

การเตรียมและทดสอบคุณลักษณะสำหรับออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียม
กับซิลิกา อะลูมินา และเซอร์โคเนีย

นางสาวอินทิรา พ่อคำทอง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

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.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION FOR MIXED OXIDES OF MESOPOROUS
TITANIA WITH SILICA, ALUMINA AND ZIRCONIA

Miss Intira Phokhathong

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

การเตรียมและทดสอบคุณลักษณะสำหรับออกไซด์ผสม
ของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา อะลูมินา และ
เซอร์โคเนีย

โดย

นางสาวอินทิรา พอค้ำทอง

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร. บรรเจิด จงสมจิตร

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.บุญสม เลิศหิรัญวงศ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

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

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

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. จุใจ ปั่นประณต)

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

อินทิรา พ้อคำทอง : การเตรียมและทดสอบคุณลักษณะสำหรับออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับซิลิกา อะลูมินา และเซอร์โคเนีย. (PREPARATION AND CHARACTERIZATION FOR MIXED OXIDES OF MESOPOROUS TITANIA WITH SILICA, ALUMINA AND ZIRCONIA)อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก:รศ.ดร. บรรเจิดจงสมจิตร, 98หน้า.

งานวิจัยนี้เน้นศึกษาเกี่ยวกับคุณลักษณะของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับซิลิกา อะลูมินา และเซอร์โคเนียและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้การเตรียมออกไซด์ผสมจากการออกซิไดซ์ไทเทเนียมคาร์ไบด์ด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 5 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เวลา 8 ชั่วโมง ซึ่งมีการเติมออกไซด์ผสมที่ขั้นตอนการออกซิไดซ์และไฮโดรไลซ์ ที่อัตราส่วน 1:1 และ 2:1 พบว่าออกไซด์ผสมที่มีการเติมซิลิกา,อะลูมินาและเซอร์โคเนีย ในเมโซพอร์สไทเทเนียที่ขั้นตอนการออกซิไดซ์ที่อัตราส่วน 2:1ให้พื้นที่ผิวสูงกว่าเมโซพอร์สไทเทเนีย และมีพื้นที่ผิวสูงที่สุดเท่ากับ 196.13, 236.20, 195.25 ตารางเมตร/กรัม ตามลำดับ

เมื่อนำออกไซด์ผสมเหล่านี้ไปประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่า ทุกตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดผลิตภัณฑ์ก๊าซมีเทนเป็นหลักและเกิดผลิตภัณฑ์ผลได้ (C₂-C₃) ปริมาณเล็กน้อย ยกเว้นตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีการเติมอะลูมินาในขั้นตอนการออกซิไดซ์ที่อัตราส่วน 1:1 เท่านั้น โดยที่ค่าคอนเวอร์ชันที่สูงที่สุดเท่ากับ 100% ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับอะลูมินาในขั้นตอนการออกซิไดซ์ ที่อัตราส่วน 1:1 นอกจากนี้ยังไม่เกิดเป็นปฏิกิริยารีเวอร์สวอเตอร์แก๊สชิฟอีกด้วย

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อ.....

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อ.....ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ปีการศึกษา2555.....

5271513921 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS : MESOPOROUS TITANIA / MIXED OXIDE / SILICA / ALUMINA / ZIRCONIA / CO₂ HYDROGENATION / COBALT CATALYST

INTIRA PHOKHATHONG : PREPARATION AND CHARACTERIZATION FOR MIXED OXIDES OF MESOPOROUS TITANIA WITH SILICA, ALUMINA AND ZIRCONIA. ADVISOR : ASSOC. PROF. BUNJERD JONGSOMJIT, Ph.D., 98 pp.

This research was studied the characteristic of “mixed Oxides” of MesoporousTitania with Silica, Alumina and Zirconia and also the efficiency of cobalt catalyst in the hydrogenation of carbon dioxide reaction. Mixed Oxides was prepared by oxidation of Titanium carbide with 5 Mof Nitric Acid at 70°C for 8 hr. The mixed oxide was added in step of oxidation and hydrolysis at the ratio 1:1 and 2:1 respectively.And it was found that the characteristic of mixed oxides that added the silica, alumina and zirconia in the mesoporoustitania in the step of oxidation at the ratio 2:1 show the larger surface than mesoporoustitania and also highest surface at 196.13, 236.20, 195.25 m²/g respectively.

On the application of these mixed oxides as support for cobalt catalyst in the hydrogenation reaction of carbon dioxide was found that all catalyst produced main product as methane and by product (C₂-C₃) except the cobalt catalyst that added the alumina in the step of oxidation at the ratio 1:1. The highest Conversion was 100% that from this cobalt catalyst. In addition, Not found the reverse water gas shift reaction in all catalysts also.

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

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

Academic Year : 2012.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดีได้ ด้วยความกรุณาและความเมตตาของ รองศาสตราจารย์ ดร.บรรเจิด จงสมจิตร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ซึ่งได้ให้คำปรึกษา ข้อชี้แนะ ตลอดจนความช่วยเหลือในหลายสิ่งหลายอย่าง ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง มา ณ ที่นี้

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เหมือนเดือน พิศาลพงศ์ ประธานสอบ วิทยานิพนธ์ และกรรมสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.จุงใจ ปั้นประณต และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โอกร เมฆาสุวรรณดำรง ที่ให้ความกรุณาในการแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ของ งานวิจัย รวมทั้งผู้ทรงคุณวุฒิที่ตรวจสอบและให้คำแนะนำในการใช้เครื่องมือในการวิจัย

กราบขอบพระคุณบุพการีและครอบครัวพ่อค้าทอง ผู้ให้ทุกสิ่งทุกอย่างกับผู้วิจัย

ขอบคุณและขอบใจ พี่ เพื่อน และน้องๆ กลุ่มวิจัยตัวแรงปฏิบัติภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่คอยแนะนำการทำวิจัย ทุ่มเทด้วยความห่วงใย และให้กำลังใจเสมอมา

ขอขอบพระคุณทุนสนับสนุนจากสำนักงานสนับสนุนการวิจัย, Thailand Research Fund (TRF) จากจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สุดท้ายนี้ประโยชน์ของการวิจัยฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบให้ผู้ที่ จะทำการศึกษาต่อเพื่อ ค้นคว้าวิทยานิพนธ์ในการพัฒนาต่อไป

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญรูป.....	ฏ
สารบัญแผนผัง.....	ต
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	3
1.3 ขอบเขตของการศึกษา.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
1.5 วิธีดำเนินการวิจัย.....	5
บทที่ 2 ทฤษฎี	6
2.1 ไทเทเนียม (IV) ไดออกไซด์, TiO_2	6
2.2 ซิลิกาไดออกไซด์, SiO_2	9
2.3 อะลูมินาไดออกไซด์, Al_2O_3	13
2.4 เซอร์โคเนียไดออกไซด์, ZrO_2	15
2.5 การเตรียมเมโซพอร์สไทเทเนีย.....	17
2.6 โคบอลต์.....	17
2.7 โคบอลต์ไดออกไซด์.....	20
2.8 โคบอลต์ที่ใช้สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20
2.9 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์.....	21
บทที่ 3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	25
3.1 การเตรียมตัวรองรับเมโซพอร์สไทเทเนีย.....	25
3.2 การเตรียมตัวรองรับผสมของไทเทเนียและซิลิกา.....	28
3.3 การเตรียมตัวรองรับผสมของไทเทเนียและอะลูมินา.....	28

	หน้า
3.4 การเตรียมตัวรองรับผสมของไทเทเนียมและเซอร์โคเนีย.....	29
3.5 การนำตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับไปใช้สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ของคาร์บอนไดออกไซด์/คาร์บอนมอนอกไซด์.....	30
บทที่ 4 วิธีการทดลอง.....	32
4.1 การเตรียมออกไซด์ผสม.....	32
4.1.1 การเตรียมออกไซด์เมโซพอร์สไทเทเนียม.....	32
4.1.2 การเตรียมออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา.....	33
4.1.3 การเตรียมตัวออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับอะลูมินา.....	33
4.1.4 การเตรียมตัวออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนีย....	33
4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนออกไซด์ผสม.....	33
4.3 การตรวจสอบคุณสมบัติของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา.....	35
4.3.1 การวิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์.....	35
4.3.2 การวิเคราะห์โดยเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน.....	35
4.3.3 การวิเคราะห์การดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์.....	35
4.3.4 การวิเคราะห์วัดโดยความร้อน.....	36
4.3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิง พลังงาน.....	36
4.3.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	36
4.4 การศึกษาเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์...	37
4.4.1 วัสดุที่ใช้.....	37
4.4.2 ระบบการทดลอง.....	37
4.4.2.1 ตั้งปฏิกรณ์.....	37
4.4.2.2 ระบบควบคุมอุณหภูมิอัตโนมัติ.....	37
4.4.2.3 ระบบเตาไฟฟ้า.....	38
4.4.2.4 ระบบการควบคุมด้วยแก๊ส.....	38
4.4.2.5 แก๊สโครมาโทกราฟี.....	38
4.4.3 วิธีการทดลอง.....	38
บทที่ 5 ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ข้อมูล.....	41

5.1	คุณลักษณะของออกไซด์ผสม.....	41
5.1.1	คุณลักษณะของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา.....	41
5.1.1.1	การวิเคราะห์พื้นที่ผิว.....	41
5.1.1.2	การวิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์.....	42
5.1.1.3	การวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	42
5.1.1.4	การวิเคราะห์วัดโดยความร้อน.....	43
5.1.2	คุณลักษณะของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับอะลูมินา.....	44
5.1.2.1	การวิเคราะห์พื้นที่ผิว.....	44
5.1.2.2	การวิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์.....	45
5.1.2.3	การวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	47
5.1.2.4	การวิเคราะห์วัดโดยความร้อน.....	47
5.1.3	คุณลักษณะของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนีย.....	49
5.1.3.1	การวิเคราะห์พื้นที่ผิว.....	49
5.1.3.2	การวิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์.....	49
5.1.3.3	การวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	50
5.1.3.4	การวิเคราะห์วัดโดยความร้อน.....	50
5.2	คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสม.....	52
5.2.1	คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์ส ไทเทเนียมกับซิลิกา.....	52
5.2.1.1	การวิเคราะห์พื้นที่ผิว.....	52
5.2.1.2	การวิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์.....	53
5.2.1.3	การวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	54
5.2.1.4	การวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	55

5.2.1.5 การวิเคราะห์หัตถ์โดยความร้อน.....	55
5.2.1.6 การวิเคราะห์การดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์....	57
5.2.2 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์ส ไทเทเนียมกับอะลูมินา.....	57
5.2.2.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว.....	57
5.2.2.2 การวิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์.....	58
5.2.2.3 การวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	58
5.2.2.4 การวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	60
5.2.2.5 การวิเคราะห์หัตถ์โดยความร้อน.....	60
5.2.2.6 การวิเคราะห์การดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์....	60
5.2.3 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์ส ไทเทเนียมกับเซอร์โคเนีย.....	62
5.2.3.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว.....	62
5.2.3.2 การวิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์.....	62
5.2.3.3 การวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	64
5.2.3.4 การวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	64
5.2.3.5 การวิเคราะห์หัตถ์โดยความร้อน.....	65
5.2.3.6 การวิเคราะห์การดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์....	66
5.3 การเปรียบเทียบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่ได้จากออกไซด์ผสม ที่สภาวะต่างๆ สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์....	66
บทที่ 6 บทสรุปการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	70
6.1 สรุปผลการทดลอง.....	70
6.1.1 คุณลักษณะของออกไซด์ผสมและตัวเร่งปฏิกิริยาบนออกไซด์ผสม ..	70

6.1.2 การเปรียบเทียบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่ได้จาก ออกไซด์ผสมที่สภาวะต่างๆ สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์.....	70
6.2 ข้อเสนอแนะ.....	71
รายการอ้างอิง.....	72
ภาคผนวก.....	78
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	98

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมแบบต่างๆ.....	6
2.2 สมบัติของเมโซพอร์สซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูงชนิดต่างๆ.....	10
2.3 ลักษณะทางกายภาพของซิลิกา.....	11
2.4 คุณสมบัติทางกายภาพของโคบอลต์.....	19
2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของคาร์บอน คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์.....	24
4.1 ภาวะในการสังเคราะห์ออกไซด์ผสมและตัวเร่งปฏิกิริยา.....	34
4.2 สภาวะในการใช้งานของเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี.....	39
5.1 พื้นที่ผิวของออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา.....	41
5.2 ขนาดของผลึกของออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา.....	43
5.3 พื้นที่ผิวของออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียมกับอะลูมินา.....	45
5.4 ขนาดของผลึกของออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียมกับอะลูมินา.....	46
5.5 พื้นที่ผิวของออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนีย.....	49
5.6 ขนาดของผลึกของออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา.....	51
5.7 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา.....	53
5.8 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา.....	55
5.9 ปริมาณพื้นที่ผิวว่องไว (Active site), ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกดูดซับทั้งหมด (total CO-chemisorptions) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกาขนาดของผลึกของออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา.....	57
5.10 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียมกับอะลูมินา.....	58
5.11 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียมกับอะลูมินา.....	59

ตารางที่	หน้า
5.12 ปริมาณพื้นที่ผิวว่องไว (Active site), ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกดูดซับทั้งหมด (total CO-chemisorptions) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกาขนาดของผลึกของออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียมกับอะลูมินา.....	62
5.13 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนีย.....	63
5.14 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนีย.....	64
5.15 ปริมาณพื้นที่ผิวว่องไว (Active site), ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกดูดซับทั้งหมด (total CO-chemisorptions) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกาขนาดของผลึกของออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนีย.....	67
5.16 ค่าคอนเวอร์ชัน อัตราเร็วของปฏิกิริยา ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ และค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่อหนึ่งตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ เมื่อทดสอบด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์.....	68
ก.1 การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของเมโซพอร์สไทเทเนียม.....	79
ก.2 การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา.....	81
ก.3 การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับอะลูมินา..	83
ก.4 การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนีย	85
ก.5 การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของเมโซพอร์สไทเทเนียม.....	86
ก.6 การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา.....	89
ก.7 การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับอะลูมินา.....	91
ก.8 การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนีย.....	93

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียม.....	8
2.2 ความเสถียรทางความร้อนของอะลูมินาเฟสต่างๆ.....	14
2.3 การจัดเรียงตัวของอะตอมอะลูมิเนียมกับออกซิเจนมีระนาบที่ขนานกับฐาน.....	15
2.4 หน่วยเซลล์ของโครงร่างผลึกแต่ละเฟส.....	16
2.5 โครงสร้างของมอนอคลินิก (monoclinic), เตตระโกนอล (tetragonal), และคิวบิกหรือ ลูกบาศก์ (Cubic) เซอร์โคเนีย.....	16
5.1 รูปแบบการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา.....	43
5.2 ผลการวิเคราะห์เทอร์มอลกราฟิเมตริกของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา	44
5.3 ผลการวิเคราะห์เทอร์มอลดิฟเฟอเรนเชียลของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับ ซิลิกา.....	45
5.4 รูปแบบการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับอะลูมินา....	46
5.5 ผลการวิเคราะห์เทอร์มอลกราฟิเมตริกของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับ อะลูมินา.....	48
5.6 ผลการวิเคราะห์เทอร์มอลดิฟเฟอเรนเชียลของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับ อะลูมินา.....	48
5.7 รูปแบบการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนีย...	50
5.8 ผลการวิเคราะห์เทอร์มอลกราฟิเมตริกของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับ เซอร์โคเนีย.....	51
5.9 ผลการวิเคราะห์เทอร์มอลดิฟเฟอเรนเชียลของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับ เซอร์โคเนีย.....	52
5.10 รูปแบบการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์ส ไทเทเนียมกับซิลิกา.....	54
5.11 ผลการวิเคราะห์เทอร์มอลกราฟิเมตริกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของ เมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา.....	56

รูปที่	หน้า
5.12 ผลการวิเคราะห์เทอร์มอลดิฟเฟอเรนเชียลของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของ เมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา.....	56
5.13 รูปแบบการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์ส ไทเทเนียมกับอะลูมินา.....	59
5.14 ผลการวิเคราะห์เทอร์มอลกราฟิเมตริกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมระหว่าง เมโซพอร์สไทเทเนียมกับอะลูมินา.....	61
5.15 ผลการวิเคราะห์เทอร์มอลดิฟเฟอเรนเชียลของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของ เมโซพอร์สไทเทเนียมกับอะลูมินา.....	61
5.16 รูปแบบการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์ส ไทเทเนียมกับเซอร์โคเนีย.....	63
5.17 ผลการวิเคราะห์เทอร์มอลกราฟิเมตริกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซ พอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนีย.....	65
5.18 ผลการวิเคราะห์เทอร์มอลดิฟเฟอเรนเชียลของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของ เมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนีย.....	66
5.19 อัตราการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียม กับซิลิกา อะลูมินา และเซอร์โคเนีย.....	69
5.20 คอนเวอร์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา อะลูมินา และเซอร์โคเนีย.....	69
ก.1 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ เมโซพอร์สไทเทเนียม.....	79
ก.2 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกาเมื่อวิเคราะห์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	80
ก.3 การกระจายตัวของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกาเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้อง จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	81

รูปที่	หน้า
ข.4	
โครงสร้างทางสัตวศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนียเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	96

สารบัญแนผนผง

แผนผงที่	หนา
1.1 วิธีดําเนินงานวิจัย.....	5
2.1 การเตรียมเมโซพอร์สไทเทเนียจากไทเทเนียมคาร์ไบด์.....	17
2.2 กลไกการเกิดกรดฟอร์มิกจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยตัวเร่ง ปฏิกิริยาโรเดียม.....	22
2.3 กลไกการเกิดเมทานอลจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยตัวเร่ง ปฏิกิริยาวิวิทพันธ์.....	23
4.1 ระบบของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์.....	39

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

ปัจจุบันมีการสังเคราะห์ตัวรองรับเพื่อใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างแพร่หลาย และขนาดของรูพรุนที่พบในตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีหลายขนาด เช่น ขนาดใหญ่ ขนาดกลาง และขนาดเล็ก โดยการเตรียมตัวรองรับนั้นสามารถทำได้จากวิธีการตกตะกอน วิธีโซลเจล และวิธีไฮโดรไลซิส ซึ่งคุณสมบัติของตัวรองรับที่ได้ คือ ต้องการเตรียมตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูง เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์ต่างๆ เช่น การดูดซับ การแยก และการใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

งานวิจัยส่วนใหญ่ในด้านการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยามุ่งเน้นไปที่การเตรียมตัวรองรับชนิดคาร์บอน ไทเทเนีย ซิลิกา เซอร์โคเนีย อะลูมินา เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง ทำให้ส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยา [Sou, 1997; Storsaeter, 2005] ตัวรองรับชนิดไทเทเนียถูกนำไปใช้งานทางด้านตัวเร่งปฏิกิริยามากมาย เช่น ปฏิกิริยารีดักชัน [Aida, 2007] ปฏิกิริยาออกซิเดชัน [Ando, 2004 ; Asghari, 2006] และปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน [Bicker, 2003 ; Bower 2008; Aekkarat, 2009] การใช้งานตัวรองรับที่มีรูพรุนขนาดกลางช่วยลดข้อจำกัดของค่าสัมประสิทธิ์ของการถ่ายเทมวล [Zhimming, 2011] ซึ่งการเตรียมตัวรองรับชนิดนี้สามารถทำได้โดยการเติมสารลดแรงตึงผิวเข้าไปในสารอะลูมิโนซิลิเกต และทำให้เกิดเจลซิลิเกตขึ้น [Kreage, 1992 ; Beck, 1992] และใช้หลักการพื้นฐานของปฏิกิริยาการควบแน่นและการเกิดพอลิเมอร์ของสารอนินทรีย์กับสารลดแรงตึงผิวที่เป็นสารอินทรีย์ โครงสร้างของรูพรุนขนาดกลางเกิดจากการกำจัดสารลดแรงตึงผิวด้วยวิธีการแคลไซน์

การเตรียมตัวรองรับเมโซพอร์สไทเทเนีย ถูกค้นพบครั้งแรกในปี 1995 โดยการใช้สารลดแรงตึงผิวอัลคิลฟอสเฟตและไทเทเนียมไอโซพอร์ออกไซด์ บิสอะซิติดอะซิโตเนท [Antonelli, 1995] หลังจากนั้นมีการพัฒนาการเตรียมด้วยวิธีการอื่นๆ เช่น โซลเจล [Wang, 2000 ; Tunde et al., 2006] ไฮโดรไลซิส [Liu, 2004 ; Huang, 2005 ; Aihua, 2010] ในงานวิจัยของ Shield et al. [2007] มีการเตรียมโดยวิธีออกซิไดซ์ของไทเทเนียมคาร์ไบด์ด้วยกรดไนตริก ซึ่งเป็นวิธีการที่เกิดขึ้นในขั้นตอนเดียว และใช้สภาวะกลางที่อุณหภูมิ 70 °C ความเข้มข้นของกรดไนตริก 5 M พบว่า สามารถเตรียมตัวรองรับเมโซพอร์สไทเทเนียที่มีพื้นที่ผิวสูง และได้ทำการวิจัยในการเลือกใช้กรดที่สามารถนำมาออกซิไดซ์ได้ เช่น HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, KMnO₄, K₂Cr₂O₇, Na₂S₂O₇, Na₂CrO₄ และ H₂O₂ พบว่า ไม่สามารถนำกรดเหล่านี้มาเตรียมตัวรองรับชนิดนี้ได้

นอกจากนี้ยังมีการพัฒนาการเตรียมตัวรองรับผสมกับโลหะอื่น เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวและลดข้อจำกัดในด้านความเสถียรภาพต่อความร้อน เช่น ตัวรองรับผสมระหว่างไทเทเนียกับซิลิกา [Mathias, 2011] ไทเทเนียกับอะลูมินา [Zhimoming, 2011 ; Weiyang, 2011] และไทเทเนียกับเซอร์โคเนีย [Chaunzhi, 2011] งานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาการเตรียมตัวรองรับผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับซิลิกา อะลูมินา และเซอร์โคเนีย ด้วยวิธีออกซิไดซ์ของกรดไนตริกโดยการหาขั้นตอนการเติมโลหะออกไซด์ที่เหมาะสม และหาอัตราส่วนที่เหมาะสมของออกไซด์ผสม นอกจากนี้ยังศึกษาถึงการนำออกไซด์ผสมนี้ไปใช้เป็นตัวรองรับของโลหะโคบอลต์เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ หลังจากนั้นทำการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวรองรับที่ได้นี้ทั้งทางด้านกายภาพและเคมี รวมถึงความสามารถของการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องมือชนิดต่างๆ เช่น การดูดซับทางกายภาพของก๊าซไนโตรเจน (N₂ Physisorption) การดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO Chemisorptions) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD) เครื่องวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (TG/DTA) และเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี (GC)

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับซิลิกา อะลูมินา และเซอร์โคเนียด้วยวิธีออกซิไดซ์ของกรดจากสารตั้งต้นไทเทเนียมคาไบด์
2. ศึกษาคุณลักษณะทางด้านกายภาพและด้านเคมีของเมโซพอร์สไทเทเนีย และออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียผสมกับซิลิกา อะลูมินา และเซอร์โคเนีย
3. นำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์ทางด้านตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยการนำไปใช้เป็นตัวรองรับในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ เพื่อใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

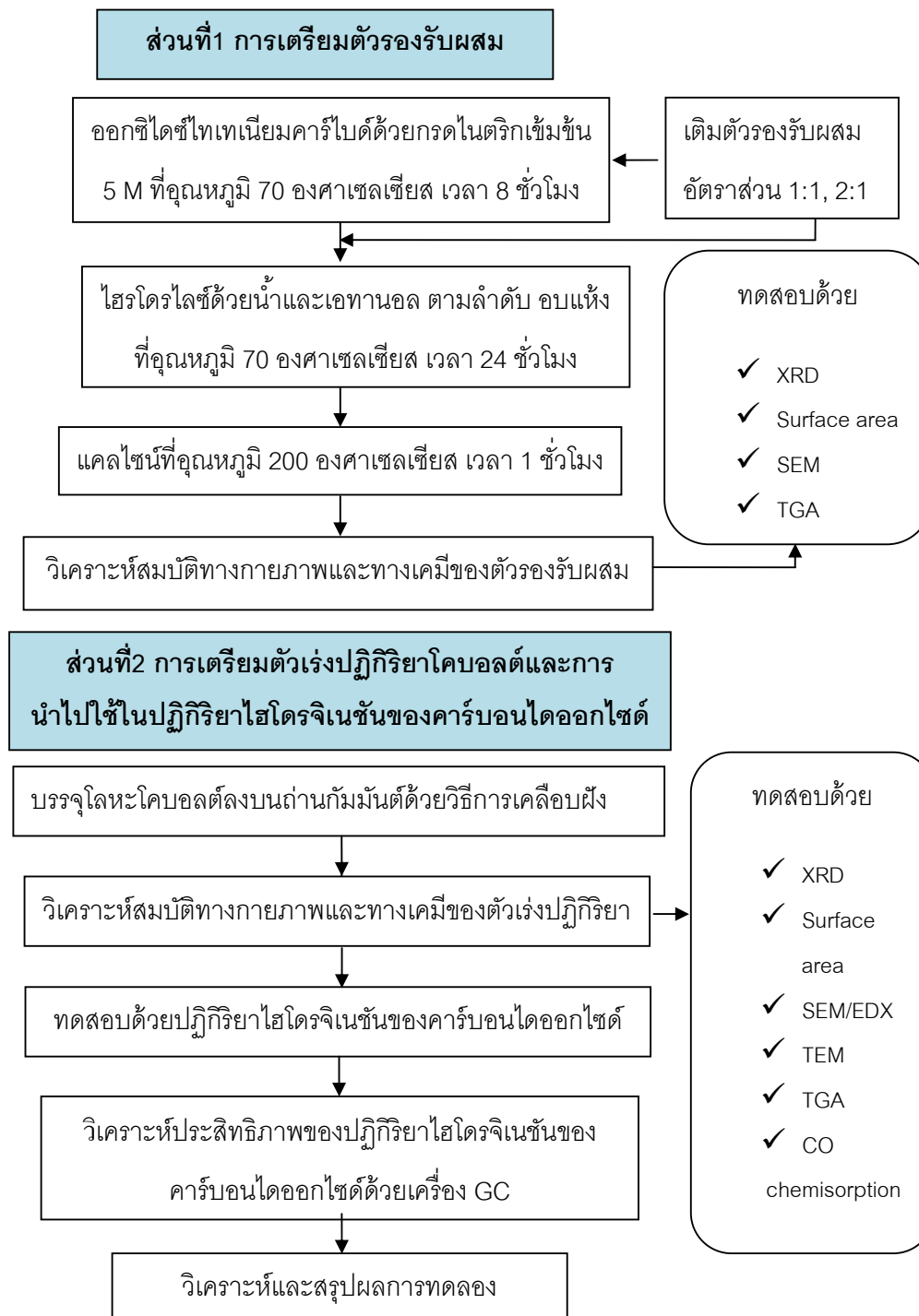
1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมตัวรองรับเมโซพอร์สไทเทเนียด้วยวิธีออกซิไดซ์ของกรดจากสารตั้งต้นไทเทเนียมคาไบด์ และการเตรียมออกไซด์ผสมของไทเทเนียกับซิลิกา อะลูมินา และเซอร์โคเนีย
2. ทำการทดลองหาขั้นตอนการเติมโลหะออกไซด์และอัตราส่วนที่เหมาะสมในการเตรียมตัวรองรับผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับซิลิกา อะลูมินา และเซอร์โคเนีย โดยใช้สารตั้งต้นของตัวรองรับผสมชนิดเตตระเอทานอลซิลิเกต, อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ และเซอร์โคเนียไฮดรอกไซด์ ตามลำดับ
3. การประยุกต์ใช้งานของตัวรองรับผสมด้วยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ และนำไปใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์
4. ศึกษาคุณลักษณะตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องมือต่างๆ ได้แก่ N_2 Physisorption, SEM, TEM, TG/DTA, XRD, CO-Pulse chemisorptions, และ GC
5. เปรียบเทียบและวิเคราะห์หาสาเหตุของผลการวิเคราะห์คุณลักษณะตัวรองรับเมโซพอร์สไทเทเนียกับตัวรองรับผสม รวมทั้งประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำไปใช้งาน
6. สรุปผลการศึกษา

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

จากการศึกษาครั้งนี้ทำให้ทราบถึงสถานะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวรองรับผสมออกไซด์ของเมโซพอร์สไทเทเนียมซีลิกา อะลูมินา และเซอร์โคเนีย (ช่วงของการเติม และอัตราส่วนของ การเติมออกไซด์ผสม) หลังจากนั้นนำตัวรองรับผสมนี้ไปประยุกต์ใช้เพื่อเพิ่มทางเลือกของตัวรองรับสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์เพื่อใช้กับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ คาร์บอนไดออกไซด์

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย



แผนผังที่ 1.1 วิธีดำเนินการวิจัย

บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 ไทเทเนียม (IV) ไดออกไซด์, TiO_2

ไทเทเนียม (IV) ไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นได้เองในธรรมชาติ มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบโครงร่างผลึกที่มีอยู่ 3 ชนิด คือ อนาเทส (Anatase) รูไทล์ (Rutile) และบรูคไคต์ (Brookite) ลักษณะโครงร่างผลึกทั้งสามชนิดนี้มีความแตกต่างกันที่การประกอบกันของ TiO_2 ⁶⁻ ออกตะฮีดรอล (TiO_2 ⁶⁻ Octahedral) ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกไทเทเนียมรูปแบบต่างๆ แสดงไว้ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมแบบต่างๆ [Carp et al., 2004]

โครงสร้างผลึก	รูปแบบ	เซลล์หน่วย (Unit cell)	ความหนาแน่น (กก. ต่อ ลบ.ม.)	ค่าคงที่แลสทิส (นาโนเมตร)		
				a	b	c
อนาเทส	เตตระโกนอล	$D4a19.4TiO_2$	3830	0.3733	-	0.937
รูไทล์	เตตระโกนอล	$D4h12.3TiO_2$	4240	0.4584	-	0.2953
บรูคไคต์	ออร์โธรมบิก	$D4h15.8TiO_2$	4170	0.5436	0.9166	0.5135

เฟสอานาเทสเป็นลักษณะที่มีคุณสมบัติทางด้านเสถียรสูงในสภาวะอุณหภูมิต่ำ ดังนั้นจึงพบได้น้อยในหินไฟ และยังมีการปนเปื้อนของสิ่งเจือปนต่างๆ เช่น เหล็ก โครเมียม วาเนเดียม ซึ่งส่งผลทำให้ไทเทเนียมมีสีดำ

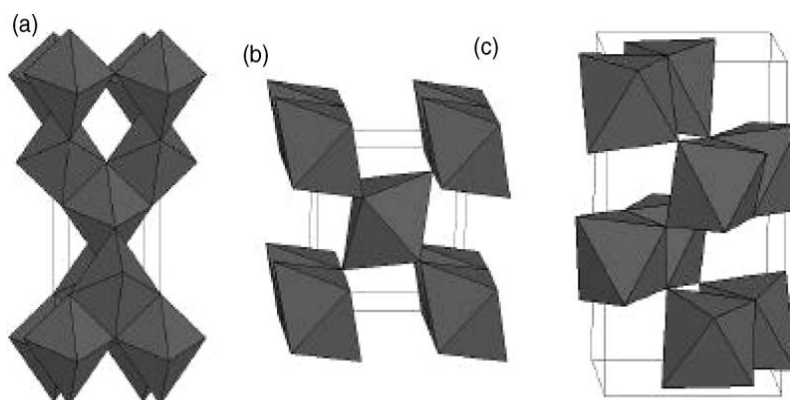
นอกจากนี้เฟสอานาเทสมีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่ขนาด 11 นาโนเมตร บรูคโคตที่ 11-35 นาโนเมตรและ รูไทน์ที่ขนาดใหญ่กว่า 35 นาโนเมตร [Zhang et al., 2000]

เนื่องจากไทเทเนียมออกไซด์ทั้งสามเฟสสามารถเตรียมจากวิธีการที่หลากหลาย แต่มีเพียงเฟสรูไทน์เท่านั้นที่มีความเสถียรภาพต่อความร้อนสูง ซึ่งจะพบมากในโครงร่างผลึกที่มีขนาดเล็ก การเปลี่ยนแปลงเฟสอานาเทสไปเป็นเฟสรูไทน์สามารถทำได้โดยวิวัฒนาการของ $ca. 12.6 \text{ kJ/mol}$ (3.01 kcal/mol) แต่อัตราการเปลี่ยนแปลงขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและกระบวนการของสารตั้งต้นที่อาจจะมีตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวยับยั้งในการเกิดปฏิกิริยา ในช่วงที่อุณหภูมิต่ำคอนเวอร์ชันของการเปลี่ยนจากเฟสอานาเทสไปเป็นเฟสรูไทน์สามารถวัดอัตราการเปลี่ยนแปลง คือ $ca. 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ แต่ไม่ได้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ การเปลี่ยนแปลงนี้เป็นการเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับไม่ได้ ซึ่งค่า ΔG ของการเปลี่ยนเฟสอานาเทสนี้มีค่าติดลบ

ส่วนเฟสบรูคโคตผลิตได้จากการให้ความร้อนของอสังฐานไทเทเนียมออกไซด์ สามารถเตรียมได้จากอัลคัลไทเทเนทของโซเดียมไทเทเนทกับโซเดียมหรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ในตู้อบความดันสูง (Autoclave) ที่อุณหภูมิ $200 - 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ เฟสที่สำคัญเชิงพาณิชย์ของไทเทเนีย คือ เฟสอานาเทสและเฟสรูไทน์ และสามารถแบ่งทั้งสองเฟสนี้ได้จากการวิเคราะห์โดยการใช้เทคนิคการกระเจิงแสงของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction spectrometry)

แม้ว่าทั้งเฟสอานาเทสและเฟสรูไทน์จะมีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล จะมีลักษณะเป็นแอนไอโซโทรปิก แต่ไม่มีลักษณะไอโซมอร์ฟได้ดังรูปที่ 2.1 จึงทำให้มีสมบัติทางกายภาพ เช่น ค่าดัชนีการกระเจิงแสงขึ้นอยู่กับทิศทางที่สัมพันธ์กับการตัดของผลึก ดังนั้นจึงนิยมนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารตั้งต้น ซึ่งมีลักษณะพิเศษระหว่างทิศทางของการสูญเสียผลึกเพราะมีการจัดเรียงตัวของอนุภาคขนาดเล็กอย่างอิสระเป็นจำนวนมาก จึงเป็นสาเหตุที่ต้องนำมาพิจารณา

ในสมบัติด้านนี้ และเฟสอเนกที่เกิดขึ้นทั่วไป มีโครงสร้างใกล้เคียงกับออกทระฮีดรอล และเฟสรูไทน์ ซึ่งเฟสรูไทน์นี้มีความเสถียรภาพต่อความร้อนสูง ดังนั้นจึงเป็นเฟสที่มีความสำคัญในการนำไปประยุกต์ใช้งานมากกว่าเฟสอื่น



รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียม (a) เฟสอเนก (b) เฟสรูไทล์ (c) เฟสบรูคไคต์

[Carp, 2004]

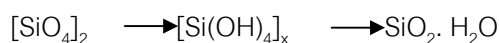
การวิเคราะห์หาสมบัติทางกายภาพของทิศทางโครงสร้างผลึก สามารถทำได้ทั้งเฟสรูไทล์ที่เกิดในธรรมชาติและที่ได้จากการสังเคราะห์ เฟสอเนกที่ได้จากธรรมชาติ และเฟสบรูคไคต์ที่ได้จากธรรมชาติเช่นกัน การวัดดัชนีของการกระเจิงแสงของไทเทเนียมต้องทำโดยการใช้โครงสร้างผลึกซึ่งมีการจัดเรียงตัวกับส่วนของแกนผลึกที่วัดได้จากปริซึม จึงสามารถวัดขนาดผลึกของทั้งสามเฟสนี้ได้ อย่างไรก็ตามมีเพียงเฟสรูไทน์เท่านั้นที่มีลักษณะเป็นผลึกเทียมขนาดใหญ่จากการละลาย ค่าดัชนีการกระเจิงแสงของเฟสรูไทน์ คือ 2.75 ค่าคงที่ของเฟสรูไทล์ที่มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงตามทิศทางของผลึกและการเปลี่ยนแปลงของสัมประสิทธิ์ของสารแต่ละตัวในสูตร (Stoichiometric formula) สำหรับไทเทเนียมเฟสรูไทน์ที่มีลักษณะเป็นผง มีค่าเฉลี่ยของค่าคงที่นี้ที่ 114 และค่าคงที่ของเฟสอเนก คือ 48

ไทเทเนียมมีความเสถียรต่อความร้อน (Mp 1855 °c) และมีความต้านทานสูงต่อการดึงดูดต่อสารเคมี เมื่อให้ความร้อนสูงภายใต้สุญญากาศ มีการสูญเสียออกซิเจนเล็กน้อยเพื่อที่จะเปลี่ยน

องค์ประกอบเป็น $\text{TiO}_{1.97}$ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสีน้ำเงินดำ แต่เมื่อให้ความร้อนในอากาศ ทำให้สามารถเปลี่ยนกลับไปเป็นสีขาวได้ดังเดิม

2.2 ซิลิกาออกไซด์, SiO_2

ซิลิกามีพื้นที่ผิวสูง มีสูตรทั่วไปคือ SiO_2 เป็นตัวรองรับที่ได้รับความนิยมในการนำไปใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในทางอุตสาหกรรมเช่นกัน แต่ซิลิกามักมีความเสถียรทางความร้อนที่ต่ำกว่าอะลูมินา ในบรรยากาศบางประเภทและเมื่อสัมผัสกับไอน้ำ อาจเกิดสารประกอบไฮดรอกไซด์ที่ระเหยได้ นอกจากนี้ยังขึ้นรูปได้ยากกว่า อย่างไรก็ตามสารประกอบระหว่างอะลูมินาและซิลิกาหรืออะลูมินซิลิเกตใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญในปฏิกิริยาคาตาไลติกแครกกิง เนื่องมาจากความเป็นกรดสูงเมื่อเทียบกับอะลูมินาหรือซิลิกาเพียงอย่างเดียว ซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวสูงสามารถเตรียมได้จากการเผาออร์แกโนซิลิเกตหรือการนิวทรัลไลเซชันของสารละลายอัลคาไลด์ของซิลิเกต เป็นกรดพอลิเมอร์ริคซิลิก (polymeric silicic acid) ซึ่งตกตะกอนเป็นไฮเดรตเจล สายโซ่ของพอลิเมอร์ริคซิลิกจะเกิดเป็นโครงข่ายที่มีพื้นที่ผิวสูง มีรูพรุนที่เชื่อมต่อกัน ที่มีขนาดต่างๆ จากนั้นเมื่อนำเจลไปอบแห้งและเผา ก็จะได้ซิลิกาที่มีพื้นที่ผิว 300-400 ตร.ม.ต่อกรัม ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการเผา



ซิลิกามีความเป็นกรดน้อยกว่าอะลูมินา แต่สามารถสังเคราะห์ให้มีความเป็นรูพรุนสูงเหมาะสำหรับนำไปผลิตเป็นโมโนลิธ นอกจากนี้ยังมีซิลิกาที่มีรูพรุนที่เป็นระเบียบ เช่น MCM-41 ที่มีพื้นที่ผิวสูงและมีรูพรุนรูปหกเหลี่ยมขนาด 2-10 นาโนเมตร

ในปัจจุบันมีการสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูงขึ้นมากมายหลายชนิดดังตัวอย่างในตารางที่ 2.2 ลักษณะทั่วไปของซิลิกา แสดงดังตารางที่ 2.3

มีการใช้ซิลิกาในรูปแบบทั่วไปในงานด้านโยธา ซึ่งได้จากหินเหล็กไฟโบราณในยุคหินจนถึงการใช้เป็นภาชนะในยุคสมัยใหม่ เพราะสามารถใช้ประโยชน์ได้อย่างหลากหลายและขึ้นอยู่กับรูปที่เกิดขึ้น และซิลิกานี้สามารถเรียกได้หลากหลายมากกว่าแร่ธาตุชนิดอื่นๆ ชื่อเก่าของ

หินเหล็กไฟหลายชื่อมีการสูญหายไปแล้วและมีการเกิดซ้ำได้น้อยมาก แต่ปัจจุบันใช้ชื่อว่า ควอตซ์ที่ใช้สำหรับอัญมณี เป็นที่รู้จักกันในการประหยัดของผู้ค้าอัญมณี หลังจากนั้นมีการวิจัยสมัยใหม่เพื่อแสดงความชัดเจนของโครงสร้างผลึกซิลิกาที่มีความหลากหลาย บางส่วนมีการเชื่อมต่อกับอนุภาคนิวมิ

ตารางที่ 2.2 สมบัติของเมโซพอร์ซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูงชนิดต่างๆ

[Chouyyok et al., 2009]

ชนิดของซิลิกา	พื้นที่ผิว (ตร.ม.ต่อกรัม)	ปริมาตรรูพรุน (ลบ.ซม.ต่อกรัม)	ขนาดรูพรุน (นาโนเมตร)
MCM-41	888	0.84	3.2
SBA-15	798	1.06	5.4
MCF	618	1.6	14.6

ชื่อของซิลิกาที่มีความแตกต่างกันหลายชนิด เพื่อจำแนกชนิดและการจัดเรียงตัวอย่างกว้างขวาง นอกจากนี้ยังพบว่า มีการอธิบายทั่วไปในความหลากหลายของซิลิกา บทความหรือผู้เขียนหวังว่า จะทำให้นักวิทยาศาสตร์สามารถจำแนกชื่อได้ ดังนั้นจึงใช้เทอมแตกต่างกัน ซึ่งเป็นสาเหตุสำหรับการค้นหาคำจำกัดความที่น่าเบื่อ

ชื่อที่มีความหลากหลายในลำดับของรูปที่ขึ้นอยู่กับอนุภาคนิวมิ การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกเกิดขึ้นที่อนุภาคนิวมิสังเกตเมื่อมีช่วงเวลามากพอสำหรับการแสดงการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึกในห้องปฏิบัติการมีการนำไปใช้ในด้านตัวเร่งปฏิกิริยาบ่อยครั้ง นอกจากการเปลี่ยนแปลงที่อนุภาคนิวมิวิฤติแล้ว ความน่าจะเป็นของกรณีนี้เหมือนกับเปลี่ยนจากสถานะที่ไม่เสถียรไปสู่ควอตซ์ที่อนุภาคนิวมิบรรยากาศ โดยเฉพาะหลังจากที่มีช่วงชั้นเวลายาวนาน รูปของการทำให้เย็นอย่างรวดเร็วหรือตัวกลางที่ทำให้เกิดความร้อนไม่ได้เกิดขึ้นในรูปของไซนที่มีความเสถียร แต่การเปลี่ยนแปลงโดยตรงจากหนึ่งไปสู่อื่นๆ ปราศจากผลิตภัณฑ์ตัวกลาง การเกิดโครงสร้างผลึกส่วนมากมีสังเกตการเปลี่ยนแปลงที่พบจากการเกิดที่ช่วงอนุภาคนิวมิสูงและต่ำสุด

a) แก้วซิลิกา (Silica glass) เป็นอสังฐานที่มีลักษณะเป็นแก้วและไม่มีโครงร่างผลึก มีความเสถียรต่ำกว่าจุดหลอมเหลวและเหนืออุณหภูมิ "gc" ของเหลวที่มีความเย็นสูงนี้สามารถเรียกเป็นชื่ออื่นๆ คือ แก้วควอตซ์ (Quartz glass), แก้วหลอม (Fused glass), ควอตซ์หลอม (Fused quartz) ส่วนมากที่อุณหภูมิบรรยากาศสามารถพบรูปคริสโตบาไลต์ (cristobalite) ได้เพียงเล็กน้อย

ตารางที่ 2.3 ลักษณะทางกายภาพของซิลิกา

คุณสมบัติ	
ชื่อทั่วไป	ซิลิกา
สูตรโมเลกุล	SiO ₂
มวลโมเลกุล	60.1 กรัมต่อโมล
ลักษณะที่ปรากฏ	สีขาวหรือของแข็งไม่มีสี (บริสุทธิ์)
ความหนาแน่นและเฟส	2.6 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (ของแข็ง)
ค่าการละลายในน้ำ	ไม่สามารถละลายได้
จุดหลอมเหลว	1610 °C
จุดเดือด	2230 °C

b) คริสโตบาไลต์ (Cristobalite) เป็นไอโซเมทริกหรือคล้ายกับไอโซเมทริก มีช่วงอุณหภูมิ "gc" ที่ 1710 °C เมื่อเพิ่มอุณหภูมิคริสโตบาไลต์สามารถเปลี่ยนแปลงไปเป็นแก้วได้ หรือจากแก้วไปเป็นคริสโตบาไลต์เมื่อมีการลดอุณหภูมิ คริสโตบาไลต์สามารถเรียกได้หลายแบบ เช่น เบต้าคริสโตบาไลต์หรือเรียกว่าคริสโตบาไลต์ที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากอุณหภูมิสูง เกิดจากช่วง "gc" ในการทำให้เย็นหรือเรียกว่าไอโซเมทริกและในการทำให้เย็นของโครงร่างผลึกจะเปลี่ยนเป็นแอลฟาคริสโตบาไลต์หรือคริสโตบาไลต์ที่อุณหภูมิต่ำที่ 200-275 °C เพื่อเตรียมการทำให้เย็นอย่างรวดเร็วผ่านช่วง "ct" และ "tg" ซึ่งจะเป็นเตตระโกนอล

c) ไตรไดไมท์ (Tridimite) มีรูปแบบเป็นเฮกซะโกนอลที่มีลักษณะเป็นพีรามิต 2 อัน มีช่วงอุณหภูมิ "ct" ที่ $1470\text{ }^{\circ}\text{C}$ เมื่อมีการให้ความเย็นคริสโตบาลไลท์สามารถเปลี่ยนเป็นไตรไดไมท์ได้ แก้วมีลักษณะเป็นไตรไดไมท์ได้ที่อุณหภูมิ $1670\text{ }^{\circ}\text{C}$ ถ้ามีการทำให้เย็นอย่างรวดเร็วในช่วง "gc" เบต้าคริสโตบาลไลท์อันดับที่ 2 หรือไตรไดไมท์ที่อุณหภูมิสูงกว่า สามารถผลิตได้ในช่วงอุณหภูมิสูงจากการทำให้เย็นในช่วง "ct" และเมื่อโครงสร้างผลึกนี้สามารถเปลี่ยนเป็นเบต้าคริสโตบาลไลท์อันดับที่ 1 หรือเรียกว่าไตรไดไมท์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า การทำให้เย็นอย่างรวดเร็วในอุณหภูมิ $163\text{ }^{\circ}\text{C}$ มีการเปลี่ยนแปลงของช่วง "tg" จึงมีการเปลี่ยนกลับไปเป็นแอลฟาไตรไดไมท์หรือไตรไดไมท์ที่อุณหภูมิต่ำ และเมื่อทำให้เย็นที่อุณหภูมิ $117\text{ }^{\circ}\text{C}$ ทำให้เปลี่ยนเป็นไตรไดไมท์ธรรมชาติได้

d) ควอตซ์ (Quartz) มีรูปร่างแบบเฮกซะโกนอล เกิดจากไตรไดไมท์ในช่วง "tg" ที่มีการทำให้เย็นในอุณหภูมิ $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ แก้วอาจจะเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกควอตซ์ที่การทำให้เย็นในอุณหภูมิต่ำอย่างรวดเร็ว $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในช่วงการเปลี่ยนแปลงของ "gc", "gt" และ "ct" เบต้าควอตซ์หรือควอตซ์ที่มีอุณหภูมิสูงเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้ในช่วงอุณหภูมิสูง เกิดขึ้นที่จุด "tg" มีรูปร่างแบบเฮมิฮีดรอล (Hemihedral) การทำให้เย็นของโครงสร้างผลึกจะทำให้สามารถเปลี่ยนเป็นแอลฟาควอตซ์ หรือเรียกว่า ควอตซ์ที่อุณหภูมิต่ำที่อุณหภูมิ $573\text{ }^{\circ}\text{C}$ พบว่าได้แร่ธาตุที่มีความเสถียรที่อุณหภูมิต่ำ มีรูปร่างแบบเตตระฮีดรอล แสดงความมีขั้วที่แกน c และสามารถแบ่งเป็นควอตซ์ทางด้านขวาและควอตซ์ทางด้านซ้าย

e) ชาร์ลโดนี (Chalcedony) มีรูปร่างแบบผลึกคริสโต (Cryptocrystalline) หรือเป็นแร่ธาตุที่มีขนาดละเอียด ซึ่งไม่สามารถพบได้ในไดอะแกรมของสมดุลทางความร้อน เมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิจนถึง $725\text{-}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ สามารถเปลี่ยนเป็นไตรไดไมท์ได้ หลังจากนั้นจะอยู่ในรูปของไตรไดไมท์ปกติ ชาร์ลโดนีสามารถพบได้ในการตกตะกอนของสารละลาย และอาจจะเป็นสารผสมระหว่างแก้วและควอตซ์หรือน่าจะเป็นตัวกลางของผลิตภัณฑ์ในการกำจัดน้ำของโอปอลที่มีลักษณะเป็นของเหลวคล้ายวุ้น

f) ซิลิกาเหลว (Colloidal silica) มีลักษณะที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบและสามารถอธิบายได้ภายใต้โอปอลทั่วไป ซิลิกอนเกิดจากการรวมกันของออกซิเจนในธรรมชาติกับรูปของซิลิกาและซิลิเกต ซิลิเกตมีโครงสร้างเชิงซ้อนประกอบด้วย SiO_4 ที่มีโครงสร้างเตตระฮีดรอลรวมกับจำนวนของโลหะซิลิกอนไม่สามารถพบได้ในธรรมชาติในธาตุอิสระทั่วไป แม้กระทั่งรูปของธาตุซิลิกอนทั้งหมด ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีขนาดใหญ่ที่สุดเป็นอันดับที่ 3 รองจากไฮโดรเจนและคาร์บอน ซิลิเกตมีมากกว่า

1000 ชนิดที่ได้จากธรรมชาติประกอบด้วยดินขาว แร่ไมกา แร่ฟันม้า แร่แกรนิต เส้นใยหิน และ hornblend ดังนั้น ซิลิเกตธรรมชาติจึงมีโครงสร้างที่ประกอบด้วยออร์โทซิลิเกต (SiO_4^{4-}) ไพโรซิลิเกต ($\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$) และโครงสร้างซับซ้อนอื่นๆ เช่น $(\text{SiO}_3)_n^{2-}$ มีการจัดเรียงตัวของวงแหวนอะซิลิเกตในสายโซ่หรือไพโรซีน $(\text{SiO}_3^{2-})_n$ และแอมฟิโบล์ $(\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-})_n$ ในสายโซ่ไม่จำกัด ส่งผลให้แร่ซิลิเกตในธรรมชาติจึงประกอบด้วยแร่ต่างๆไป เช่น ทริโมไลท์ ($\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2\text{Si}_8\text{O}_{22}$) ดีออปไซด์ ($\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$) เกาลิน ($\text{H}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$) มอนท์โมริลโลไนท์ ($\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$) เทล ($\text{Mg}_3[(\text{OH})_2\text{SiO}_{10}]$) มัสโคไวท์ (เป็นแร่ไมกาที่ไม่มีสี, $\text{H}_2\text{KA}_3(\text{SiO}_4)_3$) เฮมิมอไฟท์ ($\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) เบอริล ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) ไชคอน (ZrSiO_4) บีโทยท์ ($\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$) เฟลสปาร์ (KAlSi_3O_8) ซีโอไลท์ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) เนพไฟรท์ ($\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{SiO}_3)_4$) เอนสเตไต์ (MgSiO_3) เซอร์เพนไทน์ ($\text{H}_4\text{Mg}_3\text{SiO}$) เจเดทท์ ($\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2$) โทพาซ ($\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$) และทัวมาไลน์ ($\text{H},\text{Li},\text{K},\text{Na} \cdot \text{Al}_3(\text{BOH})_2\text{SiO}_{19}$) ชั้นอื่นๆ ของสารประกอบซิลิกอนยังคงเหมือนกับทราย ควอตซ์ หินเหล็กไฟ เขี้ยวหนูมาน หินโมรา โอปอล หินพวกโมรา และผลึกของหิน

2.3 อะลูมินาออกไซด์, Al_2O_3

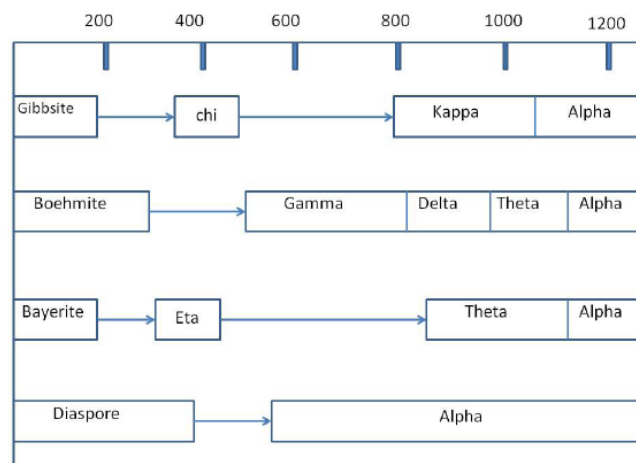
อะลูมินาเป็นตัวรองรับที่มีการใช้งานมาก เนื่องจากมีความเสถียรทางความร้อนสูงเพราะมีสมบัติทางกายภาพ เคมี และสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาที่หลากหลาย มีทั้งโครงสร้างแบบอสังฐานและโครงสร้างผลึก มีสูตรทั่วไปคือ Al_2O_3 พื้นที่ผิวมีค่าตั้งแต่ 0.5-600 ตร.ม.ต่อกรัม สมบัติเหล่านี้และความเป็นกรดของอะลูมินาขึ้นอยู่กับวิธีการสังเคราะห์ ความบริสุทธิ์ การคายน้ำ และการบำบัดด้วยความร้อน เป็นต้น อะลูมินาที่มีพื้นที่ผิวและความเป็นกรดสูงสามารถสังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนโดยสารละลายกรดหรือเบส

การกำจัดน้ำจากอะลูมินาไฮดรอกไซด์และออกซีไฮดรอกไซด์นำไปสู่การเกิดสารประกอบอะลูมินาที่มีสูตร $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ เมื่อ $0 < x < 1$ ซึ่งโดยปกติจะมีโครงร่างผลึกเพียงเล็กน้อย สารประกอบนี้สามารถนำไปใช้ในการใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวดูดซับได้โดยทั่วไป อะลูมินาประกอบด้วย 2 เฟส คือ เฟสทรานซิซันและเฟสแอลฟา

โครงสร้างทรานซิซันของอะลูมินาประกอบไปด้วยอะลูมินาเฟสต่างๆ ได้แก่ เฟสเบต้า (β - Al_2O_3) เฟสแกมมา (γ - Al_2O_3) เฟสเอต้า (η - Al_2O_3) เฟสไคน์ (χ - Al_2O_3) เฟสแคปปา (κ -

Al_2O_3) เฟสเดลต้า ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) เฟสเตต้า ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) และ เฟสแอลฟา ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) โดยที่อะลูมินาเฟสแกมมา มีความพรุนและพื้นที่ผิวสูง ส่วนเฟสที่เสถียรที่สุด คือ อะลูมินาเฟสแอลฟา ซึ่งไม่มีรูพรุน การเปลี่ยนเฟสของอะลูมินาแสดงได้ดังรูปที่ 2.2

โบไมท์สูญเสียน้ำในโมเลกุลที่อุณหภูมิสูงกว่า $300\text{ }^\circ\text{C}$ ทำให้เกิดการชินเทอริงและพื้นที่ผิวลดลง โดยที่ $500\text{ }^\circ\text{C}$ จะเกิดเป็นเฟสแกมมา ซึ่งมีพื้นที่ผิวประมาณ 200-300 ตร.ม.ต่อกรัม เมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปอีก จะทำให้อะลูมินาสูญเสียหมู่ไฮดรอกซิล หรือตำแหน่งของกรด บรอนสเตด และเปลี่ยนเฟสเป็นเดลตาและเตตา อะลูมินาที่มีพื้นที่ผิวประมาณ 50-120 ตร.ม.ต่อกรัม และความเป็นกรดที่ลดลงที่อุณหภูมิ $900\text{-}1050\text{ }^\circ\text{C}$ จะเปลี่ยนเฟสเป็นแอลฟา อะลูมินาที่มีพื้นที่ผิวเพียง 1-5 ตร.ม.ต่อกรัมและความเป็นกรดที่น้อยที่สุด

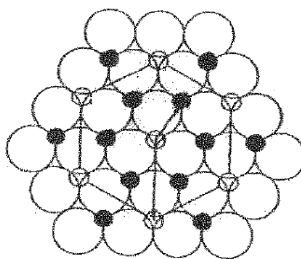


รูปที่ 2.2 ความเสถียรทางความร้อนของอะลูมินาเฟสต่างๆ [Oberlander, 1984]

การสังเคราะห์อะลูมินาสามารถทำได้จากการแคลไซน์ และการแคลไซน์นี้ขึ้นอยู่กับหมู่ไฮดรอกไซด์เริ่มต้น (Gibbsite, boehmite, and other) และสภาวะในการแคลไซน์ โดยทั่วไปแล้วทรานซิชันอะลูมินาเริ่มสูญเสียพื้นที่เท่ากันที่อุณหภูมิต่ำกว่า $800\text{ }^\circ\text{C}$ เนื่องจากมีการกำจัดรูพรุนขนาดเล็กน้อย อย่างไรก็ตาม การสูญเสียพื้นที่ผิวนี้อาจเพิ่มมากขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่สูงกว่า $1000\text{ }^\circ\text{C}$ มีโครงร่างผลึกในรูปแอลฟาอะลูมินาที่เสถียรเกิดขึ้น [Dynys et al., 1982]

การศึกษาการเปลี่ยนเฟสโดยตรงของอะลูมินา ซึ่งมีกลไกการเปลี่ยนแปลงและการเปลี่ยนจากเฟสแกมมาเป็นเฟสแอลฟา ซึ่งเกี่ยวข้องกับคอนเวอร์ชันของการเรียงตัวของลูกบาศก์ปิดของไอออนออกซิเจนเป็นการเรียงตัวแบบเฮกซะโกนอลที่มีความเสถียร [Simpson et al.,1998; Levin et al.,1998]

โครงสร้างของแอลฟาอะลูมินาประกอบด้วยระนาบของการเรียงตัวของไอออนออกซิเจนที่มีขนาดใหญ่ที่มีลำดับของ A-B-A-B ดังนั้นการเกิดรูปของการจัดเรียงตัวของไอออนที่มีประจุบวกแบบเฮกซะโกนอลปิด ส่วนไอออนที่มีประจุลบอยู่ที่ตำแหน่งของออกตระฮีดรอลในการจัดเรียงตัวและจากระนาบของการจัดเรียงตัวของออกซิเจนแบบปิดชนิดอื่นๆ เพื่อที่จะรักษาประจุให้มีความเป็นกลาง อย่างไรก็ตาม มีเพียง 2-3 ของตำแหน่งออกตระฮีดรอลเท่านั้นที่สามารถเติมประจุลบได้ รูปที่ 2.3 แสดงการจัดเรียงตัวของอะตอมอะลูมิเนียมกับออกซิเจนมีระนาบที่ขนานกับฐาน ตำแหน่งว่างของออกตระฮีดรอลจากการจัดเรียงตัวแบบเฮกซะฮีดรอล มีชั้นของประจุลบที่แตกต่างกัน 3 ชนิด คือชั้น a b และ c ขึ้นอยู่กับตำแหน่งประจุลบที่ว่างภายในชั้น ซึ่งมีโครงสร้างที่มีลำดับของชั้นประจุลบคือ a-b-c-a-b-c

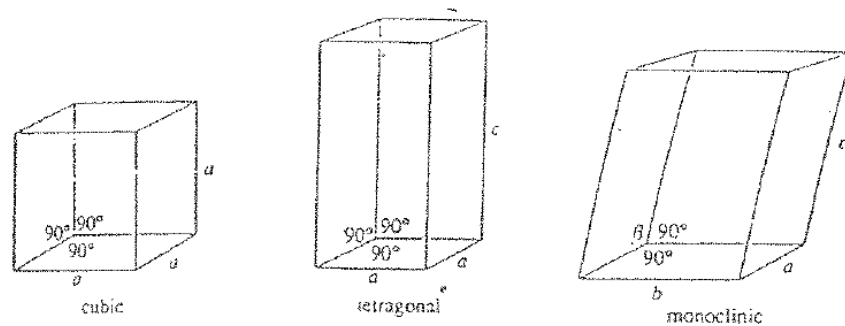


รูปที่ 2.3 การจัดเรียงตัวของอะตอมอะลูมิเนียมกับออกซิเจนมีระนาบที่ขนานกับฐาน

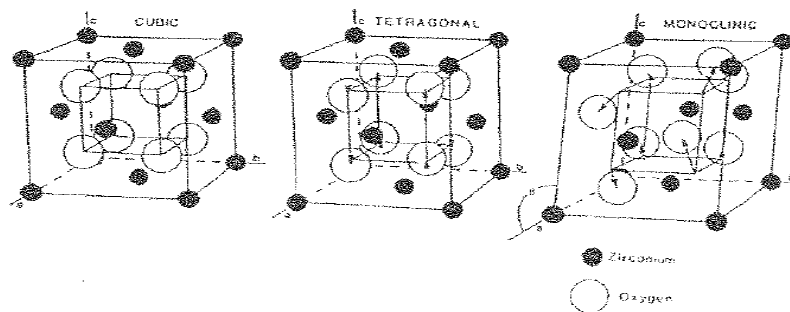
2.4 เซอร์โคเนียออกไซด์, ZrO_2

เซอร์โคเนียมีรูปร่างแบบอสังฐานหลายชนิดต่อกัน 3 เฟสคือ มอนอคลินิก (monoclinic), เตตระโกนอล (tetragonal), และคิวบิกหรือลูกบาศก์ (Cubic) แสดงโครงสร้างของเซอร์โคเนียเฟสต่างๆ ดังรูปที่ 2.4 และ 2.5 เฟสของมอนอคลินิกมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงถึง $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งเป็นอุณหภูมิมีการเปลี่ยนรูปของเฟสเตตระโกนอลที่มีความเสถียรต่อความร้อนต่ำกว่า $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็น

ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการด้านตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนเฟสควิบิคมีความเสถียรที่อุณหภูมิมากกว่า 2370 °C และมีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 2680 °C เนื่องจากลักษณะทั่วไปของการเปลี่ยนเฟส ทั้งที่เฟสเตตระโกนอลที่มีอุณหภูมิสูงหรือเฟสควิบิคสามารถดูดกลืนความร้อนในอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิต่ำ อย่างไรก็ตาม ในช่วงที่อุณหภูมิต่ำมีการวัดเฟสเตตระโกนอลของเซอร์โคเนีย เมื่อมีการเตรียมเซอร์โคเนีย เช่น การตกตะกอนจากสารละลายเกลือหรือโดยการสลายตัวด้วยความร้อนของเกลือเซอร์โคเนียม วิธีเหล่านี้ไม่ได้มีพฤติกรรมตามไดอะแกรมของการเปลี่ยนเฟส (เช่น เฟสมอนอคลีนิกที่เสถียรภาพที่อุณหภูมิต่ำ) ที่อุณหภูมิต่ำเฟสเตตระโกนอลสามารถถูกขัดสีโดยปัจจัยต่างๆ เช่น ผลกระทบของสารเคมี (สิ่งเจือปนของประจุบวก) โครงสร้างที่เหมือนกันระหว่างเตตระโกนอลและการเตรียมมาตรฐาน ซึ่งมีผลกระทบของขนาดของอนุภาคที่มีพื้นฐานจากพลังงานที่พื้นผิวมีค่าต่ำในเฟสเตตระโกนอลเมื่อเปรียบเทียบกับเฟสมอนอคลีนิก การวัดการเปลี่ยนเฟสของเตตระโกนอลเป็นมอนอคลีนิกเกิดอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 650-700 °C



รูปที่ 2.4 หน่วยเซลล์ของโครงร่างผลึกแต่ละเฟส [West, 1997]



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของมอนอคลีนิก (monoclinic), เตตระโกนอล (tetragonal), และควิบิคหรือลูกบาศก์ (Cubic) เซอร์โคเนีย [West, 1997]

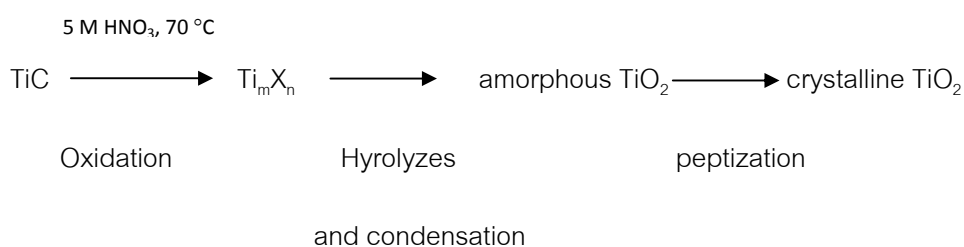
2.5 การเตรียมเมโซพอร์สไทเทเนีย [Shieh, 2006]

วิธีการเตรียมตัวรองรับเมโซพอร์สไทเทเนียสามารถสรุปเป็นแผนผังอย่างง่ายได้ดังแผนผังที่ 2.1 ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 นำผงไทเทเนียมคาร์ไบด์ปริมาณ 1.4 กรัม ผสมกับสารละลายกรดไนตริกที่มีความเข้มข้น 5 โมลาร์ ปริมาตร 16 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ในขั้นตอนที่กล่าวมานี้ต้องคนสารละลายอยู่ตลอดเวลา เพื่อลดการสะสมของผงไทเทเนียมคาร์ไบด์

ขั้นตอนที่ 2 นำไปล้างด้วยสารละลายเอทานอลและน้ำที่ผ่านการกำจัดไอออนแล้วตามลำดับ หลังจากนั้นนำไปกำจัดน้ำเพื่อทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 70 °C เวลา 24 ชั่วโมง

ขั้นตอนที่ 3 นำไปเผาที่เตาแบบท่อด้วยอัตราการป้อนอากาศ 95 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 200 °C โดยมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 10 °C/min เป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นทำการลดอุณหภูมิตัวอย่าง โดยตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง โดยการป้อนไนโตรเจนอัตรา 75 มิลลิลิตรต่อนาที



แผนผังที่ 2.1 การเตรียมเมโซพอร์สไทเทเนียจากไทเทเนียมคาร์ไบด์ [Shieh, 2006]

2.6 โคบอลต์ [Young, 1960; Othmer, 1991]

2.6.1 ลักษณะทั่วไป

โคบอลต์เป็นธาตุโลหะทรานซิชันที่มีเลขอะตอม 27 มีลักษณะที่ปรากฏคล้ายกับเงิน โคบอลต์และสารประกอบโคบอลต์ถูกนำไปใช้สำหรับให้สีในแว่นตาและสารเคลือบพื้นผิวเหมาะสำหรับเครื่องปั้นดินเผาเพื่อใช้ในการอบแห้งสีและแลคเกอร์ อาหารของสัตว์และมนุษย์วัสดุที่ใช้

สำหรับการเคลือบด้วยไฟฟ้าและอัลลอยด์ที่มีอุณหภูมิสูง อัลลอยด์ที่มีน้ำหนักมากและเครื่องมือความเร็วสูง และโลหะผสมแม่เหล็ก โลหะผสมที่ใช้สำหรับขาเทียมและใช้ในทางรังสี นอกจากนี้โคบอลต์ยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการกลั่นไฮโดรคาร์บอนจากน้ำมันดิบเพื่อการสังเคราะห์เชื้อเพลิงที่ให้ความร้อน

2.6.2 คุณสมบัติทางกายภาพ

คุณสมบัติทางกายภาพต่างๆ แสดงไว้ดังตารางที่ 2.4 โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของโคบอลต์คือ $[Ar] 3d^7 4s^2$ ที่อุณหภูมิห้องรูปแบบโครงสร้างผลึกของ α (หรือ ϵ) เป็นเฮกซะโกนอลแบบปิด (CPH) และพารามิเตอร์แลตทิซคือ $a = 0.2501$ nm และ $c = 0.4066$ nm ที่อุณหภูมิสูงกว่า 417 °C ด้านหน้าเป็นศูนย์กลาง allotrope (FCC) ลูกบาศก์, γ (หรือ β) แบบมีพารามิเตอร์แลตทิซ $a = 0.3554$ nm, กลายเป็นรูปแบบผลึกที่มีความเสถียร ขนาดรูปแบบของโคบอลต์ที่ไม่ใช่อัลลอยด์ในระหว่างการเปิดรับโคบอลต์ไม่เจือปนไปกับอากาศหรือออกซิเจนที่อุณหภูมิสูงเป็นสองเท่าขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 300 ถึง 900 °C ขนาดประกอบด้วยชั้นบางของโคบอลต์ออกไซด์ผสม Co_3O_4 ที่อยู่ทางด้านทางนอกและโคบอลต์ (II) ออกไซด์ที่อยู่ชั้นถัดจากโลหะ ส่วนโคบอลต์ (III) ออกไซด์, Co_2O_3 อาจเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่า 300 °C แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 900 °C, Co_3O_4 สามารถสลายตัวได้ทั้งสองชั้น แม้ว่าลักษณะที่ปรากฏมีความแตกต่างกันคือ ประกอบด้วย CoO เท่านั้น สำหรับในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่า 600 °C และที่สูงกว่า 750 °C ปรากฏว่ามีเสถียรภาพเพื่อการแตกกร้าวในการทำความเย็น

สารประกอบโคบอลต์และสารประกอบเชิงซ้อนมีความสำคัญในทางอุตสาหกรรมโคบอลต์ที่มีมวลอะตอม 58.933 เป็นหนึ่งในกลุ่มทรานสิชันแรกของกลุ่มที่ 9 (VIII B) มีไอโซโทป 13 แบบ แต่มีรูปแบบที่มีความสำคัญเพียง 3 แบบเท่านั้น ส่วน ^{59}Co มีความเสถียรและเกิดไอโซโทปได้ตามธรรมชาติ ^{60}Co มีครึ่งชีวิตของ 5.3 ปีและเป็นแหล่งทั่วไปของ γ - source สำหรับการวิเคราะห์แบบ Mössbauer แกนโคบอลต์ที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน +2 และ +3 เป็นของสารประกอบและสารประกอบเชิงซ้อน สารประกอบเชิงซ้อนของโคบอลต์มีหลายชนิดแต่มีเพียง 2-3 ชนิดเท่านั้นที่มีความเสถียร ส่วนใหญ่โคบอลต์ที่เป็นที่รู้จักกันมากจะอยู่ในรูปของออกตระฮีดรอล แต่โคบอลต์ที่พบ

ในธรรมชาติจะมีทั้งออกตระฮีดรอลและเตตระฮีดรอล ซึ่งโคบอลต์ (II) เตตระฮีดรอลมีความซับซ้อนมากกว่าไอออนโลหะทรานซิชันอื่นๆ เนื่องจากมีความเสถียรระหว่างออกตระฮีดรอลและเตตระฮีดรอลน้อยกว่า โดยปกติแล้วโคบอลต์ (II) ที่มีลักษณะเป็นออกตระฮีดรอลและเชิงซ้อนมีสีชมพูสีน้ำตาลอ่อนสีแดงมากที่สุด ส่วนโคบอลต์ (II) เตตระฮีดรอล จะเป็นสีน้ำเงิน

ตารางที่ 2.4 คุณสมบัติทางกายภาพของโคบอลต์ (Othmer, 1991)

คุณสมบัติ	ค่า
เลขอะตอม	27
มวลอะตอม	8.93
การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ, °C	417
ความร้อนของการแปลง, J /g ³	251
จุดหลอมเหลว, °C	1493
ความร้อนแฝงของการหลอมเหลว, GA ΔH_{fus} J /	395
จุดเดือด, °C	3100
ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอที่ bp, ΔH_{vap} kJ GA /	6276
ความร้อนจำเพาะ, J / (กรัม °C)	
15 – 100 °C	0.442
โลหะเหลว	0.560
ค่าสัมประสิทธิ์ของการ thermalexpansion, °C ⁻¹	
CPH ที่อุณหภูมิห้อง	12.5
FCC ที่ 417 °C	14.2
การนำความร้อนที่อุณหภูมิ 25 °C, W / (m.K)	69.16
นิวตรอนการดูดซึมความร้อน, อะตอม Bohr	34.8
ความต้านทานที่ 20 °CB, 10 ⁻⁸ Ω .m	6.24
อุณหภูมิคูรี, °C	1121

2.7 โคบอลต์ออกไซด์

โคบอลต์ออกไซด์ที่เป็นที่รู้จักมีอยู่ 3 รูปแบบ คือ โคบอลต์ (II) ออกไซด์, CoO เป็นวัสดุที่มีลักษณะโครงร่างผลึกเป็นลูกบาศก์และมีสีเขียวอมมะกอก โคบอลต์ (II) ออกไซด์นี้เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้จากการบอเนตหรือออกไซด์ของโลหะถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงเพียงพอ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในสภาวะกลางและการลดจากสภาวะบรรยากาศเล็กน้อย โคบอลต์ (II) ออกไซด์บริสุทธิ์เป็นสารตั้งต้นที่เตรียมได้ยาก เนื่องจากมันจะมีออกซิเจนเพิ่มขึ้นได้ง่ายที่อุณหภูมิห้องเพื่อที่จะให้กลายเป็นสารที่มีความออกไซด์สูงอีกครั้ง ที่อุณหภูมิสูงกว่า $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ โคบอลต์ (II) ออกไซด์เป็นออกไซด์ที่มีความเสถียร ผลิตภัณฑ์ของการค้าโดยปกติจะเป็นสีเทาเข้มและมีโคบอลต์ 77-78% โดยน้ำหนัก โคบอลต์ออกไซด์ (II) สามารถละลายในน้ำ สารละลายแอมโมเนียและตัวทำละลายอินทรีย์ แต่ละลายในน้ำแร่ที่มีความเป็นกรดแก่ ซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่ใช้ในกระจกและตกแต่งสีและสามารถในการผลิตสารเคมีโคบอลต์

โคบอลต์ออกไซด์ (II), Co_2O_3 , เป็นรูปแบบที่เมื่อสารประกอบโคบอลต์ถูกทำให้ร้อนที่อุณหภูมิต่ำในสภาวะที่ป้อนอากาศมากเกินไป บางคนบอกว่าโคบอลต์ (III) ออกไซด์มีอยู่เฉพาะในรูปแบบที่มีน้ำเท่านั้น การออกซิไดซ์สารละลายโคบอลต์กับสารตั้งต้นโซเดียมไฮโปคลอไรต์ในสภาวะเป็นกลางทำให้ปริมาณน้ำลดลง ทำให้มีสีดำ Co_2O_3 หรือ $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ จะถูกเปลี่ยนเป็น Co_3O_4 ที่อุณหภูมิสูงกว่า $265\text{ }^{\circ}\text{C}$ Co_3O_4 จะดูดซับออกซิเจนในปริมาณที่เพียงพอกับ Co_2O_3

โคบอลต์ออกไซด์, Co_3O_4 จะถูกสร้างขึ้นเมื่อสารประกอบโคบอลต์ เช่น คาร์บอนเนตหรือเซตโควออกไซด์ไฮเดรตถูกให้ความร้อนในอากาศที่อุณหภูมิสูงกว่าประมาณ $265\text{ }^{\circ}\text{C}$ และไม่เกิน $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.8 โคบอลต์ที่ใช้สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา

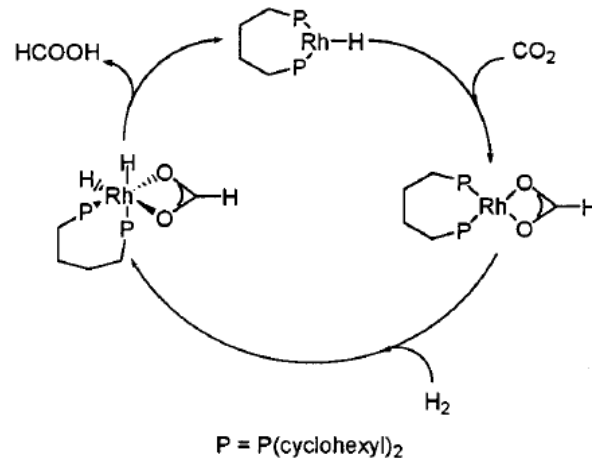
ตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ (Co) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการใช้เพื่อการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนหนักจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนเพราะมีค่าแอกทีวิตีสูง ค่าการเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอนเชิงเส้นสูงและมีค่าแอกทีวิตีของการเกิดน้ำในปฏิกิริยาต่ำ เป็นที่ทราบกันว่าโลหะโคบอลต์ลดลงมากกว่าออกไซด์หรือคาร์ไบด์ของโคบอลต์ ซึ่งเป็นช่วงที่ใช้

งานในด้านตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์มากที่สุด การศึกษาเพื่อกำหนดลักษณะของชนิดโคบอลต์บนตัวรองรับต่างๆเช่น อะลูมินา ซิลิกา ไททาเนีย แมกนีเซียคาร์บอน และซีโอไลต์ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาอิทธิพลของการเตรียมโคบอลต์ พบว่า การใช้ของสารตั้งต้นอินทรีย์ เช่น CO (III) อะซีติลอะซีเตต ส่งผลให้ค่าคอนเวอร์ชันของ คาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับโคบอลต์ในเตรต (Kraum, 1999)

2.9 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

ปัจจุบันมีการใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลจากก๊าซ คาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน [Aresta, 1998] และในการสังเคราะห์นี้เป็นการช่วยลด ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งใช้เป็นตัวกลางที่สำคัญในกระบวนการนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์เป็นที่ รู้จักกันดีที่ใช้สำหรับการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ [Leitner, 1998] เนื่องจากปฏิกิริยานี้ไม่เป็นไปตามเทอร์โมไดนามิกส์ เอมีนและซูปเปอร์คริติกอล คาร์บอนไดออกไซด์มีการใช้เป็นตัวขับในปฏิกิริยานี้ ในการเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะที่เหมาะสม ค่าเทิร์นโอเวอร์ของผลิตภัณฑ์ต่อหนึ่งตำแหน่งว่าง (Turnover number)_c และอัตราการเกิด ปฏิกิริยาสูงมาก ตัวอย่างเช่น การพิจารณาสารประกอบเชิงซ้อนชนิด $[R_2P(X)-PR_2]Rh-(hfacac)$ ($X =$ bridging group; $hfacac = 1,3-bis-(trifluoromethyl)-acetylacetonate$) [Fornika, 1995] สารประกอบทั้งหมดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่างไว้สำหรับการผลิตกรดฟอร์มิกจากไฮโดรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์ แต่ส่วนใหญ่ประสิทธิภาพที่มี $X = (CH_2)_4$ และ $R = cyclohexyl$ และ แสดงค่าเทิร์นโอเวอร์ที่ความถี่ $1335 h^{-1}$ ในสภาวะที่อุณหภูมิ $25 ^\circ C$ ความดัน $40 atm$ โดยที่มี อัตราส่วนของไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ที่ 1 ต่อ 1 ค่าการเลือกเกิดของกรดฟอร์มิกมีค่า เข้าใกล้ 100% ซึ่งแสดงเส้นทางการเกิดได้ดังแผนผังที่ 2.2 ปัจจุบันนี้มีการพัฒนาประสิทธิภาพ ของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ในการผลิตเมทานอลจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์และมีอุตสาหกรรมต้นแบบที่มีพื้นฐานจากเทคโนโลยีนี้ [Ushikoshi, 1998] อย่างไรก็ตาม เทอร์โมไดนามิกส์ของการผลิตเมทานอลจากไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ยังไม่มีความนิยมเท่ากับการผลิตจากไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ตัวอย่างเช่น การ ผลิตเมทานอลจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ $200 ^\circ C$ ได้รับร้อยละผลได้น้อยกว่า 40%

ขณะที่ร้อยละผลได้จากการผลิตเมทานอลจากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่ามากกว่า 80% [Arakawa, 1998] การลดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สามารถทำได้ดีโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮบริดซึ่งกำจัดน้ำออกจากเมทานอลเพื่อให้อยู่ในรูปของไดเมทิลอีเทอร์ [Dubois, 1992]



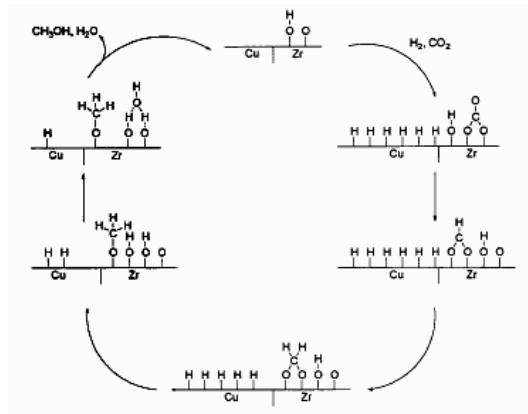
แผนผังที่ 2.2 กลไกการเกิดกรดฟอร์มิกจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียม [Fornika, 1995]

ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงถูกใช้ในการสังเคราะห์เมทานอล Fisher and Bell [Fisher, 1997] ได้ทำการศึกษาคู่ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับเซอร์โคเนียหรือซิลิกาโดยการวิเคราะห์ด้วยรังสีอินฟราเรดในสภาวะการเกิดปฏิกิริยาจริงและได้แสดงเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาไว้ในแผนผังที่ 2.3 นอกจากนี้ยังมีการผลิตเอทานอลจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ [Kusama, 1996] เชื้อเพลิงชนิดนี้มีความน่าสนใจเพราะมีความหนาแน่นสูงกว่าเมทานอลและไม่เป็นพิษ อย่างไรก็ตาม ค่าการเลือกเกิดของการผลิตเอทานอลมีค่าต่ำ (น้อยกว่า 40%) ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตก๊าซมีเทนและสารไฮโดรคาร์บอนที่หนักกว่าเป็นที่รู้จักเพิ่มขึ้น สำหรับ C₂ และสารไฮโดรคาร์บอนที่หนักกว่ามีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮบริด เช่น Cu-ZnO-Cr₂O₃ และ H-Y zeolite เป็นต้น Noyori et al. (1996) ได้ทำการศึกษางานทางด้านการสำรวจโดยการสังเคราะห์อนุพันธ์ของกรดฟอร์มิกด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับสารตั้งต้นชนิดอื่นในซูเปอร์คริติคอลคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากมีค่าการละลายของไฮโดรเจนในซูเปอร์คริติคอลคาร์บอนไดออกไซด์สูง ซึ่งในการสังเคราะห์

ไดเมทิลฟอร์มาลดีไฮด์ก็ใช้วิธีนี้เช่นกัน กระบวนการนี้ดีกว่าวิธีการดั้งเดิมเนื่องจากมีประสิทธิภาพสูงกว่า (TON = 4.2×10^5 , where TON = moles of product per mole of catalyst) และมีค่าการเลือกเกิดสูงในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{RuCl}_2$ ที่อุณหภูมิ 100°C

Lahtinen et al. (1994) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแผ่นโคบอลต์ พบว่า การเกิดปฏิกิริยาหลักได้เป็นมีเทน แต่ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาที่ได้คือ 98, 80 และ 99% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 525 K ตามลำดับกลไกการเกิดปฏิกิริยาของคาร์บอน คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์แสดงไว้ดังตารางที่ 4 Trovarelli et al. (1990) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารไฮโดรคาร์บอนผ่านการเกิดสารตัวกลางคือคาร์บอนมอนอกไซด์ และยังมีนักวิจัยท่านอื่นที่ศึกษากระบวนการนี้คือ Gines, 1997 ได้ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผ่านกลไกการเกิดการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์โดยปฏิกิริยาการเคลื่อนที่ย้อนกลับของน้ำ (reverse water gas shift, RWGS) หลังจากนั้นเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ไปเป็นสารไฮโดรคาร์บอน

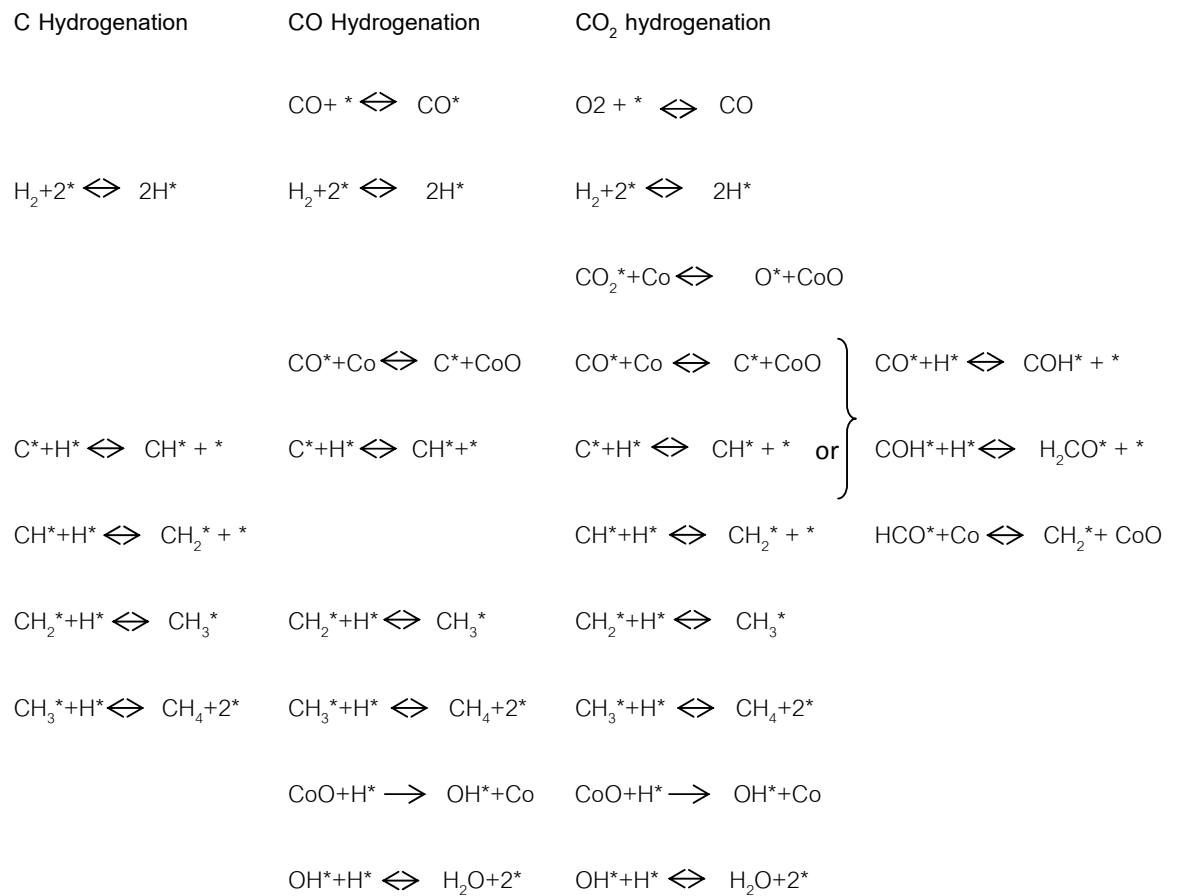


แผนผังที่ 2.3 กลไกการเกิดเมทานอลจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ [Fisher, 1997]

ตารางที่ 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของคาร์บอน, คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์

[Lahtinen, 1994]



บทที่ 3

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

3.1 การเตรียมตัวรองรับเมโซพอร์สไทเทเนีย

Soler-Illia et al. [2002] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ตัวรองรับเมโซพอร์สไทเทเนียโดยเตรียมจากไทเทเนียมเอทอกไซด์กับเทมเพลตของซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบไมด์ด้วยวิธีที่เรียกว่า Evaporation-induced self-assembly (EISA) พบว่า ตัวรองรับเมโซพอร์ส มีพื้นที่ผิวที่สูงที่สุด คือ 370 ตารางเมตรต่อกรัม ขนาดรูพรุนเฉลี่ยคือ 20-25 อังสตรอม และมีความเสถียรต่อความร้อนที่อุณหภูมิ 350 °C นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการกำจัดสารลดแรงตึงผิวและรักษาโครงสร้างผลึกนี้เพื่อให้ยังคงมีพื้นที่ผิวสูง

Wang et al. [2003] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ตัวรองรับเมโซพอร์สไทเทเนียโดยเตรียมจากเตตระบิวทิลไทเทเนทกับสารลดแรงตึงผิวที่มีความเป็นกลางของโดเดคซิลเอมีน และศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมตัวรองรับนี้โดยศึกษาผลของอุณหภูมิและอัตราส่วนของสารตั้งต้นกับสารลดแรงตึงผิว พบว่า สามารถเตรียมตัวรองรับเมโซพอร์สที่มีพื้นที่ผิว คือ 246 และ 124 ตารางเมตรต่อกรัม ขนาดรูพรุนเฉลี่ยคือ 3.0 และ 5.0 นาโนเมตรจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 และ 350 °C ตามลำดับ การเกิดเมโซพอร์สไทเทเนียเนื่องจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างเทมเพลตและสารอนินทรีย์

Ruiqin et al.[2003] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ตัวรองรับเมโซพอร์สไทเทเนียโดยเตรียมจากไทเทเนียมซัลเฟตและเทมเพลตชนิดพอลิเอทิลีนไกลคอลด้วยวิธีการให้ความร้อนในน้ำ พบว่า สามารถเตรียมตัวรองรับเมโซพอร์สไทเทเนียที่มีพื้นที่ผิว 234 ตารางเมตรต่อกรัม และได้ศึกษาปัจจัยที่เหมาะสมด้วยวิธีนี้คือ ความเข้มข้นของพอลิเอทิลีนไกลคอลและอุณหภูมิ พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นและอุณหภูมิจะทำให้รูพรุนมีขนาดเล็กและทำให้ได้โครงสร้างเฟสอานาเทสที่ไม่สมบูรณ์

Tunde et al.[2006] ได้ทำการศึกษาศักยภาพการสังเคราะห์ตัวรองรับเมโซพอร์สไทเทเนียโดยเตรียมจากไทเทเนียมไอโซพอร์อกไซด์และสารลดแรงตึงผิวที่เป็นพอลิเมอร์ (Triblock copolymer, P-123) ด้วยวิธีโซลเจล และศึกษากำจัดสารลดแรงตึงผิวในช่วงอุณหภูมิต่ำ (150 °C) หรือการสกัดด้วยตัวทำละลายและเปรียบเทียบกับการศึกษาคุณสมบัติของลักษณะภายนอกของผลิตภัณฑ์เพื่อให้เกิดความมั่นใจว่า สามารถกำจัดพอลิเมอร์ออกได้หมด จากการศึกษา พบว่า เมื่อกำจัดพอลิเมอร์ออกหมดและตัวรองรับที่ได้มีพื้นที่ผิวมากกว่า 500 ตารางเมตรต่อกรัม สำหรับขนาดของรูพรุนที่ได้ขึ้นอยู่กับวิธีการกำจัดเทมเพลตและวิธีการให้ความร้อน นอกจากนี้การแคลไซน์ยังส่งผลให้ตัวรองรับมีโครงร่างผลึกสูงและเพิ่มความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ในขณะเดียวกันก็ส่งผลให้เกิดการยุบตัวของรูพรุนและมีพื้นที่ผิวดลดลง

Anatu et al.[2007] ได้ทำการศึกษาศักยภาพการสังเคราะห์ตัวรองรับเมโซพอร์สไทเทเนียโดยเตรียมจากไทเทเนียมบิวออกไซด์กับสารลดแรงตึงผิวผสมของโซเดียมโดซิซิลซิลเฟตและเบนซิลแอลกอฮอล์ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวโดยตรงร่วมกับสารลดแรงตึงผิวประจุบวกหรือประจุลบในสภาวะที่ค่า pH เป็นกลาง หลังจากนั้นกำจัดสารลดแรงตึงผิวนี้ด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย พบว่า ตัวรองรับที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิวสูงถึง 500 ตารางเมตรต่อกรัม ในกรณีที่มีการเลือกใช้อัตราส่วนของสารลดแรงตึงผิวอย่างเหมาะสม

Kim et al.[2007] ได้ทำการศึกษาศักยภาพการสังเคราะห์ตัวรองรับเมโซพอร์สไทเทเนียโดยเตรียมจากไทเทเนียมเตตระไฮโดรออกไซด์กับสารลดแรงตึงผิวที่ทำจากพอลิเมอร์ด้วยวิธีโซลเจล พบว่า ตัวรองรับที่เตรียมได้มีขนาดของรูพรุนและพื้นที่ผิวที่แตกต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของบล็อกพอลิเมอร์ที่ใช้ และพื้นที่ผิวที่พบสูงสุดคือ 210 ตารางเมตรต่อกรัม และเมื่อนำไปทดสอบในปฏิกิริยา พบว่า ตัวรองรับเมโซพอร์สไทเทเนียให้ค่าความว่องไวที่สูงกว่าตัวรองรับไทเทเนียในทางพาณิชย์

Congxue et al.[2007] ได้ทำการศึกษาศักยภาพการสังเคราะห์ตัวรองรับเมโซพอร์สไทเทเนียโดยเตรียมจากสารละลายไทเทเนียมไทโอซัลเฟตกับเทมเพลตผสมของซีซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบไมด์ (CTAB) กับ Triblock copolymer, P-123 ในสภาวะที่เป็นกรด พบว่า สามารถเตรียมตัวรองรับที่มีความเสถียรต่อความร้อนจากการควบคุมการไฮโดรไลซิสและอัตราการกลั่นตัวของ

ไทเทเนียมไทโอซัลเฟตด้วยการปรับค่า pH และกระบวนการให้ความร้อน และตัวรองรับที่ได้นี้มีพื้นที่ผิว 218.7 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ย 3.63 นาโนเมตร

Shieh et al. [2007] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ตัวรองรับเมโซพอร์สไทเทเนียโดยเตรียมจากไทเทเนียมคาร์ไบด์กับกรดไนตริกที่สภาวะกลาง ปฏิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิริยาขั้นตอนเดียวและไม่ใช้เทมเพลตช่วย และได้ทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมตัวรองรับชนิดนี้ เช่น ความเข้มข้นของกรดไนตริก, เวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิริยา พบว่า ความเข้มข้นที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมตัวรองรับชนิดนี้คือ กรดไนตริกความเข้มข้น 5 M ที่เวลา 8 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 70 °C ถึงแม้ว่าจะมีปริมาณคาร์บอนตกค้างอยู่มากกว่าในช่วงเวลาที่มากกว่า 8 ชั่วโมง แต่ในการเตรียมตัวรองรับในสภาวะดังกล่าวทำให้ได้ตัวรองรับเมโซพอร์สที่เป็นเฟสอนาเทส มีพื้นที่ผิวสูงสุดที่ 332.7 ตารางเมตรต่อกรัม และขนาดรูพรุนเฉลี่ยคือ 3.28 นาโนเมตร

Buapan et al., [2009] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ตัวรองรับเมโซพอร์สไทเทเนียโดยเตรียมจากไทเทเนียมคาร์ไบด์กับกรดไนตริกที่สภาวะกลาง และนำไปใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิริยาโคบอลต์เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ก๊าซมีเทน นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาการเตรียมโปรโมเตอร์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิริยา พบว่า ตัวรองรับที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิว 306 ตารางเมตรต่อกรัม และมีปริมาณคาร์บอนตกค้างอยู่ที่ 3.8% เมื่อนำไปใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิริยาและทำปฏิริยาเมทานอล พบว่า ค่าเปอร์เซ็นต์การเลือกเกิดของก๊าซมีเทนสูงถึง 100%

Aihua et al., [2010] ได้ศึกษาการเตรียมตัวรองรับเมโซพอร์สไทเทเนียชนิดทรงกลมที่อุณหภูมิห้อง โดยเตรียมจากวิธีไฮโดรไลซิสของไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ในสภาวะกลาง ซึ่งเป็นวิธีที่สามารถควบคุมได้ง่าย ได้ศึกษาปัจจัยที่มีผลกระทบต่อตัวรองรับที่เตรียมได้ เช่น ความเข้มข้นของไอออน Ti^{4+} ปริมาณน้ำที่เกิดขึ้นระหว่างการสังเคราะห์ตัวรองรับ อุณหภูมิในการเกิดปฏิริยา ลักษณะผลึกและอสัณฐานที่เกิดขึ้น จากการวิจัยพบว่า ตัวรองรับที่ได้มีโครงสร้างพื้นที่ผิวแบบพิเศษคือ มีลักษณะเป็นทรงกลมและมีเสถียรภาพต่อความร้อนอย่างดีเยี่ยมเมื่อผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิสูงถึง 500 °C

3.2 การเตรียมตัวรองรับผลสมของไทเทเนียมและซิลิกา

Jongsonjit 2005, Huang 2011 ศึกษาการเตรียมตัวรองรับผลสมของไทเทเนียมและซิลิกา และนำไปประยุกต์ใช้สำหรับปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่างเอทิลีนกับอ็อกทีน และปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ และได้เปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวรองรับที่เตรียมจากวิธีโซลเจลเปรียบเทียบกับวิธีเคลือบฝังดั้งเดิม พบว่า วิธีโซลเจลสามารถเตรียมตัวรองรับที่มีการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่า และสามารถเพิ่มค่าความว่องไวของปฏิกิริยาได้ดีกว่า

Mathias et al., [2011] ศึกษาการเตรียมตัวรองรับผลสมของไทเทเนียมและซิลิกาด้วยวิธีโซลเจลเตตระเอทิลออกโทซิลิเกตกับไทเทเนียมเตตระออกไซด์และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 1273 K พบว่า ตัวรองรับผลสมที่ได้เป็นไทเทเนียมเฟสขนาด 20 นาโนเมตร กระจายตัวอยู่ในซิลิกา แต่ไม่ปรากฏเพิ่มขึ้นเมื่อให้ความร้อนที่ 1073 K ที่อุณหภูมิห้อง ตัวรองรับผลสมนี้มีพื้นที่ผิวสูงคือ 847 ตารางเมตรต่อกรัม และเมื่อศึกษาอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 1273 K พื้นที่ผิวลดลง 83% (143 ตารางเมตรต่อกรัม)

3.3 การเตรียมตัวรองรับผลสมของไทเทเนียมและอะลูมินา

Zhiming et al., [2011] ศึกษาการเตรียมตัวรองรับผลสมของไทเทเนียมและอะลูมินาจากบล็อกพอลิเมอไรท์กับสารละลายผลสมของไทเทเนียมกับอะลูมิเนียมโดยกระบวนการไฮโดรไลซิสและการควบแน่นของโลหะอัลคอกไซด์ และศึกษาผลของสภาวะที่เหมาะสม เช่น อัตราส่วนระหว่างสารละลายไทเทเนียมและอะลูมิเนียม ค่า pH ของสารละลาย ความเข้มข้นของน้ำและสารลดแรงตึงผิว พบว่า ตัวรองรับผลสมนี้มีพื้นที่ผิวสูงถึง 501 ตารางเมตรต่อกรัม ที่อัตราส่วนของไทเทเนียมและอะลูมินาสองจะทำให้พื้นที่ผิวของตัวรองรับมีขนาดลดลง สำหรับขนาดของรูพรุนมีทั้งส่วนที่เป็นขนาดกลางและขนาดเล็ก โดยถ้าทำการทดลองในสภาวะกลางจะได้รูพรุนที่มีขนาดใหญ่มากกว่าการเตรียมในสภาวะกรดหรือเบส และที่ความเข้มข้นของน้ำสูง จะได้รูพรุนที่มีขนาดใหญ่มากกว่าเช่นกัน ส่วนโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวไม่มีผลกระทบต่อการศึกษาการเกิดรูพรุนที่มีขนาดใหญ่แต่ช่วยให้รูพรุนที่มีขนาดกลางมีความแข็งแรงมากขึ้น และตัวรองรับผลสมนี้มีความเสถียรต่อความร้อนเพิ่มขึ้นเมื่อผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C เมื่อเปรียบเทียบความเสถียรต่อความร้อนกับ

ไทเทเนียมและอะลูมิเนียมบริสุทธิ์ พบว่า ตัวรองรับผสมนี้ยังคงมีลักษณะเป็นเฟสที่อยู่ในช่วงของอานาเทสถึงรูไทล์ ขณะที่เป็นการเติมไทเทเนียมลงในแอลฟาอะลูมินา และถูกนำไปใช้งานทางด้านตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างแพร่หลาย

Weiyang et al., [2011] ศึกษาการเตรียมตัวรองรับผสมของไทเทเนียมและอะลูมินาด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมกับอุลตราซาวน์ของสารละลายอะลูมิเนียมไตรคลอไรด์กับไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ พบว่า ตัวรองรับผสมนี้มีพื้นที่ผิวสูงถึง 283 ตารางเมตรต่อกรัม และการเติมสารลดแรงตึงผิว (CTAB) ก่อนที่จะแคลไซน์ช่วยให้ปริมาตรของรูพรุนเพิ่มมากขึ้น ซึ่งการที่ตัวรองรับมีพื้นที่ผิวสูงและมีขนาดของรูพรุนใหญ่จะช่วยให้เกิดการกระจายตัวของโลหะได้ดีและมีผลกระทบของการถ่ายเทมวลน้อย

3.4 การเตรียมตัวรองรับผสมของไทเทเนียมและเซอร์โคเนีย

การเตรียมตัวรองรับผสมของไทเทเนียมและเซอร์โคเนียมีจุดประสงค์เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวและความแข็งแรงเชิงกลของตัวรองรับ [Harino, 2002 ; Reddy 2009]. Reddy and Khan, 2005 ศึกษาการสังเคราะห์การเตรียมตัวรองรับผสมนี้เพื่อใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 ด้วยวิธีการเคลือบฝัง พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีความพร้อมในการใช้งานสูงและมีค่าการเลือกเกิดในปฏิกิริยาออกซิเดชันของไอโซบิวทิลเรโไฮด์สูง Chary et al.[2005] ศึกษาการเตรียมตัวรองรับผสมนี้โดยการใช้อัตราส่วนของไทเทเนียมกับเซอร์โคเนียที่ 1:1 เมื่อนำไปเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า มีความพร้อมการใช้งานสูงสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในสถานะก๊าซ และในงานวิจัยของ Harino, 2002 ; Reddy 2009 พบว่า การเติมเซอร์โคเนียปริมาณเล็กน้อยลงในไทเทเนียมช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูงขึ้นและตัวรองรับที่ได้ยังมีโครงร่างผลึกที่เป็นเฟสอานาเทส เช่น การเติมเซอร์โคเนียในปริมาณที่เพียงพอจะช่วยป้องกันการเปลี่ยนจากเฟสอานาเทสไปเป็นเฟสรูไทล์เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น และยังช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพต่อความร้อน งานวิจัยของ Chaunzhi, 2011 ศึกษาผลของการเตรียมตัวไทเทเนียมและเซอร์โคเนีย และเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ออกไซด์ เพื่อใช้ในการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ พบว่า ตัวรองรับที่ได้นี้ช่วยเพิ่มความเสถียรภาพในการดูดซับของไนโตรเจนออกไซด์และลดอุณหภูมิในการเปลี่ยนคอปเปอร์ไอออนให้มีความว่องไวเพิ่มขึ้น

3.5 การนำตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับไปใช้สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์/คาร์บอนมอนอกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์นิยมนำมาประยุกต์ใช้สำหรับปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรป เพราะมีค่าความว่องไวสูง [Withers, 1990] ค่าการเลือกเกิดของสารไฮโดรคาร์บอนสูง และมีค่าการเกิดน้ำในปฏิกิริยาต่ำ [Iglesia, 1997; Brady, 1981] ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถเตรียมลงบนตัวรองรับหลายชนิด เช่น ซิลิกา อะลูมินา [Jongsomjit, 2001; 2010] เซอร์โคเนีย [Chitpong, 2009] หรือไทเทเนีย [Jongsomjit, 2004 ; 2006] นอกจากนี้ยังมีการเติมโลหะบางตัวสำหรับเตรียมตัวรองรับผสมออกไซด์ ซึ่งช่วยให้ตัวรองรับที่ได้มีสมบัติด้านความแข็งแรงเพิ่มขึ้น หรือเพิ่มการกระจายตัวของโคบอลต์ ซึ่งส่งผลให้ค่าความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น

Jongsomjit, 2003 และ Burakorn, 2008 ศึกษาการเติมเซอร์โคเนียลงในตัวรองรับอะลูมินาและซิลิกาใช้สำหรับเป็นตัวรองรับในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่า การเติมเซอร์โคเนียช่วยเพิ่มค่าความว่องไวของปฏิกิริยาและป้องกันการรวมตัวกันของพื้นผิวโคบอลต์ นอกจากนี้ยังเพิ่มความสามารถในการรีดิวซ์ของโคบอลต์ซึ่งเป็นโลหะที่มีความว่องไว

Wongsalee, 2006 ได้ทำการศึกษการเติมเซอร์โคเนียลงบนตัวรองรับไทเทเนียด้วยวิธีการเคลือบฝัง โดยศึกษาเปรียบเทียบระหว่างเฟสอานาเทส 100% และเฟสผสมระหว่างอานาเทส (19%) และรูไทน์ ผลการศึกษาพบว่า เมื่อมีการเติมเซอร์โคเนียปริมาณเล็กน้อยลงบนตัวรองรับไทเทเนีย เฟสอานาเทสบริสุทธิ์ที่นำไปใช้สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ มีค่าความว่องไวลดลง แต่ช่วยให้เกิดสายโซ่ของสารไฮโดรคาร์บอนยาวเพิ่มขึ้น (C_2-C_4) สำหรับเฟสผสม ช่วยให้ค่าความว่องไวสูงขึ้นโดยที่ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยายังคงเท่าเดิม

Jongsomjit, 2006 และ Hinchiranan, 2008 ได้ทำการศึกษการเติมซิลิกา ลงบนตัวรองรับไทเทเนียด้วยวิธีเคลือบฝังแบบแห้ง หลังจากนั้นนำมาเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ลงบนตัวรองรับ และนำไปประยุกต์ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่า ช่วยเพิ่มการ

กระจายของโคบอลต์บนตัวรองรับและเพิ่มความว่องไวของปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังช่วยให้ตัวรองรับมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นอีกด้วย

บทที่ 4

วิธีการทดลอง

สารเคมี

1. ไทเทเนียมคาร์ไบด์ นำเข้ามาจากบริษัท Aldrich
2. เตตระเอทิลซิลิเกต นำเข้ามาจากบริษัท Aldrich
3. เซอร์โคเนียพอร์ซอไซด์ นำเข้ามาจากบริษัท Aldrich
4. อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ นำเข้ามาจากบริษัท Aldrich
5. โคบอลต์ (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต 98% $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ นำเข้ามาจากบริษัท Aldrich
6. กรดไนตริก
7. เอทานอล 99.99% นำเข้าจากบริษัท J.T.Baker
8. น้ำกลั่น
9. น้ำที่ผ่านการกำจัดไอออน

4.1 การเตรียมออกไซด์ผสม

4.1.1 การเตรียมออกไซด์เมโซพอร์สไทเทเนีย

นำผงไทเทเนียมคาร์ไบด์ ซึ่งนำเข้ามาจากบริษัท Aldrich และมีขนาดอนุภาคน้อยกว่า 4 ไมโครเมตร ปริมาณ 1.4 กรัม ผสมกับสารละลายกรดไนตริกที่มีความเข้มข้น 5 โมลาร์ ปริมาตร 16 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ในขั้นตอนที่กล่าวมานี้ต้องคนสารละลายอยู่ตลอดเวลา เพื่อลดการสะสมของผงไทเทเนียมคาร์ไบด์ หลังจากนั้นนำไปล้างด้วยสารละลายเอทานอลและน้ำที่ผ่านการกำจัดไอออนแล้ว ตามลำดับ นำไปกำจัดน้ำเพื่อทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 70 °C เวลา 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปเผาที่เตาแบบท่อด้วยอัตราการป้อนอากาศ 95 มิลลิลิตรต่อ นาที ที่อุณหภูมิ 200 °C โดยมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 10 °C/min เป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้น

ทำการลดอุณหภูมิตัวอย่าง โดยตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง โดยการป้อนไนโตรเจนอัตรา 75 มิลลิลิตร ต่อนาที เรียกตัวอย่างนี้ว่า Ti

4.1.2 การเตรียมออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับซิลิกา

ใช้สภาวะการเตรียมเหมือนกับขั้นตอนการเตรียมเมโซพอร์สไทเทเนีย แต่มีการศึกษาช่วง การเติมซิลิกาในขั้นตอนแรกและขั้นตอนที่สอง และอัตราส่วนของไทเทเนียมคาร์ไบด์และเตตระเอทานิลซิลิเกตในอัตราส่วน 1:1 และ 2:1 เรียกตัวอย่างนี้ว่า TiSi

4.1.3 การเตรียมตัวออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับอะลูมินา

ใช้สภาวะการเตรียมเหมือนกับขั้นตอนการเตรียมเมโซพอร์สไทเทเนีย แต่มีการศึกษาช่วงการ เติมซิลิกาในขั้นตอนแรกและขั้นตอนที่สอง และอัตราส่วนของไทเทเนียมคาร์ไบด์และอะลูมิเนียม ไออกไซด์ในอัตราส่วน 1:1 และ 2:1 เรียกตัวอย่างนี้ว่า TiAl

4.1.4 การเตรียมตัวออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับเซอร์โคเนีย

ใช้สภาวะการเตรียมเหมือนกับขั้นตอนการเตรียมเมโซพอร์สไทเทเนีย แต่มีการศึกษาช่วง การเติมซิลิกาในขั้นตอนแรกและขั้นตอนที่สอง และอัตราส่วนของไทเทเนียมคาร์ไบด์และ เซอร์โคเนียไดออกไซด์ในอัตราส่วน 1:1 และ 2:1 เรียกตัวอย่างนี้ว่า TiZr

4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนออกไซด์ผสม

ในการทดลองนี้ใช้การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบแห้ง (Incipient wetness impregnation) ซึ่งใช้โคบอลต์ (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต 98% [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] ซึ่งมีวิธีการดังต่อไปนี้

4.3.1 เตรียมโคบอลต์ 20% โดยน้ำหนัก ละลายในน้ำที่ผ่านการกำจัดไอออน

4.3.2 เคลือบฝังลงในออกไซด์ผสม

4.3.3 หยดสารละลายโคบอลต์อย่างช้าๆ ลงบนตัวรองรับ หลังจากนั้นทำตัวเร่งปฏิกิริยา ให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

4.3.4 แคลไซน์ในอากาศที่อุณหภูมิ 300 °C เวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 1 °C/min

ตารางที่ 4.1 ภาวะในการสังเคราะห์ออกไซด์ผสมและตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่าง	การเติมออกไซด์ผสม			ขั้นตอนการเติมออกไซด์ผสม	
	ซิลิกา	อะลูมินา	เซอร์โคเนีย	ออกซิไดซ์	ไฮโดรไลซ์
Ti	-	-	-	✓	-
TiSi11(O)	✓	-	-	✓	-
TiAl11(O)	-	✓	-	✓	-
TiZr11(O)	-	-	✓	✓	-
TiSi11(H)	✓	-	-	-	✓
TiAl11(H)	-	✓	-	-	✓
TiZr11(H)	-	-	✓	-	✓
TiSi21(O)	✓	-	-	✓	-
TiAl21(O)	-	✓	-	✓	-
TiZr21(O)	-	-	✓	✓	-
CoTi	-	-	-	✓	-
CoTiSi11(O)	✓	-	-	✓	-
CoTiAl11(O)	-	✓	-	✓	-
CoTiZr11(O)	-	-	✓	✓	-

ตารางที่ 4.1 (ต่อ) ภาวะในการสังเคราะห์ออกไซด์ผสมและตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่าง	การเติมออกไซด์ผสม			ขั้นตอนการเติมออกไซด์ผสม	
	ซิลิกา	อะลูมินา	เซอร์โคเนีย	ออกซิไดซ์	ไฮโดรไลซ์
CoTiSi11(H)	✓	-	-	-	✓
CoTiAl11(H)	-	✓	-	-	✓
CoTiZr11(H)	-	-	✓	-	✓
CoTiSi21(O)	✓	-	-	✓	-
CoTiAl21(O)	-	✓	-	✓	-
CoTiZr21(O)	-	-	✓	✓	-

4.3 การตรวจสอบคุณสมบัติของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา

4.3.1 การวิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

เทคนิคนี้ใช้วิเคราะห์หาเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่องมือ SIEMENS D 5000 X-ray diffractometer อาศัยการแผ่รังสี $\text{CuK}\alpha$ ตัวกรอง Ni โดยที่ 2θ อยู่ในช่วง 10-80 องศา และความละเอียดเท่ากับ 0.02° ซึ่งขนาดของผลึกสามารถคำนวณได้จากสมการของเดอบายน์-เชอเรอร์

4.3.2 การวิเคราะห์โดยเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน (N_2 Physisorption-single point)

เทคนิคนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 100 mg เพื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวบีเอที โดยวัดจากการดูดซับและการควบแน่นของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิไนโตรเจนเหลว (-196°C) ในบรรยากาศสุญญากาศ ใช้เครื่องมือ Micromeritics ASAP 2020

4.3.3 การวิเคราะห์การดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO Chemisorptions)

เทคนิคนี้ใช้วิเคราะห์หาปริมาณพื้นที่ว่างไว้ โดยใช้เครื่อง Micromeritics ChemiSorb 2750 และซอฟต์แวร์ ASAP 2101C V.3.00 เริ่มจากนำตัวเร่งปฏิกิริยา 300 mg มารีดิวซ์ภายใต้ อัตราการไหลของ $H_2 = 50$ ml/min และให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องไปจนถึง 350 °C ที่อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 °C/min รักษาอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 3 ชม. หลังจากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้องภายใต้การไหลของ He

ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ที่คายขับออกมาวัดได้โดยใช้เครื่อง TCD (Thermal Conductivity Detector) โดยสัญญาณ TCD เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งไม่มีการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นแล้ว ซึ่งปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะสัมพันธ์กับปริมาณพื้นที่ว่างไว้

4.3.4 การวิเคราะห์วัดโดยความร้อน (Thermal Gravimetric Analysis, TGA)

เทคนิคการวิเคราะห์เทอร์โมอลกราวิเมตริก (TGA) และการวิเคราะห์โดยใช้ผลต่างของความร้อน (DTA) โดยใช้เครื่อง SDT Analyzer Model Q600 จาก TA Instruments, สหรัฐอเมริกา วิเคราะห์ที่อุณหภูมิห้องถึง 1000 °C ที่อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 °C/min ภายใต้การไหลของไนโตรเจน

4.3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Scanning Electron Microscopy, SEM and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX)

ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDX) เพื่อตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาและตรวจสอบการกระจายตัวของธาตุต่างๆบนอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ใช้ คือ รุ่น JEOL mode JSM-5800LV สำหรับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานที่ใช้ คือ รุ่น Link Isis Series 300 program

4.3.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy Spectroscopy, TEM)

ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) เพื่อตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่ใช้ คือ รุ่น JEOL mode JEM 2010

4.4 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

4.4.1 วัสดุที่ใช้

ก๊าซที่ใช้สำหรับศึกษาในปฏิกิริยานี้คือ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ผสมกับไฮโดรเจน ซึ่งได้รับการสนับสนุนจาก Thai Industrial Gas Limited (TIG) ก๊าซผสมนี้ประกอบด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 8.80 ± 2 % โดยปริมาตรในก๊าซไฮโดรเจนที่มีอัตราการไหล 22 cc/min อัตราการไหลรวม 30 cc/min โดยมีอัตราส่วนระหว่าง H_2/CO_2 คือ 10:1 สำหรับสำหรับการรีดักชันและการสมดุลอัตราการไหลใช้ก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่มีอัตราการไหล 50 cc/min และก๊าซอาร์กอนบริสุทธิ์ที่มีอัตราการไหล 8 cc/min ซึ่งได้รับการสนับสนุนจาก Thai Industrial Gas Limited (TIG)

4.4.2 ระบบการทดลอง

ไดอะแกรมของระบบไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แสดงดังตารางที่ 4.2 ซึ่งประกอบด้วยถังปฏิกรณ์ ระบบควบคุมอุณหภูมิอัตโนมัติ ระบบเตาไฟฟ้า ระบบการควบคุมด้วยแก๊ส แก๊สโครมาโทกราฟี

4.4.2.1 ถังปฏิกรณ์

ถังปฏิกรณ์ทำจากท่อสแตนเลสสตีล (เส้นผ่านศูนย์กลางด้านนอก 3/8 นิ้ว) จุดเก็บตัวอย่างมีทั้งหมด 2 จุด คือ ด้านบนและด้านล่างของเบดตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับส่วนที่กั้นตัวเร่งปฏิกิริยาใช้แผ่นสาลีควอตซ์

4.4.2.2 ระบบควบคุมอุณหภูมิอัตโนมัติ

ระบบนี้ประกอบด้วยสวิตช์แม่เหล็กที่ต่อกับหม้อแปลงไฟฟ้าและตัวควบคุมอุณหภูมิโมเดล no.SS2425DZ ซึ่งต่อเข้ากับเทอร์โมคัปเปิล สำหรับอุณหภูมิของถังปฏิกรณ์สามารถวัดได้ที่ด้านล่างของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์ โดยจะควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ในช่วง 0-800 องศาเซลเซียส ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าขาออกสูงสุด 220 โวลต์

4.4.2.3 ระบบเตาไฟฟ้า

เตาที่ใช้สำหรับให้ความร้อนถึงปฏิกรณ์ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังปฏิกรณ์นี้จะถูกให้ความร้อนจนอุณหภูมิสูงถึง 800 องศาเซลเซียส ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าขาออกสูงสุด 220 โวลต์

4.4.2.4 ระบบการควบคุมด้วยแก๊ส

สารตั้งต้นจากระบบของอุปกรณ์แต่ละชนิดมีการใช้อุปกรณ์ควบคุมความดันและวาล์วชนิดเปิดปิด และสำหรับอัตราการไหลของแก๊สจะวาล์วเป็นตัวควบคุมการวัด

4.4.2.5 แก๊สโครมาโทกราฟี

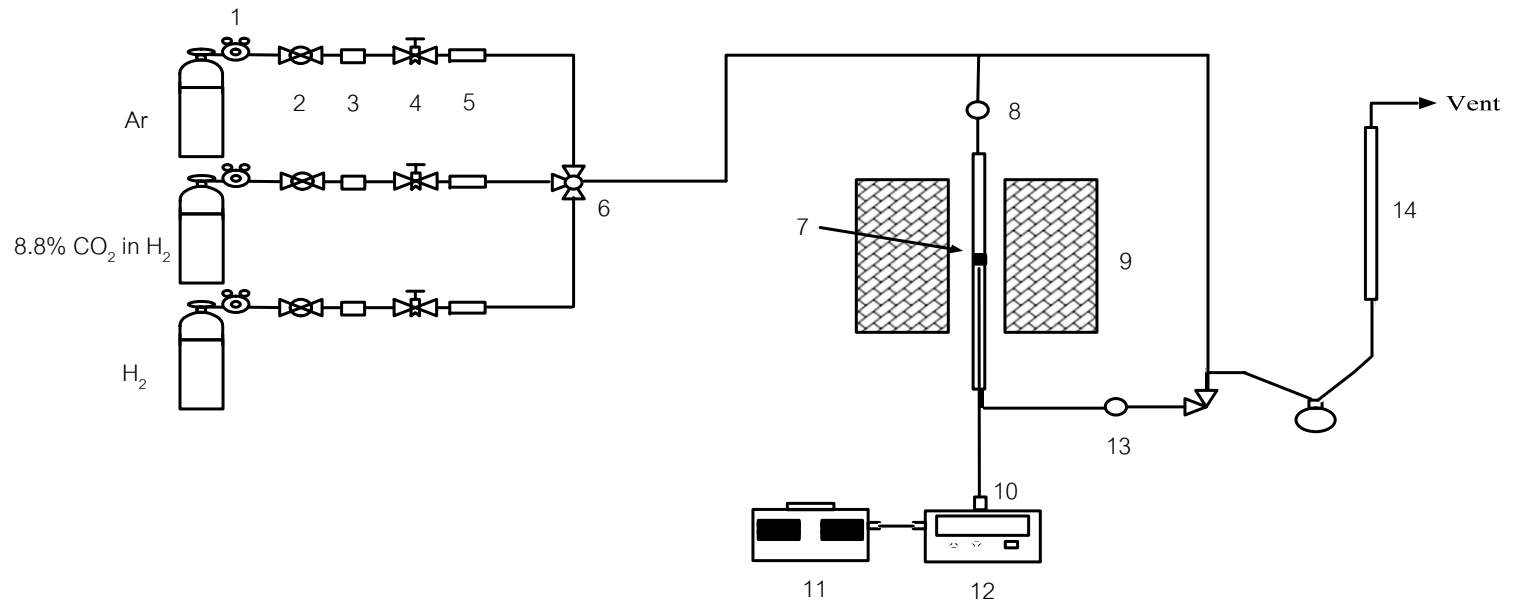
องค์ประกอบของสารไฮโดรคาร์บอนในสายผลิตภัณฑ์ขาออกได้รับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีรุ่น Shimadzu GC14B (VZ10) ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ตรวจจับด้วยไอออนไนเซชันของเฟรม สำหรับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนในสายป้อนและสารผลิตภัณฑ์ได้รับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีรุ่น Shimadzu GC8A (molecular sieve 5A) ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ตรวจจับค่าการนำความร้อน ในส่วนของการติดตั้งระบบเครื่องมือวัดแต่ละจุดแสดงไว้ดังตารางที่ 4.2

4.4.3 วิธีการทดลอง

1. บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 0.1 กรัมลงในตำแหน่งกลางของถังปฏิกรณ์ ซึ่งทำจากท่อสแตนเลสสตีล จากนั้นติดตั้งถังปฏิกรณ์ในเตาไฟฟ้า
2. ปรับอัตราการไหลของ Ar เท่ากับ 8 CC/min, 8.80% CO₂ ใน H₂ เท่ากับ 22 CC/min และ H₂ เท่ากับ 50 CC/min ภายในถังปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง
3. รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ *in situ* ภายใต้ H₂ ที่อุณหภูมิ 350 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ก่อนดำเนินการทดสอบด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์
4. ทดสอบด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 220 °C ความดัน 1 บรรยากาศ ภายใต้ 8.80% CO₂ ใน H₂
5. ตรวจวัดผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี โดยเครื่อง TCD (Thermal conductivity detector) ใช้ตรวจวัดหาปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เป็นผลิตภัณฑ์

และเครื่อง FID (Flame Ionization Detector) ตรวจวัดหาปริมาณผลิตภัณฑ์ดังนี้ มีเทน (CH_4) อีเทน (C_2H_6) และโพรเพน (C_3H_8) เป็นต้น ทั้งนี้ปฏิกิริยาจะอยู่ในสภาวะคงที่ภายใน 6 ชั่วโมง ตารางที่ 4.2 สภาวะในการใช้งานของเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

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%)	H_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)	60	70
- final (°C)	60	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 | | |

แผนผังที่ 4.1 ระบบของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

บทที่ 5

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

สำหรับบทนี้แบ่งเป็น 3 หัวข้อย่อย โดยกล่าวถึงคุณลักษณะของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับซิลิกา อะลูมินา และเซอร์โคเนีย เมื่อเติมออกไซด์ผสมที่ขั้นตอนการออกซิไดซ์และไฮโดรไลซ์ที่อัตราส่วน 1:1 และ 2:1 ตามลำดับ กล่าวคือ 5.1 จะรายงานถึงคุณลักษณะของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับซิลิกา อะลูมินาและเซอร์โคเนีย 5.2 จะรายงานถึงคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับซิลิกา อะลูมินาและเซอร์โคเนีย อีกทั้ง 5.3 จะรายงานถึงการเปรียบเทียบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

5.1 คุณลักษณะของออกไซด์ผสม

5.1.1 คุณลักษณะของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับซิลิกา

5.1.1.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว (Surface area)

สำหรับแนวโน้มโดยรวมพบว่า ออกไซด์ผสมที่มีการเติมซิลิกาในขั้นตอนการออกซิไดซ์และไฮโดรไลซ์ ทั้งอัตราส่วน 1:1 และ 2:1 มีพื้นที่ผิวสูงกว่าเมโซพอร์สไทเทเนีย โดยที่พื้นที่ผิวบีเอชของออกไซด์ผสมดังกล่าวมีค่าใกล้เคียงกัน อยู่ในช่วง 145.9-152.9 m²/g ดังแสดงในตารางที่ 5.1 อาจเนื่องจากซิลิกาซึ่งมีพื้นที่ผิวสูง เมื่อถูกเติมลงไป รูพรุนของซิลิกาเข้าไปแทรกอยู่ในรูพรุนของเมโซพอร์สไทเทเนีย จึงมีส่วนช่วยในการเพิ่มพื้นที่ผิวของออกไซด์ผสมดังกล่าว ตารางที่ 5.1 พื้นที่ผิวของออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียกับซิลิกา

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว (m ² /g)
Ti	129.9
TiSi11(O)	145.9
TiSi11(H)	152.9
TiSi21(O)	152.6

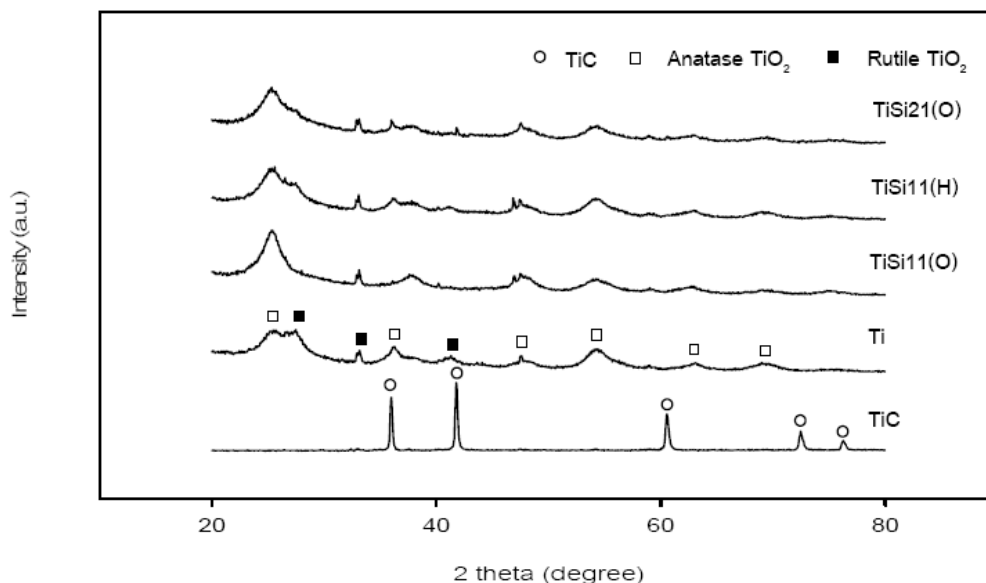
5.1.1.2 การวิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

เมื่อไทเทเนียมคาร์ไบด์ถูกออกซิไดซ์ได้อย่างสมบูรณ์จะเกิดเป็นเฟสผสมของอานาเทสและรูไทน์ และมีการเปลี่ยนแปลงจากเฟสอานาเทสเป็นเฟสรูไทน์ การเตรียมตัวรองรับไทเทเนียมด้วยวิธีการออกซิไดซ์ไทเทเนียมคาร์ไบด์ด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 5 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 70°C (Shieh et al, 2007) พบว่า มีความเฉพาะเจาะจงในการเตรียมตัวรองรับชนิดนี้ เนื่องจากไม่สามารถใช้กรดชนิดอื่น ๆ ที่มีความเข้มข้นเดียวกันในการออกซิไดซ์ไทเทเนียมคาร์ไบด์ได้ โครงสร้างเมโซพอร์สไทเทเนียมเกิดจากการกักตัวของอนุภาคไทเทเนียมคาร์ไบด์ด้วยกรดไนตริก และเกิดการเปลี่ยนแปลงของผนังรูพุนดังกล่าวจนเกิดเป็นไทเทเนียม ทั้งนี้เมื่อออกซิไดซ์ไทเทเนียมคาร์ไบด์ด้วยกรดไนตริกแล้วน่าจะเกิดการเปลี่ยนรูปเป็นสปีซีของ Ti_mX_n หลังจากนั้นมีการไฮโดรไลซ์และกลั่นตัวเป็นรูไทเทเนียมที่เป็นโครงสร้างแบบอสัณฐาน ดังแบบแผนผังที่ 2.1 รูปแบบจากการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกาที่สภาวะต่างๆ ดังรูปที่ 5.1 พบว่า เมโซพอร์สไทเทเนียมเกิดพีคของเฟสอานาเทสที่ $2\theta = 25.57^{\circ}, 36.4^{\circ}, 47.75^{\circ}, 54.35^{\circ}, 63.16^{\circ}$ และ 69.08° โดยที่พีคที่มีความเด่นชัดที่สุดคือ $2\theta = 25.57^{\circ}$ นอกจากนี้ยังพบพีคของเฟสรูไทน์ที่ $2\theta = 27.09^{\circ}, 33.18^{\circ}$ และ 42° โดยที่พีคที่มีความเด่นชัดที่สุดคือ $2\theta = 27.09^{\circ}$ เมื่อเติมซิลิกาในขั้นตอนการออกซิไดซ์และไฮโดรไลซ์ทั้งในอัตราส่วน 1:1 และ 2:1 พบว่า ออกไซด์ผสมทุกตัวเกิดพีคที่เด่นชัดของเฟสอานาเทสที่ $2\theta = 25.57^{\circ}$ และ 54.35° แต่ออกไซด์ผสมที่มีการเติมซิลิกาในขั้นตอนการไฮโดรไลซ์ที่อัตราส่วน 1:1 และการเติมซิลิกาในขั้นตอนการออกซิไดซ์ในขั้นตอน 2:1 พบพีคของเฟสรูไทน์อย่างเด่นชัดที่ $2\theta = 27.09^{\circ}$ อีกด้วย ส่วนขนาดของผลึกของออกไซด์ผสมแต่ละชนิดที่คำนวณด้วยสมการ Debye-Scherrer แสดงดังตารางที่ 5.2 พบว่า ขนาดของผลึกอยู่ในช่วง 1.6-2.6 nm ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าผลึกของเมโซพอร์สไทเทเนียม คือ 1.3 nm

5.1.1.3 การวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานเพื่อที่จะศึกษาโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของธาตุต่างๆ บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา แสดงในภาคผนวกดังรูปที่ ก.2-3 และ ตารางที่ ก.2 ตามลำดับ พบว่าออกไซด์ผสมที่เติมซิลิกาทั้งหมดมีการกระจายของออกไซด์ผสมบนเมโซพอร์สไทเทเนียมได้เป็นอย่างดี และในตาราง ก.1 แสดงการกระจายตัวของธาตุบนออกไซด์ผสมที่สภาวะต่างๆ ซึ่งเปอร์เซ็นต์ของปริมาณซิลิกาที่กระจายอยู่บนเมโซพอร์สไทเทเนียมอยู่ในช่วง 0.2-

0.7 โดยที่การเติมซิลิกาในขั้นตอนการออกซิไดซ์ที่อัตราส่วน 1:1 มีเปอร์เซ็นต์ของปริมาณซิลิกาที่กระจายอยู่บนเมโซพอร์สไทเทเนียสูงที่สุด คือ 0.6%



รูปที่ 5.1 รูปแบบการกระเจิงรังสีเอกซ์ของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับซิลิกา

ตารางที่ 5.2 ขนาดผลึกของออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียกับซิลิกา

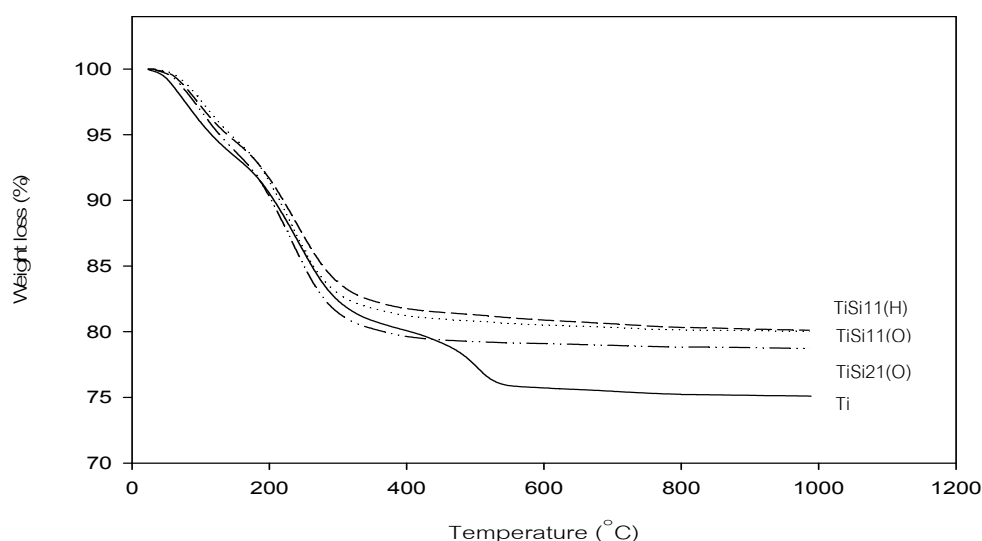
ตัวอย่าง	ขนาดของผลึก (nm)*
Ti	1.3
TiSi11(O)	2.6
TiSi11(H)	1.7
TiSi21(O)	1.6

*From XRD (Scherrer's equation)

5.1.1.4 การวิเคราะห์วัดโดยความร้อน (Thermal Gravimetric Analysis, TGA)

ผลจากการวิเคราะห์เทอร์โมลกราวิเมตริกแลผลการวิเคราะห์เทอร์โมลดิฟเฟอเรนเชียลของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียที่สภาวะต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 5.2 และรูปที่ 5.3 สำหรับเมโซพอร์สไทเทเนียที่มีการเติมซิลิกาที่ขั้นตอนการออกซิไดซ์และไฮโดรไลซ์ ทั้งอัตราส่วน

1:1 และ 2:1 จะเห็นว่า มวลที่หายไปประมาณ 22% เกิดที่อุณหภูมิ 300°C น่าจะเกิดจากการดูดซับทางกายภาพของน้ำและเกิดการสลายตัวของสปีชีส์กรด เมื่ออุณหภูมิเพิ่สูงขึ้นจนถึง 380-400°C มวลที่หายไปมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยจนเข้าสู่ค่าคงที่ ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการเปลี่ยนรูปพลังงานจากโครงสร้างอสัณฐานเข้าสู่โครงสร้างแบบอนาเทสที่อุณหภูมิ 475 °C และจากโครงสร้างแบบอนาเทสเปลี่ยนแปลงเป็นโครงสร้างแบบรูไทน์ที่อุณหภูมิ 650 °C (Rajesh, 2008)

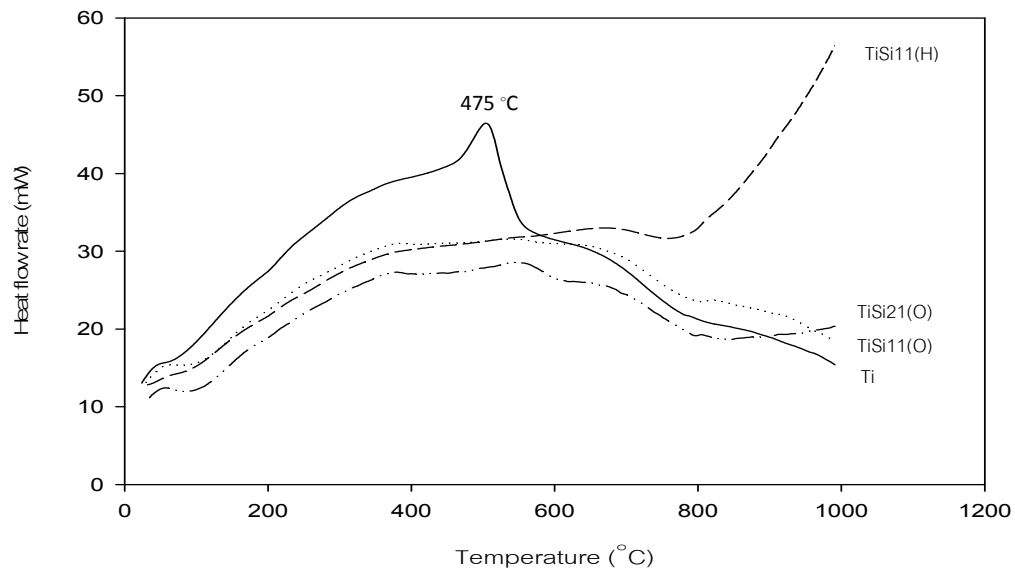


รูปที่ 5.2 ผลการวิเคราะห์เทอร์โมออลกราวิเมตริกของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา

5.1.2 คุณลักษณะของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับอะลูมินา

5.1.2.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว (Surface area)

สำหรับแนวโน้มโดยรวมพบว่า ออกไซด์ผสมที่มีการเติมอะลูมินาในขั้นตอนการออกซิไดซ์และไฮโดรไลซ์ ที่อัตราส่วน 1:1 เท่านั้นที่มีพื้นที่ผิวปื้ที่สูงกว่าเมโซพอร์สไทเทเนียม คือ 148.2-154.8 m²/g ส่วนที่อัตรา 2:1 มีพื้นที่ผิวต่ำกว่า คือ 103.5 m²/g อาจเนื่องจากการเติมอะลูมินาเข้าไปแล้วเกิดการบดค้อนรูปทรงของเมโซพอร์สไทเทเนียม ดังแสดงในตารางที่ 5.3



รูปที่ 5.3 ผลการวิเคราะห์เทอร์โมลดิฟเฟอเรนเชียลของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา

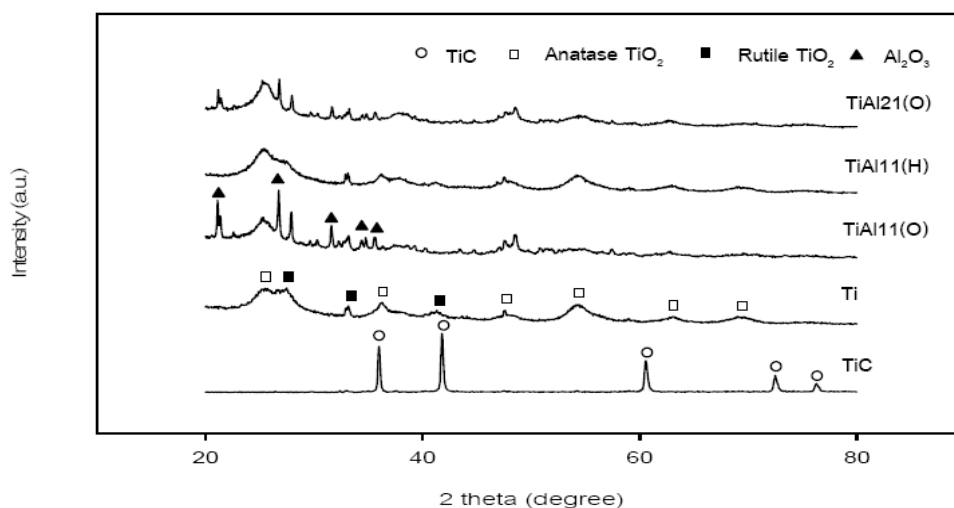
ตารางที่ 5.3 พื้นที่ผิวของออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียมกับอะลูมินา

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว (m^2/g)
Ti	129.9
TiAl11(O)	154.8
TiAl11(H)	148.2
TiAl21(O)	103.5

5.1.2.2 การวิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

รูปแบบจากการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับอะลูมินาที่สภาวะต่างๆ ดังรูปที่ 5.4 พบว่า เมื่อเติมอะลูมินาในขั้นตอนการออกซิไดซ์ทั้งอัตราส่วน 1:1 และ 2:1 พบว่า เกิดพีคของเฟสนาเทสอย่างเด่นชัดที่ $2\theta = 25.57^\circ$ และยังพบพีคของเฟสรูไทน์ที่เด่นชัดที่ $2\theta = 27.09^\circ$ นอกจากนี้ยังเกิดพีคของเฟสของอะลูมินาในรูปของบรูไคต์

และโบรไมท์อย่างเด่นชัดที่ $2\theta = 20.99^\circ, 26.74^\circ, 27.93^\circ, 32^\circ, 34^\circ$ และ 36° สำหรับออกไซด์ผสมที่มีการอะลูมินาในขั้นตอนการไฮโดรไลซิสนั้นมีลักษณะของใกล้เคียงกับลักษณะการเกิดเฟสผสมของอนาเทสและเฟสรูไทน์ที่พบในเมโซพอร์สไทเทเนีย นอกจากนี้ยังไม่พบพีคของอะลูมินาในรูปของโบไมท์และกิปไซนอีกด้วย อาจเนื่องมาจากผลของการกระจายตัวเป็นอย่างดีของอะลูมินาที่เติมในขั้นตอนที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยกรดอย่างสมบูรณ์แล้ว ส่วนขนาดของผลึกของออกไซด์ผสมแต่ละชนิดที่คำนวณด้วยสมการ Debye-Scherrer แสดงดังตารางที่ 5.4 พบว่า ขนาดของผลึกอยู่ในช่วง 1.5-2.5 nm ซึ่งมีขนาดใหญ่มากกว่าผลึกของเมโซพอร์สไทเทเนีย คือ 1.3 nm



รูปที่ 5.4 รูปแบบการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับอะลูมินา

ตารางที่ 5.4 ขนาดผลึกของออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียกับอะลูมินา

ตัวอย่าง	ขนาดของผลึก (nm)*
Ti	1.3
TiAl11(O)	2.1
TiAl11(H)	1.5
TiAl21(O)	2.5

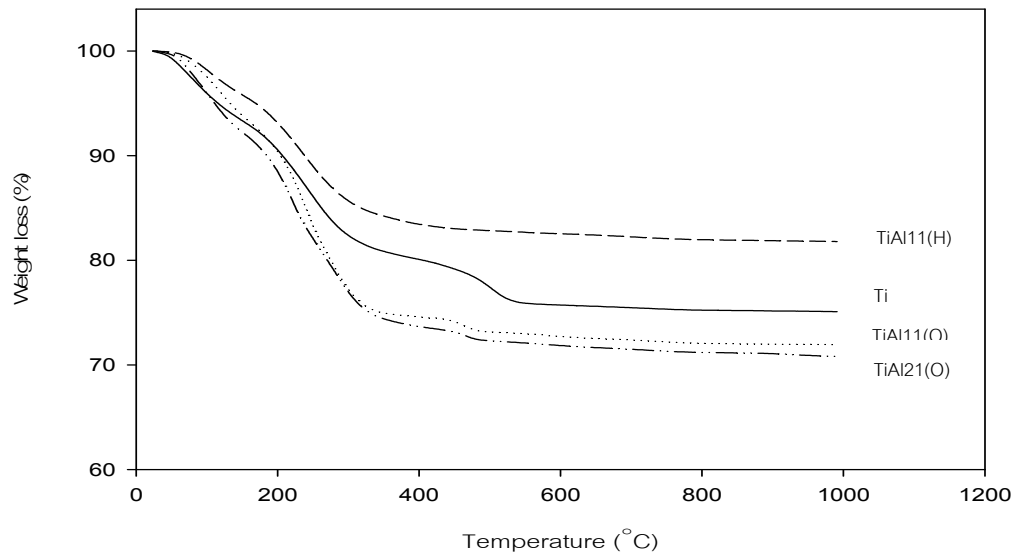
*From XRD (Scherrer's equation)

5.1.2.3 การวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

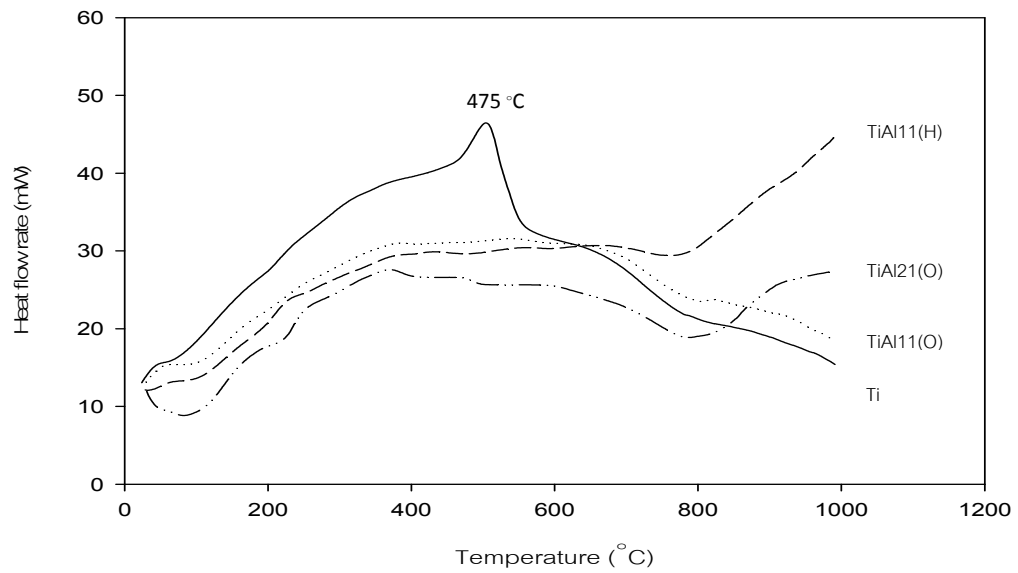
การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานเพื่อที่จะศึกษาโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของธาตุต่างๆ บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับอะลูมินาแสดงในภาคผนวกดังรูปที่ ก.4-5 และ ตารางที่ ก.3 ตามลำดับ พบว่าออกไซด์ผสมที่เติมอะลูมินาทั้งหมดมีการกระจายของออกไซด์ผสมบนเมโซพอร์สไทเทเนียได้เป็นอย่างดี และในตาราง ก.3 แสดงการกระจายตัวของธาตุนบนออกไซด์ผสมที่สภาวะต่างๆ ซึ่งเปอร์เซ็นต์ของปริมาณอะลูมินาที่กระจายอยู่บนเมโซพอร์สไทเทเนียอยู่ในช่วง 0.3-1.0 โดยที่การเติมอะลูมินาในขั้นตอนการออกซิไดซ์ที่อัตราส่วน 2:1 มีเปอร์เซ็นต์ของปริมาณอะลูมินาที่กระจายอยู่บนเมโซพอร์สไทเทเนียสูงที่สุด คือ 1.0%

5.1.2.4 การวิเคราะห์วัดโดยความร้อน (Thermal Gravimetric Analysis, TGA)

ผลจากการวิเคราะห์เทอร์โมลกราวิเมตริกและผลการวิเคราะห์เทอร์โมลดิฟเฟอเรนเชียลของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับอะลูมินาที่สภาวะต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 5.5 และรูปที่ 5.6 ที่อุณหภูมิ 300 °C สำหรับเมโซพอร์สไทเทเนียที่มีการเติมอะลูมินาที่ขั้นตอนการออกซิไดซ์ที่อัตราส่วน 1:1 และ 2:1 จะเห็นว่า มวลที่หายไปประมาณ 25% แต่การเติมอะลูมินาที่ขั้นตอนการไฮโดรไลซ์ที่อัตราส่วน 1:1 มีมวลที่ลดลงประมาณ 15% น่าจะเกิดจากการดูดซับทางกายภาพของน้ำและเกิดการสลายตัวของสปีซีส์กรด เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นจนถึง 350 °C มวลที่หายไปมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยจนเข้าสู่ค่าคงที่ อาจกล่าวได้ว่า การเติมอะลูมินาในขั้นตอนการไฮโดรไลซ์ที่อัตราส่วน 1:1 ช่วยลดปริมาณของความชื้นและสารที่ระเหยได้ในช่วงอุณหภูมิ 0-300 °C



รูปที่ 5.5 ผลการวิเคราะห์เทอร์โมลดกราวิเมตริกของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับ อะลูมินา



รูปที่ 5.6 ผลการวิเคราะห์เทอร์โมลดดิฟเฟอเรนเชียลของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับ อะลูมินา

5.1.3 คุณลักษณะของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับเซอร์โคเนีย

5.1.3.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว (Surface area)

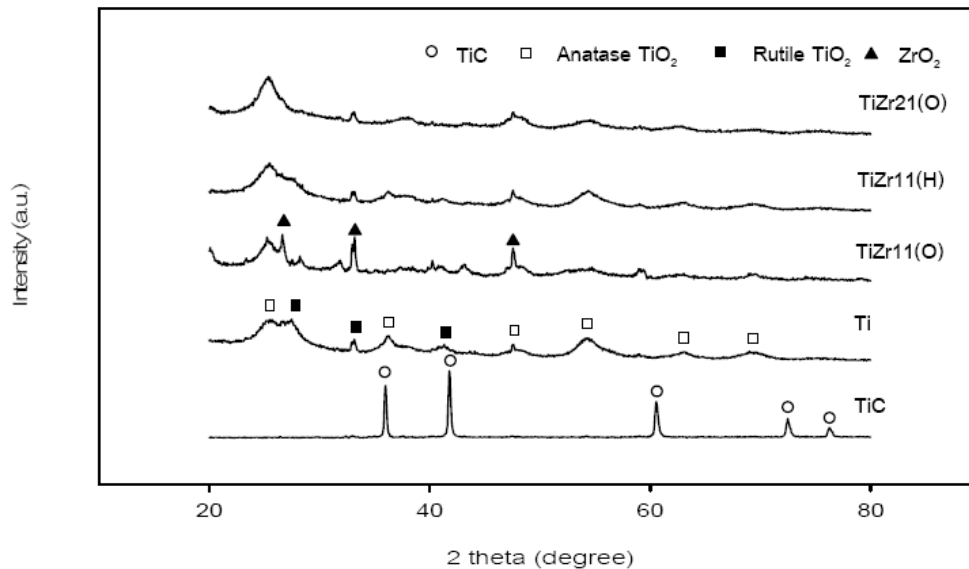
สำหรับแนวโน้มโดยรวมพบว่า ออกไซด์ผสมที่มีการเติมเซอร์โคเนียในขั้นตอนการออกซิไดซ์และไฮโดรไลซ์ ทั้งอัตราส่วน 1:1 และ 2:1 มีพื้นที่ผิวบีอีที่สูงกว่าออกไซด์เมโซพอร์สไทเทเนีย โดยที่พื้นที่ผิวบีอีของออกไซด์ผสมดังกล่าวอยู่ในช่วง 131.5-175.5 m²/g ซึ่งออกไซด์ผสมที่มีการเติมเซอร์โคเนียที่ขั้นตอนการไฮโดรไลซ์ที่อัตราส่วน 1:1 มีพื้นที่ผิวบีอีสูงสุด คือ 175.5 m²/g ดังแสดงในตารางที่ 5.5

ตารางที่ 5.5 พื้นที่ผิวของออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียกับเซอร์โคเนีย

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว (m ² /g)
Ti	129.9
TiZr11(O)	131.5
TiZr11(H)	175.5
TiZr21(O)	143.3

5.1.3.2 การวิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

รูปแบบจากการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับเซอร์โคเนียที่สภาวะต่างๆ ดังรูปที่ 5.7 พบว่า เมื่อเติมเซอร์โคเนียในขั้นตอนการออกซิไดซ์และไฮโดรไลซ์ทั้งอัตราส่วน 1:1 และ 2:1 พบว่า เกิดพีคของเฟสอานาทาสอย่างเด่นชัดที่ $2\theta = 25.57^\circ$ นอกจากนี้ออกไซด์ผสมที่มีการเติมเซอร์โคเนียในขั้นตอนการออกซิไดซ์ที่อัตราส่วน 1:1 ยังพบพีคของเฟสรูไทน์ที่เด่นชัดที่ $2\theta = 27.09^\circ$, 33.18° และ 47.75° สำหรับออกไซด์ผสมตัวอื่นๆ พบพีคของเฟสรูไทน์ที่ไม่ชัดเจนมากนัก นอกจากนี้ในออกไซด์ผสมที่มีการเติมเซอร์โคเนียในขั้นตอนการออกซิไดซ์ที่อัตราส่วน 1:1 ยังพบพีคของเซอร์โคเนียเฟสเตตระโกนอลที่ $2\theta = 28^\circ$ และ 35° และเฟสมอนอคลีนิกที่ $2\theta = 47^\circ$ ส่วนขนาดของผลึกของออกไซด์ผสมแต่ละชนิดที่คำนวณด้วยสมการ Debye-Scherrer แสดงดังตารางที่ 5.6 พบว่า ขนาดของผลึกอยู่ในช่วง 1.5-2.3 nm ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าผลึกของเมโซพอร์สไทเทเนีย คือ 1.3 nm



รูปที่ 5.7 รูปแบบการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนีย

5.1.3.3 การวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานเพื่อที่จะศึกษาโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของธาตุต่างๆ บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนียแสดงในภาคผนวกดังรูปที่ ก.6-7 และ ตารางที่ ก.4 ตามลำดับ พบว่าออกไซด์ผสมที่เติมเซอร์โคเนียทั้งหมดมีการกระจายของออกไซด์ผสมบนเมโซพอร์สไทเทเนียได้เป็นอย่างดี และในตาราง ก.4 แสดงการกระจายตัวของธาตุนบนออกไซด์ผสมที่สภาวะต่างๆ ซึ่งเปอร์เซ็นต์ของปริมาณเซอร์โคเนียที่กระจายอยู่บนเมโซพอร์สไทเทเนียอยู่ในช่วง 2.4-9.3 โดยที่การเติมเซอร์โคเนียในขั้นตอนการออกซิไดซ์ที่อัตราส่วน 1:1 มีเปอร์เซ็นต์ของปริมาณเซอร์โคเนียที่กระจายอยู่บนเมโซพอร์สไทเทเนียสูงที่สุด คือ 9.3%

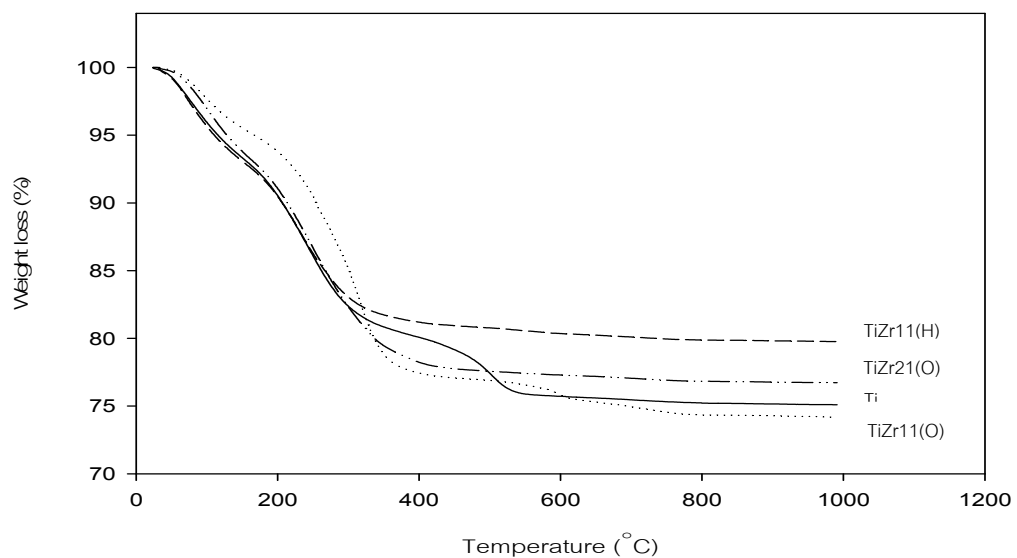
5.1.3.4 การวิเคราะห์วัดโดยความร้อน (Thermal Gravimetric Analysis, TGA)

ผลจากการวิเคราะห์เทอร์โมออลกราวิเมตริกและผลการวิเคราะห์ดีฟเฟอเรนเชียลของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนียที่สภาวะต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 5.5 และรูปที่ 5.6 ที่อุณหภูมิ 370°C เมโซพอร์สไทเทเนียมที่มีการเติมเซอร์โคเนียที่ขั้นตอนการออกซิไดซ์และ

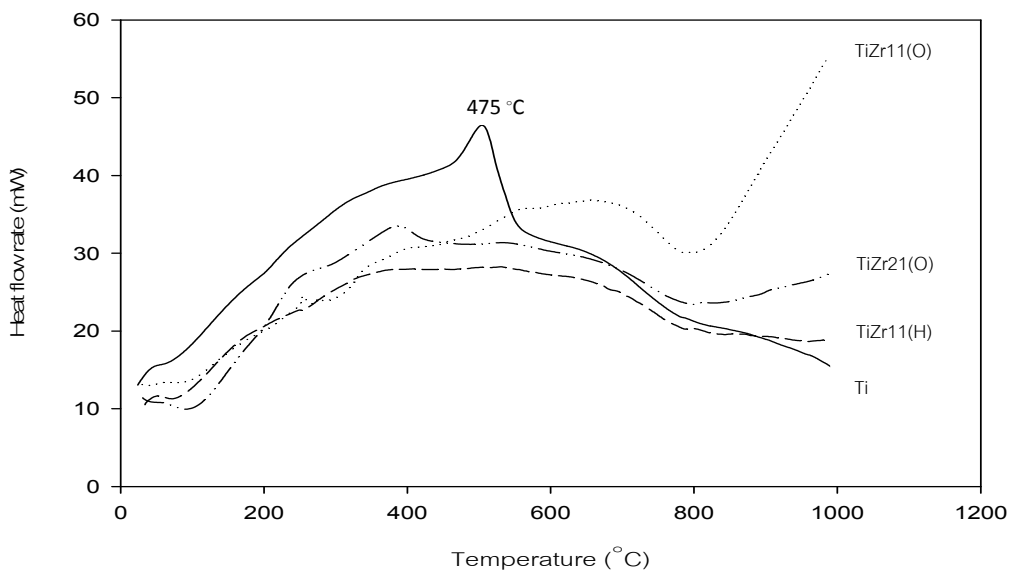
ไฮโดรไลซิสที่อัตราส่วน 1:1 และ 2:1 จะเห็นว่า มวลที่หายไปประมาณ 17-27% น่าจะเกิดจากการดูดซับทางกายภาพของน้ำและเกิดการสลายตัวของสปีชีส์กรด เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึง 370°C มวลที่หายไปมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยจนเข้าสู่ค่าคงที่ แต่ในการเติมอะลูมินาที่ขั้นตอนการไฮโดรไลซิสที่อัตราส่วน 1:1 มีมวลที่ลดลงประมาณ 2.5% จนถึงอุณหภูมิที่สูงเกือบถึง 800°C มวลที่หายไปมีเริ่มเข้าสู่ค่าคงที่ อาจกล่าวได้ว่า การเติมเซอร์โคเนียในขั้นตอนการไฮโดรไลซิสที่อัตราส่วน 1:1 และขั้นตอนการออกซิไดซ์ที่อัตราส่วน 2:1 ช่วยลดปริมาณความชื้นและสารที่ระเหยได้ง่าย ตารางที่ 5.6 ขนาดผลึกของออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียกับเซอร์โคเนีย

ตัวอย่าง	ขนาดของผลึก (nm)*
Ti	1.3
TiZr11(O)	2.3
TiZr11(H)	1.5
TiZr21(O)	2.0

*From XRD (Scherrer's equation)



รูปที่ 5.8 ผลการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริกของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับเซอร์โคเนีย



รูปที่ 5.9 ผลการวิเคราะห์เทอร์โมดิฟเฟอเรนเชียลของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนีย

5.2 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสม

ในหัวข้อนี้จะศึกษาเกี่ยวกับคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมที่สถานะต่างๆ สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดด้วยเทคนิคดังต่อไปนี้ การดูดซับของแก๊สไนโตรเจน (N_2 physisorption), การกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)/การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDX), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM), การดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO chemisorptions), และการวิเคราะห์เทอร์โมลดกราวิตริก (TGA)

5.2.1 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา

5.2.1.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว (Surface area)

สำหรับแนวโน้มโดยรวมพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมที่มีการเติมซิลิกาในขั้นตอนการออกซิไดซ์และไฮโดรไลซ์ ทั้งอัตราส่วน 1:1 และ 2:1 มีพื้นที่ผิวสูงกว่า

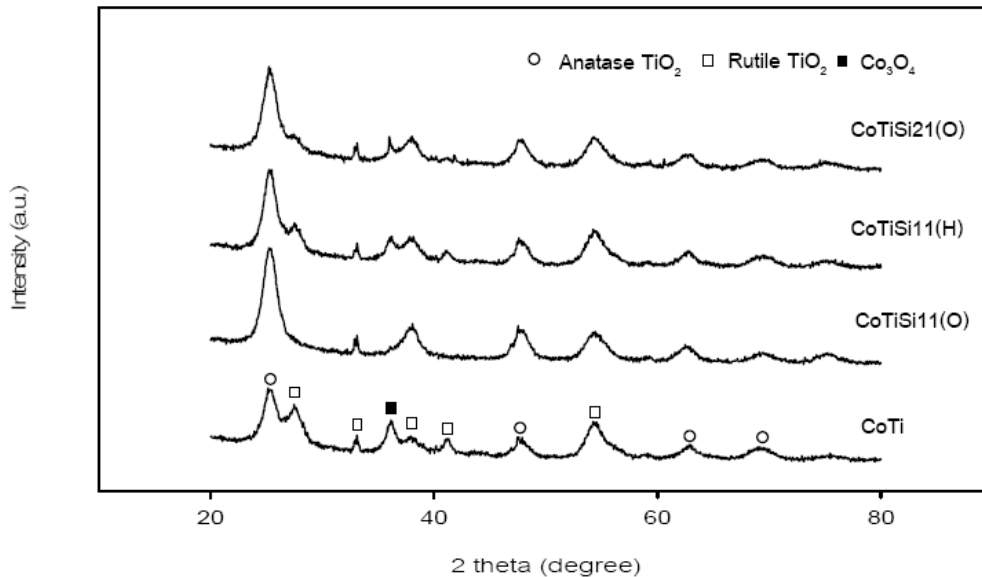
ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์เมโซพอร์สไทเทเนียม โดยที่พื้นที่ผิวบิเอร์ของออกไซด์ผสมดังกล่าวมีค่าใกล้เคียงกัน อยู่ในช่วง 192.6-196.1 m²/g ดังแสดงในตารางที่ 5.7

ตารางที่ 5.7 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว (m ² /g)
CoTi	177.9
CoTiSi11(O)	192.6
CoTiSi11(H)	193.1
CoTiSi21(O)	196.1

5.2.1.2 การวิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

รูปแบบจากการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกาที่สภาวะต่างๆ ดังรูปที่ 5.10 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมเกิดพีคของเฟสอนาเทสที่ $2\theta = 25.21^\circ, 47.75^\circ, 62.82^\circ$ และ 68.91° สำหรับเกิดพีคของเฟสรูไทน์ที่ $2\theta = 27.75^\circ, 33.18^\circ, 38.43^\circ, 41.31^\circ$ และ 54.51° นอกจากนี้ยังเกิดพีคของ Co_3O_4 และ CoO ขึ้นที่ $2\theta = 36.22^\circ$ อีกด้วย แต่ไม่พบพีคของ CoTiO_3 ซึ่งมีลักษณะคล้ายกับพีคของ Co_3O_4 ที่ $2\theta = 23, 32, 35, 49, 52, 62$ และ 64 (Kraum,1999) ทั้งนี้สปีซีของโคบอลต์ออกไซด์อยู่ในรูปแบบของการกระจายตัวที่ไม่ชัดเจนนัก เมื่อมีการเติมซิลิกาบนออกไซด์ผสมดังกล่าว เกิดพีคของเฟสอนาเทสอย่างชัดเจนที่ $2\theta = 25.21^\circ$ และ 47.75° และเกิดพีคของเฟสรูไทน์ที่ $2\theta = 27.75^\circ$ และ 54.51° นอกจากนี้ยังเกิดพีคของ Co_3O_4 และ CoO ขึ้นที่ $2\theta = 36.22^\circ$ อย่างชัดเจนอีกด้วย ขนาดของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมแต่ละชนิดที่คำนวณด้วยสมการ Debye-Scherrer แสดงดังตารางที่ 5.8 พบว่า ขนาดของผลึกใกล้เคียงกันคือ อยู่ในช่วง 3.2-3.7 nm



รูปที่ 5.10 รูปแบบการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์ไซต์เทเนียบกับซิลิกา

5.2.1.3 การวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานเพื่อที่จะศึกษาโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของธาตุต่างๆ บนตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมโซพอร์ไซต์เทเนียบแสดงในภาคผนวกดังรูปที่ ก.8 และ ตารางที่ ก.5 ตามลำดับพบว่าโคบอลต์มีการกระจายตัวอยู่บนเมโซพอร์ไซต์เทเนียบได้เป็นอย่างดี และในตาราง ก.5 แสดงการกระจายตัวของธาตุนบนเมโซพอร์ไซต์เทเนียบ ซึ่งเปอร์เซ็นต์ของปริมาณโคบอลต์ที่กระจายอยู่บนเมโซพอร์ไซต์เทเนียบคือ 6.5% สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาบนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์ไซต์เทเนียบกับซิลิกาแสดงในภาคผนวกดังรูปที่ ก.9-10 และ ตารางที่ ก.6 ตามลำดับ พบว่าโคบอลต์มีการกระจายตัวอยู่บนออกไซด์ผสมได้เป็นอย่างดี และในตาราง ก.6 แสดงการกระจายตัวของธาตุนออกไซด์ผสมที่สภาวะต่างๆ ซึ่งเปอร์เซ็นต์ของปริมาณโคบอลต์ที่กระจายอยู่บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์ไซต์เทเนียบกับซิลิกาอยู่ในช่วง 3.2-3.7 โดยที่การเติมซิลิกาในขั้นตอนการไฮโดรไลซ์

ที่อัตราส่วน 1:1 และการเติมซิลิกาในขั้นตอนการออกซิไดซ์ที่อัตราส่วน 2:1 มีเปอร์เซ็นต์ของปริมาณโคบอลต์ที่กระจายอยู่บนออกไซด์ผสมสูงที่สุด คือ 3.7%

ตารางที่ 5.8 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียกับซิลิกา

ตัวอย่าง	ขนาดของผลึก (nm)*
CoTi	1.6
CoTiSi11(O)	3.4
CoTiSi11(H)	3.7
CoTiSi21(O)	3.2

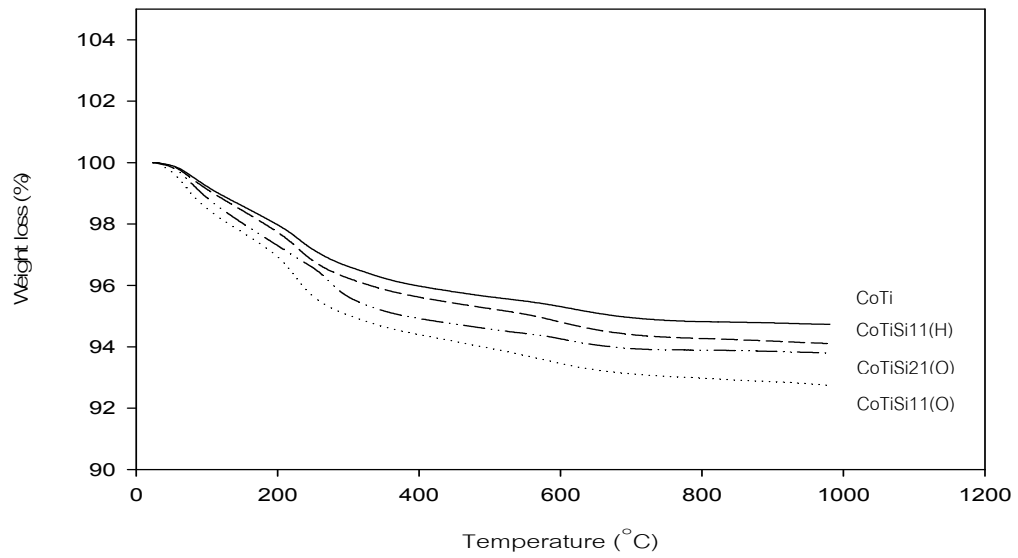
*From XRD (Scherrer's equation)

5.2.1.4 การวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM)

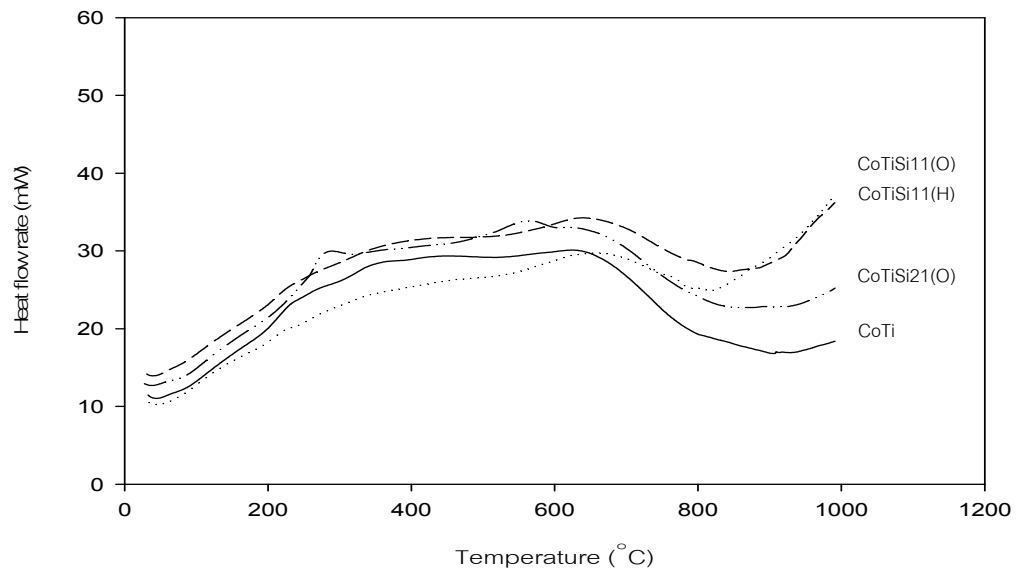
การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเพื่อที่จะศึกษาโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาดังรูปในภาคผนวก ข.2 พบว่า ไม่สามารถแยกธาตุที่ประกอบในออกไซด์ผสมและตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ได้อย่างชัดเจน

5.2.1.5 การวิเคราะห์วัดโดยความร้อน (Thermal Gravimetric Analysis, TGA)

ผลจากการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริกผลการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับซิลิกาที่สภาวะต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 5.11 และ 5.12 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับซิลิกาที่มีการเติมซิลิกาในขั้นตอนการออกซิไดซ์ทั้งอัตราส่วน 1:1 และอัตราส่วน 2:1 มีการลดลงของมวลช่วง 5% ที่ช่วงอุณหภูมิตั้งแต่เริ่มต้นจนถึง 300 °C มวลที่หายไปน่าจะเกิดจากการดูดซับทางกายภาพของน้ำและเกิดการสลายตัวของสปีชีส์กรดเช่นกัน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นแนวโน้มการลดลงของมวลมีค่าเข้าสู่ค่าคงที่ ทั้งนี้พบว่า การเติมซิลิกาในขั้นตอนการไฮโดรไลซ์ที่อัตราส่วน 1:1 มีการลดลงของมวลสูงที่สุด อาจกล่าวได้ว่า เมื่อนำออกไซด์ผสมมาเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมดังกล่าว ทำให้เพิ่มปริมาณความชื้นและสารที่ระเหยได้ง่าย ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากพฤติกรรมของโลหะโคบอลต์ที่กระจายตัวอยู่ในรูพรุนของออกไซด์ผสม



รูปที่ 5.11 ผลการวิเคราะห์เทอร์โมลกราวิเมตริกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา



รูปที่ 5.12 ผลการวิเคราะห์เทอร์โมลดิฟเฟอเรนเชียลของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา

5.2.1.6 การวิเคราะห์การดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Analysis of CO Chemisorption)

ผลจากการดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกาที่สภาวะต่างๆ แสดงดังตารางที่ 5.9 พบว่า ปริมาณตำแหน่งว่างไวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมโซพอร์สไทเทเนียมมีค่าสูงที่สุดคือ 1.5×10^{19} site/g.cat และ 9.7% ตามลำดับ นอกจากนี้ปริมาณตำแหน่งว่างไวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนออกไซด์ผสมมีค่าตั้งแต่ 0.5×10^{18} - 0.6×10^{18} site/g.cat สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมซิลิกาในขั้นตอนออกซิไดซ์ที่อัตราส่วน 2:1 ให้ปริมาณตำแหน่งว่างไวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนออกไซด์ผสมมีค่าสูงที่สุดคือ 0.6×10^{18} site/g.cat และ 0.4% ตามลำดับ

ตารางที่ 5.9 ปริมาณพื้นที่ผิวว่างไว(Active site), ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกดูดซับทั้งหมด (total CO-chemisorptions) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา

ตัวอย่าง	CO-pulse chemisorption			
	ปริมาณตำแหน่งว่างไว ($\times 10^{-18}$ site/g.cat)	ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับ ($\mu\text{mol CO/gcat}$)	%CO Dispersion	Active metal surface area ($\text{m}^2/\text{g.metal}$)
CoTi	154	0.2	9.7	14.7
CoTiSi11(O)	0.5	629	0.3	6.0
CoTiSi11(H)	0.5	77	0.3	0.6
CoTiSi21(O)	0.6	882	0.4	0.7

5.2.2 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับอะลูมินา

5.2.2.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว (Surface area)

สำหรับแนวโน้มโดยรวมพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมที่มีการเติมอะลูมินาในขั้นตอนการออกซิไดซ์และไฮโดรไลซ์ ทั้งอัตราส่วน 1:1 และ 2:1 มีพื้นที่ผิวสูงกว่า

ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์เมโซพอร์สไทเทเนีย โดยที่พื้นที่ผิวบีซีของออกไซด์ผสมดังกล่าวอยู่ในช่วง 178.8-236.2 m²/g ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมที่มีการเติมอะลูมินาในชั้นตอนออกซิไดซ์ที่อัตราส่วน 2:1 ให้พื้นที่ผิวบีซีของออกไซด์ผสมที่สูงที่สุดคือ 236.2 m²/g และออกไซด์ผสมที่มีการเติมอะลูมินาในชั้นตอนการไฮโดรไลซ์ที่อัตราส่วน 1:1 ให้พื้นที่ผิวบีซีที่ใกล้เคียงกับเมโซพอร์สไทเทเนีย ดังแสดงในตารางที่ 5.10

ตารางที่ 5.10 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียกับอะลูมินา

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว (m ² /g)
CoTi	177.9
CoTiAl11(O)	225.3
CoTiAl11(H)	178.8
CoTiAl21(O)	236.2

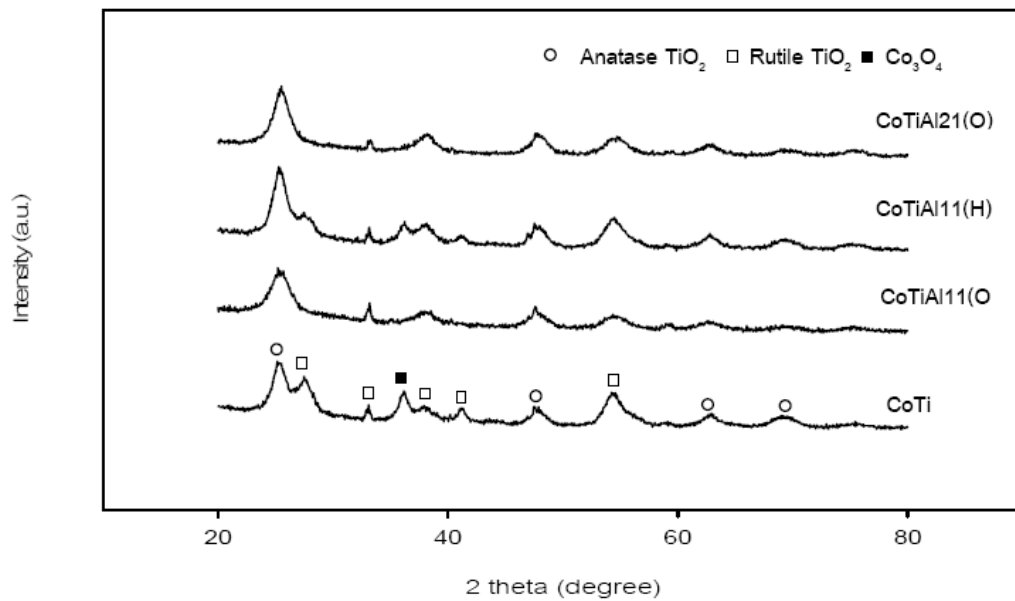
5.2.2.2 การวิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

รูปแบบจากการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับอะลูมินาที่สภาวะต่างๆ ดังรูปที่ 5.13 พบว่า ออกไซด์ผสมที่มีการเติมอะลูมินาเกิดพีคของเฟสอานาเทสที่ $2\theta = 25.21^\circ$ และ 47.75° เกิดพีคของเฟสรูไทน์ที่ $2\theta = 25.54^\circ$, 33.18° , 38.43° , 41.31° และ 54.51° นอกจากนี้ออกไซด์ผสมที่มีการเติมอะลูมินาในชั้นตอนการไฮโดรไลซ์ที่อัตราส่วน 1:1 ยังเกิดพีคของ Co_3O_4 และ CoO ขึ้นที่ $2\theta = 36.22^\circ$ อีกด้วย ขนาดของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมแต่ละชนิดที่คำนวณด้วยสมการ Debye-Scherrer แสดงดังตารางที่ 5.11 พบว่า ขนาดของผลึกอยู่ในช่วง 0.8-3.2 nm

5.2.2.3 การวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานเพื่อที่จะศึกษาโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของธาตุต่างๆ บนตัวเร่งปฏิกิริยาบนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับอะลูมินาแสดงในภาคผนวกดังรูปที่ ก.11-12 และ ตารางที่ ก.7 ตามลำดับ พบว่าโคบอลต์มีการกระจายตัวอยู่บนออกไซด์ผสมได้เป็นอย่างดี

และในตาราง ก.7 แสดงการกระจายตัวของธาตุนบนออกไซด์ผสมที่สภาวะต่างๆ ซึ่งเปอร์เซ็นต์ของปริมาณโคบอลต์ที่กระจายอยู่บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับอะลูมินาอยู่ในช่วง 2.9-7.2 โดยที่การเติมอะลูมินาในขั้นตอนการออกซิไดซ์ที่อัตราส่วน 1:1 ให้เปอร์เซ็นต์ของปริมาณโคบอลต์ที่กระจายอยู่บนออกไซด์ผสมสูงสุด คือ 7.2%



รูปที่ 5.13 รูปแบบการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียกับอะลูมินา

ตารางที่ 5.11 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียกับอะลูมินา

ตัวอย่าง	ขนาดของผลึก (nm)*
CoTi	1.6
CoTiAl11(O)	0.8
CoTiAl11(H)	3.2
CoTiAl21(O)	2.4

*From XRD (Scherrer's equation)

5.2.2.4 การวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM)

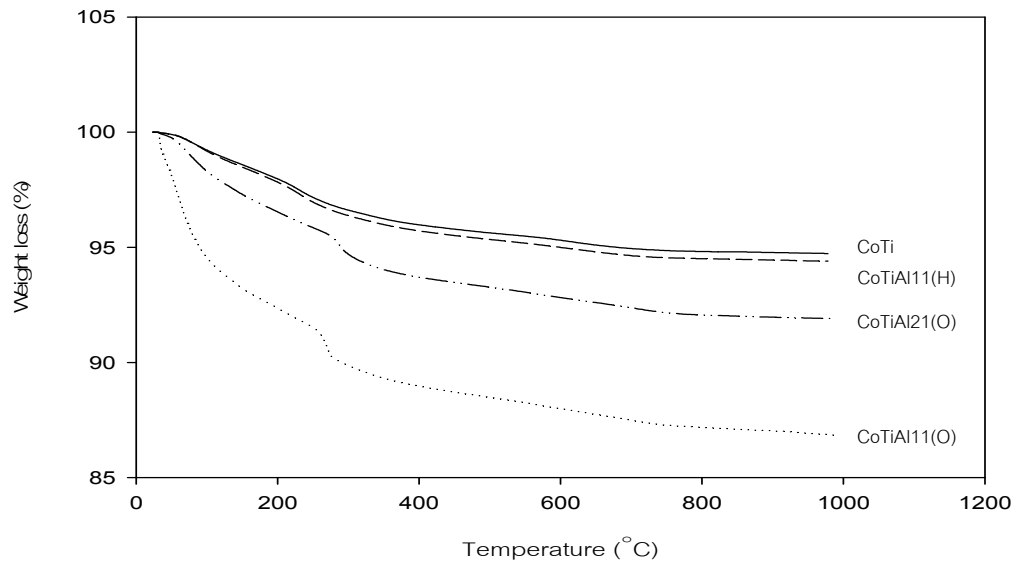
การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเพื่อที่จะศึกษาโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาดังรูปในภาคผนวก ข.3 พบว่า ไม่สามารถแยกธาตุที่ประกอบในออกไซด์ผสมและตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ได้อย่างชัดเจนเช่นกัน

5.2.2.5 การวิเคราะห์วัดโดยความร้อน (Thermal Gravimetric Analysis, TGA)

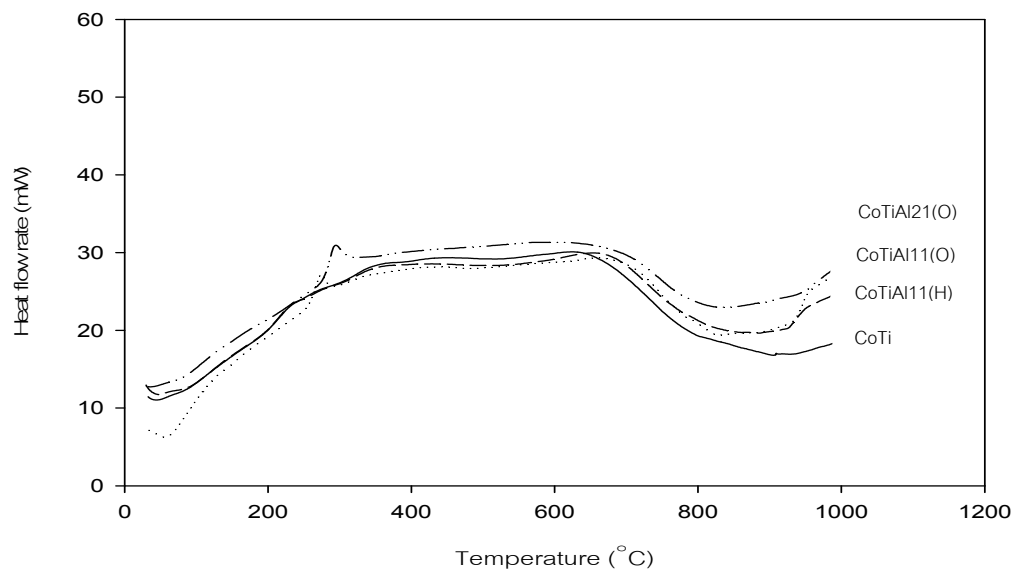
ผลจากการวิเคราะห์เทอร์โมลกราวิเมตริกผลการวิเคราะห์เทอร์โมลดิฟเฟอเรนเชียลของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับอะลูมินาที่สภาวะต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 5.14 และ 5.15 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับอะลูมินามีการเติมอะลูมินาในขั้นตอนการไฮโดรไลซิสที่อัตราส่วน 1:1 และในขั้นตอนการออกซิไดซ์ทั้งอัตราส่วน 1:1 อัตราส่วน 2:1 มีการลดลงของมวลช่วง 5% ที่ช่วงอุณหภูมิตั้งแต่เริ่มต้นจนถึง 300 °C มวลที่หายไปน่าจะเกิดจากการดูดซับทางกายภาพของน้ำและเกิดการสลายตัวของสปีชีส์กรดเช่นกัน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นแนวโน้มการลดลงของมวลมีค่าเข้าสู่ค่าคงที่ ส่วนการเติมอะลูมินาในขั้นตอนการออกซิไดซ์ที่อัตราส่วน 1:1 มีการลดลงของมวลสูงสุดคือ 10% ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่เริ่มต้นจนถึง 300 °C เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นแนวโน้มการลดลงของมวลมีค่าเข้าสู่ค่าคงที่เช่นกัน อาจกล่าวได้ว่า เมื่อนำออกไซด์ผสมมาเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมดังกล่าว ทำให้เพิ่มปริมาณความชื้นและสารที่สามารถระเหยได้ง่ายเช่นกัน

5.2.2.6 การวิเคราะห์การดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Analysis of CO Chemisorption)

ผลจากการดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับอะลูมินาที่สภาวะต่างๆ แสดงดังตารางที่ 5.12 พบว่า การเติมอะลูมินาในขั้นตอนออกซิไดซ์ที่อัตราส่วน 1:1 ให้ปริมาณตำแหน่งว่างของตัวเร่งปฏิกิริยาและเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนออกไซด์ผสมมีค่าสูงที่สุดคือ 1.6×10^{18} site/g.cat และ 1.9% ตามลำดับ



รูปที่ 5.14 ผลการวิเคราะห์เทอร์โมลดการวิเมตริกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียมกับอะลูมินา



รูปที่ 5.15 ผลการวิเคราะห์เทอร์โมลดดิฟเฟอเรนเชียลของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับอะลูมินา

ตารางที่ 5.12 ปริมาณพื้นที่ผิวว่องไว(Active site), ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกดูดซับทั้งหมด (total CO-chemisorptions) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียมกับอะลูมินา

ตัวอย่าง	CO-pulse chemisorption			
	ปริมาณตำแหน่งว่องไว ($\times 10^{-18}$ site/g.cat)	ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับ ($\mu\text{mol CO/gcat}$)	%CO Dispersion	Active metal surface area ($\text{m}^2/\text{g.metal}$)
CoTi	154	0.2	9.7	14.7
CoTiAl11(O)	1.6	2.2	1.0	1.9
CoTiAl11(H)	0.5	725	0.3	0.7
CoTiAl21(O)	0.4	531	0.2	0.5

5.2.3 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนีย

5.2.3.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว (Surface area)

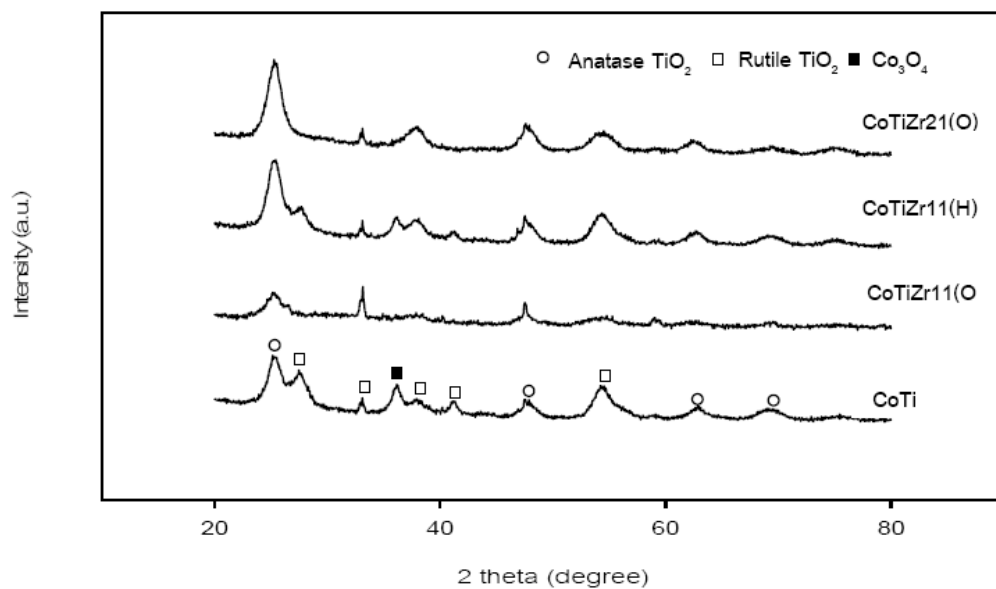
สำหรับแนวโน้มโดยรวมพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมที่มีการเติมเซอร์โคเนียในขั้นตอนการออกซิไดซ์และไฮโดรไลซ์ ทั้งอัตราส่วน 1:1 และ 2:1 มีพื้นที่ผิวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์เมโซพอร์สไทเทเนียม โดยที่พื้นที่ผิวปื้อของออกไซด์ผสมดังกล่าวอยู่ในช่วง $192.2\text{-}195.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมที่มีการเติมเซอร์โคเนียมีพื้นที่ผิวปื้อที่ใกล้เคียงกัน แต่ในการเติมเซอร์โคเนียที่ขั้นตอนออกซิไดซ์ที่อัตราส่วน 2:1 ให้พื้นที่ผิวปื้อที่สูงที่สุดคือ $195.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ดังแสดงในตารางที่ 5.13

5.2.3.2 การวิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

รูปแบบจากการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนียที่สถานะต่างๆ ดังรูปที่ 5.16 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมเซอร์โคเนียเกิดพีคของเฟสอานาทาไซต์อย่างชัดเจนที่ $2\theta = 25.21^\circ$ และ 47.75° และยังเกิดพีคของเฟสรูไทน์ที่ $2\theta = 25.54^\circ, 33.18^\circ, 38.43^\circ, 41.31^\circ$ และ 54.51° ทั้งนี้มีเพียงการเติมเซอร์โคเนียบน

ออกไซด์ผสมดังกล่าวที่ขั้นตอนการไฮโดรไลซิสที่อัตราส่วน 1:1 เท่านั้นที่เกิดพีคของ Co_3O_4 และ CoO ขึ้นที่ $2\theta = 36.22^\circ$ ขนาดของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมแต่ละชนิดที่คำนวณด้วยสมการ Debye-Scherrer แสดงดังตารางที่ 5.14 พบว่า ขนาดของมีความแตกต่างกัน คือ อยู่ในช่วง 0.2-3.1 nm ตารางที่ 5.13 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียกับเซอร์โคเนีย

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว (m^2/g)
CoTi	177.9
CoTiZr11(O)	194.5
CoTiZr11(H)	192.2
CoTiZr21(O)	195.3



รูปที่ 5.16 รูปแบบการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียกับเซอร์โคเนีย

5.2.3.3 การวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานเพื่อที่จะศึกษาโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของธาตุต่างๆ บนตัวเร่งปฏิกิริยาบนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับเซอร์โคเนียแสดงในภาคผนวกดังรูปที่ ก.13-14 และ ตารางที่ ก.8 ตามลำดับ พบว่าโคบอลต์มีการกระจายตัวอยู่บนออกไซด์ผสมได้เป็นอย่างดี และในตาราง ก.8 แสดงการกระจายตัวของธาตุนบนออกไซด์ผสมที่สภาวะต่างๆ ซึ่งเปอร์เซ็นต์ของปริมาณโคบอลต์ที่กระจายอยู่บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับเซอร์โคเนียอยู่ในช่วง 3.1-4.4 โดยที่การเติมเซอร์โคเนียในขั้นตอนการออกซิไดซ์ที่อัตราส่วน 1:1 ให้เปอร์เซ็นต์ของปริมาณโคบอลต์ที่กระจายอยู่บนออกไซด์ผสมสูงสุด คือ 4.4%

5.2.3.4 การวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM)

การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเพื่อที่จะศึกษาโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาดังรูปในภาคผนวก ข.4 พบว่า ไม่สามารถแยกธาตุที่ประกอบในออกไซด์ผสมและตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ได้อย่างชัดเจนเช่นกัน

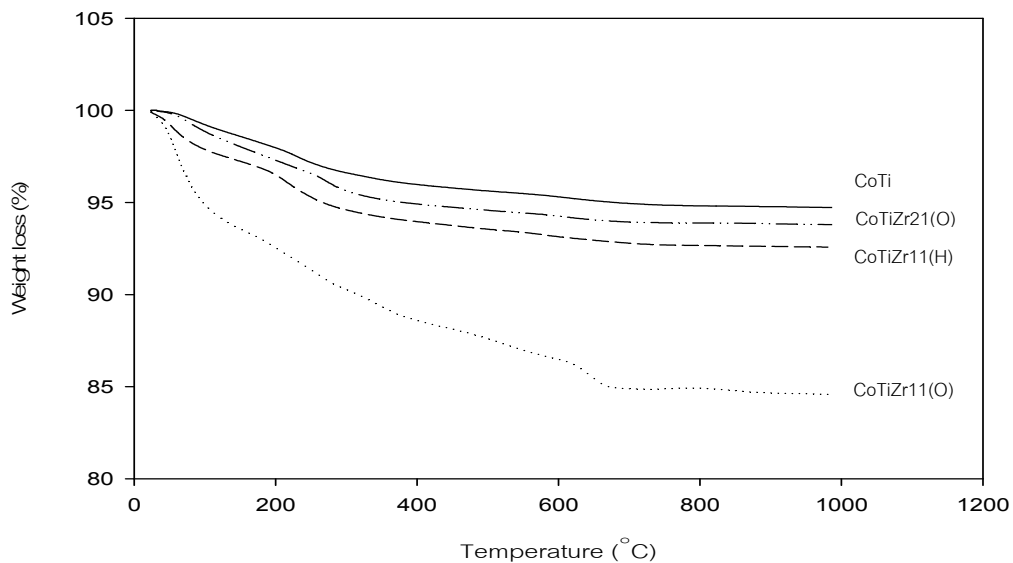
ตารางที่ 5.14 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียกับเซอร์โคเนีย

ตัวอย่าง	ขนาดของผลึก (nm)*
CoTi	1.6
CoTiZr11(O)	0.2
CoTiZr11(H)	2.0
CoTiZr21(O)	3.1

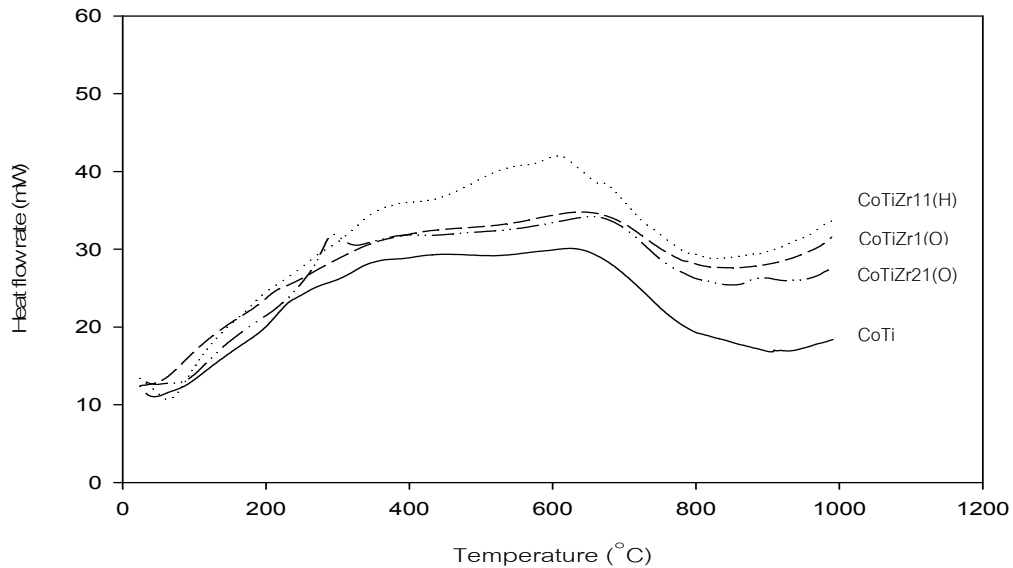
*From XRD (Scherrer's equation)

5.2.3.5 การวิเคราะห์น้ำหนักโดยความร้อน (Thermal Gravimetric Analysis, TGA)

ผลจากการวิเคราะห์เทอร์โมลกราวิเมตริกและผลการวิเคราะห์เทอร์มอลดิฟเฟอเรนเชียลของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับเซอร์โคเนียที่สภาวะต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 5.17 และ 5.18 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมที่มีการเติมเซอร์โคเนียในขั้นตอนการไฮโดรไลซิสที่อัตราส่วน 1:1 และในขั้นตอนการออกซิไดซ์ที่อัตราส่วน 2:1 มีการลดลงของมวลช่วง 5-7% ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่เริ่มต้นจนถึง 300 °C มวลที่หายไปน่าจะเกิดจากการดูดซับทางกายภาพของน้ำและเกิดการสลายตัวของสปีชีส์กรดเช่นกัน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นแนวโน้มการลดลงของมวลมีค่าเข้าสู่ค่าคงที่ ส่วนการเติมเซอร์โคเนียในขั้นตอนการออกซิไดซ์ที่อัตราส่วน 1:1 มีการลดลงของมวลสูงที่สุดคือ 15% ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่เริ่มต้นจนถึง 650 °C เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นแนวโน้มการลดลงของมวลมีค่าเข้าสู่ค่าคงที่ อาจกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมดังกล่าว ทำให้เพิ่มปริมาณความชื้นและสารที่สามารถระเหยได้ง่ายเช่นกัน



รูปที่ 5.17 ผลการวิเคราะห์เทอร์โมลกราวิเมตริกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับเซอร์โคเนีย



รูปที่ 5.18 ผลการวิเคราะห์เทอร์โมลติฟเฟอเรนเชียลของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับเซอร์โคเนีย

5.2.3.6 การวิเคราะห์การดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Analysis of CO Chemisorption)

ผลจากการดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับเซอร์โคเนียที่สภาวะต่างๆ แสดงดังตารางที่ 5.15 พบว่าการเติมเซอร์โคเนียในขั้นตอนไฮโดรไลซ์ที่อัตราส่วน 1:1 ให้ปริมาณตำแหน่งว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนออกไซด์ผสมมีค่าสูงที่สุดคือ 2.3×10^{18} site/g.cat และ 2.8% ตามลำดับ

5.3 การเปรียบเทียบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่ได้จากออกไซด์ผสมที่สภาวะต่างๆ สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ในหัวข้อนี้จะศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่ได้ตัวรองรับผสมที่สภาวะต่างๆ แล้วหาค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นๆ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ในแก๊สไฮโดรเจน 350°C เป็นเวลา 3 ชม. ในถังปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่อัตราการไหลของ $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{Ar} = 20/2/8 \text{ cm}^3/\text{min}$

ตารางที่ 5.15 ปริมาณพื้นที่ผิวว่องไว(Active site), ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกดูดซับทั้งหมด (total CO-chemisorptions) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมระหว่างเมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนีย

ตัวอย่าง	CO-pulse chemisorption			
	ปริมาณตำแหน่งว่องไว ($\times 10^{-18}$ site/g.cat)	ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับ ($\mu\text{mol CO/gcat}$)	%CO Dispersion	Active metal surface area ($\text{m}_2/\text{g.metal}$)
CoTi	154	0.2	9.7	14.7
CoTiZr11(O)	1.0	1.4	0.7	1.3
CoTiZr11(H)	2.3	3.2	1.5	2.8
CoTiZr21(O)	0.1	166	0.1	0.1

ค่าคอนเวอร์ชัน อัตราเร็วของปฏิกิริยา ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ และค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่อหนึ่งตำแหน่งที่ว่องไว (TOF) ได้แสดงในตารางที่ 5.16 พบว่า ที่เวลาการเกิดปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง (ภาวะคงที่) อัตราเร็วของปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกัน คือ $0.3 \times 10^2 - 0.4 \times 10^2$ g $\text{CH}_2/\text{g cat.h}$ และค่าคอนเวอร์ชันของการเติมอะลูมินาที่ขั้นตอนการออกซิไดซ์ที่อัตราส่วน 1:1 มีค่าสูงที่สุดคือ 100% ส่วนการเติมอะลูมินาที่ขั้นตอนการไฮโดรไลซ์ที่อัตราส่วน 1:1 และการเติมเซอร์โคเนียที่ขั้นตอนการออกซิไดซ์ที่อัตราส่วน 2:1 ให้ค่าคอนเวอร์ชันของปฏิกิริยาค่อนข้างต่ำที่สุดคือ 87.9% และ 86% ตามลำดับ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวยังเกิดผลิตภัณฑ์ของก๊าซมีเทนเป็นหลัก และเกิดผลิตภัณฑ์ของ C_2-C_3 เพียงเล็กน้อย ยกเว้นตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีการเติมอะลูมินาในขั้นตอนการออกซิไดซ์ที่อัตราส่วน 1:1 เท่านั้นที่ไม่เกิด C_2-C_3 และตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีการเติมซิลิกาในขั้นตอนการออกซิไดซ์ที่อัตราส่วน 1:1 เกิด C_2-C_3 สูงที่สุด นอกจากนี้เมื่อพิจารณาอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาและค่าคอนเวอร์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ ดังรูปที่ 5.19 และ 5.20 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่มีเสถียรภาพค่อนข้างสูง มีเพียงตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมซิลิกาและเซอร์โคเนียในขั้นตอนการออกซิไดซ์ที่อัตราส่วน 1:1 และการเติมอะลูมินาที่ขั้นตอนการไฮโดรไลซ์ที่อัตราส่วน 1:1 เท่านั้น ที่มีเสถียรภาพต่ำลง เนื่องจากการ

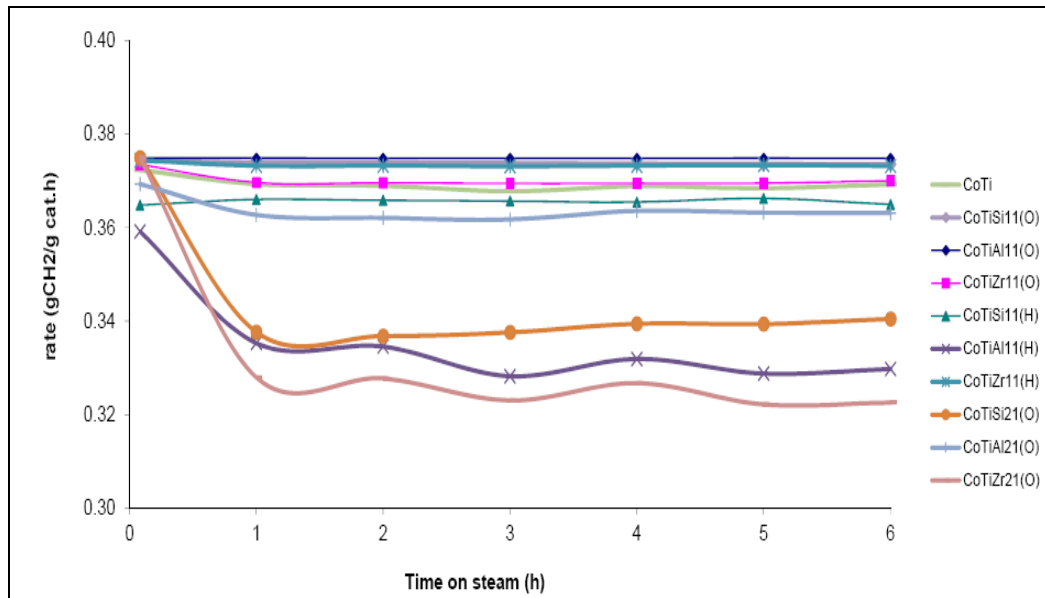
การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา อาจเป็นผลมาจากการเพิ่มอัตราส่วนและการเติมออกไซด์ผสม
ในขั้นตอนการไฮโดรไลซ์

ตารางที่ 5.16 ค่าคอนเวอร์ชัน อัตราเร็วของปฏิกิริยา ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ และค่าอัตรา
การเกิดปฏิกิริยาต่อหนึ่งตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ เมื่อทดสอบด้วยปฏิกิริยา
ไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

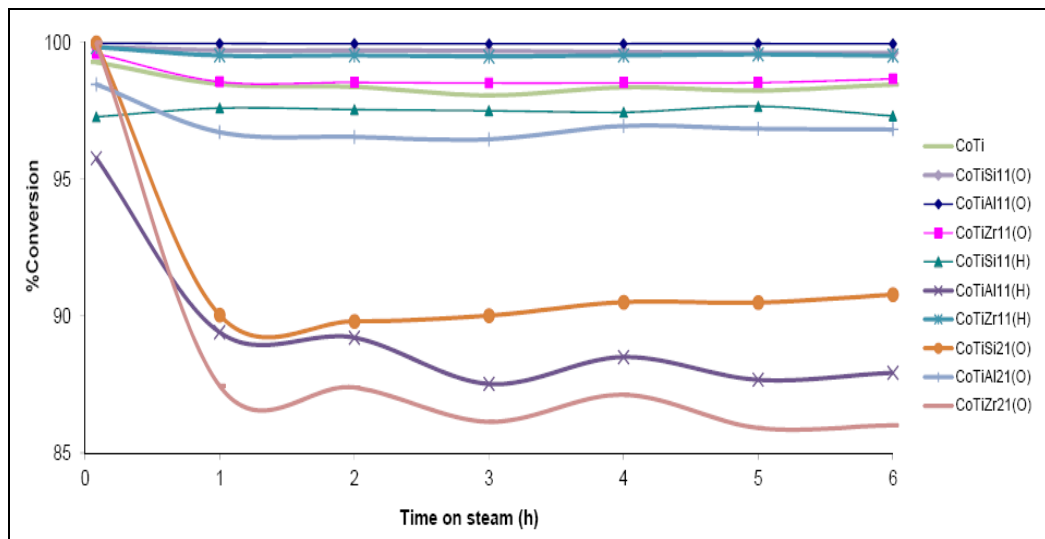
Catalysts	rate($\times 10^{-2}$ g CH ₂ /g cat.h) ^a	Conversion ^a	Product selectivity (%)		TOF ^a
			CH ₄	C ₂ -C ₃	
CoTi	0.37	98.5	99.6	0.4	0.03
CoTiSi11(O)	0.37	99.6	92.8	7.2	3.7
CoTiSi11(H)	0.4	97.3	99.7	0.3	0.8
CoTiSi11(H)	0.4	97.3	99.7	0.3	0.8
CoTiSi21(O)	0.3	90.8	99.9	0.1	1.0
CoTiAl11(O)	0.37	100	100	0.0	1.1
CoTiAl11(H)	0.3	87.9	99.8	0.2	0.8
CoTiAl21(O)	0.4	96.8	99.8	0.2	1.3
CoTiZr11(O)	0.4	98.7	99.5	0.5	0.4
CoTiZr11(H)	0.4	99.5	99.6	0.4	0.2
CoTiZr21(O)	0.3	86.0	99.9	0.1	3.5

ทดสอบด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ 220 °C, 1 atm, และ H₂/CO₂/Ar = 20/2/8, GSHV= 11400 h⁻¹ ที่
steady state (6 ชั่วโมง)

^a The TOF คำนวณจากการดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์



รูปที่ 5.19 อัตราการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา อะลูมินา และเซอร์โคเนีย



รูปที่ 5.20 คอนเวอร์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา อะลูมินา และเซอร์โคเนีย

บทที่ 6

สรุปผลการทดลอง

6.1 สรุปผลการทดลอง

6.1.1 คุณลักษณะของออกไซด์ผสมและตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสม

ผลจากการวิเคราะห์ออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับซิลิกา อะลูมินา และเซอร์โคเนีย และตัวเร่งปฏิกิริยาบนออกไซด์ผสม สรุปได้ดังนี้

1. การเติมออกไซด์ผสมในขั้นตอนการไฮโดรไลซ์ที่อัตราส่วน 1:1 ส่งผลให้แนวโน้มของพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อย และยังคงลดปริมาณความชื้นและสารที่ระเหยได้ในช่วงอุณหภูมิ 0-300 °C อีกด้วย
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาบนออกไซด์ผสมที่มีการเติมเซอร์โคเนีย ช่วยให้พื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นที่สุด

6.1.2 การเปรียบเทียบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับซิลิกา อะลูมินา และเซอร์โคเนีย สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ผลจากการเปรียบเทียบคุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับซิลิกา อะลูมินา และเซอร์โคเนีย เมื่อทดสอบด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ สรุปได้ดังนี้

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดเกิดปฏิกิริยาเมทานเนชัน และไม่เกิดปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์แก๊สชิฟ
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดยังเกิดผลิตภัณฑ์ของก๊าซมีเทนเป็นหลัก และเกิดผลิตภัณฑ์ของ C₂-C₃ เพียงเล็กน้อย ยกเว้น CoTiAl₁₁(O)
3. CoTiSi₁₁(O) เกิดผลิตภัณฑ์ของ C₂-C₃ สูงที่สุด ซึ่งอาจนำไปใช้ประโยชน์ทางด้านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน เนื่องจากมีค่าคอนเวอร์ชันสูงถึง 99%

4. $\text{CoTiAl}_{11}(\text{O})$ ให้ค่าคอนเวอร์ชันสูงที่สุดสำหรับปฏิกิริยาเมทานอล
5. ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่มีความเสถียรภาพในการเกิดปฏิกิริยา ยกเว้น $\text{CoTiSi}_{21}(\text{O})$, $\text{CoTiAl}_{11}(\text{H})$ และ $\text{CoTiZr}_{21}(\text{O})$ เท่านั้นที่มีเสถียรภาพต่ำลง เนื่องจากการเกิดเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งน่าจะผลมาจากการเพิ่มอัตราส่วนและการเติมออกไซด์ผสมที่ขั้นตอนการไฮโดรไลซ์

6.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรมีการพัฒนาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกาเพื่อใช้สำหรับการผลิตไฮโดรคาร์บอนสายยาว
2. ควรมีการพัฒนาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับอะลูมินาเพื่อใช้สำหรับปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรป

รายการอ้างอิง

- [1] Aihua, S., Zhixiang, L., Ming, L., Gaojie, X., Yong, L., Ping, C. Room Temperature synthesis of spherical mesoporous titania. Powder Technology 201 (2010): 130-137.
- [2] Antonelli, D., M., Ying, Y., J. Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol-Gel Method. Angewandte Chemie-International Edition in English. 34 (1995): 2014-2017
- [3] Atanu, M., Asim, B., Bidyut, K. Synthesis and characterization of mesoporous titanium dioxide using self-assembly of sodium dodecyl sulfate and benzyl alcohol systems as templates. Microporous and Macroporous Materials 109 (2008): 66-72.
- [4] Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T.-W., Olson, D.H., Sherppard, E.W., McCullen, S.B., Higgins, J.B., Schlenker, J.L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. Journal of American Chemical Society. 114 (1992): 10834.
- [5] Buapan, A., Jongsomjit, B. Carbon dioxide hydrogenation over mesoporous titania supported-cobalt catalyst. Thesis CU. (2009)
- [6] Burakorn, T., Joongjai, P., Mekasuwandumrong, O., Chaisuk, C., Praserttham P., Jongsomjit, B. Characterization of cobalt dispersed on the mixed

- nanoscale alumina and zirconia supports. Journal of Material Process Technology. 206 (2008): 352-358u
- [8] Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progress in Solid State Chemistry. 32 (2004): 33.
- [9] Chaitree, W., Jiemsirilars, S., Mekasuwandumrong, O., Jongsomjit, B., Shotipruk A., Panpranot, J. Effect of nanocrystalline $x\text{-Al}_2\text{O}_3$ structure on the catalytic behavior of $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ in CO hydrogenation. Catalysis Today. 7024 (2010): 6.
- [10] Chitpong, N., Prasertdam, P., Jongsomjit, B. A study on characteristics and catalytic properties of $\text{Co/ZrO}_2\text{-B}$ catalyst toward methanation. Catalysis Letters. 128 (2009): 119-126.
- [11] Chouyyok, W., Panpranot, J., Thanachayanant, C., Prichanont, S. Effects of pH and pore characters of mesoporous silicas on horseradish peroxidase immobilization. Journal of Molecular Catalysis B. 56 (2009): 246.
- [12] Chuanzhi, S., Jie, Z., Yuanyuan, L., Lei, Q., Bin, L., Fei, G., Keqin, S., Lin, D., Yi, C. Dispersion, reduction and catalytic performance of CuO supported on ZrO_2 -doped TiO_2 for NO removal by CO. Applied Catalysis B: Environmental. 103 (2011): 206-220.
- [13] Congxue, T., Zhao, Z., Jun, H., Ni, L. Surfactant/co-polymer template hydrothermal synthesis of thermally stable, mesoporous TiO_2 from TiOSO_4 . Material Letters. 62 (2008): 77-80.

- [14] Chary, K.V.R., Sagar, G.V., Naresh, D., Seela, K.K., Sridhar, B. Characterization and Reactivity of Copper Oxide Catalysts Supported on TiO₂-ZrO₂. Journal of Physical Chemistry B. 109 (2005): 9437-9444.
- [15] DE, G. J., A., Soler-Illia, A, Louis, A., Sanchez, C. Synthesis of mesoporous titania-based materials through evaporation-induced self assembly. Chemistry Materials. 14 (2002): 750-759.
- [16] Dong-Lin, S., Jr-Sheng, L., Ming-Jr, S., Jong-Liang, L. A novel approach to mesoporous anatase TiO₂: Oxidation of TiC by nitric acid. Microporous and Macroporous Materials. 98 (2007): 339-343.
- [17] Dong, S., Shin, J., Seung-Yeop, K. Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ with the surface area, crystallite size, and pore size. Journal of Colloid and Interface Science. 316 (2007): 85-91.
- [18] Dynys, F.W. and Halloran, J.W. Alpha alumina Formation in Alum-Deriver amman Alumina. Journal of American Ceramic Society. 65 (1982): 442-448.
- [19] Hinchiranan, S., Yi, Z., Satoshi, N., Tharapong, V., Noritatsu, T. TiO₂ promoted Co/SiO₂ catalysts for Fischer-Tropsch systhesis. Fuel Processing Technology. 89 (2005): 455-459.
- [20] Huang, D., Luo, G.S., Wang, Y.J. Using phosphoric acid as a catalyst to control

- the structures of mesoporous titanium dioxide materials. Microporous and Macroporous Materials. 84 (2005): 27-33.
- [21] Iglesia, E. Fischer-Tropsch synthesis on cobalt catalysts: Structural requirements and reaction pathways. Applied Catalysis A. 161 (1997): 59.
- [22] Jongsomjit, B., Chatlada, S., James, G., Praserthdam, P. Co-support compound formation in titania-supported cobalt catalyst. Catalysis Letters Volume. 94 (2004): 3-4.
- [23] Jongsomjit, B., Ngamposri, S., Praserthdam, P. Role of titania in TiO₂-SiO₂ mixed oxidized-supported metallocene catalyst during ethylene/1-octene copolymerization. Catalysis Letters Volume. 100 (2005): 3-4.
- [24] Jongsomjit, B., Joongjai, P., James, G. Co-Support compound formation in alumina-supported cobalt catalysts. Journal of Catalysis. 204 (2001): 98-109.
- [25] Jongsomjit, B., Joongjai, P., James, G. Effect of zirconia-modified alumina on the properties of Co/γ-Al₂O₃ catalysts. Journal of Catalysis. 215 (2003): 66-77.
- [26] Jongsomjit, B., Wongsalee, T., Praserthdam, P. Catalytic behaviors of mixed TiO₂-SiO₂-supported cobalt Fischer-Tropsch catalyst for carbon monoxide hydrogenation. Chemistry Materials and Physics. 97 (2006): 343-350.

- [27] Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., Beck, J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. Nature. 359 (1992): 710.
- [28] Kraum, M., Baerns, M. Fischer-Tropsch synthesis: the influence of various cobalt compounds applied in the preparation of supported cobalt catalysts on their performance. Applied Catalysis A. 186 (1999): 189-200.
- [29] Levin, I., Brandon, D., Metastab, E. Alumina Polymorph: Crystal Structures and Transition Sequence. Journal of American Ceramic Society. 81(1998): 61
- [30] Liu, C., Fu, L., Economy, J. Simple template-free route for the synthesis of mesoporous titanium dioxide materials. Journal of Material Chemistry. 14 (2004): 1187-1189.
- [31] Lu, G., Li, X., Qu, Z., Zhao, Q., Li, H., Shen, Y., Chen, G., Correlations of WO_3 species and structure with the catalytic performance of the selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde on WO_3/TiO_2 catalysts. Chemical Engineering Journal. 159 (2010): 242–246.
- [32] Reddy, B.M., Khan, A. Recent Advances on TiO_2 - ZrO_2 Mixed Oxides as Catalysts and Catalyst Supports. Catalyst Reviews. 47 (2005): 257-296.
- [33] Reddy, B.M., Lee, S.C., Han, D.S., Park, S.E. Utilization of carbon dioxide as soft oxidant for oxydehydrogenation of ethylbenzene to styrene over V_2O_5 - $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ - ZrO_2 catalyst. Applied Catalysis B: Environmental. 87 (2009):

230-238.

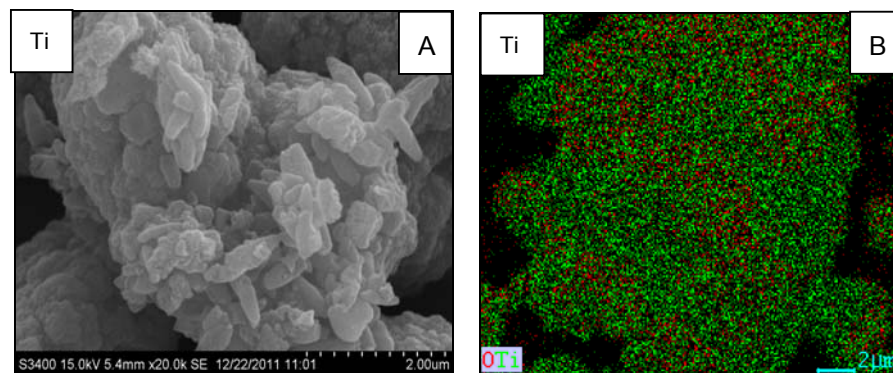
- [34] Rajesh, B., Sasirekha, N., Chen, Y. Influence of acid precursors on physicochemical properties of nanosized titania synthesized by thermal-hydrolysis method. Material Research Bulletin 43 (2008): 682-692
- [35] Vicente, A., Ekou, T., Lafaye, G., Especel, C., Marécot, P., Williams, C.T. Influence of the nature of the precursor salts on the properties of Rh–Ge/TiO₂ catalysts for citral hydrogenation. Journal of Catalysis. 275 (2010): 202–210.
- [36] West, A.R., Solid State Chemistry and its Application, John Wiley&Sons, Brisbane, 1997.
- [37] Wither, H.P., Eliezer, K.F., Mechell, J.W. Slurry-phase Fischer-Tropsch synthesis and kinetic studies over supported cobalt carbonyl derived catalysts. Industrial Engineering Chemistry Research, 29 (1990): 1807.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับ ซิลิกา อะลูมินา และเซอร์โคเนีย รวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมดังกล่าว ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

ก.1 คุณลักษณะของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนีย

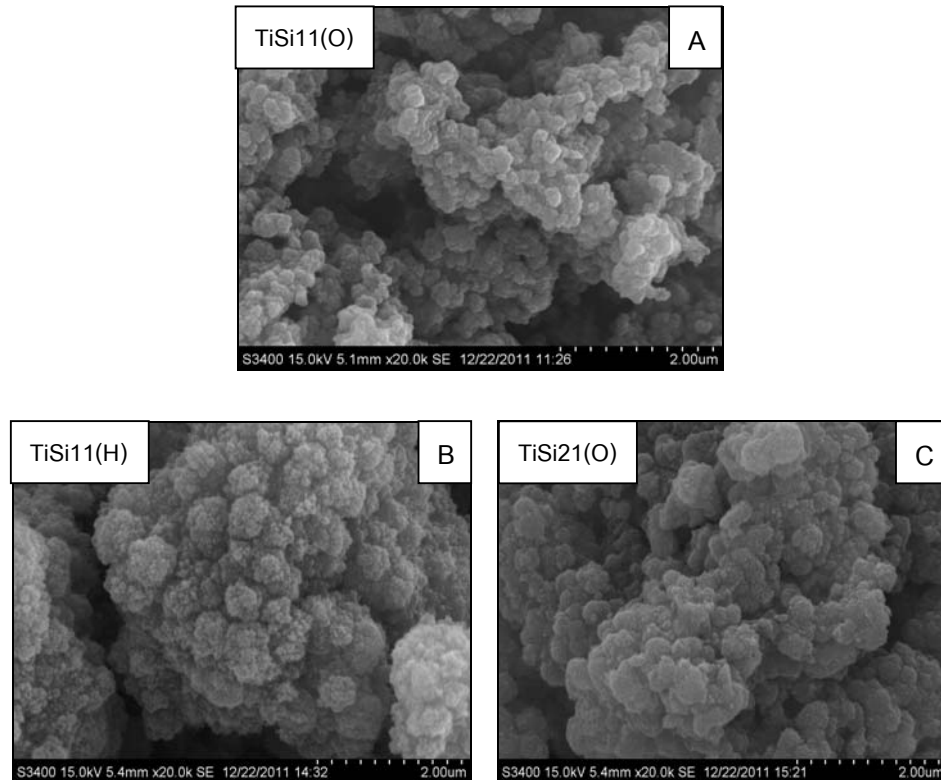


รูปที่ ก.1 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของเมโซพอร์สไทเทเนีย

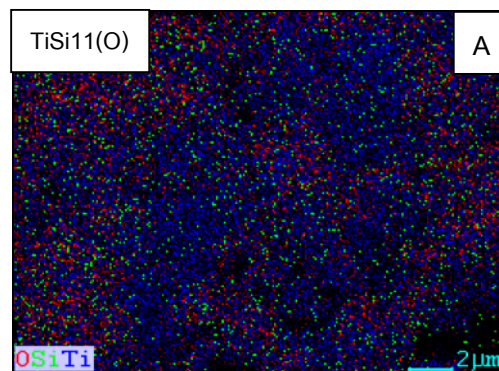
ตารางที่ ก.1 การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของเมโซพอร์สไทเทเนีย

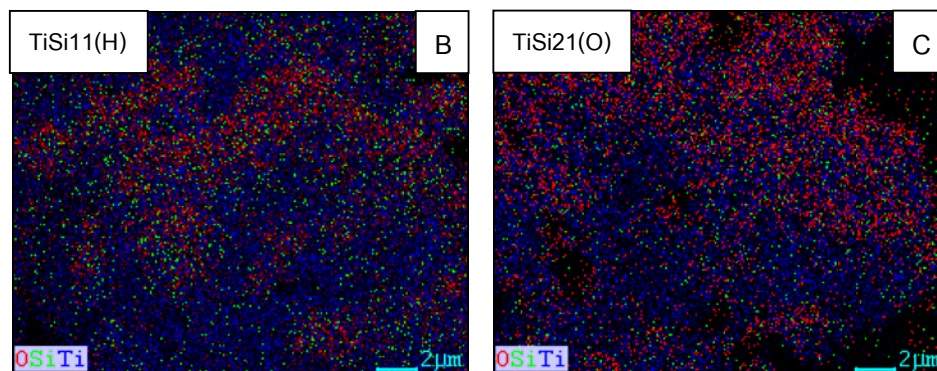
ตัวอย่าง	% โดยน้ำหนัก		% โดยอะตอม	
	Ti	O	Ti	O
Ti	61.9	38.	35.2	64.8

ก.2 คุณลักษณะของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา



รูปที่ ก.2 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกาเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด: (A) TiSi11(O), (B) TiSi11(H), และ (C) TiSi21(O)



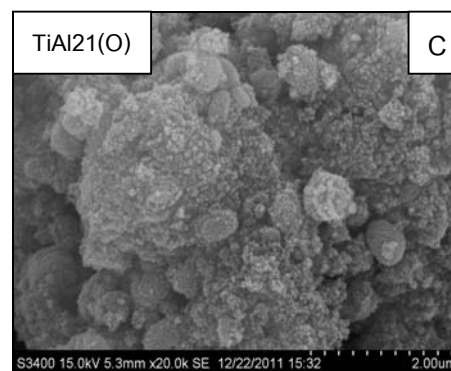
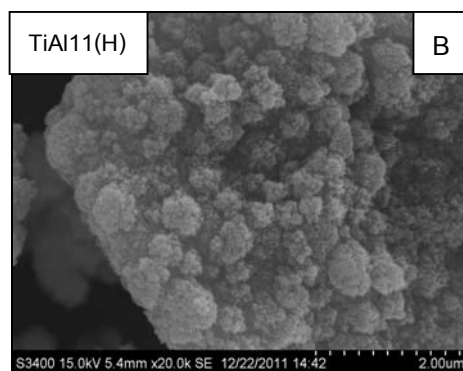
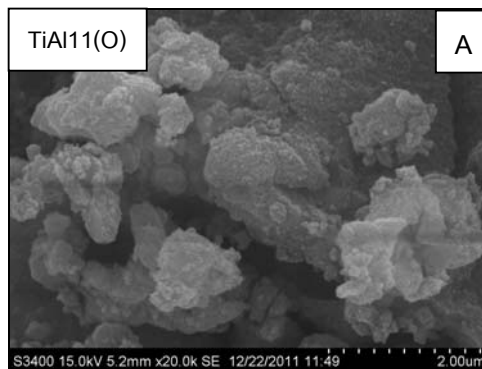


รูปที่ ก.3 การกระจายตัวของออกไซด์ผสมของเมซิพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกาเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด: (A) TiSi11(O), (B) TiSi11(H), และ (C) TiSi21(O)

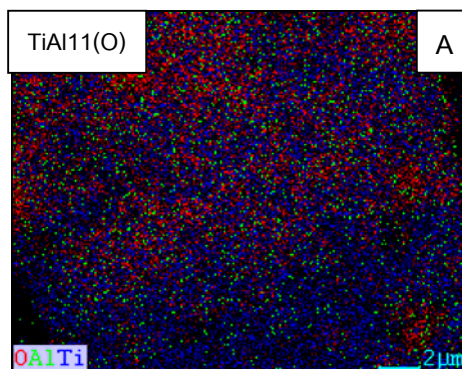
ตารางที่ ก.2 การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของออกไซด์ผสมของเมซิพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา

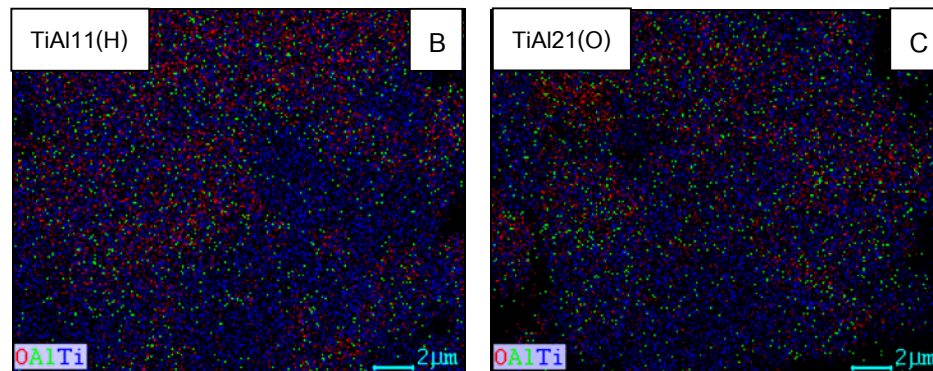
ตัวอย่าง	% โดยน้ำหนัก			% โดยอะตอม		
	Ti	O	Si	Ti	O	Si
TiSi11(O)	62.3	37.1	0.7	35.7	63.7	0.6
TiSi11(H)	68.9	30.8	0.3	42.6	63.7	0.3
TiSi21(O)	64.3	35.5	0.2	37.6	62.1	0.2

ก.3 คุณลักษณะของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับอะลูมินา



รูปที่ ก.4 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับอะลูมินาเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด: (A) TiAl₁₁(O), (B) TiAl₁₁(H), และ (C) TiAl₂₁(O)



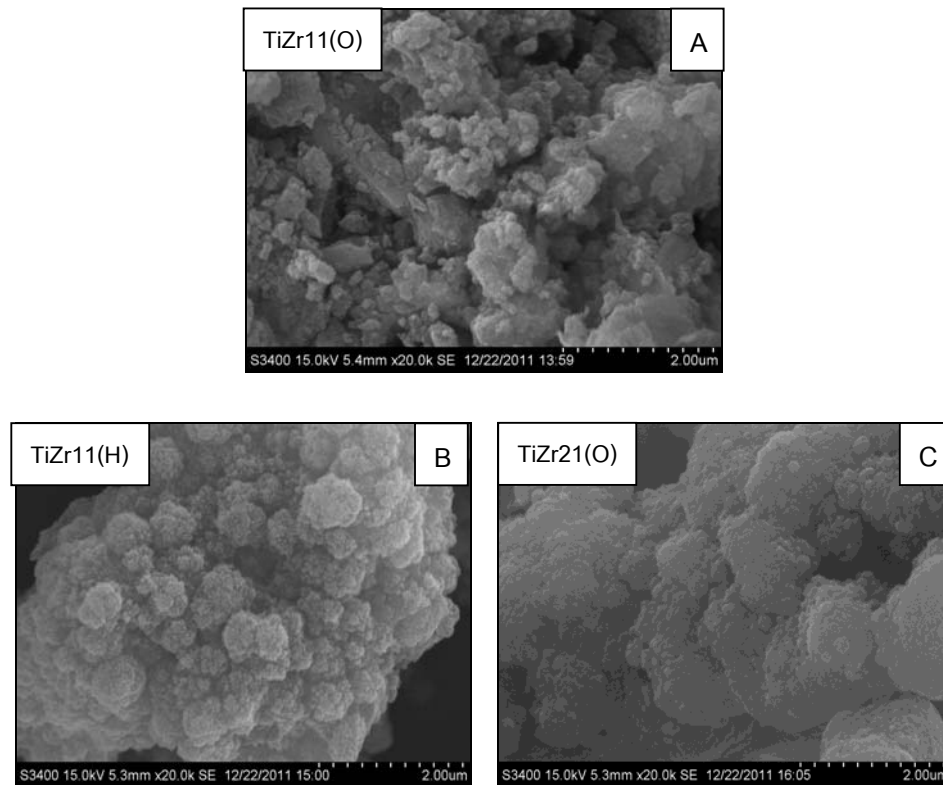


รูปที่ ก.5 การกระจายตัวของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับอะลูมินาเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด: (A) TiAl11(O), (B) TiAl11(H), และ (C) TiAl21(O)

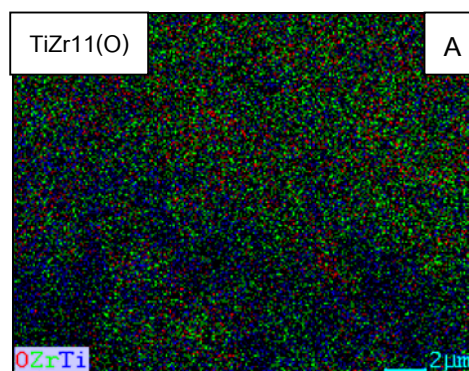
ตารางที่ ก.3 การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับอะลูมินา

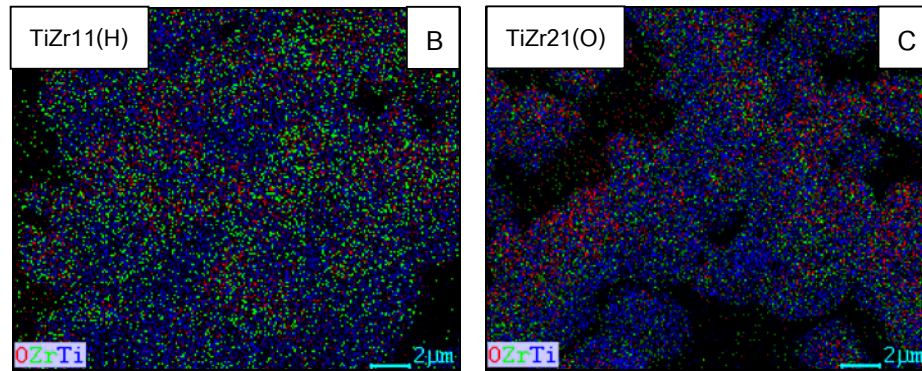
ตัวอย่าง	% โดยน้ำหนัก			% โดยอะตอม		
	Ti	O	Al	Ti	O	Al
TiAl11(O)	48.4	51.3	0.3	23.9	75.8	0.3
TiAl11(H)	62.6	37.1	0.3	36.0	63.7	0.3
TiAl21(O)	61.4	37.7	1.0	34.9	64.1	1.0

ก.4 คุณลักษณะของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนีย



รูปที่ ก.6 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนียเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด: (A) TiZr11(O), (B) TiZr11(H), และ (C) TiZr21(O)



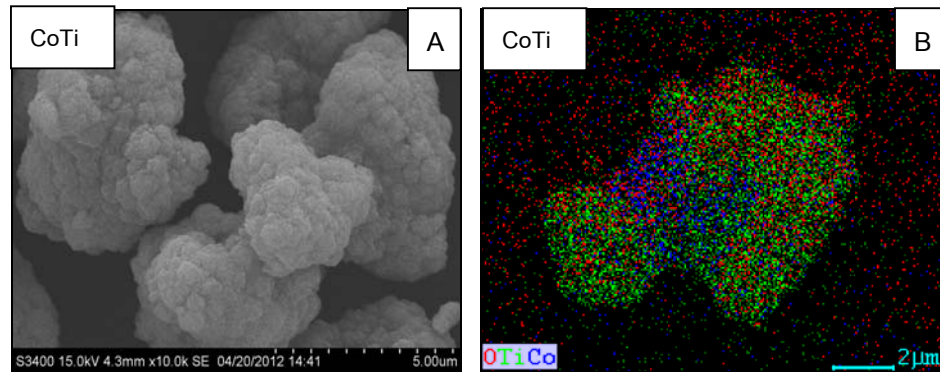


รูปที่ ก.7 การกระจายตัวของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนียเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด: (A) TiZr11(O), (B) TiZr11(H), และ (C) TiZr21(O)

ตารางที่ ก.4 การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนีย

ตัวอย่าง	% โดยน้ำหนัก			% โดยอะตอม		
	Ti	O	Zr	Ti	O	Zr
TiZr11(O)	41.6	31.8	26.6	27.6	63.1	9.3
TiZr11(H)	59.3	33.23	7.5	36.4	61.2	2.4
TiZr21(O)	53.4	33.8	12.8	33.1	62.8	4.2

ก.5 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียม



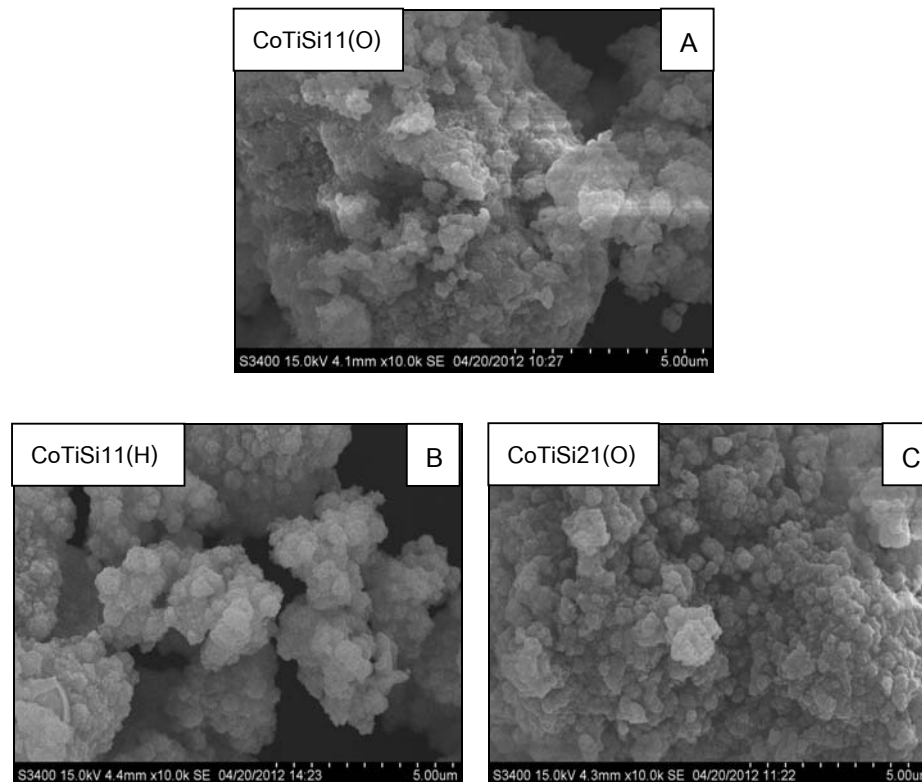
รูปที่ ก.8 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเมโซพอร์สไทเทเนียม:

(A) & (B) CoTi

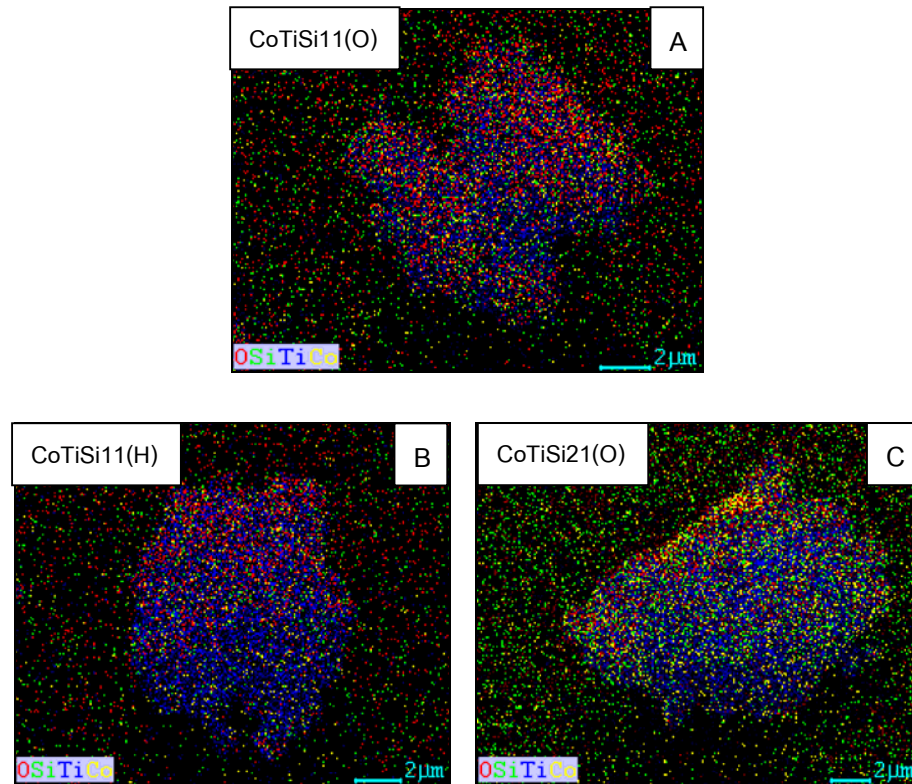
ตารางที่ ก.5 การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเมโซพอร์สไทเทเนียม

ตัวอย่าง	% โดยน้ำหนัก			% โดยอะตอม		
	Ti	O	Co	Ti	O	Co
CoTi	48.8	41.7	14.5	24.3	69.2	6.5

ก.6 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกา



รูปที่ ก.9 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับซิลิกาเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด: (A) $\text{CoTiSi}_{11}(\text{O})$, (B) $\text{CoTiSi}_{11}(\text{H})$, และ (C) $\text{CoTiSi}_{21}(\text{O})$

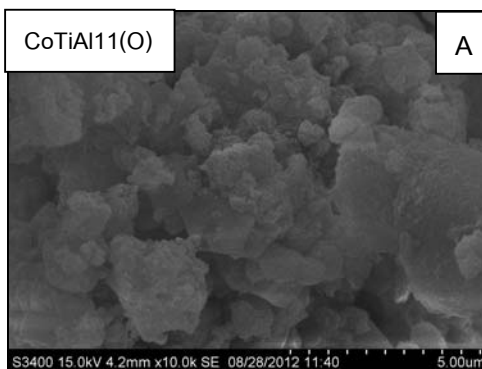


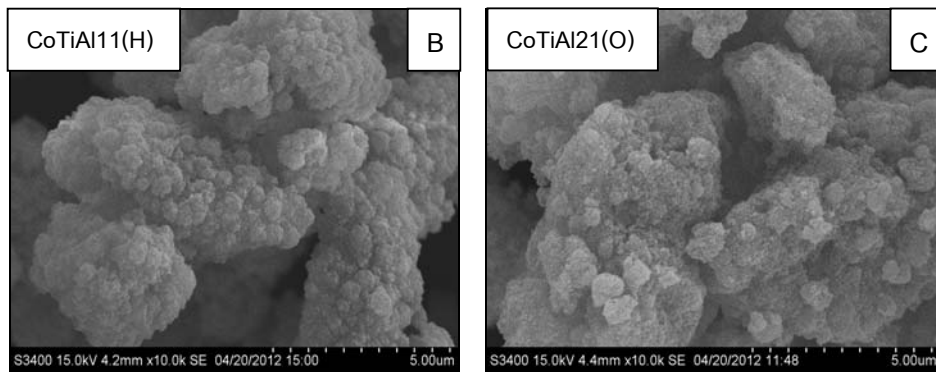
รูปที่ ก.10 การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับซิลิกาเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด: (A) CoTiSi11(O), (B) CoTiSi11(H), และ(C) CoTiSi21(O)

ตารางที่ ก.6 การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับซิลิกา

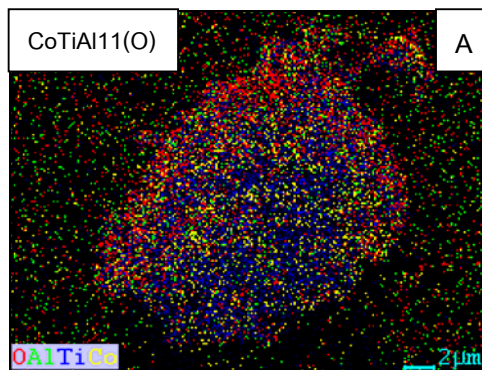
ตัวอย่าง	% โดยน้ำหนัก				% โดยอะตอม			
	Ti	O	Si	Co	Ti	O	Si	Co
CoTiSi11(O)	49.5	42.6	0.7	7.2	26.9	69.3	0.61	3.2
CoTiSi11(H)	49.5	41.7	0.5	8.3	27.2	68.6	0.45	3.7
CoTiSi21(O)	48.1	43.0	0.5	8.4	26.0	69.8	0.5	3.7

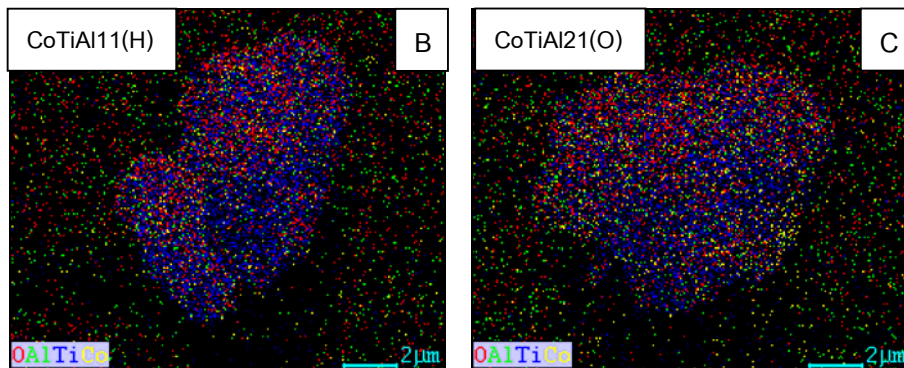
ก.7 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับอะลูมินา





รูปที่ ก.11 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับอะลูมินาเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด: (A) CoTiAl11(O), (B) CoTiAl11(H), และ(C) CoTiAl21(O)



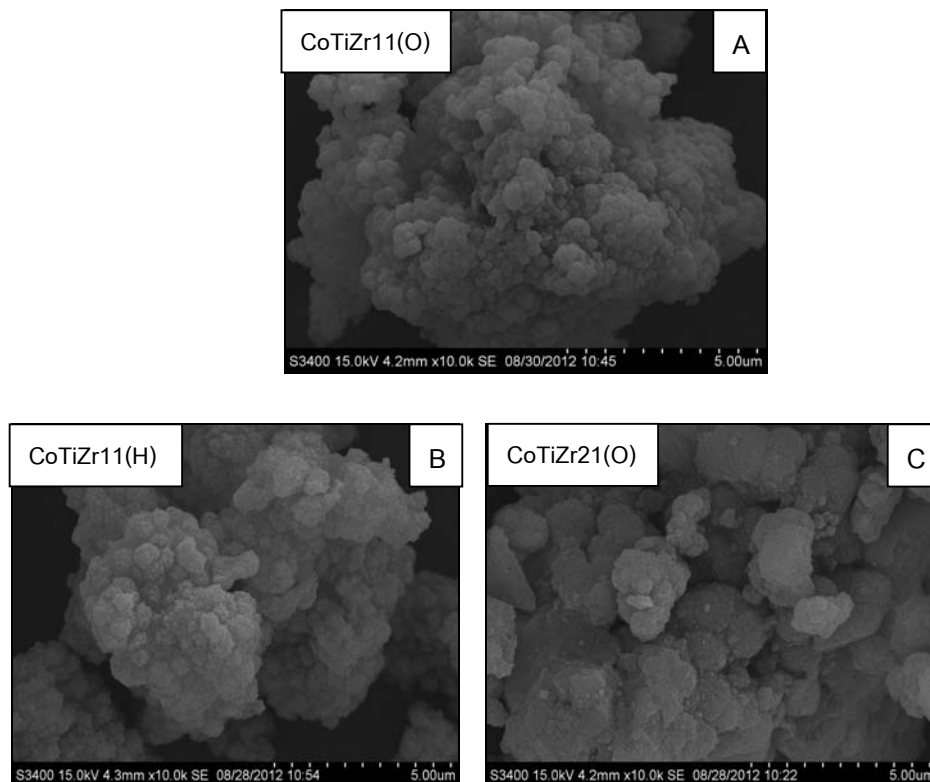


รูปที่ ก.12 การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับอะลูมินาเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด: (A) CoTiAl11(O), (B) CoTiAl11(H), และ(C) CoTiAl21(O)

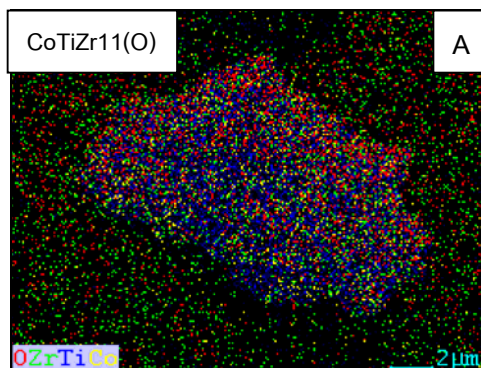
ตารางที่ ก.7 การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับอะลูมินา

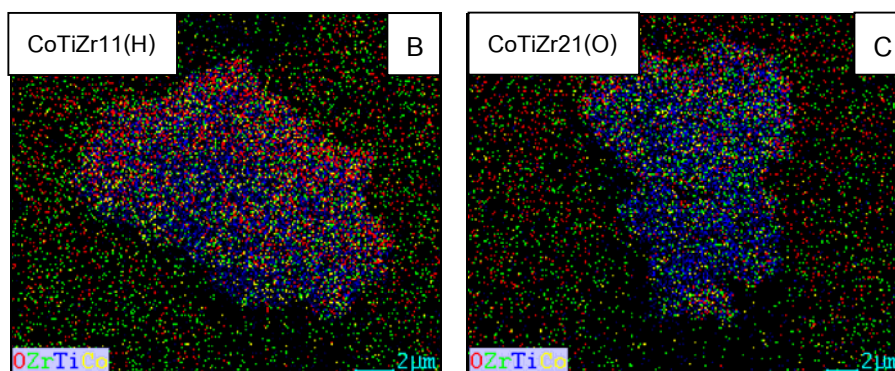
ตัวอย่าง	% โดยน้ำหนัก				% โดยอะตอม			
	Ti	O	Al	Co	Ti	O	Al	Co
CoTiAl11(O)	45.8	37.4	0.9	15.4	26.4	65.5	0.9	7.2
CoTiAl11(H)	48.4	44.0	0.8	6.8	25.8	70.4	0.8	2.9
CoTiAl21(O)	48.0	41.5	0.6	9.9	26.5	68.5	0.6	4.4

ก.8 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับเซอร์โคเนีย



รูปที่ ก.13 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับเซอร์โคเนียเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด: (A) CoTiZr11(O), (B) CoTiZr11(H), และ(C) CoTiZr21(O)





รูปที่ ก.14 การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนียเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด: (A) CoTiZr11(O), (B) CoTiZr11(H), และ(C) CoTiZr21(O)

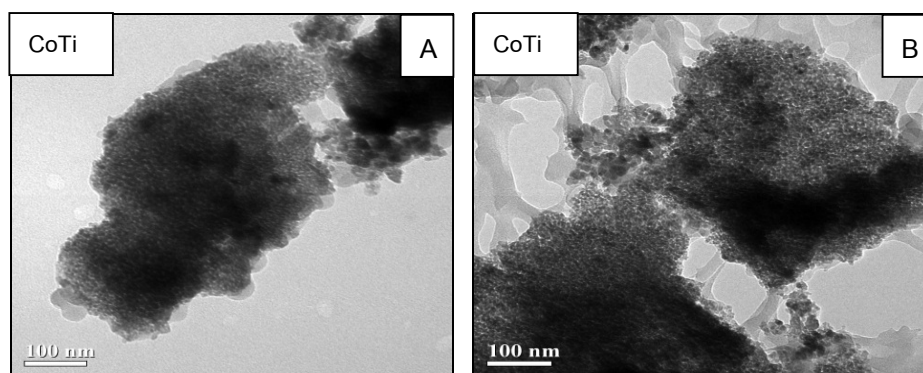
ตารางที่ ก.8 การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนีย

ตัวอย่าง	% โดยน้ำหนัก				% โดยอะตอม			
	Ti	O	Zr	Co	Ti	O	Zr	Co
CoTiZr11(O)	44.1	37.1	9.8	9.1	26.3	66.3	3.1	4.4
CoTiZr11(H)	42.9	38.7	11.8	6.5	25.2	68.1	25.2	3.1
CoTiZr21(O)	40.3	37.8	14.1	7.9	24.1	67.7	4.4	3.8

ภาคผนวก ข

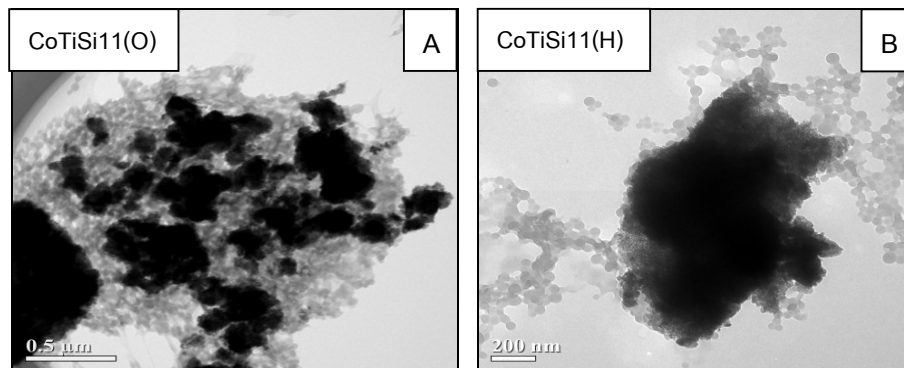
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียกับซิลิกา อะลูมินา และเซอร์โคเนีย ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM)

ก.1 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนีย



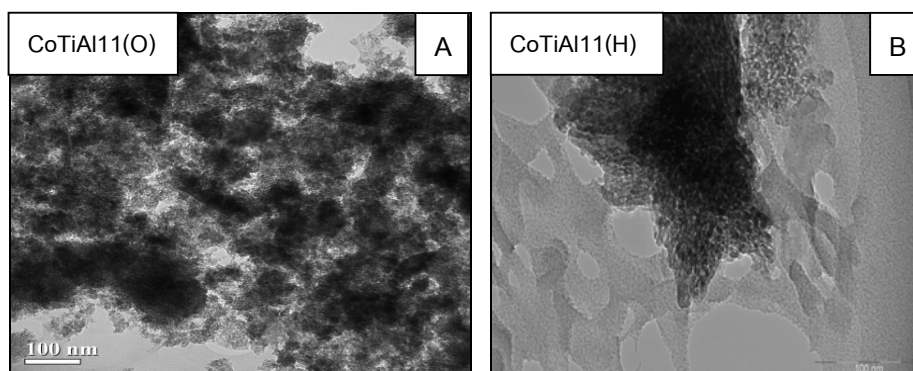
รูปที่ ข.1 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน: (A)&(B) CoTi

ก.2 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์ส
ไทเทเนียมกับซิลิกา



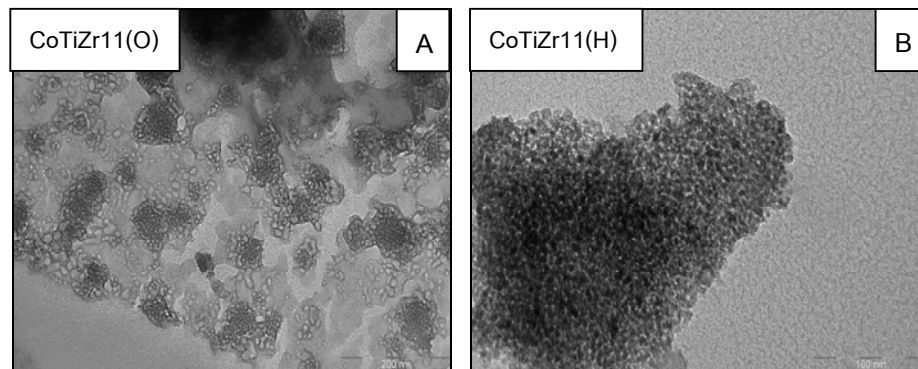
รูปที่ ข.2 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์ส
ไทเทเนียมกับซิลิกาเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน: (A) CoTiSi11(O),
(B) CoTiSi11(H)

ก.3 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์ส
ไทเทเนียมกับอะลูมินา



รูปที่ ข.3 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์ส
ไทเทเนียมกับอะลูมินาเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน:
(A) CoTiSi11(O), (B) CoTiSi11(H)

ก.4 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนีย



รูปที่ ข.4 โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนออกไซด์ผสมของเมโซพอร์สไทเทเนียมกับเซอร์โคเนียเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน:
(A) CoTiZr11(O), (B) CoTiZr11(H),

ภาคผนวก ค

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณโลหะโคบอลต์ที่บรรจุลงในตัวเร่งปฏิกิริยา

ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 กรัม ซึ่งประกอบด้วยปริมาณโลหะโคบอลต์ 0.20 กรัม

$$\text{ดังนั้น ปริมาณถ่านกัมมันต์} = 1.00 - 0.20 = 0.80 \text{ กรัม}$$

น้ำหนักอะตอมของ Co = 58.93 กรัม/โมล

มวลโมเลกุลของ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 291.03 กรัม/โมล

ต้องการโลหะโคบอลต์ 0.20 กรัม ต้องเตรียมจาก $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณเท่าใด

จะได้ว่า ปริมาณ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่ต้องเตรียม =

$$\frac{\text{มวลโมเลกุลของ } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \times \text{ปริมาณโลหะCo ที่ต้องการ}}{\text{น้ำหนักอะตอมของ Co}}$$

$$= \frac{291.03 \times 0.2}{58.93}$$

$$= 0.9877 \text{ กรัม}$$

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

ชื่อ-สกุล : นางสาวอินทิรา พ่อคำทอง

วันเกิด : 6 กันยายน 2529

การศึกษา :

สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาจากโรงเรียนเพชรพิทยาคม ปีการศึกษา 2546

สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาบัณฑิต หลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี
อุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ในปีการศึกษา 2550

เข้าศึกษาระดับปริญญาโทบัณฑิต หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต กลุ่มวิจัยการ
เร่งปฏิกิริยา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อภาค
การศึกษาต้น ปีการศึกษา 2552