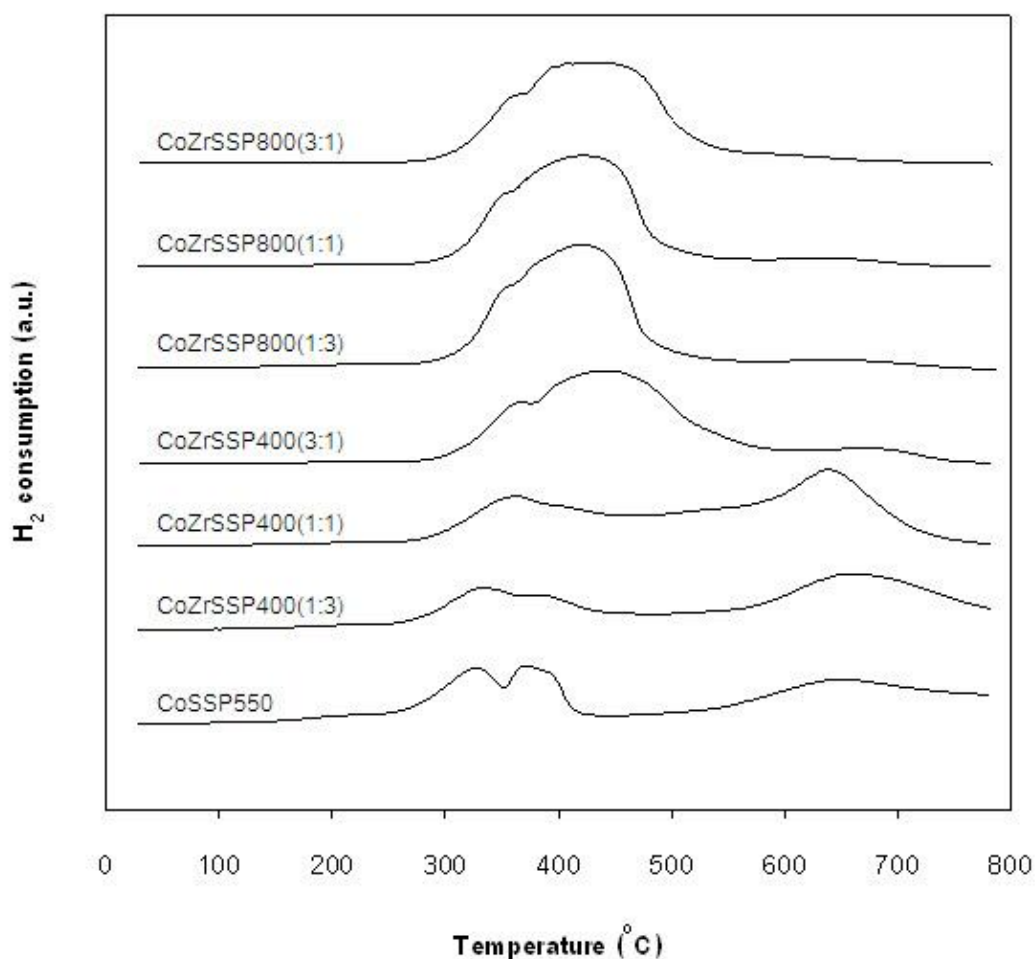


รูปที่ 5.26 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
CoZrSSP800(3:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

5.2.5 เครื่องวิเคราะห์รีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature programmed reduction analysis, TPR)

เครื่องวิเคราะห์รีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิใช้ในการศึกษาลักษณะการเกิดรีดักชันของโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับชนิดต่างๆ การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับชนิดต่างๆแสดงในรูปที่ 5.27 จากรูปการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยามีพีคทั้งหมด 3 พีค ที่ โดยที่พีคแรกจะเป็นการรีดักชันของ Co_3O_4 ไปเป็น CoO พีคที่สองเป็นการรีดักชันของ CoO ไปเป็น Co^0 และพีคที่สามในช่วงอุณหภูมิ 600-700 องศาเซลเซียส เป็นการรีดักชันของโคบอลต์ซิลิเกต Co_2SiO_4 โดยที่ Co_2SiO_4 คือโคบอลต์ออกไซด์สี่พีคซ์ที่มีอันตรกิริยากับตัวรองรับที่สูง [Kittiruangrayab et al., 2008; Tao et al., 2010] ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาจะมีการซ้อนทับกัน 2 พีคของการเกิดรีดักชันของ Co_3O_4 ไปเป็น CoO และ CoO ไปเป็น Co^0 [Jongsomjit et al., 2007] ตัวเร่งปฏิกิริยา CoSSP550, CoZrSSP400(1:3) และ CoZrSSP400(1:1) พบว่ามีอันตรกิริยาระหว่างโคบอลต์ออกไซด์กับตัวรองรับที่สูง ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการใส่เซอร์โคเนียในปริมาณที่มากหรือใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวรองรับเชิงประกอบที่สูง CoZrSSP400(3:1), CoZrSSP800(1:3), CoZrSSP800(1:1) และ CoZrSSP800(3:1) พบว่าไม่มีอันตรกิริยาระหว่างโคบอลต์ออกไซด์กับตัวรองรับที่สูง

เนื่องจากการเติมเซอร์โคเนียลงในตัวรองรับซิลิกาที่มีแนวโน้มทำให้อันตรกิริยาระหว่างโคบอลต์ออกไซด์กับตัวรองรับที่สูงลดลง จึงส่งผลให้มีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ง่ายขึ้น [Moradi et al., 2003]



รูปที่ 5.27 แสดงภาพการวิเคราะห์หรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับชนิดต่างๆ

5.2.6 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ถูกใช้ในการวัดความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนด้วยอัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็น

เวลา 3 ชั่วโมง เพื่อทำการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปของโลหะโคบอลต์ ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์จะทำที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส โดยอัตราการไหลของแก๊สต่างๆ ในการทำปฏิกิริยา คือ $H_2/CO_2/Ar$ เท่ากับ 20.06/1.94/8 มิลลิลิตรต่อนาที ผลจากการทำปฏิกิริยาแสดงในตารางที่ 5.8

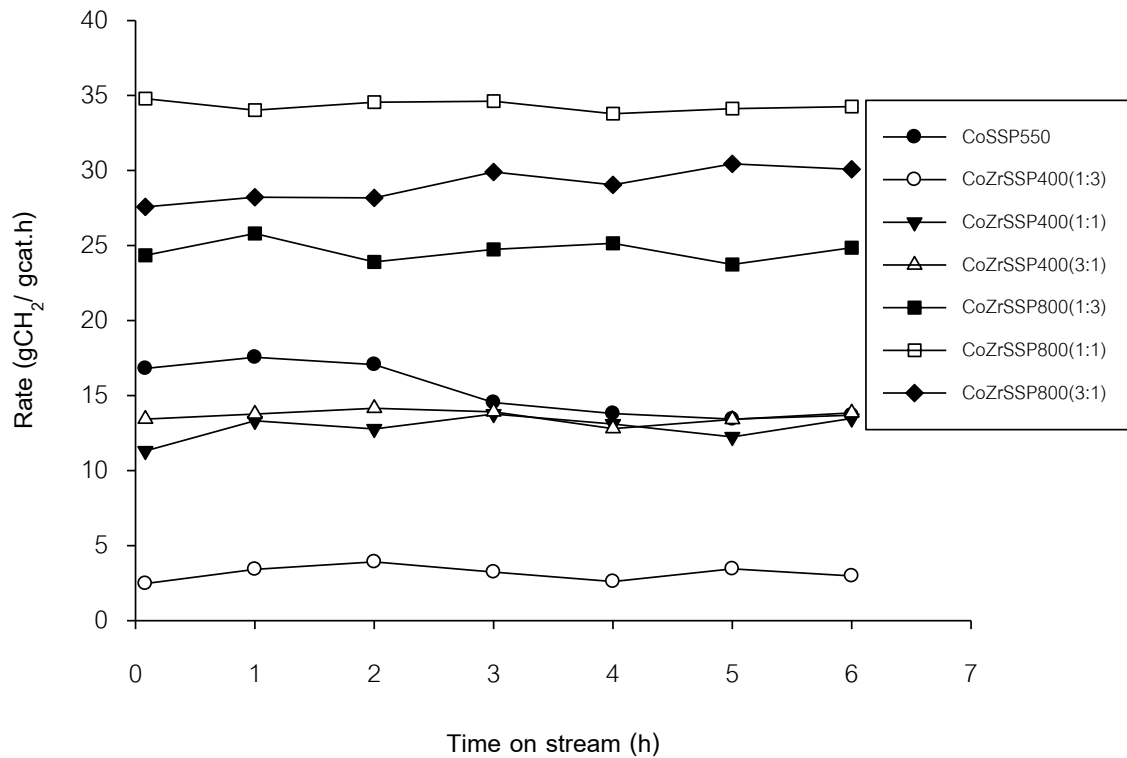
ตารางที่ 5.8 แสดงค่าคอนเวอร์ชันและค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับชนิดต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	%CO ₂ conversion		%Selectivity*		Rate*
	Initial	SS*	CH ₄	CO	(gCH ₂ / gcat.h)
CoSSP550	26.14	21.46	71.25	28.75	13.80
CoZrSSP400(1:3)	3.84	4.04	100.00	0.00	2.60
CoZrSSP400(1:1)	17.58	20.37	98.54	1.46	13.10
CoZrSSP400(3:1)	20.88	19.90	97.65	2.35	12.80
CoZrSSP800(1:3)	37.87	39.11	92.84	7.16	25.15
CoZrSSP800(1:1)	54.11	52.56	86.40	13.60	33.79
CoZrSSP800(3:1)	42.89	45.16	83.17	16.83	29.04

*ค่าการเลือกเกิด (Selectivity) และ ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate) เป็นค่าสภาวะคงที่ที่เวลา 4 ชั่วโมง

จากตารางที่ 5.8 ที่สภาวะคงตัวค่าคอนเวอร์ชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะอยู่ในช่วง 4.04-52.61 เปอร์เซ็นต์ และค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะอยู่ในช่วง 2.60-33.83 (gCH₂/gcat.h) ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา (ZrSSP) จะให้ค่าการเลือกเกิดมีเทนที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซิลิกา (SSP) โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา CoZrSSP800(1:1) จะให้ค่าคอนเวอร์ชันดีที่สุดคือ 52.61 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา CoZrSSP400(1:3) จะให้ค่าการเลือกเกิดมีเทนที่ดีที่สุดคือ 100 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งผลการทำปฏิกิริยาเป็นไปตามการวิเคราะห์ระดับชั้นแบบโปรแกรมอุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาที่

ถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสจะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาที่ถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาที่ถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีการรีดิวซ์ที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาที่ถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส จึงทำให้มีปริมาณโลหะโคบอลต์ที่มากกว่า กราฟอัตราการเกิดปฏิกิริยาเทียบกับเวลาแสดงในรูปที่ 5.28



รูปที่ 5.28 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเทียบกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับชนิดต่างๆ

บทที่ 6

สรุปผลการทดลอง

ในบทนี้จะเป็นการสรุปผลการทดลองทั้งหมด ในการศึกษาคุณลักษณะของตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา และความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับชนิดต่างๆ โดยมีข้อเสนอแนะเพิ่มเติมหลังจากทำการทดลอง

6.1 สรุปผลการทดลอง

1. การกระจายตัวของเซอร์โคเนียบนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาที่ถูกเตรียมโดยการเคลือบผงของเซอร์โคเนียบนพื้นผิวของตัวรองรับซิลิกาโดยใช้ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซอร์โคเนียมพอพรอกไซด์มีการกระจายตัวที่ดี
2. อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซต์ตัวรองรับที่สูงจะทำให้เกิดการชินเทอร์ริงในตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
3. การเพิ่มปริมาณเซอร์โคเนียในตัวรองรับซิลิกาหรือการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซต์ของตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกามีแนวโน้มทำให้เกิดการรัดกั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น
4. เซอร์โคเนียที่เติมลงไปในตัวรองรับซิลิกาจะช่วยทำให้การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าการเลือกเกิดมีเทนสูงขึ้น และมีแนวโน้มทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น

6.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรทำการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันในตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาที่ ถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส เพื่อให้ดูคุณลักษณะและความสามารถในการ เกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาและนำมาใช้เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ

2. ควรทำการศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาในเทคนิคต่างๆ เพิ่มเติม เช่น เทคนิค การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับต่างๆ เพื่อทำให้มีข้อมูลเพิ่มเติมที่ช่วยให้ สามารถวิเคราะห์และสรุปผลความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น

รายการอ้างอิง

- เฉษฎาภรณ เรืองมะเริง. การพัฒนาผลิตภณฑ์ครีมีซัดผิวที่มีส่วนผสมของซิลิกาจากแกลบข้าว.
วิทยานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต, สาขาวิชาพัฒนาผลิตภณฑ์อุตสาหกรรมเกษตร
ภาควิชาพัฒนาผลิตภณฑ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2549.
- จุงใจ ปั้นประณต. ความรู้พื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิหพันธ์. 2552.
- Chen, L., and Shen, J., Microcalorimetric adsorption studies of highly loaded Co-ZrO₂/SiO₂ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. Journal of Catalysis 279 (2011): 246-256.
- Chouyyok, W., Panpranot, J., Thanachayanant, C., and Prichanont, S. Effects of pH and pore characters of mesoporous silicas on horseradish peroxidase immobilization. Journal of Molecular Catalysis B 56 (2009): 246-252.
- Dagle, R. A., Wang, Y., Xia, G. G., Strohm J. J., Holladay, J. and Palo, D. R. Selective CO methanation catalysts for fuel processing applications. Applied Catalysis A: General 326 (2007): 213-218.
- Damyanova, S., Petrov, L., Centeno, M. A., and Grange, P. Characterization of molybdenum hydrodesulfurization catalysts supported on ZrO₂-Al₂O₃ and ZrO₂-SiO₂ carriers. Applied Catalysis A: General 224 (2002): 271-284.
- Flego, C., Carluccio, L., Rizzo, C., and Perego, C. Synthesis of mesoporous SiO₂- ZrO₂ mixed oxides by sol-gel method. Catalysis Communication 2 (2001): 43-48.
- Grzechowiak, J.R., Szyszka, I., and Masalska, A. Effect of TiO₂ content and method of titania-silica preparation on the nature of oxidic nickel phases and their activity in aromatic hydrogenation. Catalysis Today 137 (2008): 433-438.

- Heuer, A. H., Transformation Toughening in ZrO₂-containing Ceramics, Journal American Ceramic Society 70 (1987): 689.
- Hong, J., Chu, W., Chernavskii, P. A. and Khodakov, A. Y. Effects of zirconia promotion on the structure and performance of smaller and larger pore silica-supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. Applied Catalysis A: General 382 (2010): 28-35.
- Janlamool, J., Praserthdam, P. and Jongsomjit, B. Ti-Si composite oxide-supported cobalt catalysts for CO₂ hydrogenation. Journal of Natural Gas Chemistry 20 (2011): 558-564.
- Jongsomjit, B., Kittiruangrayub, S., and Praserthdam, P. Study of cobalt dispersion onto the mixed nano-SiO₂-ZrO₂ supports and its application as a catalytic phase. Materials Chemistry and Physics 105 (2007): 14-19.
- Jongsomjit, B., Panpranot, J., and Goodwin J. G. Jr. Effect of zirconia-modified alumina on the properties of Co/γ-Al₂O₃ catalysts Journal of Catalysis 215 (2003): 66-77.
- Khodakov, A. Y., Lynch, J., Bazin, D., Rebours, B., Zanier, N., Moisson, B., and Chaumette P. Reducibility of Cobalt Species in Silica-Supported Fischer-Tropsch Catalysts. Journal of Catalysis 168 (1997): 16-25.
- Koizumi, N., Seki, H., Hayasaka, Y., Oda, Y., Shindo, T. and Yamada, M. Application of liquid phase deposition method for preparation of Co/ZrO_x/SiO₂ catalyst with enhance Fischer-Tropsch synthesis activity: Importance of Co-Zr interaction. Applied Catalysis A: General 398 (2011): 168-178.

- Kittiruangrayab S., Burakorn T., Jongsomjit B., and Praserttham P. Characterization of Cobalt Dispersed on Various Micro- and Nanoscale Silica and Zirconia Supports. Catal Lett 124 (2008): 376-383.
- Kusama, H., Okabe, K., and Arakawa H. Characterization of Rh-Co/SiO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation with TEM, XPS and FT-IR. Applied Catalysis A: General 207 (2001): 85-94.
- Lahtinen, J., Anraku, T., and Somorjai, G.A. C, CO and CO₂ hydrogenation on cobalt foil model catalysts: evidence for the need of CoO reduction. Catalysis Letters 25 (1994): 241-255.
- Lin, Y. C., Chang, C. H., Chen, C. C., Jehng, J. M., and Shyu, S. G. Supported vanadium oxide catalysts in selective oxidation of ethanol: Comparison of TiO₂/SiO₂ and ZrO₂/SiO₂ as supports. Catalysis Communications 9 (2008): 675-679.
- Liu, S., Cool P., Collart, O., Voort, P. V. D., Vansant, E. F., Lebedev, O. I., Tendeloo, G. V., and Jiang, M. The Influence of the Alcohol Concentration on the Structural Ordering of Mesoporous Silica: Cosurfactant versus Cosolvent. J. Phys. Chem. B 107 (2003): 10405-10411.
- Moradi, G.R., Basir, M.M., Taeb, A., and Kiennemann, A. Promotion of Co/SiO₂ Fischer-Tropsch catalysts with zirconium. Catalysis Communications 4 (2003): 27-32.
- Okabe, K., Li, X., Wei, M., and Arakawa, H. Fischer-Tropsch synthesis over Co-SiO₂ catalysts prepared by the sol-gel method. Catalysis Today 89 (2004): 431-438.

- Othmer, K. Encyclopedia of chemical technology. Vol. 6. 4 th ed. New York: A Wiley Interscience Publication, John Wiley&Son, 1991.
- Pothirat T., Jongsomjit, B., and Praserthdam P. Effect of Zr-Modified SiO₂-Supported Metallocene/MAO Catalyst on Copolymerization of Ethylene/1-Octene. Catalysis Letters 121 (2008): 266-273.
- Qing, M., Yang, Y., Wu, B., Xu, J., Zhang, C., Gao, P., and Li, Y. Modification of Fe-SiO₂ interaction with zirconia for iron-based Fischer-Tropsch catalysts. Journal of Catalysis 279 (2011): 111-122.
- Soisuwan, P., Praserthdam, P., Panpranot, J., and Trimm D. L. Effects of Si- and Y-modified nanocrystalline zirconia on the properties of Co/ZrO₂ catalysts. Catalysis Communications 7 (2006) 761-767.
- Szegedi, A., Popova, M., Mavrodinova, V., and Minchev, C. Cobalt-containing mesoporous silicas-Preparation, characterization and catalytic activity in toluene hydrogenation. Applied Catalysis 338 (2008): 44-51.
- Tao, C., Li, J., Zhang, Y. and Liew, K. Y. Effect of isomorphic substitution of zirconium on mesoporous silica as support for cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysis. Journal of Molecular Catalysis A: chemical 331 (2010): 50-57.
- Tarafdar, A., Panda, A. B., and Pramanik, P. Synthesis of ZrO₂-SiO₂ mesocomposite with high ZrO₂ content via a novel sol-gel method. Microporous and Mesoporous Materials 84 (2005): 223-228.
- Wang Y., Wu R., and Zhao Y. Effect of ZrO₂ promoter on structure and catalytic activity of the Ni/SiO₂ catalyst for CO methanation in hydrogen-rich gases. Catalysis Today 158 (2010): 470-474.

West, A.R. Solid State Chemistry and its Application. John Wiley&Sons. Brisbane, 1997.

Young, R. S. Cobalt: Its Chemistry, Metallurgy, and Uses. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1960.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การคำนวณการเตรียมตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา (ZrSSP)

การเตรียมตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาโดยใช้ปริมาณเซอร์โคเนีย 25%

สารเคมี - เซอร์โคเนียม (IV) พอพรอกไซด์ 70% ใน 1-โพรพานอล [$Zr(OPr)_4$ 70% in 1-propanol]

$$\text{น้ำหนักโมเลกุล} = 327.58 \text{ g}$$

$$\text{เซอร์โคเนีย (ZrO}_2\text{) น้ำหนักโมเลกุล} = 123.22 \text{ g/mol}$$

คำนวณโดยใช้ basis ตัวรองรับ 1 g

ตัวรองรับ 1 g มีปริมาณเซอร์โคเนีย 0.25 g และมีปริมาณซิลิกา 0.75 g

$$\text{ZrO}_2 \text{ ปริมาณ } 123.22 \text{ g} \quad \text{ต้องการ} \quad \text{Zr(OPr)}_4 \quad 327.58 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{ZrO}_2 \text{ ปริมาณ } 0.25 \text{ g} \quad \text{ต้องการ} \quad \text{Zr(OPr)}_4 &= (0.25 \times 327.58) / 123.22 \text{ g} \\ &= 0.665 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\text{Zr(OPr)}_4 \text{ ปริมาณ } 70 \text{ g} \quad \text{ต้องการ} \quad \text{Zr(OPr)}_4 \text{ in propanol} \quad 100 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{Zr(OPr)}_4 \text{ ปริมาณ } 0.665 \text{ g} \quad \text{ต้องการ} \quad \text{Zr(OPr)}_4 \text{ in propanol} &= (0.665 \times 100) / 70 \text{ g} \\ &= 0.95 \text{ g} \end{aligned}$$

2.การคำนวณปริมาณโคบอลต์ที่ใช้ในการเคลือบฝัง

การเตรียม 20%wtCo/SiO₂ โดยการเคลือบฝังแบบเปียก

สารเคมี - โคบอลต์ (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต [Co(NO₃)₂·6H₂O]

น้ำหนักโมเลกุล = 291.03 g

โคบอลต์ (Co) น้ำหนักโมเลกุล = 58.933 g/mol

- ตัวรองรับซิลิกา (SiO₂)

คำนวณโดยใช้ basis ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 g

$$\text{Co} = 0.20 \text{ g}$$

$$\text{SiO}_2 = 1.00 - 0.20 = 0.80 \text{ g}$$

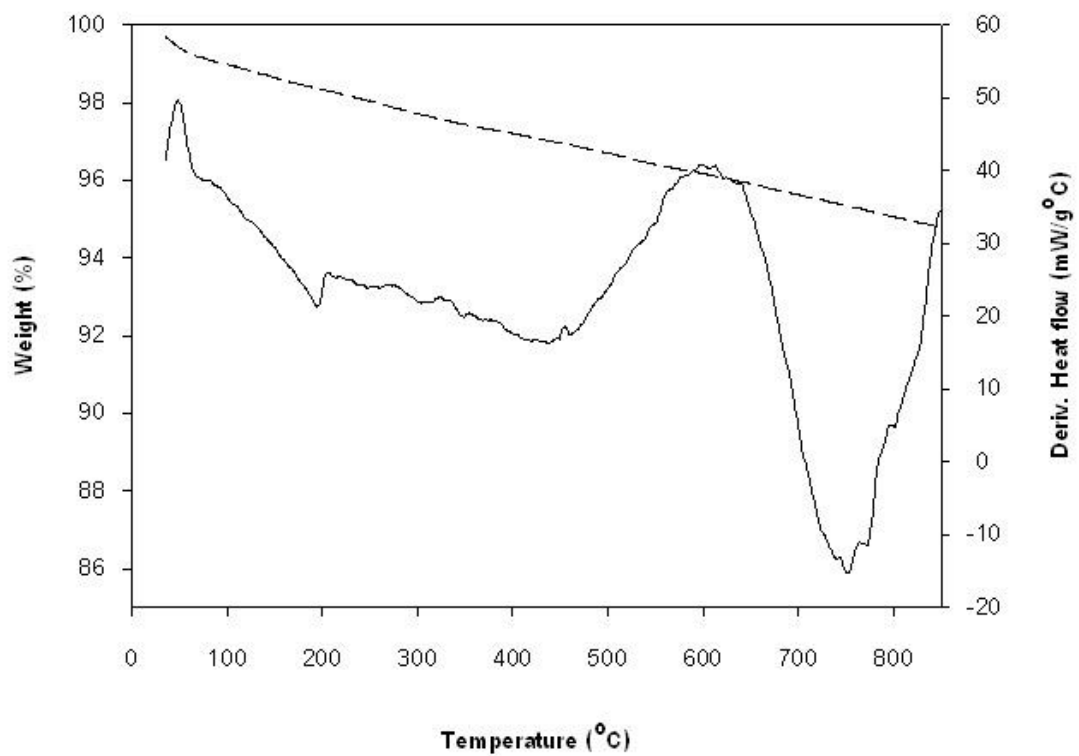
$$\text{Co ปริมาณ } 58.933 \text{ g} \quad \text{ต้องการ [Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O]} \quad 291.03 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{Co ปริมาณ } 0.20 \text{ g} \quad \text{ต้องการ [Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O]} &= (0.20 \times 291.03) / 58.933 \text{ g} \\ &= 0.9877 \text{ g} \end{aligned}$$

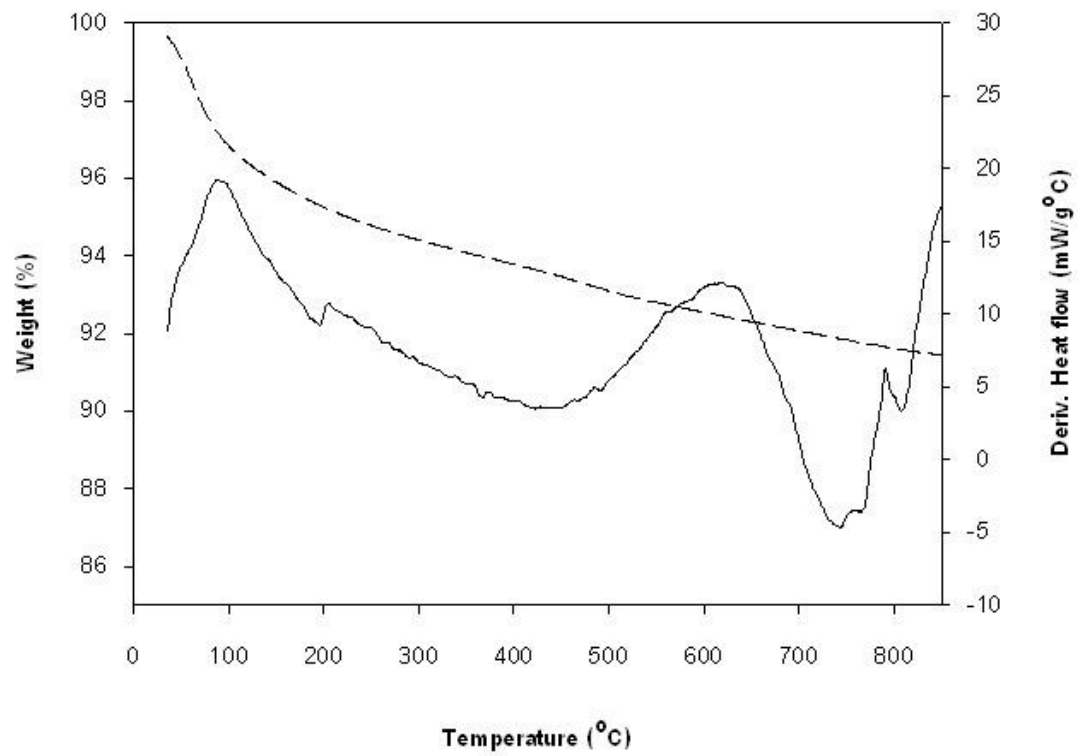
ภาคผนวก ข

ผลการวิเคราะห์ทางความร้อนของตัวรองรับ

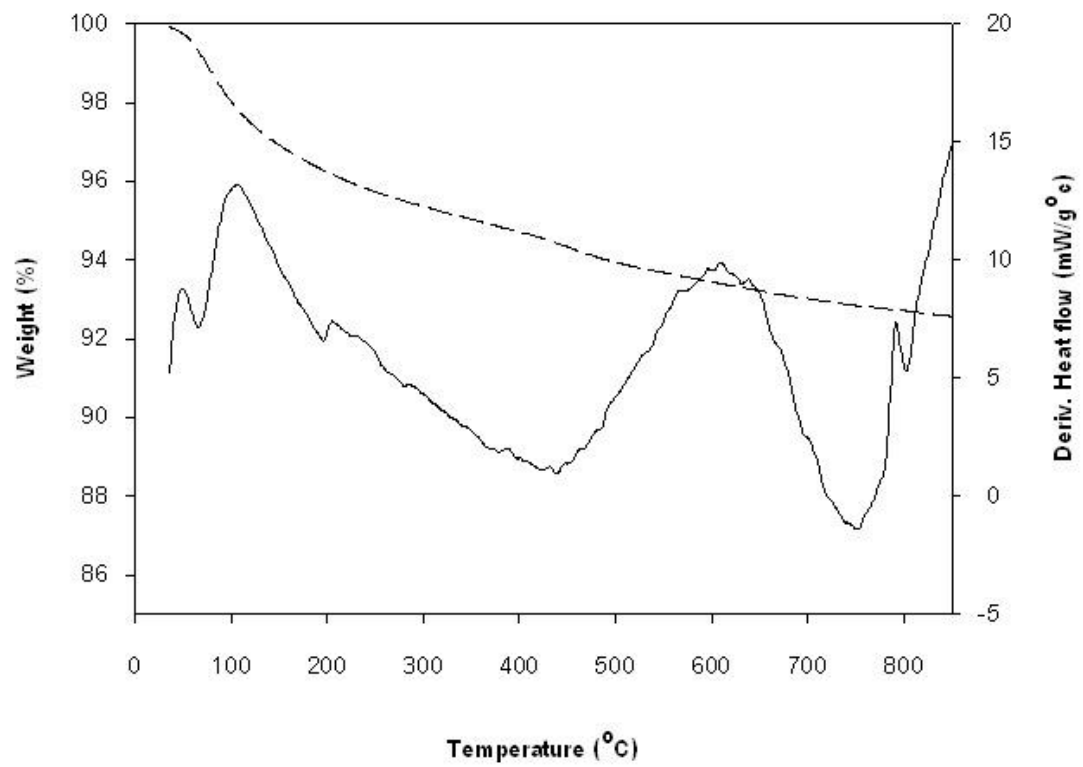
ภาคผนวกนี้แสดงผลการวิเคราะห์ทางความร้อนของตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาด้วยเครื่อง TA instrument รุ่น SDT Q600



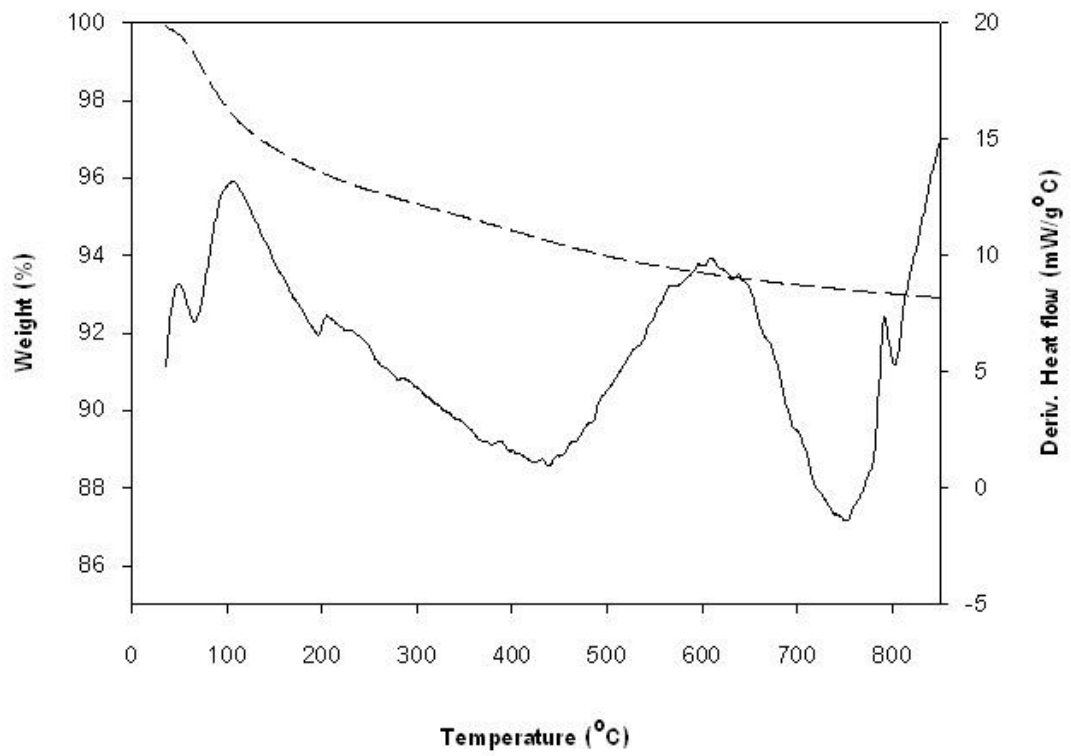
รูปที่ ข.1 แสดงน้ำหนักที่หายไปและกราฟ DTA ของตัวรองรับซิลิกา SSP550



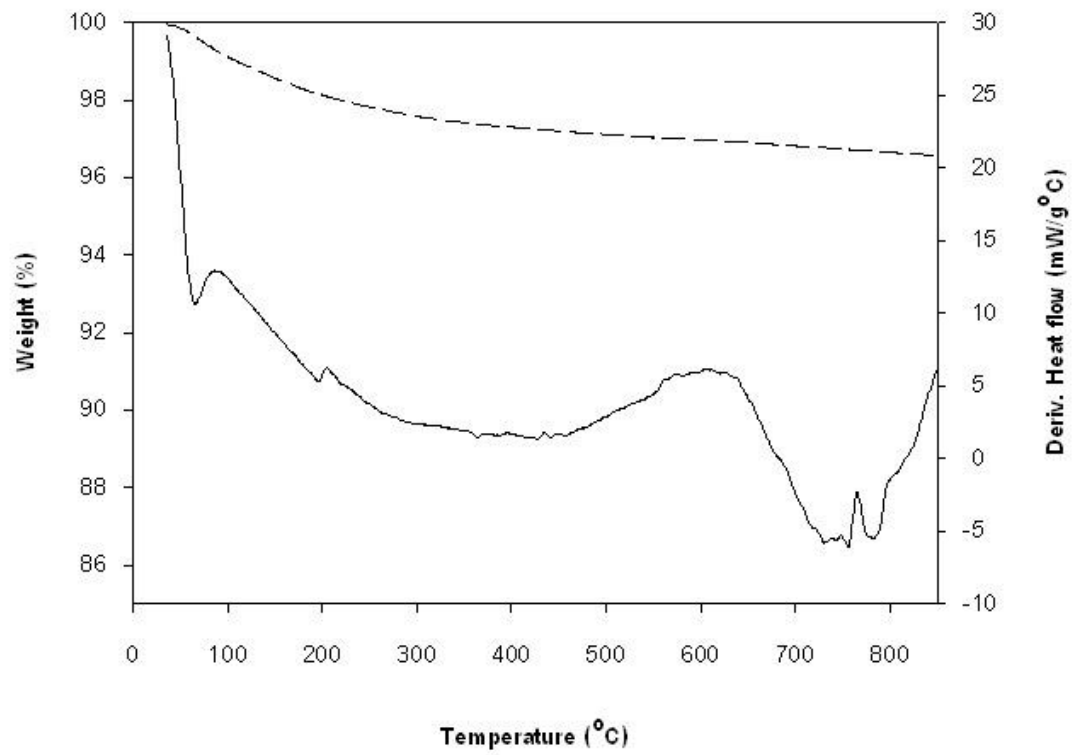
รูปที่ ข.2 แสดงน้ำหนักที่หายไปและกราฟ DTA ของตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
ZrSSP400(1:3)



รูปที่ ข.3 แสดงน้ำหนักที่หายไปและกราฟ DTA ของตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
ZrSSP400(1:1)

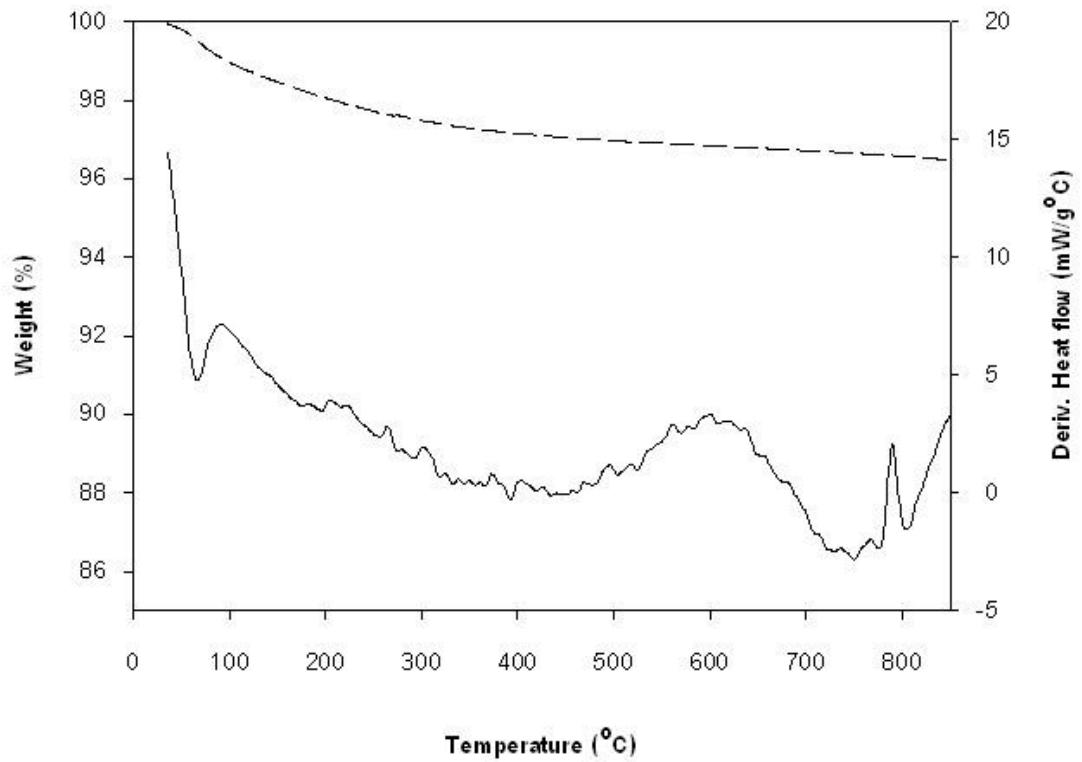


รูปที่ ข.4 แสดงน้ำหนักที่หายไปและกราฟ DTA ของตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา ZrSSP400(3:1)

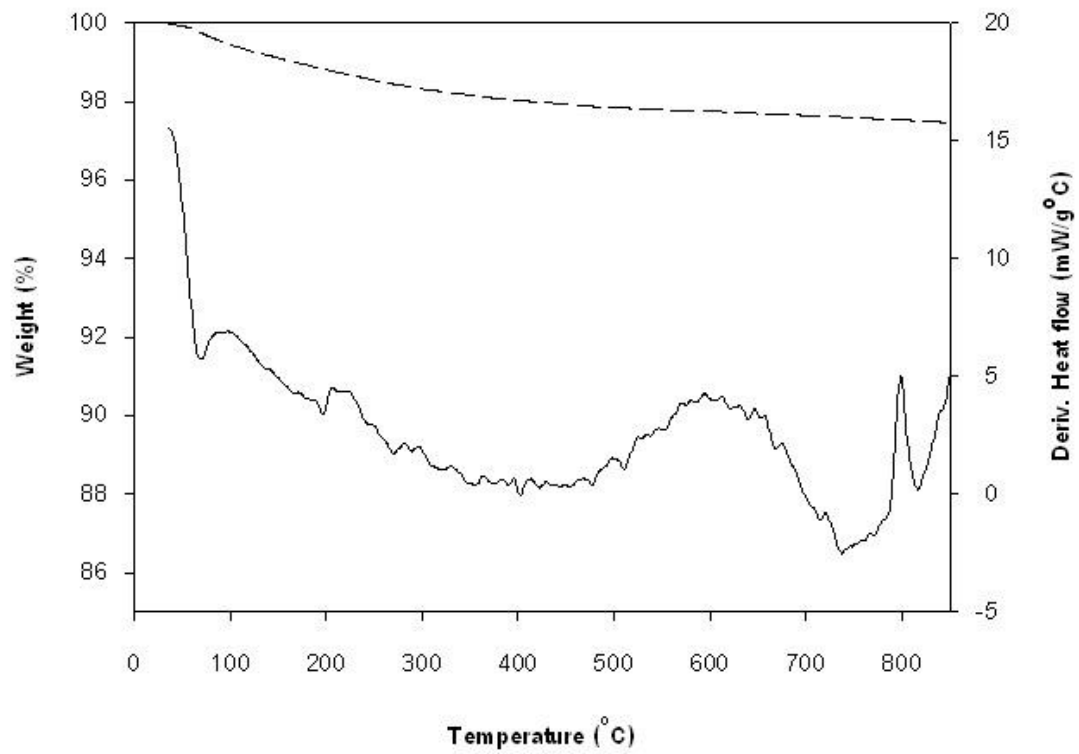


รูปที่ ข.5 แสดงน้ำหนักที่หายไปและกราฟ DTA ของตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา

ZrSSP800(1:3)



รูปที่ ข.6 แสดงน้ำหนักที่หายไปและกราฟ DTA ของตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
ZrSSP800(1:1)



รูปที่ ข.7 แสดงน้ำหนักที่หายไปและกราฟ DTA ของตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา

ZrSSP800(3:1)

ภาคผนวก ค

การคำนวณค่าคอนเวอร์ชัน, อัตราการเกิดปฏิกิริยา และค่าการเลือกเกิด

ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะแสดงด้วยค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์, อัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิด

ค่าคอนเวอร์ชันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

$$\text{CO}_2 \text{ conversion} = \frac{(\text{mole of CO}_2 \text{ in feed} - \text{mole of CO}_2 \text{ in product}) \times 100}{\text{mole of CO}_2 \text{ in feed}}$$

ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

$$\text{น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา} = W \quad \text{g}$$

$$\text{อัตราการไหลของ CO}_2 = 2 \quad \text{cc/min}$$

$$\text{เวลา} = 60 \quad \text{min/h}$$

$$\text{น้ำหนักของ CH}_2 = 14 \quad \text{g/mol}$$

$$\text{ปริมาตรก๊าซ 1 mol ที่ 1 atm} = 22,400 \quad \text{cc/mol}$$

$$\text{Reaction rate (gCH}_2\text{/gcat.h)} = \frac{\%conversion \times 60 \times 14 \times 2}{W \times 22400}$$

ค่าการเลือกเกิด

$$\text{Selectivity of B (\%)} = (\text{mole of B product} / \text{mole of total product}) \times 100$$

เมื่อ B คือ ผลิตภัณฑ์ โดยสาร B สามารถคำนวณปริมาณสารได้จากกราฟมาตรฐาน

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายสิทธิโชค ชินสาโรจน์ เกิดวันที่ 2 เมษายน พ.ศ. 2528 ที่กรุงเทพฯ สำเร็จการศึกษา
ระดับมัธยมศึกษาจากโรงเรียนพระแม่มารีย์สาทรปีการศึกษา 2545 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญา
บัณฑิต หลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี
พระจอมเกล้าธนบุรีปีการศึกษา 2549 เข้าศึกษาระดับปริญญาโทมหาบัณฑิต หลักสูตรวิศวกรรม
ศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ
ภาคการศึกษาปลาย ปีการศึกษา 2552