

ไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Co แบบโครงสร้างแกน-เปลือก



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2561

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CARBON DIOXIDE HYDROGENATION ON CORE-SHELL STRUCTURED Fe-Co CATALYSTS



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2018

Copyright of Chulalongkorn University

| | |
|---------------------------------|--|
| หัวข้อวิทยานิพนธ์ | ไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Co แบบโครงสร้างแกน-เปลือก |
| โดย | น.ส.ปราณปรียา ไตรโชค |
| สาขาวิชา | เคมีเทคนิค |
| อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก | รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ |

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของ
การศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

| | |
|---|---------------------------------|
| | คณบดีคณะวิทยาศาสตร์ |
| (ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช) | |
| คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ | |
| | ประธานกรรมการ |
| (ศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิจิตตานต์) | |
| | อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก |
| (รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ) | |
| | กรรมการ |
| (ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ) | |
| | กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย |
| (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนาธิป สามารถ) | |

ปราณปริยา ไตรโชค : ไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Co
แบบโครงสร้างแกน-เปลือก. (CARBON DIOXIDE HYDROGENATION ON CORE-
SHELL STRUCTURED Fe-Co CATALYSTS) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.ประเสริฐ
เรียบร้อยเจริญ

ไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อการผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็น
หนทางหนึ่งที่จะสามารถแก้ไขปัญหาด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากการปลดปล่อย
คาร์บอนไดออกไซด์ โดยคาร์บอนไดออกไซด์สามารถถูกเติมไฮโดรเจนให้เป็นสารประกอบ
ไฮโดรคาร์บอนผ่านปฏิกิริยารีเวอร์สวอเตอร์-แก๊สชิฟต์ตามด้วยปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์ งานวิจัยนี้
จึงมีจุดประสงค์เพื่อศึกษาการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโดยใช้
ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบโครงสร้างแกน-เปลือกซึ่งมีสองพื้นผิวหน้า ได้แก่ เหล็กบนตัว
รองรับคาร์บอนทรงกลมเป็นชั้นแกน และโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาเป็นชั้นเปลือก โดย
กระบวนการสี่ขั้นตอนได้ถูกออกแบบมาเพื่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบ
โครงสร้างแกน-เปลือก เริ่มต้นจากการสังเคราะห์คาร์บอนทรงกลมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล
คาร์บอนในเข้ตามด้วยการเคลือบฝังเหล็กลงบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมที่เตรียมได้ จากนั้นวิธี
โซล-เจลถูกนำมาใช้สำหรับการเคลือบซิลิกาบนแกนกลางเหล็กบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลม
เพื่อสร้างชั้นเปลือก สุดท้ายจึงทำการเคลือบฝังโคบอลต์ลงบนชั้นเปลือกซิลิกา ซึ่งจากการศึกษา
ด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและแบบส่องผ่านพร้อมด้วยการวัดการกระจาย
พลังงานของรังสีเอกซ์ เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และเทคนิคการดูดซับทางกายภาพด้วย
ไนโตรเจนสามารถยืนยันการเกิดขึ้นของชั้นเปลือกซิลิกาจากการเตรียมด้วยวิธีดังกล่าว สำหรับการ
ทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์สามารถ
ทำได้โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งภายใต้อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 25 บาร์
พร้อมด้วยสัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ของสารป้อนเท่ากับ 3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่
เตรียมได้ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 47.02 และให้ค่าการเลือกเกิดเป็น
มีเทนร้อยละ 87.38

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิสิต

ปีการศึกษา 2561

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

6071960823 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: Carbon dioxide hydrogenation, core-shell structure, Fe and Co catalyst, silica coating

Pranpriya Traichoke : CARBON DIOXIDE HYDROGENATION ON CORE-SHELL STRUCTURED Fe-Co CATALYSTS. Advisor: Assoc. Prof. PRASERT REUBROYCHAROEN

CO₂ hydrogenation to hydrocarbons is a promising way to solve the energy and environmental issues caused by CO₂ emissions. CO₂ can be also hydrogenated to hydrocarbons by going through the reverse water gas shift reaction and Fischer-Tropsch synthesis reaction. This research studies core-shell structured Fe-Co catalysts which convert CO₂ to hydrocarbons by using two interfaces of a Fe on carbon sphere as a core and Co on SiO₂ as a shell. A four steps procedure was designed to produce the core-shell structured Fe-Co catalyst. First, carbon sphere (CS) was prepared by hydrothermal carbonization. The next step was to load Fe onto the pre-synthesized CS by the impregnation method. A sol-gel approach was adopted to coat a mesoporous SiO₂ shell on the CS-Fe core. Finally, Co was loaded onto the SiO₂ shell. The scanning electron microscopy, transmission electron microscopy with energy dispersive X-ray spectrometry, X-ray diffraction and N₂ physisorption analysis confirmed the existence of the silica formation. It indicated that core-shell structured Fe-Co catalysts can be prepared by referring methodology. The CO₂ hydrogenation was carried out in a fixed-bed reactor under a temperature of 300 °C with a pressure of 25 bar and an H₂/CO₂ ratio of 3. The catalytic performance of the catalyst gave 47.02% CO₂ conversion with 87.38% selectivity of methane.

Field of Study: Chemical Technology

Student's Signature

Academic Year: 2018

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีเนื่องจากได้รับการให้คำปรึกษา คำแนะนำ ความช่วยเหลือและการสนับสนุนในการวิจัยค้นคว้าและการใช้เครื่องมือจากอาจารย์ เจ้าหน้าที่ นักวิทยาศาสตร์ รวมถึงบุคคล หน่วยงานและแหล่งเงินทุนต่าง ๆ มาโดยตลอด

อันดับแรกข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่ให้โอกาสในการทำงานวิจัยชิ้นนี้ พร้อมทั้งคอยให้คำปรึกษา คอยสนับสนุนและคอยช่วยแก้ไขปัญหาดังกล่าวตลอดการทำการวิจัย ซึ่งเป็นกำลังหลักที่ทำให้งานวิจัยนี้มีความราบรื่นไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานสอบวิทยานิพนธ์ และกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทั้งสองท่านคือ ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจและผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชนาธิป สามารถ ที่ให้ความกรุณาและสละเวลาในการมาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และศูนย์เชื้อเพลิงและพลังงานจากชีวมวล จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย จังหวัดสระบุรี ที่ให้ความ อนุเคราะห์ในการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือต่างๆ รวมถึงนักวิทยาศาสตร์ประจำห้องปฏิบัติการและเจ้าหน้าที่ทุกท่านที่คอยให้ความช่วยเหลือและคอยอำนวยความสะดวกตลอดการทำงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ (PETROMAT) ที่ได้ให้การสนับสนุนด้านทุนการศึกษา รวมถึงค่าใช้จ่ายต่างๆในงานวิจัย

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่านรวมถึงเพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆ ทุกคนทั้งในภาควิชาเคมีเทคนิคและในหลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ที่คอยให้ความช่วยเหลือ คอยชี้แนะ ให้ความรู้และให้คำแนะนำ และขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัวที่คอยให้กำลังใจและให้การสนับสนุนอย่างเต็มที่สำหรับการเรียนในครั้งนี้จนทำให้ข้าพเจ้าสามารถทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ได้สำเร็จลุล่วง

ปราณปรिया ไตรโชค

สารบัญ

| | หน้า |
|---|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย..... | ค |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... | ง |
| กิตติกรรมประกาศ..... | จ |
| สารบัญ..... | ฉ |
| สารบัญรูปภาพ..... | ฉ |
| สารบัญตาราง..... | ฅ |
| บทที่ 1 บทนำ | 1 |
| 1.1 ความเป็นมาและสำคัญของปัญหา..... | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ | 3 |
| 1.3 ขอบเขตของการวิจัย..... | 3 |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัยนี้..... | 3 |
| 1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย..... | 3 |
| บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 6 |
| 2.1 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide hydrogenation) | 6 |
| 2.1.1 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Carbon dioxide hydrogenation to hydrocarbons)..... | 7 |
| 2.1.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide hydrogenation mechanism)..... | 8 |
| 2.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ | 10 |
| 2.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)..... | 10 |
| 2.2.1.1 โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (Iron-based catalyst) | 10 |
| 2.2.1.2 โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ (Cobalt-based catalyst) | 11 |

| | | |
|-----------|---|----|
| 2.2.2 | ตัวรองรับ (Support)..... | 12 |
| 2.2.2.1 | คาร์บอนทรงกลม (Carbon sphere, CS)..... | 13 |
| 2.2.2.1.1 | ลักษณะของคาร์บอนทรงกลม..... | 13 |
| 2.2.2.1.2 | การเตรียมคาร์บอนทรงกลม | 13 |
| 2.2.2.2 | มีโซพอร์ซิลิกา (Mesoporous Silica, mSiO ₂)..... | 19 |
| 2.2.2.2.1 | การเตรียมมีโซพอร์ซิลิกาด้วยวิธีของสโตเบอร์ (Stöber method) | 19 |
| 2.2.3 | อุณหภูมิ..... | 21 |
| 2.2.4 | อัตราการไหลของสารป้อน..... | 22 |
| 2.3 | ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้ม | 23 |
| 2.3.1 | การจำแนกวัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกตามประเภทของวัสดุ | 24 |
| 2.3.1.1 | วัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกจากวัสดุอินทรีย์ | 24 |
| 2.3.1.2 | วัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกจากวัสดุอนินทรีย์..... | 25 |
| 2.3.2 | การจำแนกวัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกตามคุณสมบัติของชั้นเปลือก | 25 |
| 2.3.2.1 | วัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกกลวง (Hollow-core-shell materials)..... | 25 |
| 2.3.2.2 | วัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกหลายชั้น (Core-multi-shell materials) | 26 |
| 2.3.2.3 | วัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกที่มีรูพรุน (Core-porous-shell materials)..... | 27 |
| 2.4 | งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... | 28 |
| บทที่ 3 | วิธีการดำเนินการวิจัย | 31 |
| 3.1 | สารเคมี..... | 31 |
| 3.1.1 | สารเคมีในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก | 31 |
| 3.1.2 | สารเคมีในการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์..... | 31 |
| 3.2 | อุปกรณ์และเครื่องมือ | 31 |

| | |
|--|----|
| 3.2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา | 31 |
| 3.2.2 เครื่องมือสำหรับการตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา | 32 |
| 3.2.3 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ | 32 |
| 3.3 วิธีการทดลอง..... | 33 |
| 3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก | 33 |
| 3.3.1.1 การเตรียมคาร์บอนทรงกลม (Carbon sphere, CS)..... | 33 |
| 3.3.1.2 การเคลือบฝัง (Impregnation) โลหะเหล็กบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลม .. | 33 |
| 3.3.1.3 การเคลือบซิลิกาเพื่อสร้างชั้นเปลือก..... | 34 |
| 3.3.1.4 การเคลือบฝัง (Impregnation) โลหะโคบอลต์บนชั้นเปลือกซิลิกา..... | 35 |
| 3.3.2 การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization) | 36 |
| 3.3.2.1 จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) | 36 |
| 3.3.2.2 จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Field emission transmission electron microscopy, FE-TEM) และการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy dispersive X-ray spectrometry, EDS)..... | 36 |
| 3.3.2.3 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)..... | 36 |
| 3.3.2.4 การดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน (N ₂ physisorption)..... | 37 |
| 3.3.2.5 การรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Hydrogen Temperature programmed reduction, H ₂ -TPR) | 37 |
| 3.3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance) | 37 |
| บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง | 39 |
| 4.1 การศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบชั้นซิลิกาบนแกนกลาง | 39 |
| 4.1.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization) | 40 |
| 4.1.1.1 จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) | 40 |

| | |
|---|----|
| 4.1.1.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD)..... | 42 |
| 4.1.1.3 การดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน (N ₂ physisorption)..... | 44 |
| 4.1.1.4 การรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Hydrogen Temperature programmed reduction, H ₂ -TPR)..... | 45 |
| 4.1.2 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance)..... | 47 |
| 4.2 การศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก | 49 |
| 4.2.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization) | 49 |
| 4.2.1.1 จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) | 49 |
| 4.2.1.2 จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Field Emission Transmission Electron Microscopy, FE-TEM) และการวัดการกระจายพลังงานของรังสี เอกซ์ (Energy dispersive X-ray spectrometry, EDS)..... | 51 |
| 4.2.1.3 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD)..... | 53 |
| 4.2.1.4 การดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน (N ₂ physisorption)..... | 54 |
| 4.2.1.5 การรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Hydrogen Temperature programmed reduction, H ₂ -TPR)..... | 55 |
| 4.2.2 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance)..... | 56 |
| 4.3 การศึกษาร้อยละโดยมวลของโลหะคู่ของเหล็กและโคบอลต์บนชั้นเปลือกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ มีต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ | 59 |
| 4.3.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization) | 59 |
| 4.3.1.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD)..... | 59 |
| 4.3.1.2 การรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Hydrogen Temperature programmed reduction, H ₂ -TPR)..... | 60 |
| 4.3.2 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance)..... | 61 |
| 4.4 การศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยตัวเร่ง ปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก | 63 |

| | |
|---|----|
| 4.4.1 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา..... | 63 |
| 4.4.2 ผลของสัดส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารป้อน..... | 64 |
| บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ..... | 66 |
| 5.1 สรุปผลการทดลอง..... | 66 |
| 5.1.1 การศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเคลื่อนชั้นซิลิกาบนแกนกลาง..... | 66 |
| 5.1.2 การศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก..... | 67 |
| 5.1.3 การศึกษาร้อยละโดยมวลของโลหะคู่ของเหล็กและโคบอลต์บนชั้นเปลือกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์..... | 67 |
| 5.1.4 การศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก..... | 67 |
| 5.2 ข้อเสนอแนะ..... | 68 |
| ภาคผนวก..... | 69 |
| ภาคผนวก ก การคำนวณสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 70 |
| ภาคผนวก ข ข้อมูลและการคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์..... | 72 |
| ภาคผนวก ค ข้อมูลจากการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและสมบัติความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิคการดูดซับทางกายภาพของไนโตรเจน..... | 76 |
| ภาคผนวก ง ข้อมูลและการคำนวณความสามารถในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษาการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม..... | 82 |
| บรรณานุกรม..... | 84 |
| ประวัติผู้เขียน..... | 90 |

สารบัญรูปร่างภาพ

| | |
|---|----|
| รูปที่ 2. 1 ไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงและสารเคมีต่าง ๆ | 6 |
| รูปที่ 2. 2 กลไกการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก | 9 |
| รูปที่ 2. 3 คาร์บอนทรงกลม | 13 |
| รูปที่ 2. 4 แผนภาพการเตรียมคาร์บอนทรงกลมด้วยวิธีการยิงด้วยเลเซอร์ | 14 |
| รูปที่ 2. 5 แผนภาพการเตรียมคาร์บอนทรงกลมด้วยวิธีอาร์คดิสชาร์จ | 15 |
| รูปที่ 2. 6 แผนภาพการเตรียมคาร์บอนทรงกลมด้วยวิธีการตกสะสมไอเคมี | 15 |
| รูปที่ 2. 7 แผนภาพแสดงตัวอย่างกลไกการเกิดคาร์บอนทรงกลมจากกลูโคสและเซลลูโลส | 17 |
| รูปที่ 2. 8 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการโซล-เจลสำหรับการเตรียมมีโซพอร์ซิลิกา | 20 |
| รูปที่ 2. 9 กระบวนการเกิดมีโซพอร์ซิลิกาแบบทรงกลมและทรงกลมกลวง | 21 |
| รูปที่ 2. 10 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบแกน-เปลือกของ $CeO_2-Pt@mSiO_2-Co$ ที่อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่างๆ ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ภายใต้ความดัน 90 psi และสัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3 | 22 |
| รูปที่ 2. 11 ผลของสัดส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารป้อนต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Fe-Co(X)/K(0.3)/Al_2O_3$ | 22 |
| รูปที่ 2. 12 การใช้งานวัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกในสายงานต่างๆ โดยเฉพาะการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา | 23 |
| รูปที่ 2. 13 การจำแนกของวัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือก ตามประเภทของวัสดุและคุณสมบัติของชั้นเปลือก | 24 |
| รูปที่ 2. 14 ขั้นตอนการเตรียมวัสดุแบบแกน-เปลือกกลวงของ $Pd@hCeO_2$ | 26 |
| รูปที่ 2. 15 วัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกหลายชั้นของ $Au/silica/dye\ silica$ | 26 |
| รูปที่ 2. 16 วัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกหลายชั้นที่เตรียมจากปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน (Esterification) และเอไมเดชัน (Amidation) | 27 |
| รูปที่ 2. 17 ขั้นตอนการเตรียมวัสดุแบบแกน-เปลือกที่มีรูพรุนของ $Porous\ SiO_2-AuNP-SiO_2$ | 27 |

รูปที่ 2. 18 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบแกน-เปลือกของแพลตินัมนบนซีเรียมออกไซด์หุ้มด้วยโคบอลต์บนซิลิกา สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ 28

รูปที่ 3. 1 รูปแบบการตกกระทบและการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในเทคนิค XRD ตามกฎของแบรกก์ ... 37

รูปที่ 3. 2 แผนภาพเครื่องมือที่ใช้สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ 38

รูปที่ 4. 1 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ (a) CS (b) CS-10%Fe@SiO₂(Con1) (c) SiO₂ ที่กำลังขยาย 30000 เท่า 40

รูปที่ 4. 2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) CS-10%Fe@SiO₂(Con1) (b) CS-10%Fe@SiO₂(Con1-6h) (c) CS-10%Fe@SiO₂(Con1-6h-0.2gCore) (d) CS-10%Fe@SiO₂(Con1-0.4gCore) (e) CS-10%Fe@SiO₂(Con2) (f) CS-10%Fe@SiO₂(Con2-0.2gCore) (g) CS-10%Fe@SiO₂(Con2-0.3gCore) ที่กำลังขยาย 10000 เท่า 41

รูปที่ 4. 3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุมต่ำของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะการเคลือบซิลิกา แบบต่างๆบนพื้นฐานของ (a) ภาวะที่ 1 และ (b) ภาวะที่ 2..... 43

รูปที่ 4. 4 H₂-TPR ของ (a) ตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe-SiO₂(Con2)-10%Co และ (b) ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกที่ใช้ปริมาณแกนกลางที่ต่างกัน บนพื้นฐานการเคลือบซิลิกา ภาวะที่ 2..... 47

รูปที่ 4. 5 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ Conversion) แสดงด้วย (X%) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกที่ใช้ปริมาณแกนกลางที่ต่างกันบนพื้นฐานการเคลือบซิลิกาภาวะที่ 2 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ 48

รูปที่ 4. 6 แผนผังขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก 49

รูปที่ 4. 7 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ (a) CS (b) CS-10%Fe (c) CS-10%Fe@SiO₂ (d) CS-10%Fe@SiO₂-10%Co 50

รูปที่ 4. 8 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของ (a) CS-10%Fe@SiO₂ หลังแคลไซน์ภายใต้บรรยากาศ และ ภาพถ่ายแสดงลักษณะภายนอกของ CS-10%Fe@SiO₂ (b) ก่อน และ (c) หลังแคลไซน์ภายใต้อากาศ..... 51

รูปที่ 4. 9 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของ (a) CS@SiO₂ หลังแคลไซน์ภายใต้บรรยากาศ และ ภาพถ่ายแสดงลักษณะภายนอกของ CS@SiO₂ (b) ก่อน และ (c) หลังแคลไซน์ภายใต้อากาศ..... 51

รูปที่ 4. 10 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก (CS-10%Fe@SiO₂-10%Co) ที่กำลังขยาย (a) 10000 เท่า (b) 100000 เท่า..... 52

รูปที่ 4. 11 ภาพถ่ายระบุตำแหน่งของธาตุ (Elemental mapping) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกนเปลือก (CS-10%Fe@SiO₂-10%Co) ด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) ที่กำลังขยาย (a) 100000 เท่า (b) 500000 เท่า ส่วนภาพถ่ายระบุตำแหน่งของธาตุ (c) คาร์บอน (d) ซิลิกอน (e) ออกซิเจน (f) โคบอลต์ (g) เหล็ก ใช้กำลังขยาย 100000 เท่า มีสเกลเท่ากับ 20 นาโนเมตร..... 53

รูปที่ 4. 12 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกในแต่ละขั้นตอน..... 54

รูปที่ 4. 13 H₂-TPR ของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกในแต่ละขั้นตอน..... 55

รูปที่ 4. 14 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ Conversion) แสดงด้วย (X%) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์..... 57

รูปที่ 4. 15 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂-10%Co และ CS-10%Fe@SiO₂-10%Co2%Fe..... 59

รูปที่ 4. 16 H₂-TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกที่มีร้อยละโดยมวลของ โลหะคู่ของเหล็กและโคบอลต์บนชั้นเปลือกที่ต่างกัน..... 60

รูปที่ 4. 17 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ Conversion) แสดงด้วย (X%) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกที่มีร้อยละโดยมวลของโลหะคู่ของเหล็กและโคบอลต์บนชั้นเปลือกที่ต่างกัน ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์..... 61

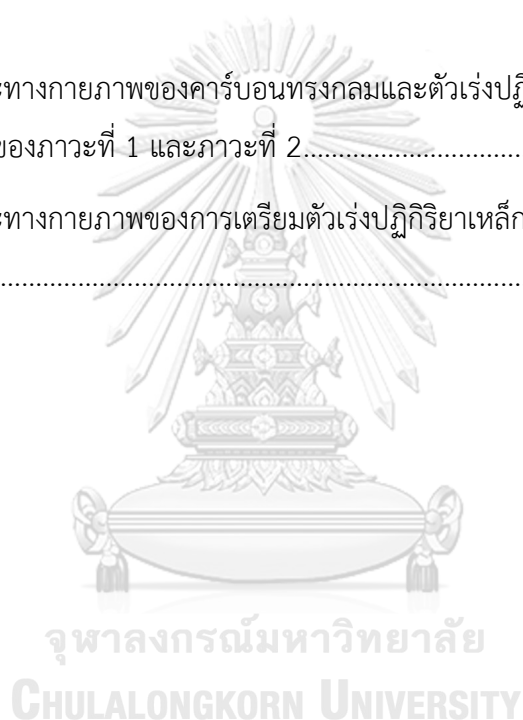
รูปที่ 4. 18 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ Conversion) แสดงด้วย (X%) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ แบบแกน-เปลือก (CS-10%Fe@SiO₂-10%Co) ภายใต้อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาที่ต่างกัน 63

รูปที่ 4. 19 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ Conversion) แสดงด้วย (X%) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก (CS-10%Fe@SiO₂-10%Co) ภายใต้สัดส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารป้อนที่แตกต่างกัน 65



สารบัญตาราง

| | |
|---|----|
| ตารางที่ 2. 1 ข้อมูลทั่วไปและคุณสมบัติทางกายภาพของเหล็ก..... | 11 |
| ตารางที่ 2. 2 ข้อมูลทั่วไปและคุณสมบัติทางกายภาพของโคบอลต์..... | 12 |
| ตารางที่ 3. 1 ภาวะพื้นฐานสำหรับการเคลือบซิลิกาบนแกนกลาง | 34 |
| ตารางที่ 3. 2 ภาวะต่างๆที่ใช้สำหรับการเคลือบซิลิกาบนแกนกลาง | 35 |
| ตารางที่ 4. 1 ลักษณะทางกายภาพของคาร์บอนทรงกลมและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะการเคลือบซิลิกา แบบต่างๆบนพื้นฐานของภาวะที่ 1 และภาวะที่ 2..... | 44 |
| ตารางที่ 4. 2 ลักษณะทางกายภาพของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกใน แต่ละขั้นตอน | 55 |



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและสำคัญของปัญหา

การใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลอย่างต่อเนื่องในปัจจุบันทำให้มีคาร์บอนไดออกไซด์ถูกปล่อยและสะสมในบรรยากาศปริมาณมาก ก่อให้เกิดความตระหนักถึงการลดปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยการพัฒนาการผลิตเชื้อเพลิงและสารเคมีจากคาร์บอนไดออกไซด์ โดยไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂ hydrogenation) เป็นวิธีการหนึ่งสำหรับการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ให้อยู่ในรูปที่มีมูลค่าเพิ่ม เช่น เชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน แอลกอฮอล์ เป็นต้น การผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนเพื่อลดการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลจากไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์สามารถเกิดได้จากทั้งวิธีทางตรงและวิธีทางอ้อม สำหรับวิธีทางตรงจะคล้ายคลึงกับปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์ (Fischer-Tropsch synthesis, FTS) โดยมีสารตั้งต้นเป็นคาร์บอนไดออกไซด์แทนคาร์บอนมอนอกไซด์ดังนี้



แต่เนื่องจากวิธีนี้ต้องใช้ไฮโดรเจนในการทำปฏิกิริยาก่อนข้างมาก และการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารตั้งต้นแทนคาร์บอนมอนอกไซด์นั้นทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ยากขึ้นเนื่องจากความเฉื่อยของคาร์บอนไดออกไซด์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ นอกจากนี้ยังทำให้ได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นมีเทนอีกด้วย ดังนั้นวิธีนี้จึงไม่เหมาะสำหรับการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน ส่วนวิธีทางอ้อมนั้นการเกิดไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์อาจทำได้โดยการใช้เครื่องปฏิกรณ์ 2 เครื่องต่อเนื่อง ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบผสม (Hybrid catalyst) เป็นต้น ซึ่งจะเกิดผ่าน 2 ปฏิกิริยาดังต่อไปนี้คือ ปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์-แก๊สชิฟต์ (Reverse water-gas shift, RWGS) และปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์ (Fischer-Tropsch synthesis, FTS) ตามลำดับ

ปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์-แก๊สชิฟต์ เป็นปฏิกิริยาผันกลับของปฏิกิริยาวอเตอร์-แก๊สชิฟต์ (Water-gas shift reaction, WGS) จะทำการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนซึ่งเป็นสารตั้งต้นไปเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำ ดังนี้



ปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปช์ เป็นปฏิกิริยาการผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนทั้งพวกพาราฟินส์ โอเลฟินส์ สารประกอบออกซิเจนเนต (Oxygenated compounds) และมีเทนจาก

แก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas) ซึ่งประกอบด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน โดยสมการการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจากแก๊สสังเคราะห์นั้นมีดังนี้



กล่าวคือคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนจะถูกเปลี่ยนเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำผ่านปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์-แก๊สชิฟต์ จากนั้นคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนที่เหลือจะถูกเปลี่ยนให้เป็นการประกอบไฮโดรคาร์บอนและน้ำผ่านปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์ สังเกตได้จากสมการข้างต้นจะเป็นได้ว่าเชื้อเพลิงสังเคราะห์ที่ได้จากปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์ไม่มีสารที่ก่อให้เกิดมลพิษจากการเผาไหม้เชื้อเพลิง เช่น กำมะถัน (Sulphur, S) เจือปนอยู่ในเชื้อเพลิงสังเคราะห์ ซึ่งดีกว่าเชื้อเพลิงที่ได้จากการกลั่นน้ำดิบจากแหล่งน้ำมันดิบ [1]

สำหรับการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความสามารถในการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์นั้นมีหลายปัจจัย เช่น โลหะตัวเร่ง ตัวรองรับ ตัวส่งเสริม วิธีการเตรียมและลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น โดยในปัจจุบันโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้มถูกนิยมใช้ในงานหลากหลายประเภท เนื่องจากความแตกต่างกันของชนิดแกนกลางและเปลือกหุ้มนั้นก่อให้เกิดความอเนกประสงค์ต่อการใช้งาน จากที่กล่าวไปในข้างต้นว่าไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เกิดผ่าน 2 ปฏิกิริยา ดังนั้นการมี 2 พื้นผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้มจึงเหมาะสมต่อการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพที่ดีสำหรับปฏิกิริยาแบบ 2 ขั้นตอนต่อเนื่อง [3]

สำหรับในงานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้โลหะโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาเคลือบบนโลหะเหล็กบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมในลักษณะโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้มเพื่อผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนซึ่งเป็นเชื้อเพลิงและสารตั้งต้นสำหรับอุตสาหกรรมเคมีต่างๆ ซึ่งจากการศึกษาพบว่าโลหะโคบอลต์จะช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์และให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูง แต่ให้มีเทนเป็นผลิตภัณฑ์หลัก ส่วนโลหะเหล็กเป็นโลหะตัวเร่งที่มีความว่องไวทั้งในปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปช์และปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์-แก๊สชิฟต์ โดยการใส่โลหะเหล็กช่วยให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เป็นโอเลฟินส์เบาเพิ่มขึ้น [4] สำหรับการเลือกใช้ซิลิกาเป็นตัวรองรับชั้นเปลือกหุ้มนั้นเนื่องจากช่วยให้โลหะกระจายตัวได้ดี มีพื้นที่ผิวสูงและมีเสถียรภาพ ส่วนตัวรองรับคาร์บอนในชั้นแกนกลาง เมื่อใช้กับโลหะเหล็กจะสามารถทำให้เกิด

เหล็กคาร์ไบด์ซึ่งเป็นตำแหน่งกัมมันต์ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์ได้ง่าย [5] นอกจากนี้ปัจจัยด้านตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ปัจจัยอื่นๆ เช่น อุณหภูมิของปฏิกิริยา ความดันของปฏิกิริยา อัตราการไหลของแก๊สที่ป้อนเข้าและชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ เป็นต้น ก็สำคัญต่อการเกิดผลิตภัณฑ์จากไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เช่นกัน

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาเคลือบบนโลหะเหล็กบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมในลักษณะโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้ม
2. ศึกษาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ศึกษาการสังเคราะห์และการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาเคลือบบนโลหะเหล็กบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมในลักษณะโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้ม รวมถึงศึกษาผลของปริมาณโลหะตัวเร่ง อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาและอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อนต่อประสิทธิภาพของการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัยนี้

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์รองรับด้วยโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้มของคาร์บอนทรงกลมที่เคลือบด้วยซิลิกาที่มีประสิทธิภาพสำหรับไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าทฤษฎี งานวิจัย และข้อมูลที่เกี่ยวข้อง
2. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโคบอลต์บนซิลิกาเคลือบบนโลหะเหล็กบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมในลักษณะโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้ม โดยทำการศึกษาปริมาณโลหะโคบอลต์ต่อปริมาณโลหะเหล็กบนชั้นเปลือกซิลิกาซึ่งคิดเป็นร้อยละโดยมวลของตัวรองรับที่ 10:0 10:2 10:10 2:10 และ 0:10
 - 2.1 สังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมจากสารละลายน้ำตาลไซโลสด้วยวิธีทางไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน (Hydrothermal carbonization)

- 2.2 ทำการเคลือบฝัง (Impregnation) โลหะเหล็กร้อยละ 10 โดยมวลลงบนคาร์บอนทรงกลมโดยใช้เหล็ก (III) ไนเตรตโนนอะไฮเดรต ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) เป็นแหล่งของโลหะเหล็ก
- 2.3 เคลือบซิลิกา ลงบนคาร์บอนทรงกลมที่ทำการเคลือบฝังโลหะเหล็กแล้วด้วยวิธีโซล-เจล (Sol-Gel) โดยมีเตตระเอทิลอโทซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate, TEOS) เป็นแหล่งของซิลิกา และมีสารกำหนดโครงสร้าง คือ ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyl trimethyl ammonium bromine, CTAB)
- 2.4 ทำการเคลือบฝัง (Impregnation) โลหะโคบอลต์ลงบนชั้นซิลิกาโดยใช้โคบอลต์ (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) เป็นแหล่งของโลหะโคบอลต์
3. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เทคนิควิเคราะห์ต่าง ๆ ดังนี้
- ศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD)
 - ศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) และ Field emission transmission electron microscopy (FE-TEM) พร้อมการวิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy dispersive X-ray spectrometry, EDS)
 - ศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนด้วยเทคนิค N_2 physisorption measurement
 - ศึกษาการรีดักชันของโลหะหรือโลหะออกไซด์ด้วย Temperature programmed reduction (TPR)
4. ทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาเคลือบบนโลหะเหล็กบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมในลักษณะโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้ม ในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 hydrogenation) ในเครื่องปฏิกรณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัม ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจนก่อนนำมาทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยมีอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน คือ 80 มิลลิลิตรต่ออนาที จากนั้นทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 25 บาร์ โดยมีอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ในสารป้อนเท่ากับ 3:1 โดยปริมาตร ที่อัตราการไหล 15 มิลลิลิตรต่ออนาที ซึ่งคิดเป็นอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่ง

ปฏิบัติการต่ออัตราเร็วของสารป้อนเท่ากับ 1 กรัมวินาทีต่อมิลลิลิตร ทำการวัดปริมาณและชนิดผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography) โดยมีตัวตรวจวัด (Detector) คือ Flame ionization detector (FID) สำหรับผลิตภัณฑ์จำพวกสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและ Thermal conductivity detector (TCD) สำหรับผลิตภัณฑ์แก๊สจำพวกไฮโดรเจน ไนโตรเจน อาร์กอน ฮีเลียม คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และออกซิเจน

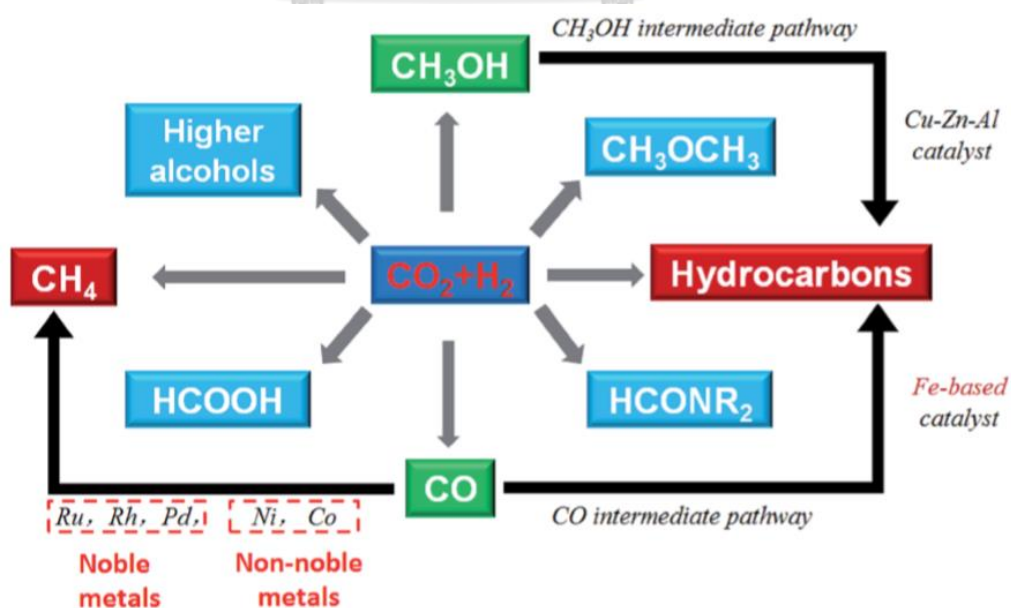
5. ศึกษาอิทธิพลของภาวะต่างๆที่มีผลต่อไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาเคลือบบนโลหะเหล็กบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมในลักษณะโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้ม โดยปัจจัยที่ศึกษาประกอบด้วยอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาที่ 250 300 และ 350 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อนที่ 0.4 1 และ 3 กรัมวินาทีต่อมิลลิลิตร
6. วิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากการทดลอง สรุปผลการทดลอง และเขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide hydrogenation)

ในปัจจุบันพบว่าปริมาณน้ำมันดิบและแก๊สธรรมชาติซึ่งเป็นเชื้อเพลิงจากซากฟอสซิลที่ใช้แล้วหมดไปมีปริมาณที่ลดลงสวนทางกับความต้องการใช้พลังงานที่มีมากขึ้น ก่อให้เกิดความตระหนักถึงความสนใจในการผลิตพลังงานทดแทนมากขึ้น นอกจากนี้การใช้เชื้อเพลิงจากซากฟอสซิลดังกล่าวยังทำให้มีคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งคิดเป็นกว่าร้อยละ 80 ของแก๊สเรือนกระจกถูกปลดปล่อยออกมาเป็นจำนวนมากทั้งจากภาคอุตสาหกรรมและครัวเรือน [6] ซึ่งการสะสมของคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศเป็นสาเหตุที่นำไปสู่การเกิดภาวะเรือนกระจกส่งผลให้อุณหภูมิเฉลี่ยของโลกสูงขึ้น ดังนั้นจึงมีงานวิจัยจำนวนมากที่พยายามทำการศึกษาลดปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกปล่อยออกสู่ชั้นบรรยากาศทั้งการศึกษาการพัฒนาการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์และการนำคาร์บอนไดออกไซด์กลับมาใช้เป็นสารตั้งต้น ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันเป็นปฏิกริยาที่สำคัญที่ได้รับความสนใจสำหรับการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของคาร์บอนไดออกไซด์ให้อยู่ในรูปของเชื้อเพลิงและสารเคมีที่มีมูลค่าเพิ่มอย่างหลากหลาย เช่น มีเทน โอเลฟินส์เบา สารประกอบไฮโดรคาร์บอนหนัก เมทานอล กรดฟอร์มิก อีเทอร์ สารประกอบเอไมด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นต้น ดังที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2. 1 ซึ่งกระบวนการดังกล่าวเป็นหนทางที่จะนำไปสู่การพัฒนาในด้านอุตสาหกรรมเคมี พลังงานและสิ่งแวดล้อมอย่างยั่งยืน [5]



รูปที่ 2. 1 ไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเชื้อเพลิงและสารเคมีต่าง ๆ [1]

2.1.1 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Carbon dioxide hydrogenation to hydrocarbons)

เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์เป็นโมเลกุลที่มีความเสถียรภาพสูง การแตกตัวโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์จึงเป็นไปได้ยาก ดังนั้นต้องใช้สารตั้งต้นที่มีพลังงานสูง เช่น ไฮโดรเจน มาใช้เพื่อเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์สามารถเกิดได้ทั้งจากทางตรงและทางอ้อม สำหรับการเกิดปฏิกิริยาแบบทางตรงจะมีความคล้ายคลึงกับปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์ (Fischer-Tropsch synthesis, FTS) แต่เปลี่ยนสารตั้งต้นจากคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์แทน โดยปฏิกิริยาแบบทางตรงเป็นปฏิกิริยาที่คายความร้อน ดังนี้



ส่วนการเกิดปฏิกิริยาแบบทางอ้อมนั้นอาจทำได้โดยการใช้เครื่องปฏิกรณ์ 2 เครื่องต่อเนื่อง ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบผสม (Hybrid catalyst) เป็นต้น ซึ่งจะเกิดผ่าน 2 ปฏิกิริยาดังต่อไปนี้คือ ปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์-แก๊สชิฟต์ (Reverse water-gas shift, RWGS) และปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์ (Fischer-Tropsch synthesis, FTS) ตามลำดับ [5] ในส่วนของปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์-แก๊สชิฟต์ซึ่งเป็นปฏิกิริยาผันกลับของปฏิกิริยาวอเตอร์-แก๊สชิฟต์ (Water-gas shift) ไฮโดรเจนจะถูกใช้สำหรับเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ให้กลายเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำ ซึ่งปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปข้างหน้าได้ดีขึ้น ดังแสดงในสมการที่ (2.2)



จากนั้นคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้จากปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์-แก๊สชิฟต์จะถูกนำไปใช้ต่อในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์ (Fischer-Tropsch synthesis) ได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดต่าง ๆ และน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ โดยปฏิกิริยานี้ประกอบด้วย 6 ปฏิกิริยาย่อยดังนี้





โดยการสังเคราะห์มีเทนสามารถเกิดได้ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ (2. 3) ส่วนปฏิกิริยาที่ (2. 4) เป็นการสังเคราะห์โอเลฟินส์และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดโมเลกุลขนาดใหญ่ขึ้น ปฏิกิริยาที่ (2. 5) เป็นปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารประกอบจำพวกแอลกอฮอล์ ปฏิกิริยาที่ (2. 6) เป็นปฏิกิริยาวอเตอร์-แก๊สชิฟต์ซึ่งคาร์บอนมอนอกไซด์อาจเปลี่ยนกลับไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ และสุดท้ายปฏิกิริยาที่ (2. 7) และ (2. 8) เป็นปฏิกิริยาของการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะเป็นปฏิกิริยาที่แสดงถึงการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา [7]

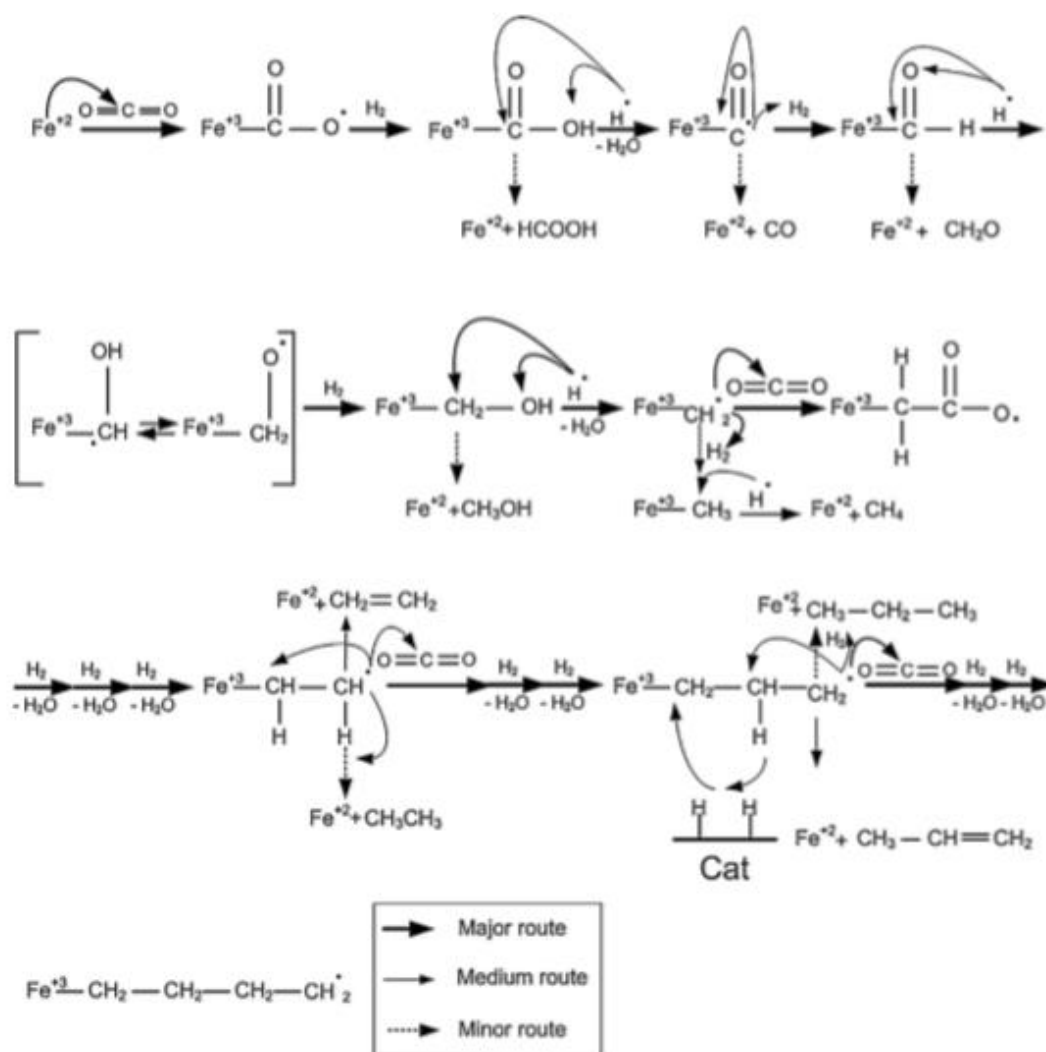
2.1.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide hydrogenation mechanism)

เนื่องจากการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโดยตรงนั้นทำได้ยาก ดังนั้นในงานวิจัยส่วนใหญ่จึงได้ทำการศึกษาการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ได้ผ่านการดัดแปลงจากปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์ส่วนใหญ่มักจะศึกษาบนพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเหล็ก เนื่องจากเหล็กสามารถส่งเสริมการต่อสายของคาร์บอน (C-C Coupling) ซึ่งเป็นกระบวนการสำคัญสำหรับขั้นเติบโตของปฏิกิริยา [5] โดยกลไกการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจากปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์นั้นแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน คือ

1. ขั้นเริ่มต้น โมเลกุลของคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนที่ถูกป้อนเข้ามาจะถูกดูดซับที่บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดการแตกตัวของโมเลกุลกลายเป็นอะตอมของคาร์บอน ออกซิเจน และไฮโดรเจน จากนั้นที่บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดพันธะของคาร์บอนกับไฮโดรเจน
2. ขั้นเติบโต การเติมอะตอมของไฮโดรเจนและคาร์บอนจะเกิดขึ้นที่ขั้นตอนนี้ เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ใหญ่ขึ้น
3. ขั้นสิ้นสุด เมื่อพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนและไฮโดรเจนถูกสร้างขึ้นกลายเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โมเลกุลจะเกิดการอิมมัว จากนั้นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะหลุดออกจากตัวเร่งปฏิกิริยากลายเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ

สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดจากการดัดแปลงปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์นั้น คาร์บอนไดออกไซด์จะถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นแทนคาร์บอนมอนอกไซด์

โดยชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์นั้นจะขึ้นอยู่กับ การเลือกใช้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับที่ใช้ในปฏิกิริยา โดยโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้โดยทั่วไป ได้แก่ นิกเกิล (Nickel, Ni) โคบอลต์ (Cobalt, Co) เหล็ก (Iron, Fe) ทองแดง (Copper, Cu) รูทีเนียม (Ruthenium, Ru) และแพลตินัม (Platinum, Pt) เป็นต้น [8]



รูปที่ 2. 2 กลไกการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ คาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก [5]

จากรูปที่ 2.2 เป็นการแสดงถึงกลไกการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก [9] โดยคาร์บอนไดออกไซด์จะเกิดอันตรกิริยากับเหล็ก (Fe²⁺) จากนั้นจึงทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน แล้วเกิดอนุมูลของ Fe-CH₂ ซึ่งจะเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหนักต่อไปในปฏิกิริยาขั้นเตบโต

2.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ต่างๆในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

ความสามารถในการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์นั้นมีหลากหลายปัจจัยทั้งในด้านของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น โลหะ ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับ ตัวสนับสนุน ลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น และในด้านของภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิ ความดัน อัตราการไหลของสารป้อน สัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ของสารป้อน เป็นต้น โดยปัจจัยต่างๆ เหล่านี้ล้วนส่งผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์และการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์

2.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทสำคัญเป็นอย่างมากสำหรับในปฏิกิริยาที่เกิดได้ช้าที่ภาวะปกติและปฏิกิริยาที่สามารถเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้หลายแบบส่งผลให้อาจทำได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่ตรงตามความต้องการ เมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยจะสามารถทำให้การดำเนินปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้นทั้งในแง่ที่ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้รวดเร็วขึ้นและการได้มาซึ่งผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการมากขึ้นอีกด้วย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีจะต้องมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูง มีความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ได้ตามที่ต้องการและมีเสถียรภาพที่ดี นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลายชนิดนั้นยังสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้โดยไม่เกิดการเสถียรภาพหลังการทำปฏิกิริยาอีกด้วย สำหรับในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์นั้นมีการเลือกใช้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาหลายชนิด เช่น โคบอลต์ (Cobalt, Co) เหล็ก (Iron, Fe) นิกเกิล (Nickel, Ni) รูทีเนียม (Ruthenium, Ru) และทองแดง (Copper, Cu) เป็นต้น

2.2.1.1 โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (Iron-based catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กมักถูกใช้สำหรับการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหนักเนื่องจากเป็นที่ทราบกันดีว่าเหล็กมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกเตอ-แก๊สซิฟต์และรีเวิร์สวอเตอร์-แก๊สซิฟต์ และเป็นที่ยอมรับอีกว่ากลไกของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์นั้นมีคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นสารมัธยันต์ [10] ดังนั้นในกรณีที่ใช้สารป้อนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์จะทำให้เหล็กสามารถเร่งให้เกิดปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์-แก๊สซิฟต์ซึ่งคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกเปลี่ยนเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์จากนั้นจึงเกิดการต่อสายโซ่คาร์บอนในขั้นเดิโบโต [5] นอกจากนี้เหล็กสามารถช่วยให้เกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจำพวกโอเลฟินส์ได้เมื่อมีการใช้ตัวสนับสนุนจำพวกโลหะอัลคาไล เช่น โซเดียม (Sodium, Na) โพแทสเซียม (Potassium, K) เป็นต้น [11, 12] โดยจากตารางที่ 2. 1 ได้แสดงข้อมูลทั่วไปและคุณสมบัติทางกายภาพของเหล็ก

ตารางที่ 2. 1 ข้อมูลทั่วไปและคุณสมบัติทางกายภาพของเหล็ก

| คุณสมบัติ | ค่า | หน่วย |
|-------------------------------------|----------------|--------------------------|
| เลขอะตอม | 26 | - |
| มวลอะตอม | 55.845 | กรัมต่อโมล |
| ความหนาแน่น | 7.86 | กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร |
| ความหนาแน่นของของเหลวที่จุดหลอมเหลว | 6.98 | กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร |
| จุดหลอมเหลว | 1811 (1538) | เคลวิน (องศาเซลเซียส) |
| จุดเดือด | 3134 (2861) | เคลวิน (องศาเซลเซียส) |
| ความร้อนของการหลอมเหลว | 13.81 | กิโลจูลต่อโมล |
| ความร้อนของการกลายเป็นไอ | 340 | กิโลจูลต่อโมล |
| ความร้อนจำเพาะ | 0.0251 | กิโลจูลต่อโมลเคลวิน |

2.2.1.2 โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ (Cobalt-based catalyst)

โคบอลต์เป็นอีกหนึ่งในโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมนำมาใช้อย่างแพร่หลายในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากโคบอลต์มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์ แต่อย่างไรก็ตามโคบอลต์ไม่ได้มีความว่องไวสำหรับปฏิกิริยาออกเตอร์-แก๊สซิฟต์และรีเวิร์สออกเตอร์-แก๊สซิฟต์ ซึ่งอาจเป็นสาเหตุของความแตกต่างของความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของโคบอลต์เมื่อทำการเปลี่ยนสารตั้งต้นจากคาร์บอนมอนอกไซด์มาเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ โดย Visconti และคณะ [13] ได้เสนอว่าสัดส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C ratio) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นส่งผลต่อความแตกต่างของความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของโคบอลต์ โดยในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์นั้นมีสัดส่วน H/C ที่สูง ส่งผลต่อความแข็งแรงของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ที่น้อยลง ทำให้โอกาสที่ผลิตภัณฑ์จะหลุดออกไปจากพื้นผิวของ

ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนที่จะต่อสายโซ่ของคาร์บอนนั้นมากขึ้น ผลิตกัณฑ์ที่ได้จึงเกิดมีเทนเป็นส่วนใหญ่ โดยจากตารางที่ 2. 2 ได้แสดงข้อมูลทั่วไปและคุณสมบัติทางกายภาพของเหล็ก

ตารางที่ 2. 2 ข้อมูลทั่วไปและคุณสมบัติทางกายภาพของโคบอลต์

| คุณสมบัติ | | หน่วย |
|-------------------------------------|----------------|--------------------------|
| เลขอะตอม | 27 | - |
| มวลอะตอม | 58.933 | กรัมต่อโมล |
| ความหนาแน่น | 8.90 | กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร |
| ความหนาแน่นของของเหลวที่จุดหลอมเหลว | 7.75 | กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร |
| จุดหลอมเหลว | 1768 (1495) | เคลวิน (องศาเซลเซียส) |
| จุดเดือด | 3200 (2927) | เคลวิน (องศาเซลเซียส) |
| ความร้อนของการหลอมเหลว | 16.06 | กิโลจูลต่อโมล |
| ความร้อนของการกลายเป็นไอ | 377 | กิโลจูลต่อโมล |
| ความร้อนจำเพาะ | 0.02481 | กิโลจูลต่อโมลเคลวิน |

2.2.2 ตัวรองรับ (Support)

โดยทั่วไปตัวรองรับจะเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง โดยการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) มักจะเกิดขึ้นที่พื้นผิวของอะตอม ดังนั้นตัวรองรับจึงเข้ามามีบทบาทสำคัญในการช่วยให้เกิดการกระจายตัวของโลหะกัมมันต์ (Active metal) เพื่อเพิ่มพื้นที่สำหรับทำปฏิกิริยาและอาจช่วยปรับปรุงเสถียรภาพเชิงความร้อนของวัฏภาคโลหะกัมมันต์ขณะเกิดปฏิกิริยาได้ ซึ่งตัวรองรับอาจมีหรือไม่มีส่วนร่วมสำหรับการเกิดปฏิกิริยา โดยตัวรองรับมีอยู่มากมายหลายประเภท ได้แก่ คาร์บอน อะลูมินา ซิลิกา เป็นต้น [14]

2.2.2.1 คาร์บอนทรงกลม (Carbon sphere, CS)

ในปัจจุบันได้มีความตระหนักถึงความต้องการลดการใช้โลหะซึ่งมีอยู่อย่างจำกัด ปัจจัยทางด้านเศรษฐกิจและการพัฒนาอย่างยั่งยืน [15] เป็นสาเหตุให้วัสดุคาร์บอนได้รับความนิยมที่จะนำมาศึกษาและถูกใช้ในหลากหลายสายงานมากขึ้น เช่น งานด้านแบตเตอรี่ ตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวดูดซับ ยางรถยนต์ ตัวเก็บประจุ วัสดุนำส่งยา เป็นต้น [16] โดยวัสดุคาร์บอนนั้นมีหลากหลายรูปทรง ได้แก่ แบบเส้นใย (Fiber) แบบท่อ (Tube) แบบทรงกลม (Sphere) เป็นต้น สำหรับรูปร่างแบบทรงกลมนั้นได้รับความนิยมเป็นพิเศษเนื่องจากคุณสมบัติด้านความสมมาตรสม่ำเสมอในตัววัสดุ [17]

2.2.2.1.1 ลักษณะของคาร์บอนทรงกลม

คาร์บอนทรงกลมซึ่งมีชื่อเรียกอีกหลายชื่อ ได้แก่ คาร์บอนแบล็ก คาร์บอนบอล เป็นต้น โดยคาร์บอนทรงกลมมีลักษณะเป็นผงสีดำดังแสดงในรูปที่ 2. 3 มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วงนาโนเมตรถึงไมโครเมตร มีพื้นที่ผิวตั้งแต่ไม่น้อยกว่า 2 ตารางเมตรต่อกรัม ไปจนถึงมากกว่า 1200 ตารางเมตรต่อกรัมขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียมคาร์บอนทรงกลม [18]



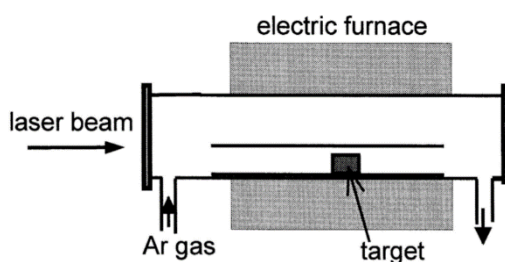
รูปที่ 2. 3 คาร์บอนทรงกลม

2.2.2.1.2 การเตรียมคาร์บอนทรงกลม

คาร์บอนทรงกลมสามารถเตรียมได้จากหลายวิธี โดยทั่วไปสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆตามอุณหภูมิที่ใช้ สำหรับประเภทที่หนึ่งจะเป็นวิธีที่ใช้อุณหภูมิสูงในการสลายตัวของวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในภาวะของแก๊สเฉื่อย ได้แก่ วิธีการยิงด้วยเลเซอร์ (Laser ablation processes) วิธีอาร์คดิสชาร์จ (Arc discharge) และวิธีการตกสะสมไอเคมี (Chemical vapor deposition, CVD) เป็นต้น ส่วนประเภทที่สองจะเป็นวิธีที่ใช้อุณหภูมิต่ำกว่า โดยเป็นการสลายตัวด้วยความร้อนของสารอินทรีย์ อาจมีการใช้หรือไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยก็ได้ ซึ่งสารตั้งต้นที่เป็นแหล่งคาร์บอน ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ สารเติมแต่ง ความดัน อัตราการไหล และตัวเร่งปฏิกิริยาล้วนมีผลต่อคุณสมบัติ เช่น ขนาด พื้นที่ผิว และความหนาแน่นของคาร์บอนทรงกลมที่เตรียมได้

1. วิธีการยิงด้วยเลเซอร์ (Laser ablation processes)

การเตรียมคาร์บอนทรงกลมด้วยวิธีการยิงด้วยเลเซอร์เป็นวิธีที่ได้ความบริสุทธิ์สูงแต่ก็ต้องใช้ค่าใช้จ่ายสูงเช่นกัน โดยอุปกรณ์ที่สำคัญสำหรับวิธีนี้ได้แก่ แหล่งกำเนิดเลเซอร์ และเตาปฏิกรณ์ระบบปิด มีหลักการคือพัลส์เลเซอร์ (Pulse laser) จะถูกยิงลงบนกราฟีน (Graphene) ในเตาปฏิกรณ์ที่มีอุณหภูมิสูงภายใต้ภาวะที่มีแก๊สเฉื่อย ซึ่งคาร์บอนจะเกิดขึ้นในบริเวณที่ถูกทำให้เย็นของเครื่องปฏิกิริยาดังรูปที่ 2. 4

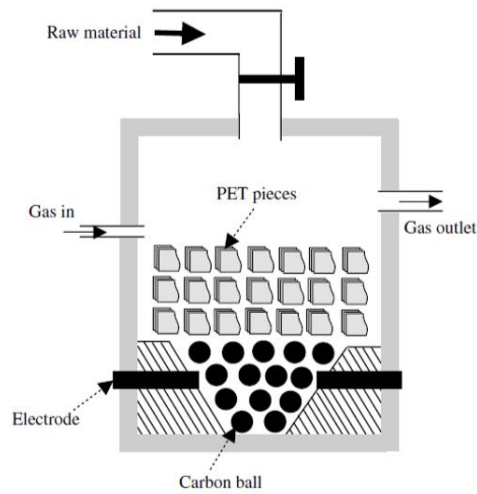


รูปที่ 2. 4 แผนภาพการเตรียมคาร์บอนทรงกลมด้วยวิธีการยิงด้วยเลเซอร์

2. วิธีอาร์คดิสชาร์จ (Arc discharge)

วิธีนี้เป็นวิธีที่สามารถใช้เตรียมท่อคาร์บอนนาโน (Carbon nanotubes) คาร์บอนทรงกลม รวมถึงวัสดุคาร์บอนชนิดอื่นๆ โดยจากรูปที่ 2. 5 เป็นแผนภาพการเตรียมคาร์บอนทรงกลมด้วยวิธีอาร์คดิสชาร์จ ซึ่งอะเซทิลีนจะถูกใช้เป็นแหล่งคาร์บอนในการเตรียมคาร์บอนนาโนบอล โดยใช้แท่งคาร์บอนที่มีเหล็กและนิกเกิลเป็นส่วนประกอบ และแท่งแกรไฟต์บริสุทธิ์เป็นขั้วไฟฟ้าขั้วบวกและขั้วลบตามลำดับ เมื่อให้ไฟฟ้ากระแสตรงที่ 70-90 แอมแปร์และความต่างศักย์ 30-35 โวลต์ ภายใต้บรรยากาศของอะเซทิลีนที่ 0.05-0.06 เมกะปาสคาล จะทำให้ได้คาร์บอนนาโนบอลขนาด 50-100 นาโนเมตร นอกจากนี้วัสดุโพลีเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Polyethylene terephthalate, PET) ก็มักถูกใช้เป็นแหล่งคาร์บอนสำหรับการเตรียมคาร์บอนทรงกลมด้วยเช่นกัน [19]

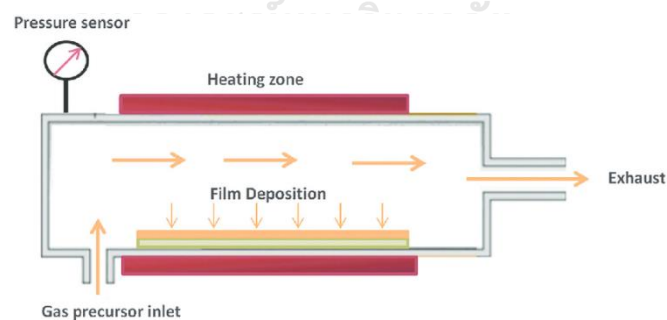
สำหรับข้อดีของการเตรียมคาร์บอนทรงกลมด้วยวิธีอาร์คดิสชาร์จคือเป็นวิธีที่ง่าย แต่มีข้อเสียคือให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ต่ำและโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมอยู่ในแท่งโลหะคาร์บอนที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าอาจปนเปื้อนลงไปในผลิตภัณฑ์



รูปที่ 2. 5 แผนภาพการเตรียมคาร์บอนทรงกลมด้วยวิธีการคิซซาร์จ [19]

3. วิธีการตกสะสมไอเคมี (Chemical vapor deposition, CVD)

โดยทั่วไปคาร์บอนทรงกลมขนาดเล็กมักเตรียมได้จากวิธีการตกสะสมไอเคมี ซึ่งวิธีนี้เป็นวิธีที่เหมาะสมสำหรับใช้ในห้องปฏิบัติการ เนื่องจากใช้ต้นทุนต่ำและสามารถควบคุมหรือปรับเปลี่ยนภาวะที่ใช้ได้ง่าย โดยหลักการของวิธีนี้ คือ ไอซึ่งเป็นแหล่งของคาร์บอน อันได้แก่ โทลูอีน (Toluene) อะเซทิลีน (Acetylene) เฮกเซน (Hexane) เป็นต้น จะถูกผ่านวัสดุรองรับภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อยที่ความดันปกติแสดงดังรูปที่ 2. 6 ส่วนอุณหภูมิที่ใช้จะต้องเป็นอุณหภูมิที่ไอของแหล่งคาร์บอนนั้นเกิดการสลายตัวได้



รูปที่ 2. 6 แผนภาพการเตรียมคาร์บอนทรงกลมด้วยวิธีการตกสะสมไอเคมี [20]

3.1 วิธีการตกสะสมไอเคมีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Non-catalytic chemical vapor deposition)

ไอของสารที่เป็นแหล่งคาร์บอนจะถูกทำให้เกิดการสลายตัวด้วยความร้อนเพื่อเปลี่ยนเป็นคาร์บอนทรงกลม โดยปัจจัยที่มีผลต่อขนาด รูปร่างและร้อยละผลได้ของคาร์บอนทรงกลม ได้แก่ อัตราการไหลของสารที่เป็นแหล่งคาร์บอน อัตราการไหลของแก๊สเฉื่อยที่ใช้เป็นตัวพา อุณหภูมิ และเวลา

Qian และคณะ [21] ได้ทำการสลายตัวโพลีอินซึ่งเป็นแหล่งคาร์บอนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเพื่อเตรียมเป็นคาร์บอนทรงกลม โดยโพลีอินจะถูกฉีดเข้าไปในเตาเผาที่หนึ่งเพื่อทำให้กลายเป็นไอ จากนั้นไอของโพลีอินถูกพาเข้าสู่เตาเผาที่สองโดยแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอาร์กอนเกิดการแยกสลายด้วยความร้อน ซึ่งพบว่าคาร์บอนทรงกลมที่เตรียมได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 60 นาโนเมตร ถึง 1 ไมโครเมตร

3.2 วิธีการตกสะสมไอเคมีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic chemical vapor deposition)

วิธีการตกสะสมไอเคมีโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงเป็นวิธีที่ใช้เตรียมท่อคาร์บอนนาโน แต่ในกระบวนการนี้คาร์บอนทรงกลมก็จะเกิดขึ้นด้วย โดยท่อคาร์บอนจะเกิดอยู่บนวัสดุรองรับ ซึ่งมาจากการใช้แก๊สเฉื่อยเป็นตัวพา ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนมากจะใช้เป็นเหล็ก โคบอลต์ และนิกเกิล ซึ่งจะถูกวางอยู่บนวัสดุรองรับ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะไม่ได้มีบทบาทโดยตรงกับการเตรียมคาร์บอนทรงกลม [20]

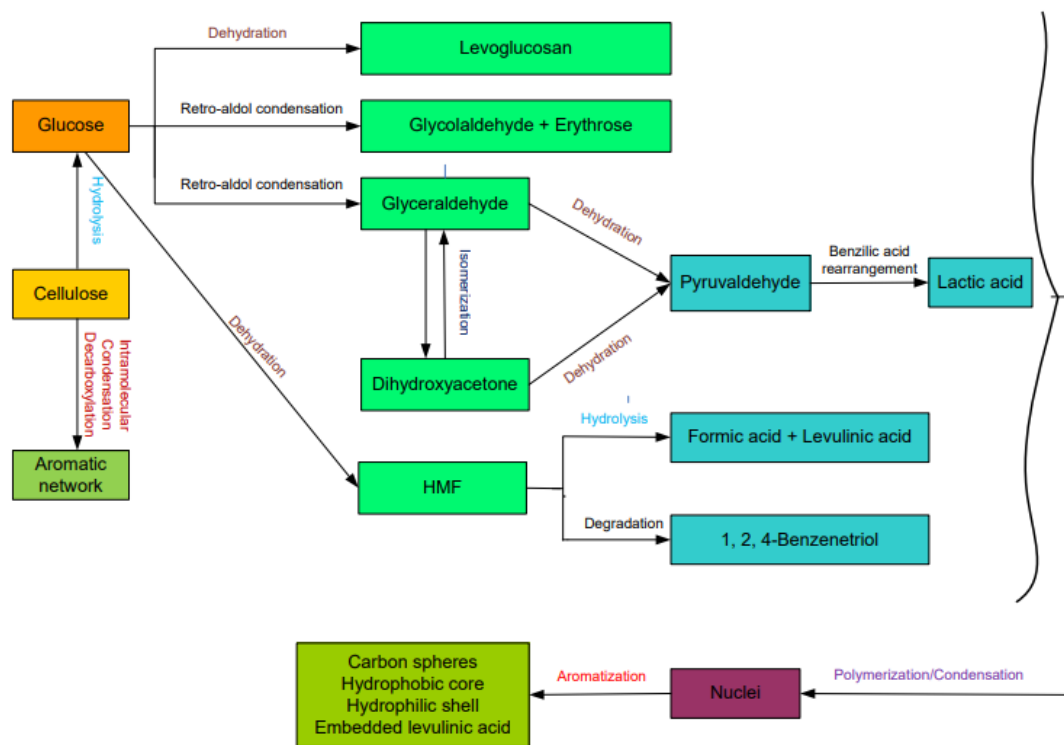
Miao และคณะ [22] ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สารละลายโลหะเหล็ก โคบอลต์ และนิกเกิลเคลือบลงบนแผ่นเซรามิก จากนั้นนำไปใส่ในท่อควอตซ์ ใช้ และให้ความร้อนแก่อะเซทิลีนที่ใช้เป็นแหล่งคาร์บอนเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส พบว่าคาร์บอนทรงกลมที่เตรียมได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 600 ถึง 800 นาโนเมตร

4. วิธีไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน (Hydrothermal carbonization)

กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันเป็นกระบวนการทางเคมีความร้อนในการเปลี่ยนสารตั้งต้นที่เป็นสารอินทรีย์ให้เป็นผลิตภัณฑ์ของแข็งที่มีลักษณะคล้ายถ่าน (Solid coal-like products) [23] โดยทั่วไปสารจำพวกคาร์โบไฮเดรตมักจะถูกใช้เป็นสารตั้งต้น เช่น กลูโคส

(Glucose) ฟรุคโตส (Fructose) ไซโลส (Xylose) ซูโครส (Sucrose) เซลลูโลส (Cellulose) และ แป้ง (starch) เป็นต้น ซึ่งสารตั้งต้นเหล่านี้จะถูกเตรียมเป็นสารละลายโดยใช้ น้ำเป็นตัวทำละลายบรรจุ อยู่ในออตเคลฟ จากนั้นนำไปให้ความร้อน ซึ่งโดยปกติแล้วจะใช้อุณหภูมิในช่วง 130 - 250 องศาเซลเซียส [24] โดยชนิดของคาร์โบไฮเดรตที่ใช้จะมีผลต่อขนาดของคาร์บอนทรงกลม [25]

การเตรียมคาร์บอนทรงกลมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันเป็นวิธีที่ได้รับความนิยม เป็นอย่างมาก เนื่องจากวิธีนี้ใช้น้ำเป็นตัวกลาง ดังนั้นสารตั้งต้นจึงจะนำมาใช้จึงไม่จำเป็นต้องผ่าน กระบวนการทำให้แห้ง โดยสารตั้งต้นอาจมีปริมาณน้ำเป็นส่วนประกอบได้ถึงร้อยละ 75-90 นอกจากนี้การเตรียมคาร์บอนทรงกลมด้วยวิธีนี้ยังใช้อุณหภูมิต่ำเมื่อเทียบกับวิธีอื่นและยังสามารถ สังเคราะห์คาร์บอนทรงกลมได้ทั้งระดับไมโครและนาโนที่มีคุณสมบัติทางเคมีและลักษณะโครงสร้างที่ มีความสม่ำเสมอโดยไม่จำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายสารอินทรีย์ สารลดแรงตึงผิวหรือตัวเร่งปฏิกิริยา อื่นๆเพิ่มเติม [24] แต่อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ส่วนมากจะไม่มีรูพรุนถ้าไม่ได้สังเคราะห์โดยมี การใส่สารกำหนดโครงสร้างหรือนำไปปรับปรุงด้วยความร้อนเพิ่มเติมที่อุณหภูมิสูง [26]



รูปที่ 2. 7 แผนภาพแสดงตัวอย่างกลไกการเกิดคาร์บอนทรงกลมจากกลูโคสและเซลลูโลส [24]

จากรูปที่ 2. 7 แสดงถึงกลไกการเกิดคาร์บอนทรงกลมจากกลูโคสและเซลลูโลสผ่าน กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน ซึ่งในขั้นต้นกลูโคสสามารถถูกเปลี่ยนไปเป็นสารอื่นๆ

ผ่านปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง ดังนี้ ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration) ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ปฏิกิริยาการสลายตัว (Degradation) เป็นต้น จากนั้นจึงเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) ปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation) และ ปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน (Aromatization) กลายเป็นวัสดุคาร์บอน ส่วนเซลล์ูลอสันนั้นส่วนใหญ่จะเกิดการควบแน่นระหว่างโมเลกุล (Intermolecular condensation) ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration) และปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) กลายเป็นโครงสร้างตาข่ายของอะโรมาติก แต่ในขณะเดียวกันก็อาจเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกลายเป็นกลูโคสและเกิดปฏิกิริยาอื่นๆตามกลไกของกลูโคสตั้งที่ได้กล่าวไปด้วยเช่นกัน

คาร์บอนทรงกลมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันถูกนำไปใช้ในงานหลากหลายประเภท เช่น ตัวดูดซับเพื่อกำจัดโครเมียม(VI) [27] และตะกั่ว(II) [28] ในน้ำ วัสดุสำหรับใช้ทำแบตเตอรี่ลิเธียม-ไอออน [29] เซลล์เชื้อเพลิง [25] สารเคลือบลดแรงเสียดทาน สารเติมแต่งตัวเก็บประจุในงานไฟฟ้าเคมี รวมถึงเป็นตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากสามารถเตรียมได้ง่าย และสามารถควบคุมคุณสมบัติทางกายภาพของคาร์บอนทรงกลมที่เตรียมได้ เช่น งานวิจัยของ Mondal และคณะ [30] ได้นำคาร์บอนทรงกลมมาใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ซึ่งได้มีการเติมไนโตรเจนลงบนคาร์บอนทรงกลมพบว่าการเติมไนโตรเจนช่วยให้โลหะกระจายตัวได้ดีขึ้น ส่วน Yu และคณะ [31] ได้เตรียมคาร์บอนทรงกลมที่เคลือบฝังด้วยเหล็กออกไซด์เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปซ์

นอกจากนี้ยังได้มีการประยุกต์ใช้การเตรียมคาร์โบไฮเดรตและสารละลายโลหะด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันแบบขั้นตอนเดียวเพื่อสังเคราะห์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้ม (Core-Shell structure) โดยแกนกลางจะเป็นส่วนที่ไม่ชอบน้ำของโลหะ ส่วนเปลือกหุ้มคือคาร์บอน เช่น งานของ Chheda และคณะ [32] ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แกนกลางคือเงินและเปลือกหุ้มคือคาร์บอน ในทำนองเดียวกันโลหะออกไซด์แบบทรงกลมกลวงก็สามารถเตรียมได้จากการนำคาร์โบไฮเดรตและเกลือของโลหะมาผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันแบบขั้นตอนเช่นเดียวกัน โดยคาร์บอนทรงกลมที่เกิดขึ้นจะมีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) บนพื้นผิวซึ่งจะทำให้เกิดการสร้างชั้นเปลือกหุ้มของส่วนที่ชอบน้ำของออกไซด์ของโลหะ จากนั้นจึงแคลไซน์ภายใต้อากาศเพื่อกำจัดคาร์บอนทรงกลมออก ส่วน Shen และคณะ [33] ได้ทำการสังเคราะห์ไทเทเนียมออกไซด์ทรงกลมกลวง ซึ่งในกรณีนี้พันธะโควาเลนต์ของ -O-Ti จะ

เกิดขึ้นที่หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) บนพื้นผิวของคาร์บอนทรงกลม เกิดเป็นชั้นเปลือกหุ้มของไทเทเนียมออกไซด์

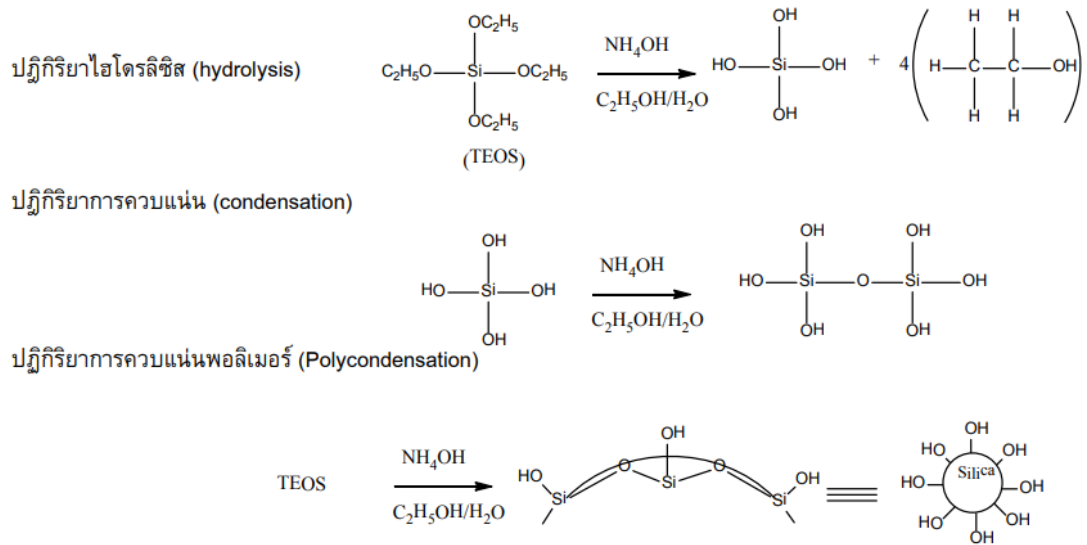
2.2.2.2 มีโซพอร์ซิลิกา (Mesoporous Silica, mSiO₂)

เนื่องจากมีโซพอร์ซิลิกาเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุนสูง มีเสถียรภาพทางความร้อน [34] ดังนั้นมีโซพอร์ซิลิกาจึงถูกนำมาใช้ในงานที่หลากหลาย เช่น ตัวดูดซับ ตัวนำส่งยา รวมถึงใช้เป็นตัวรองรับสำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน (Transesterification) ปฏิกิริยาฟิสเชอร์ทรอปช์ (Fischer-tropsch synthesis, FTS) ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide hydrogenation) เป็นต้น

2.2.2.2.1 การเตรียมมีโซพอร์ซิลิกาด้วยวิธีของสโตเบอร์ (Stöber method)

มีโซพอร์ซิลิกาสามารถเตรียมได้จากกระบวนการโซล-เจล (Sol-Gel) ด้วยวิธีของสโตเบอร์ (Stöber method) ซึ่งประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยาสำคัญ คือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และการควบแน่น (Condensation) ดังแสดงในรูปที่ 2. 8 โดยองค์ประกอบหลักในการสังเคราะห์มี 4 ส่วน ได้แก่

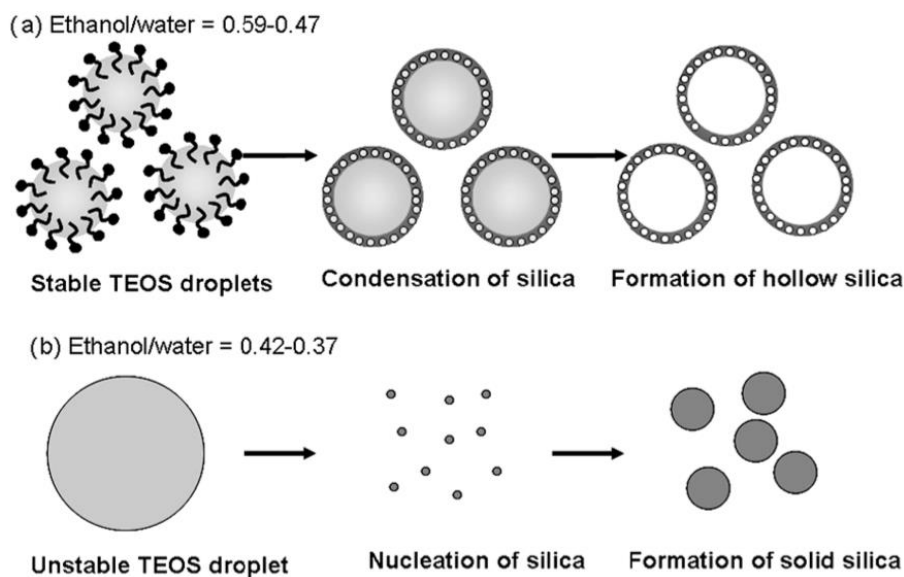
1. สารตั้งต้นแหล่งซิลิกา (Silica precursor) เช่น เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate, TEOS) เป็นต้น
2. สารกำหนดโครงสร้าง ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวประเภทต่างๆ เช่น ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyltrimethylammoniumbromine, CTAB) โซเดียมโดเดซิลซัลโฟเนต (Sodium dodecyl sulfonate) เป็นต้น
3. กรดหรือเบส เช่น กรดไฮโดรคลอริก (HCl) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) สารละลายแอมโมเนีย เป็นต้น ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการควบแน่น
4. ตัวทำละลาย ได้แก่ น้ำซึ่งเป็นสารที่จำเป็นสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และแอลกอฮอล์ซึ่งช่วยในการละลายเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกตซึ่งเป็นสารตั้งต้น [35]



รูปที่ 2. 8 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการโซล-เจลสำหรับการเตรียมมีโซพอร์ซิลิกา

การเตรียมมีโซพอร์ซิลิกามีขั้นตอนดังนี้ เริ่มต้นจากการนำสารกำหนดโครงสร้างมาละลายในตัวทำละลายที่มีขั้วซึ่งส่วนใหญ่จะใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย โดยโมเลกุลที่มีขั้วจะเกาะล้อมรอบโมเลกุลของสารกำหนดโครงสร้างจัดเรียงเป็นไมเซลล์ จากนั้นจึงเติมสารตั้งต้นแหล่งซิลิกาให้ไปเกาะบนสารกำหนดโครงสร้าง ซึ่งในขั้นตอนนี้สารตั้งต้นแหล่งซิลิกาจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและควบแน่นรวมตัวกันกลายเป็นโครงข่ายของสารประกอบซิลิเกตเกิดเป็นมีโซพอร์ซิลิกาซึ่งมีลักษณะคล้ายเจล (gel) นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปอบแห้งและแคลไซน์เพื่อให้สารอินทรีย์ต่างๆ อันได้แก่ สารกำหนดโครงสร้างและตัวทำละลาย รวมถึงไอออนบวกและไอออนลบที่ไม่เสถียรจะสลายตัวเกิดเป็นรูพรุนในโครงข่ายของซิลิกา [36]

สำหรับโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของมีโซพอร์ซิลิกานั้นขึ้นอยู่กับสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ ได้แก่ ชนิดของสารตั้งต้นและสารกำหนดโครงสร้าง สภาพความเป็นกรด-เบส อัตราส่วนขององค์ประกอบ อุณหภูมิ และเวลา โดยอัตราส่วนของน้ำและแอลกอฮอล์นั้นมีบทบาทสำคัญในการควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการควบแน่น ซึ่งส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างของมีโซพอร์ซิลิกาที่เกิดขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2. 9

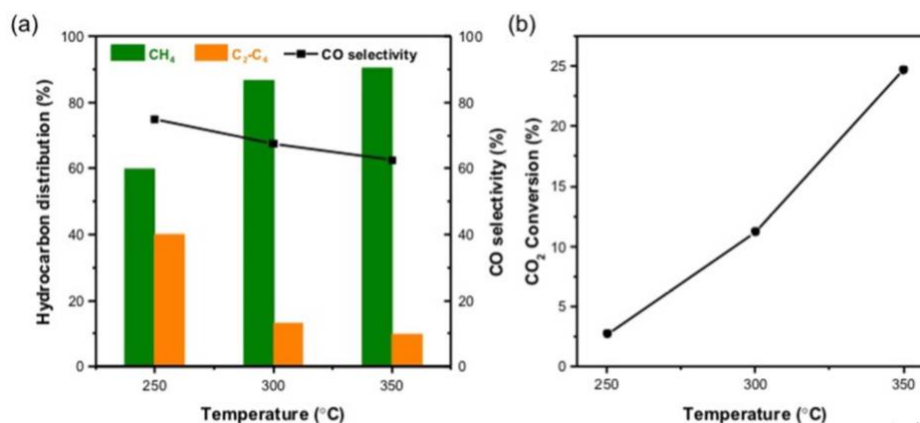


รูปที่ 2. 9 กระบวนการเกิดมีโซพอร์ซิลิกาแบบทรงกลมและทรงกลมกลวง [37]

2.2.3 อุณหภูมิ

อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากผลิตภัณฑ์คาร์บอนมอนอกไซด์ค่อยๆ เพิ่มตามอุณหภูมิเนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์ถูกเปลี่ยนเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ผ่านปฏิกิริยารีดิวซ์สวอเตอร์-แก๊สซิฟิเคชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนแบบย้อนกลับได้ ดังนั้นการควบคุมอุณหภูมิเพื่อป้องกันปัญหาทางด้านเทอร์โมไดนามิกส์ของการเกิดปฏิกิริยาจึงมีความสำคัญ แต่อย่างไรก็ตามผลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนยังขึ้นอยู่กับความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงเนื่องจากเกิดการสะสมของคาร์บอนอีกด้วย นอกจากนี้การใช้อุณหภูมิสูงยังทำให้เกิดการแตกตัวของสายโซ่คาร์บอนส่งผลให้ผลิตภัณฑ์เกิดเป็นมีเทนมากขึ้น โดยเฉพาะสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซึ่งมีความสามารถในการเติมไฮโดรเจนจะยิ่งทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นมีเทนและพาราฟินส์มากขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ [5, 38]

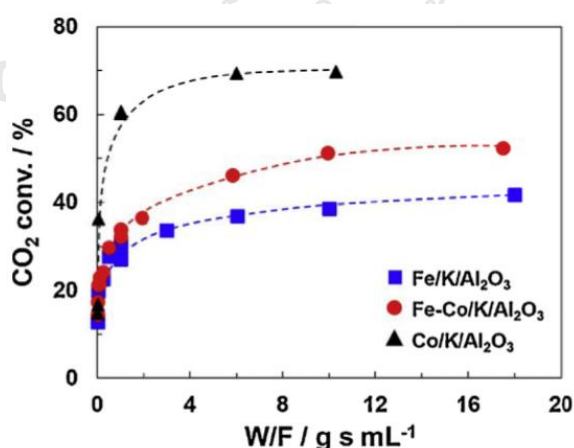
จากการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบแกน-เปลือกของ $\text{CeO}_2\text{-Pt@mSiO}_2\text{-Co}$ ของ Xie และคณะ [3] พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสำหรับการทำปฏิกิริยาจะทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น พร้อมทั้งร้อยละการเลือกเกิดเป็นมีเทนเพิ่มขึ้น ส่วนร้อยละการเลือกเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอนอะตอม 2 ถึง 4 อะตอมลดลงดังแสดงในรูปที่ 2. 10



รูปที่ 2. 10 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบแกน-เปลือกของ $\text{CeO}_2\text{-Pt@mSiO}_2\text{-Co}$ ที่อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่างๆ ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ภายใต้ความดัน 90 psi และสัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3

2.2.4 อัตราการไหลของสารป้อน

อัตราการไหลของสารป้อนเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงสามารถได้มาจากอัตราการไหลของสารป้อนที่ต่ำ เนื่องจากอัตราการไหลของสารป้อนที่ต่ำจะส่งผลให้สารตั้งต้นมีเวลาในการทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยานานขึ้น โดยการศึกษาผลของอัตราการไหลของสารป้อนมักทำการศึกษาเป็นค่าสัดส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารป้อน (Weight catalyst to feed flow rate ratio, W/F)

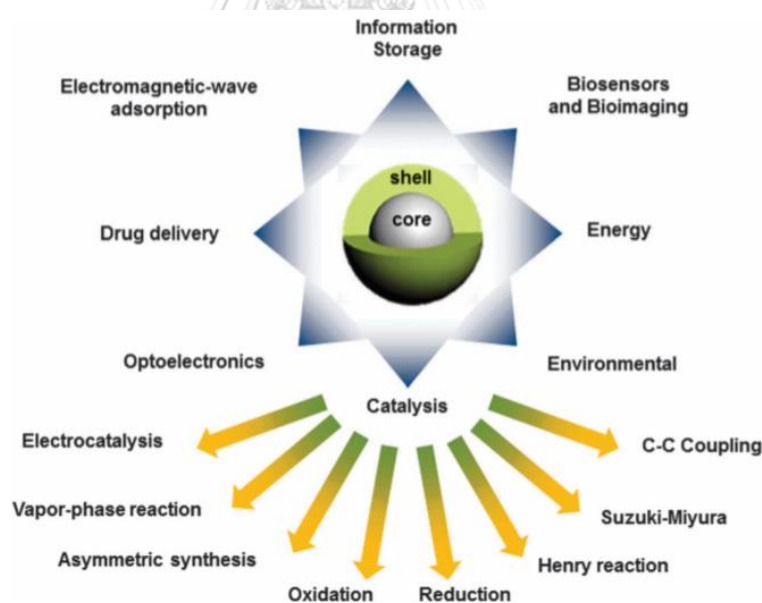


รูปที่ 2. 11 ผลของสัดส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารป้อนต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe-Co(X)/K(0.3)/Al}_2\text{O}_3$

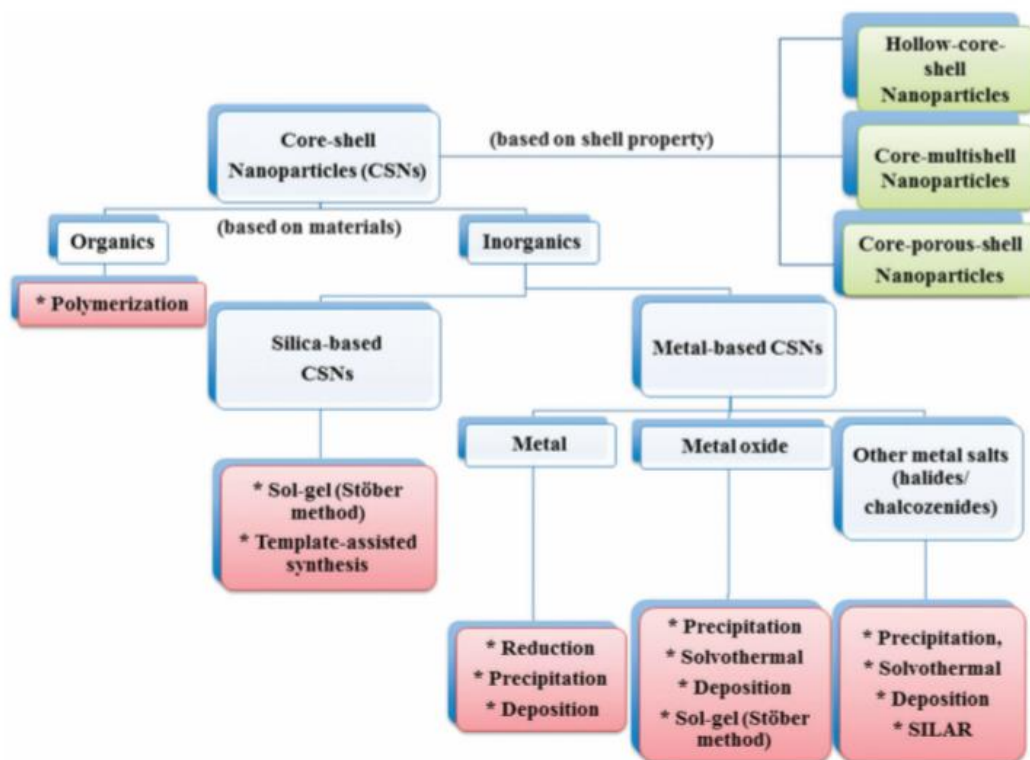
จากการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่เหล็ก-โคบอลต์บนตัวรองรับอะลูมิเนียมออกไซด์ซึ่งมีโพแทสเซียมเป็นตัวส่งเสริม (Fe-Co(X)/K(0.3)/Al₂O₃) ของ Sathawong และคณะ [39] พบว่าเมื่อเพิ่มสัดส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารป้อนส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2. 11

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้ม

ในปัจจุบันโครงสร้างแบบแกน-เปลือกได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากการมีหลายองค์ประกอบในหนึ่งอนุภาคและการมีโครงสร้างที่เอื้อต่อการนำไปใช้งานที่หลากหลาย โดยวัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกนี้อาจมีคุณสมบัติที่เป็นผลมาจากการเสริมกันของชั้นแกนกลางและชั้นเปลือกหุ้มขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่ใช้ส่งผลให้เกิดคุณสมบัติที่สามารถปรับให้มีความจำเพาะได้ ซึ่งการมีคุณสมบัติดังกล่าวทำให้วัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกถูกนำไปใช้งานอย่างหลากหลาย เช่น งานด้านเทคโนโลยีนาโนชีวภาพ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่เกี่ยวข้องกับการมองเห็น วัสดุเก็บพลังงาน พันธุวิศวกรรม เซลล์เชื้อเพลิง และการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในหลากหลายปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2. 12



รูปที่ 2. 12 การใช้งานวัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกในสายงานต่างๆ โดยเฉพาะการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [2]



รูปที่ 2. 13 การจำแนกของวัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกตามประเภทของวัสดุและคุณสมบัติของชั้นเปลือก [2]

ในส่วนของการสังเคราะห์วัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกนั้นสามารถทำได้จากทั้งกระบวนการแบบขั้นตอนเดียวและแบบหลายขั้นตอนขึ้นอยู่กับชนิดและลักษณะของโครงสร้างของแกนกลางและเปลือกหุ้ม โดยจากรูปที่ 2. 13 แสดงการจำแนกวัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกซึ่งสามารถแบ่งได้ 2 แบบหลัก คือ การจำแนกตามประเภทของวัสดุ และการจำแนกตามคุณสมบัติของชั้นเปลือก

2.3.1 การจำแนกวัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกตามประเภทของวัสดุ

การจำแนกอนุภาคที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกตามประเภทของวัสดุแบ่งได้อีก 2 ประเภทคือ วัสดุที่เป็นสารอินทรีย์ซึ่งจะเป็นวัสดุที่มีพื้นฐานมาจากคาร์บอน เช่น พอลิเมอร์ ส่วนอีกประเภทคือ วัสดุที่เป็นสารอนินทรีย์จะเป็นพวกโลหะ กึ่งโลหะ และเกลือของโลหะ

2.3.1.1 วัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกจากวัสดุอินทรีย์

การใช้สารประกอบของคาร์บอนได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากมีข้อดีคือความมีเสถียรภาพและความสามารถในการเข้ากันได้ทางชีวภาพของวัสดุ การสังเคราะห์วัสดุประเภทนี้ส่วนใหญ่จะอาศัยเทคนิคพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) เพื่อเตรียมส่วนที่เป็นแกนหรือ/และ

เปลือก ซึ่งจะประกอบด้วยขั้นตอนการก่อตัวของโครงสร้างที่เป็นเครือข่ายสามมิติจากหน่วยมอนอเมอร์ที่อาจมีหมู่ฟังก์ชันต่างๆ โดยทั่วไปแกนกลางอินทรีย์มักจะถูกสังเคราะห์ขึ้นมาก่อนแต่อย่างไรก็ตามการสร้างชั้นเปลือกสามารถเกิดขึ้นได้พร้อมกันตั้งแต่แรก นอกจากนี้ยังได้มีสารใช้สารลดแรงตึงผิว หรือสารอเล็กโทรไลต์ มาใช้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพและเสถียรภาพในการเคลือบ โดย Asefa และคณะ สามารถเตรียมวัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกที่มีพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) อยู่ในโครงสร้างมีโซพอร์สของ SBA-15 ที่ปรับปรุงด้วยเอมีนสำหรับสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา มีโซพอร์สของคาร์บอนที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่หลากหลาย

2.3.1.2 วัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกจากวัสดุอนินทรีย์

วัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกจากวัสดุอนินทรีย์สามารถแบ่งย่อยได้อีก 2 ประเภท คือ วัสดุที่ใช้ซิลิกาและวัสดุที่ใช้โลหะ สำหรับการสังเคราะห์วัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกที่ใช้ซิลิกาจะใช้กระบวนการโซล-เจล (Sol-Gel) หรือเป็นที่รู้จักกันในชื่อกระบวนการของสโตเบอร์ (Stöber process) ที่ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อ 2.2.2.1 สำหรับการเตรียมมีโซพอร์สซิลิกา เนื่องจากกระบวนการดังกล่าวสามารถเตรียมได้ง่ายจึงถูกนำมาประยุกต์ใช้สำหรับการสังเคราะห์วัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกซึ่งเดิมจะเกิดเป็นซิลิกาที่ไม่มีรูพรุน แต่ในปัจจุบันได้มีการใช้สารก่อรูปร่างหรือเทคนิคการปรับปรุงอื่นๆ เพื่อสร้างเป็นชั้นซิลิกาที่มีรูพรุนที่นอกจากจะเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับวัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกแล้วยังช่วยให้เกิดการเข้าถึงชั้นแกนกลางได้ดียิ่งขึ้น นอกจากนี้วัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกที่ใช้ซิลิกายังสามารถทำการปรับปรุงได้ด้วยหมู่ฟังก์ชันต่างๆทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้ปฏิกิริยาที่หลากหลาย

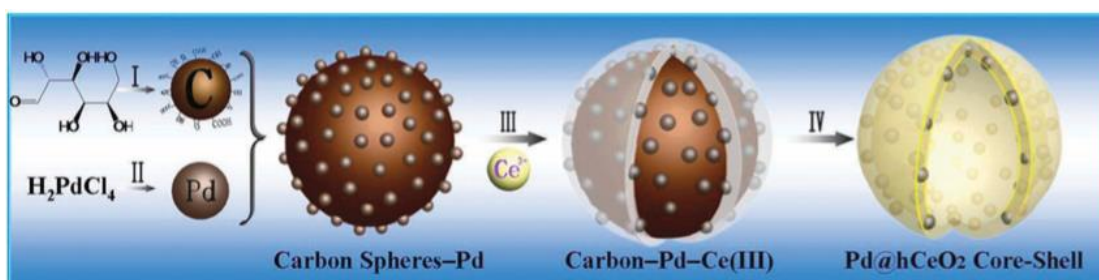
2.3.2 การจำแนกวัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกตามคุณสมบัติของชั้นเปลือก

การจำแนกวัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกตามคุณสมบัติของชั้นเปลือกสามารถแบ่งได้ 3 ประเภทได้แก่ วัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกกลวง วัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกหลายชั้น และ วัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกที่มีรูพรุน

2.3.2.1 วัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกกลวง (Hollow-core-shell materials)

การที่จะสังเคราะห์วัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกกลวงได้นั้นจะต้องทำการเตรียมวัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกขึ้นมาก่อน โดยส่วนแกนกลางอาจเป็นวัสดุอินทรีย์ซึ่งจะสามารถทำการกำจัดแกนกลางนั้นได้โดยการแคลไซน์ (Calcination) หรือการชะด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ ในขณะที่แกนกลางที่เป็นสารอนินทรีย์นั้นสามารถทำการกำจัดแกนกลางได้โดยการชะด้วยกรดแก่หรือเบสแก่

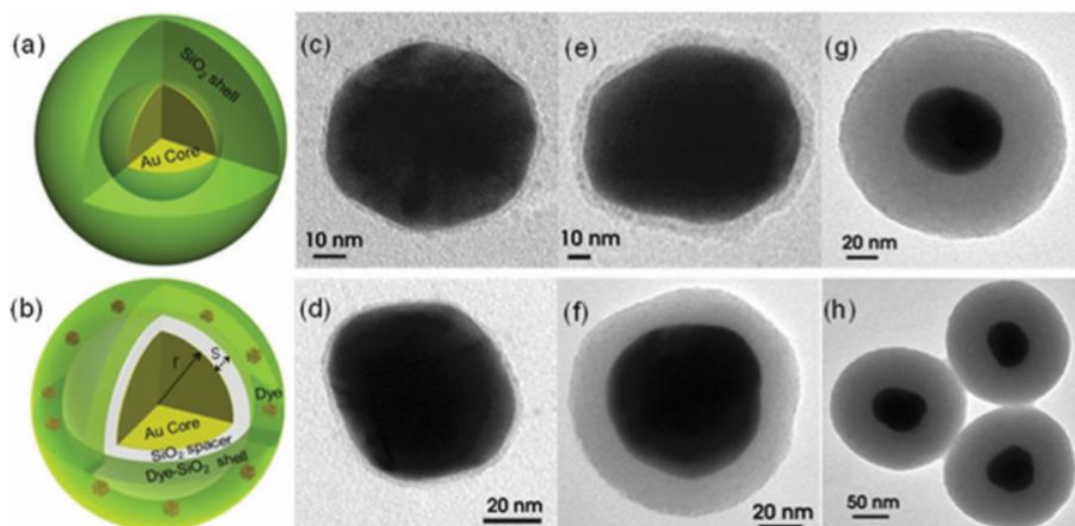
จากรูปที่ 2. 14 แสดงตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกกลาง โดย Zhang และคณะ [2, 40] ได้ทำการเตรียม Pd ลงบนแกนกลางคาร์บอนทรงกลม จากนั้นจึงสร้างชั้นเปลือกของซีลีเนียม (IV) ออกไซด์ ก่อนที่จะทำการจำกัดแกนกลางคาร์บอนทรงกลมเพื่อสังเคราะห์เป็นวัสดุแบบแกน-เปลือกกลางของ Pd@hCeO₂



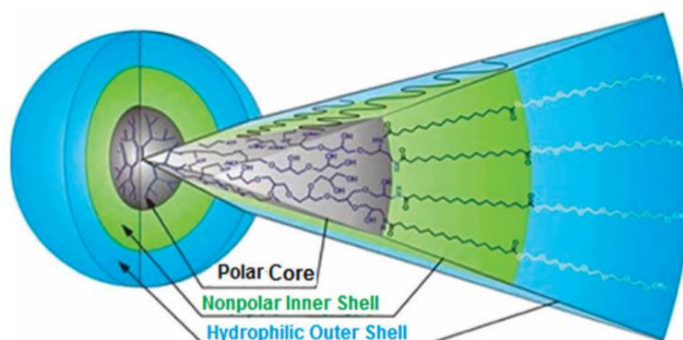
รูปที่ 2. 14 ขั้นตอนการเตรียมวัสดุแบบแกน-เปลือกกลางของ Pd@hCeO₂ [2, 40]

2.3.2.2 วัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกหลายชั้น (Core-multi-shell materials)

การสังเคราะห์วัสดุประเภทนี้โดยทั่วไปแล้วจะเป็นกระบวนการที่มีหลายขั้นตอนและเป็นการออกแบบมาเพื่อให้มีการทำงานที่หลากหลายมากกว่าเป็นการปกป้องวัสดุแกนกลาง นอกจากนี้เปลือกหุ้มชั้นกลางอาจถูกออกแบบมาเพื่อคั่นชั้นแกนกลางและเปลือกหุ้มชั้นนอกซึ่งอาจเข้ากันไม่ได้ โดยตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกหลายชั้นแสดงดังรูปที่ 2. 15 และ 2. 16



รูปที่ 2. 15 วัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกหลายชั้นของ Au/silica/dye silica [2, 41]

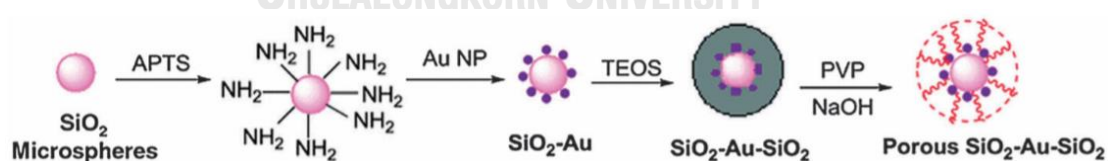


รูปที่ 2. 16 วัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกหลายชั้นที่เตรียมจากปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน (Esterification) และเอไมเดชัน (Amidation) [2, 42]

2.3.2.3 วัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกที่มีรูพรุน (Core-porous-shell materials)

จากที่ได้กล่าวไปว่ารูพรุนบนชั้นเปลือกอาจจะเตรียมได้พร้อมขั้นตอนกระบวนการสังเคราะห์โครงสร้างแบบแกน-เปลือกหรืออาจทำการปรับปรุงภายหลังก็ได้ แต่โดยทั่วไปอาจใช้หลักการเช่นเดียวกับการสังเคราะห์วัสดุที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกกลวงที่ใช้กรดหรือเบสทำให้เกิดรูพรุนบนชั้นโลหะออกไซด์หรือใช้การแคลไซน์สำหรับการเผาไล่อินทรีย์ที่จะเป็นสารก่อรูปร่างที่ทำให้เกิดรูพรุน

จากรูปที่ 2. 17 แสดงขั้นตอนการเตรียมวัสดุแบบแกน-เปลือกที่มีรูพรุนของ Porous SiO_2 -AuNP- SiO_2 เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกจำเพาะ (Selective oxidation) ของสไตรีน ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีคุณสมบัติที่ดีสำหรับการนำมาใหม่และไม่เกิดการหลุดออกของโลหะหลังทำปฏิกิริยา

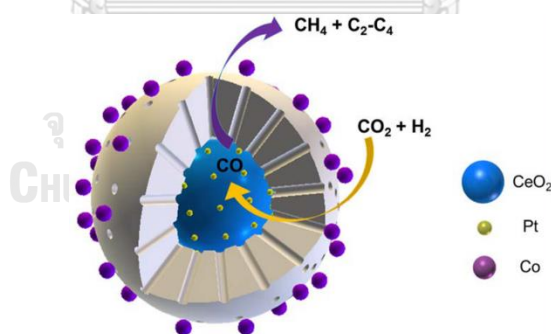


รูปที่ 2. 17 ขั้นตอนการเตรียมวัสดุแบบแกน-เปลือกที่มีรูพรุนของ Porous SiO_2 -AuNP- SiO_2

[2, 43]

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Xie และคณะ [3] ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแกนกลางเป็นแพลตินัมบนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์และเปลือกหุ้มเป็นโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกา ($\text{CeO}_2\text{-Pt@SiO}_2\text{-Co}$) ดังแสดงในรูปที่ 2. 18 สำหรับการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์ให้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน $\text{C}_2\text{-C}_4$ จากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ความดัน 90 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแกนกลางเป็นแพลตินัมบนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์และเปลือกหุ้มเป็นโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกามีค่าการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอน $\text{C}_2\text{-C}_4$ และมีเทนร้อยละ 40 และ 60 ตามลำดับ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมกันทางกายภาพระหว่างแพลตินัมบนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์และโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกามีค่าการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอน $\text{C}_2\text{-C}_4$ และมีเทนร้อยละ 10 และ 90 ตามลำดับ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแกนกลางเป็นแพลตินัมบนตัวรองรับซีเรียมออกไซด์และเปลือกหุ้มเป็นซิลิกา ($\text{CeO}_2\text{-Pt@SiO}_2$) ไม่มีผลิตภัณฑ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเกิดขึ้น แต่มีค่าการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 99 จึงสรุปได้ว่าที่ผิวหน้าของตัวรองรับซีเรียมออกไซด์ ทำให้คาร์บอนไดออกไซด์เกิดเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ผ่านปฏิกิริยารีเวิร์สวอเตอร์-แก๊สชิฟต์ และผิวหน้าของโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกา ทำให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนผ่านปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์



รูปที่ 2. 18 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบแกน-เปลือกของแพลตินัมบนซีเรียมออกไซด์หุ้มด้วยโคบอลต์บนซิลิกา สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ [3]

Xiao และคณะ [15] ทำการสังเคราะห์วัสดุที่มีโครงสร้างแกนกลางเป็นคาร์บอนมีรูพรุนและเปลือกหุ้มเป็นซิลิกา (Core-shell carbon@silica, CS-PFS) ด้วยวิธีโซล-เจล (Sol-Gel) โดยสารตั้งต้น (Precursor) ของแกนกลางคือ ไพโร-ฟอร์มัลดีไฮด์ (Pyrrole-formaldehyde polymer, PF) และสารตั้งต้นของเปลือกหุ้มคือ เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (tetraethyl orthosilicate, TEOS)

สำหรับการสังเคราะห์วัสดุ CS-PFS สามารถทำได้โดยนำส่วนผสมของสารตั้งต้นไปแคลไซน์ (Calcination) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน พบว่าวัสดุดังกล่าวมีพื้นที่ผิว 410 ตารางเมตรต่อกรัม นอกจากนี้เมื่อนำ CS-PFS ไปแคลไซน์ภายใต้อากาศจะทำให้ได้โครงสร้างซิลิกาทรงกลมกลวง (Spherical hollow silica, CS-HS) ที่มีพื้นที่ผิวสูงถึง 740 ตารางเมตรต่อกรัม และเมื่อนำ CS-PFS ไปทำการกัดด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก (Hydrofluoric acid, HF) จะได้โครงสร้างคาร์บอนที่มีรูพรุน (CS-PF) ซึ่งพื้นที่ผิวเท่ากับ 330 ตารางเมตรต่อกรัม จากการทำเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) ของ CS-PF พบว่ามีองค์ประกอบไนโตรเจนในโครงสร้างแกนกลางคาร์บอน ซึ่งส่วนใหญ่คือไนโตรเจนประเภทไพริดีนิก (Pyridinic-N) และไพโรลิก (Pyrrolic-N) จากนั้นทำการหาไอโซเทิร์มของการดูดซับไนโตรเจน พบว่า CS-PFS และ CS-HS เป็นไอโซเทิร์มประเภทที่ 4 แสดงถึงการมีรูพรุนขนาดกลาง ในขณะที่ CS-PF เป็นประเภทที่ 1 แสดงถึงการมีรูพรุนขนาดเล็ก นอกจากนี้สำหรับการทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 เคลวิน และความดัน 1 บาร์ พบว่า CS-PF มีค่าการดูดซับสูงสุดที่ร้อยละ 12.3 โดยมวล ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการมีองค์ประกอบไนโตรเจนและการมีรูพรุนขนาดเล็ก

Subramanian และคณะ [44] ศึกษาอิทธิพลของสัดส่วนซิลิกาต่อคาร์บอนในตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเหล็กสำหรับปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปช์ พบว่าพื้นที่ผิวของตัวรองรับคาร์บอนมีค่าน้อยที่สุดที่ 1.32 ตารางเมตรต่อกรัม เนื่องจากความไม่มีรูพรุนของคาร์บอน เมื่อเพิ่มสัดส่วนซิลิกาต่อคาร์บอน พื้นที่ผิวมีแนวโน้มค่อนข้างเพิ่มขึ้น โดยตัวรองรับที่มีสัดส่วนซิลิกาต่อคาร์บอนเท่ากับ 0.4 มีพื้นที่ผิวมากที่สุดที่ 357 ตารางเมตรต่อกรัม และจากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) แสดงให้เห็นว่าโลหะเหล็กเกิดการรวมตัวกันเป็นอย่างมากบนตัวรองรับคาร์บอนและจะกระจายตัวได้ดีขึ้นเมื่อสัดส่วนซิลิกาต่อคาร์บอนเพิ่มขึ้น เมื่อทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนตัวรองรับที่มีสัดส่วนซิลิกาต่อคาร์บอนต่างๆในปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปช์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนตัวรองรับคาร์บอนให้ค่าผลผลิตต่อเวลาและปริมาณโลหะเหล็ก (Iron time yield, molCO/molFeh) สูงที่สุดตามด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนตัวรองรับที่มีสัดส่วนซิลิกาต่อคาร์บอนเท่ากับ 0.4 แสดงว่าปริมาณคาร์บอนที่ผสมอยู่ในตัวรองรับซิลิกานั้นมีผลต่อประสิทธิภาพมากกว่าการกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับของโลหะเหล็ก

Gnanamani และคณะ [4] ศึกษาการภาวะการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาและอิทธิพลของสัดส่วนเหล็กในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ของโคบอลต์และเหล็กต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ จากการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรเจนและแก๊สสังเคราะห์ (Syngas: CO+H₂) ผลการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วย X-ray diffraction (XRD)

พบว่า การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ส่งผลให้เกิดความหลากหลายของเฟสคาร์ไบด์มากที่สุด โดยเฉพาะเหล็กคาร์ไบด์เป็นเฟสที่แอกทีฟสำหรับการทำปฏิกิริยา และเมื่อทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันซึ่งผ่านการปรับสภาพด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์แล้วที่สัดส่วนเหล็กต่อโคบอลต์ต่างๆ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์สูงที่สุด เมื่อสัดส่วนเหล็กต่อโคบอลต์เพิ่มขึ้น การเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าลดลง เช่นเดียวกับแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของไฮโดรเจนที่ลดลง ซึ่งส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอน 2 อะตอมขึ้นไปเพิ่มขึ้น โดยสัดส่วนเหล็กต่อโคบอลต์ที่เหมาะสมที่ให้ทั้งการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์และค่าการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอน 2 อะตอมขึ้นไปสูง คือ 50:50

Satthawong และคณะ [39] ศึกษาการเติมตัวส่งเสริมโพแทสเซียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ของโคบอลต์และเหล็กโดยมีอะลูมินาเป็นตัวรองรับต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าเมื่อทำการเติมโพแทสเซียมในปริมาณเล็กน้อยส่งผลให้เกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ช่วง C_2-C_4 เพิ่มขึ้น โดยสัดส่วนโพแทสเซียมต่อเหล็กเท่ากับ 1 ให้ผลผลิตเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ช่วง C_2-C_4 มากที่สุด ซึ่งจากผลการวิเคราะห์โดยเทคนิค H_2 -TPD แสดงให้เห็นว่าการเติมโพแทสเซียม ส่งผลให้การดูดซับไฮโดรเจนลดลง แต่จะช่วยเพิ่มการดูดซับของคาร์บอนไดออกไซด์ให้มากขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นสาเหตุให้ผลิตภัณฑ์เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ช่วง C_2-C_4 เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ในงานวิจัยยังแสดงให้เห็นอีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ของโคบอลต์และเหล็กมีประสิทธิภาพในการผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ช่วง C_2-C_4 ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ของเหล็กและแมงกานีสที่ภายใต้ภาวะเดียวกัน ตัวรองรับและตัวส่งเสริมเดียวกัน และในส่วนของขั้นตอนการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์เบาในงานวิจัยนี้ได้นำเสนอว่าเกิดผ่าน 2 ขั้นตอน โดยคาร์บอนมอนอกไซด์จะถูกผลิตขึ้นมาในขั้นตอนที่ 1 และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์บางส่วนอาจถูกเติมไฮโดรเจนกลายเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนพาราฟินส์ซึ่งขึ้นอยู่กับประเภทและความเข้มข้นของไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมี

3.1.1 สารเคมีในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก

1. ไซโลส (D-(+)-Xylose, 98%, TCI)
2. เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate, TEOS, 98.0%, Sigma-Aldrich)
3. เอทานอล (Ethanol, 99.5%, Sigma-Aldrich)
4. เหล็ก (III) ไนเตรตโนนไฮเดรต (Iron (III) nitrate nonahydrate, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, AR grade, Univar)
5. โคบอลต์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Cobalt (II) nitrate hexahydrate, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR grade Univar)
6. ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyl trimethyl ammonium bromide, CTAB, 96.0%, Sigma-Aldrich)
7. สารละลายแอมโมเนีย (Ammonia solution, AR grade, QRëC)
8. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas, 99.99%, Big gas)
9. น้ำกลั่น (Deionized water)
10. ใยแก้ว (Quartz wool)

3.1.2 สารเคมีในการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

1. คาร์บอนไดออกไซด์ 24% ไฮโดรเจน 72% และอาร์กอน 4% ($24\%\text{CO}_2 + 72\%\text{H}_2 + 4\%\text{Ar}$, Praxair)
2. แก๊สอากาศ (Air zero gas, Big gas)
3. แก๊สไนโตรเจน (N_2 , 99.99%, Big gas)
4. แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen gas, 99.99%, Big gas)
5. แก๊สฮีเลียม (Helium gas, 99.99%, Praxair)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

3.2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ปีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 80 100 250 และ 600 มิลลิลิตร
2. กระจกตวง (Graduated cylinder)
3. ไมโครปิเปต (Micropipette) ขนาด 20-200 และ 100-1000 ไมโครลิตร

4. ไมโครปิเปตทิป (Micropipette tip)
 5. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)
 6. แผ่นฟรอยด์อลูมิเนียม (Aluminium foil)
 7. ขวดลดความดัน (Suction flask) ขนาด 500 มิลลิลิตร และกรวยบุชเนอร์ (Buchner funnel)
 8. กระดาษกรอง (Filter paper)
 9. โถดูดความชื้น (Desiccator)
 10. ถ้วยกระเบื้องทนความร้อน (Crucible)
 11. กระดาษลิตมัส (Litmus paper)
 12. ช้อนตักสาร (Spatula) และเหล็กคีบ (Forceps)
 13. ออโตเคลฟ (Autoclave)
 14. เตาเผา (Furnace) และท่อควอตซ์ (Quartz tube)
 15. ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump)
 16. ตู้อบ (Oven)
 17. เครื่องชั่งสาร (analytical balance)
 18. เครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อน (Hot-plate stirrer)
 19. หลอดปั่นเหวี่ยง (Centrifuge tube) และเครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge)
 20. เตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace)
 21. เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic bath)
- 3.2.2 เครื่องมือสำหรับการตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา
1. Scanning electron microscope (SEM), ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-7610F
 2. Field emission electron microscope (FE-TEM), ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-3100F
 3. N₂ physisorption measurement, ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2020
 4. X-ray diffractometer (XRD), ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 advance
 5. Chemisorption measurement, ยี่ห้อ MicrotracBEL รุ่น Belcat II
- 3.2.3 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์
1. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller)
 2. เครื่องมือวัดการไหล (Mass flow controller)

3. เทอร์มอคัปเปิล (Thermocouple)
4. แก๊สโครมาโทกราฟี Gas chromatography
5. เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor)
6. ตัวควบคุมความดันต้านกลับ (Back pressure regulator)

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก สามารถเตรียมได้จากกระบวนการ 4 ขั้นตอน คือ 1) การเตรียมคาร์บอนทรงกลมจากสารละลายไซโลสด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน 2) การเคลือบฝังโลหะเหล็กลงบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลม 3) การเคลือบซิลิกาเพื่อสร้างชั้นเปลือก และ 4) การเคลือบฝังโลหะโคบอลต์ลงบนชั้นเปลือกซิลิกา

3.3.1.1 การเตรียมคาร์บอนทรงกลม (Carbon sphere, CS)

คาร์บอนทรงกลมซึ่งใช้เป็นตัวรองรับในส่วนของแกนกลางสามารถเตรียมได้จากสารละลายไซโลสด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน โดยไซโลส 20 กรัมจะถูกละลายในน้ำกลั่นปริมาตร 40 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายไซโลสที่ได้มาเทใส่โอโตเคลฟขนาด 100 มิลลิลิตรและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยในขั้นนี้จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีดำซึ่งจะต้องนำไปกรองล้างด้วยเอทานอลจนได้สารละลายใสตามด้วยการกรองล้างด้วยน้ำกลั่นจนสารละลายมี pH เท่ากับ 7 สุดท้ายนำของแข็งที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ซึ่งของแข็งดังกล่าวก็คือคาร์บอนทรงกลมนั่นเอง

3.3.1.2 การเคลือบฝัง (Impregnation) โลหะเหล็กบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลม

การเคลือบฝังโลหะเหล็กลงบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมสามารถทำได้โดยนำเหล็ก (III) ไนเตรตไนเซไฮเดรตมาละลายในน้ำกลั่น จากนั้นจึงนำคาร์บอนทรงกลมมาผสมลงในสารละลายดังกล่าวและนำไปเคลือบฝังโดยใช้เครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 90 นาทีเพื่อให้โลหะเกิดการกระจายตัวลงบนตัวรองรับ นำสารที่ได้ไปอบข้ามคืนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ขั้นต่อมานำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยเหล็กบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมที่เตรียมในขั้นนี้คิดเป็นร้อยละ 10 โดยมวล แทนด้วย CS-10%Fe ซึ่งจะใช้เป็นแกนกลางสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก

3.3.1.3 การเคลือบซิลิกาเพื่อสร้างชั้นเปลือก

ในเบื้องต้นสำหรับขั้นตอนการเคลือบซิลิกาเพื่อสร้างชั้นเปลือกนั้นได้ประยุกต์ใช้การเตรียมที่อ้างอิงจากการเตรียมของ Gamonchuang และคณะ [45] เป็นภาวะพื้นฐานที่ 1 และการเตรียมของ Liu และคณะ [46] เป็นภาวะพื้นฐานที่ 2 ดังแสดงในตารางที่ 3. 1

ภาวะพื้นฐานที่ 1:

วัสดุส่วนที่เป็นแกนกลาง 0.02 กรัมจะถูกกระจายตัวในเอทานอล 100 มิลลิลิตรโดยการกวนผสมโดยใช้แม่เหล็กกวนสารเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นจึงทำการเติมสารละลายแอมโมเนีย 43.5 มิลลิลิตร CTAB 2 กรัมและ TEOS 870 ไมโครลิตรตามลำดับพร้อมทั้งทำการกวนต่อไปอีกเป็นเวลา 24 ชั่วโมงด้วยสภาวะที่สารละลายมี pH ประมาณ 9-11 โดยแกนกลางที่ถูกเคลือบด้วยซิลิกาจะได้เป็นผงของแข็งซึ่งจะถูกนำไปปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกส่วนของของแข็งและล้างด้วยเอทานอลจนกว่า pH จะเป็นกลาง จากนั้นนำไปอบข้ามคืนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส โดยการเคลือบด้วยภาวะพื้นฐานที่ 1 นี้จะแทนด้วย CS-10%Fe@SiO₂(Con1)

ภาวะพื้นฐานที่ 2:

วัสดุส่วนที่เป็นแกนกลาง 0.1 กรัมจะถูกกระจายตัวในสารละลายผสมระหว่างน้ำ 40 มิลลิลิตร เอทานอล 30 มิลลิลิตร CTAB 0.15 กรัมและสารละลายแอมโมเนีย 568 ไมโครลิตรโดยใช้เครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นจึงทำการเติม TEOS 150 ไมโครลิตรลงไปพร้อมทั้งทำการกวนผสมด้วยแม่เหล็กกวนสารเป็นเวลา 6 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง โดยแกนกลางที่ถูกเคลือบด้วยซิลิกาจะได้เป็นผงของแข็งซึ่งจะถูกนำไปปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกส่วนของของแข็งและล้างด้วยสารละลายผสมระหว่างเอทานอลและน้ำในอัตราส่วน 8:2 จนกว่า pH จะเป็นกลาง จากนั้นนำไปอบข้ามคืนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส โดยการเคลือบด้วยภาวะพื้นฐานที่ 2 นี้จะแทนด้วย CS-10%Fe@SiO₂(Con2)

ตารางที่ 3. 1 ภาวะพื้นฐานสำหรับการเคลือบซิลิกาบนแกนกลาง

| ภาวะ | น้ำหนักของแกนกลาง (กรัม) | น้ำ (มล.) | เอทานอล (มล.) | CTAB (กรัม) | แอมโมเนีย (มล.) | TEOS (ไมโครลิตร) | เวลาที่ใช้เคลือบ (ชั่วโมง) | อ้างอิง |
|------|--------------------------|-----------|---------------|-------------|-----------------|------------------|----------------------------|---------|
| 1 | 0.02 | 0 | 100 | 2 | 43.5 | 870 | 24 | [45] |
| 2 | 0.1 | 40 | 30 | 0.15 | 0.568 | 150 | 6 | [46] |

สำหรับในการศึกษานี้ปริมาณน้ำหนักของแกนกลางและเวลาที่ใช้เคลือบจะถูกปรับเปลี่ยนจาก 2 ภาวะพื้นฐานดังกล่าวเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการเคลือบซิลิกาเพื่อสร้างชั้นเปลือกหุ้มสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกดังแสดงในตารางที่ 3. 2

ตัวอย่างของการนิยามตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ เช่น CS-10%Fe@SiO₂(Con1-6h-0.2gCore) หมายถึง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแกนกลางคือเหล็กร้อยละ 10 บนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมซึ่งปรับเปลี่ยนเวลาที่ใช้เคลือบเป็น 6 ชั่วโมง (จากภาวะพื้นฐานที่ 1 มีเวลาที่ใช้เคลือบคือ 24 ชั่วโมง) และน้ำหนักของแกนกลางเป็น 0.2 กรัม (จากภาวะพื้นฐานที่ 1 ใช้น้ำหนักของแกนกลางเป็น 0.02 กรัม) โดยพารามิเตอร์อื่นๆ ได้แก่ ปริมาณน้ำ ปริมาตรเอทานอล ปริมาณ CTAB ปริมาณแอมโมเนีย และปริมาตร TEOS จะใช้เท่ากับในกรณีภาวะพื้นฐานที่ 1

ตารางที่ 3. 2 ภาวะต่างๆที่ใช้สำหรับการเคลือบซิลิกาบนแกนกลาง

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | น้ำหนักของแกนกลาง (กรัม) | เวลาที่ใช้เคลือบ (ชั่วโมง) | หมายเหตุ |
|--|--------------------------|----------------------------|--------------------|
| CS-10%Fe@SiO ₂ (Con1) | 0.02 | 24 | ภาวะพื้นฐาน 1 [45] |
| CS-10%Fe@SiO ₂ (Con1-6h) | 0.02 | 6 | |
| CS-10%Fe@SiO ₂ (Con1-6h-0.2gCore) | 0.20 | 6 | |
| CS-10%Fe@SiO ₂ (Con1-0.4gCore) | 0.40 | 24 | |
| CS-10%Fe@SiO ₂ (Con2) | 0.10 | 6 | ภาวะพื้นฐาน 2 [46] |
| CS-10%Fe@SiO ₂ (Con2-0.2gCore) | 0.20 | 6 | |
| CS-10%Fe@SiO ₂ (Con2-0.3gCore) | 0.30 | 6 | |

3.3.1.4 การเคลือบฝัง (Impregnation) โลหะโคบอลต์บนชั้นเปลือกซิลิกา

การเคลือบฝังโลหะโคบอลต์ลงบนชั้นเปลือกซิลิกานั้นสามารถทำได้โดยนำโคบอลต์ (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (และเหล็กไนอะไฮเดรต ในกรณีศึกษาผลของโลหะคู่บนชั้นเปลือกมาละลายในน้ำกลั่น จากนั้นจึงนำตัวรองรับสำหรับในขั้นตอนนี้ซึ่งก็คือ CS-10%Fe@SiO₂ มาผสมลงในสารละลายดังกล่าวและนำไปเคลือบฝังโดยใช้เครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 90 นาที นำสารที่ได้ไปอบข้ามคืนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ขั้นต่อมานำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 4 ชั่วโมงเช่นเดียวกับวิธีที่ทำการเคลือบฝังเหล็กลงบนคาร์บอนทรงกลม

3.3.2 การทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization)

3.3.2.1 จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)

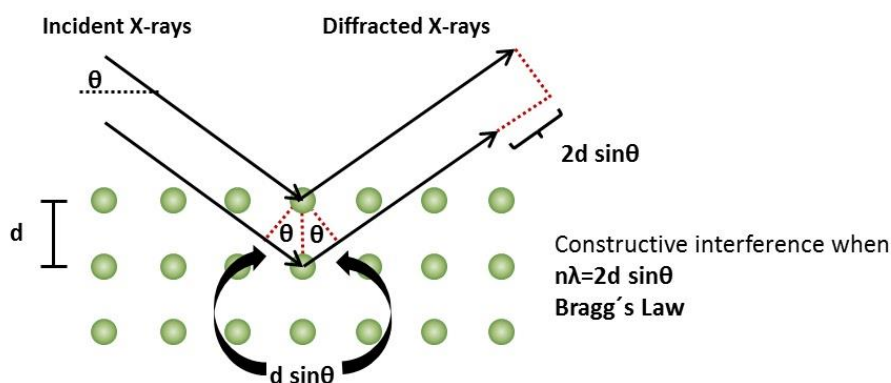
ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อศึกษาลักษณะพื้นผิว รูปร่าง และขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิจะถูกยิงไปบนตัวอย่าง จากนั้นอิเล็กตรอนทุติยภูมิจะหลุดออกมาและถูกตรวจจับสัญญาณด้วยดีเทคเตอร์แปรผลเป็นภาพที่มีกำลังขยายต่างๆ สำหรับในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-7610F

3.3.2.2 จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Field emission transmission electron microscopy, FE-TEM) และการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy dispersive X-ray spectrometry, EDS)

ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านใช้เพื่อศึกษาหน้าตัดของวัสดุเพื่อดูโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-3100F ส่วนเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS) เป็นการเทคนิคที่ใช้แยกสัญญาณเอกซ์เรย์ซึ่งมีลักษณะเฉพาะ (characteristic X-rays) ของธาตุที่แตกต่างกันด้วยสเปกตรัมเชิงพลังงาน โดยในงานวิจัยนี้ได้ประยุกต์ใช้เทคโนโลยีภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเข้ามารวมกับอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณเอกซ์เรย์เกิดเป็นสัญญาณภาพที่แสดงให้เห็นการกระจายของธาตุต่างๆบนพื้นที่ที่กำหนด เรียกว่า X-ray element mapping

3.3.2.3 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะใช้เพื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและวัฏภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยรังสีเอกซ์ที่ทราบความยาวคลื่นจะถูกยิงไปกระทบลงบนระนาบของตัวอย่าง จากนั้นจึงเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ซึ่งทำมุมกับแนวรังสีเดิมเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นตามกฎของแบรกก์ดังแสดงในรูปที่ 3. 1 โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Discover ใช้ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ชนิด $\text{Cu K}\alpha$ (ความยาวคลื่นเท่ากับ 1.5406 อังสตรอม) แรงดันไฟฟ้า 40 กิโลโวลต์ กระแสไฟฟ้า 40 มิลลิแอมแปร์ อัตราการสแกน 0.01 ดีกรีต่อวินาที และมุม 2θ ในช่วง 5 ถึง 80° โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงผลเป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD pattern) ซึ่งสามารถนำมาใช้ระบุวัฏภาคของสารตัวอย่างว่ามีโครงสร้างหรือเป็นผลึกประเภทใด นอกจากนี้ยังสามารถนำมาคำนวณหาสมบัติของโครงสร้าง เช่น ระยะระหว่างระนาบ (d-spacing) ขนาดเซลล์หน่วย (unit cell parameter) และขนาดผลึกเฉลี่ย (average crystallite size) ได้อีกด้วย



รูปที่ 3. 1 รูปแบบการตกกระทบและการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในเทคนิค XRD ตามกฎของแบรกก์ [47]

3.3.2.4 การดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน (N_2 physisorption)

เทคนิคการดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจนจะใช้เพื่อทำการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ สมบัติความพรุนและรูปแบบการกระจายขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับและความดันย่อยที่เปลี่ยนแปลงไปจะถูกบันทึกเพื่อสร้างเป็นไอโซเทิร์มของการดูดและการคายซับที่ความดันสัมพัทธ์ในช่วง 10^{-7} ถึง 1 โดยการคำนวณพื้นที่ผิวสามารถหาได้จากสมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ส่วนปริมาตรรูพรุนและการกระจายขนาดรูพรุนสามารถหาได้จากสมการของ Barret-Joyner-Halenda (BJH pore size distribution) โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Surface area and porosity analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2020

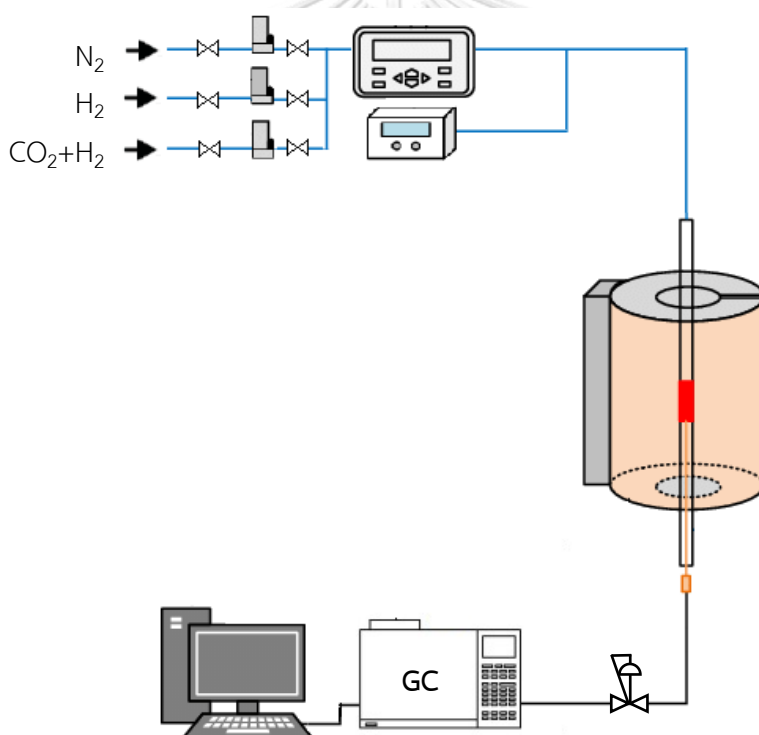
3.3.2.5 การรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Hydrogen Temperature programmed reduction, H_2 -TPR)

การรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรมเป็นเทคนิคการดูดซับทางเคมีแบบหนึ่งซึ่งจะใช้เพื่อศึกษาพลวัตการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจน โดยช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษาคือตั้งแต่ 100 ถึง 700 องศาเซลเซียส โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องยี่ห้อ MicrotracBEL รุ่น Belcat II

3.3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance)

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกโลหะโคบอลต์ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 hydrogenation) สามารถทำได้โดยใช้เครื่องมือดังแสดงในรูปที่ 3. 2 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 0.25 และ 0.75 กรัมจะถูกบรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบตนิ่ง (Fixed-bed reactor) สำหรับการศึกษาค้นคว้าของอัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อนเท่ากับ 0.4 1 และ 3 กรัมวินาทีต่อมิลลิลิตรตามลำดับ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนก่อนนำมาทำปฏิกิริยา

ไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยมี อัตราการไหลของไฮโดรเจน คือ 80 มิลลิลิตรต่ออนาที จากนั้นจึงเริ่มทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ คาร์บอนไดออกไซด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวที่อุณหภูมิ 250 300 และ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 25 บาร์ อัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์ในสารป้อนเท่ากับ 3:1 โดยปริมาตร และอัตราการไหล 15 มิลลิลิตรต่ออนาที ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกวัดปริมาณด้วยเทคนิค แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas chromatography) ทุกๆ 30 นาทีตลอดระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยาทั้งหมด 4 ชั่วโมง โดยตัวตรวจวัด (Detector) ที่ใช้ ได้แก่ Flame ionization detector (FID) สำหรับ ผลิตภัณฑ์จำพวกสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และ Thermal conductivity detector (TCD) สำหรับผลิตภัณฑ์จำพวกไฮโดรเจน ไนโตรเจน อาร์กอน ฮีเลียม คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์และออกซิเจน



รูปที่ 3. 2 แผนภาพเครื่องมือที่ใช้สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ในบทนี้จะถูกแบ่งออกเป็น 4 ส่วน คือ ส่วนที่หนึ่งเป็นการศึกษาเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการเคลือบชั้นซิลิกาบนแกนกลางคาร์บอนทรงกลมเพื่อนำไปสังเคราะห์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Co แบบแกน-เปลือก (Core-shell structure) สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ต่อไป ส่วนที่สองเป็นการพิสูจน์เอกลักษณ์ ลักษณะทางสัณฐานวิทยารวมถึงศึกษาผลของแต่ละชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนที่สามเป็นการศึกษาร้อยละโดยน้ำหนักของโลหะคู่ของเหล็กและโคบอลต์บนชั้นเปลือกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ และส่วนที่สี่เป็นส่วนที่ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Co แบบแกน-เปลือก โดยทำการศึกษาผลของอุณหภูมิ อัตราส่วนของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วของสารป้อน (Weight catalyst to feed flow rate ratio, W/F)

4.1 การศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบชั้นซิลิกาบนแกนกลาง

ในส่วนนี้เป็นการศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบชั้นซิลิกาเพื่อสร้างเป็นชั้นเปลือกของตัวเร่งปฏิกิริยาบนเหล็กบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลม (CS-10%Fe) ซึ่งใช้เป็นแกนกลางของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบแกน-เปลือก โดยในขั้นต้นมีภาวะสำหรับการเคลือบซิลิกาที่เลือกมาศึกษาอยู่ 2 ภาวะ ดังแสดงในตารางที่ 3. 1 ของบทก่อนหน้า จากนั้นจึงทำการปรับเปลี่ยนน้ำหนักของแกนกลางและเวลาที่ใช้เคลือบจากภาวะพื้นฐานเพื่อหาภาวะที่เหมาะสม โดยทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้

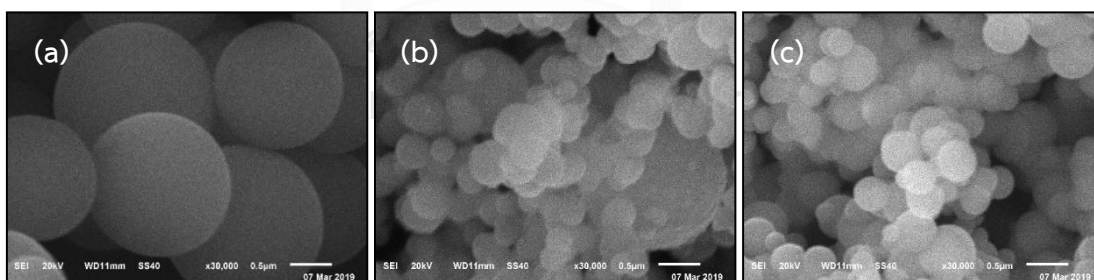
| ตัวเร่งปฏิกิริยา | น้ำหนักของแกนกลาง (กรัม) | เวลาที่ใช้เคลือบ (ชั่วโมง) | หมายเหตุ |
|---|--------------------------|----------------------------|--------------------|
| CS-10%Fe@SiO ₂ (Con1)-10%Co | 0.02 | 24 | ภาวะพื้นฐาน 1 [45] |
| CS-10%Fe@SiO ₂ (Con1-6h) -10%Co | 0.02 | 6 | |
| CS-10%Fe@SiO ₂ (Con1-6h-0.2gCore) -10%Co | 0.20 | 6 | |
| CS-10%Fe@SiO ₂ (Con1-0.4gCore) -10%Co | 0.40 | 24 | |
| CS-10%Fe@SiO ₂ (Con2) -10%Co | 0.10 | 6 | ภาวะพื้นฐาน 2 [46] |
| CS-10%Fe@SiO ₂ (Con2-0.2gCore) -10%Co | 0.20 | 6 | |
| CS-10%Fe@SiO ₂ (Con2-0.3gCore) -10%Co | 0.30 | 6 | |

4.1.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization)

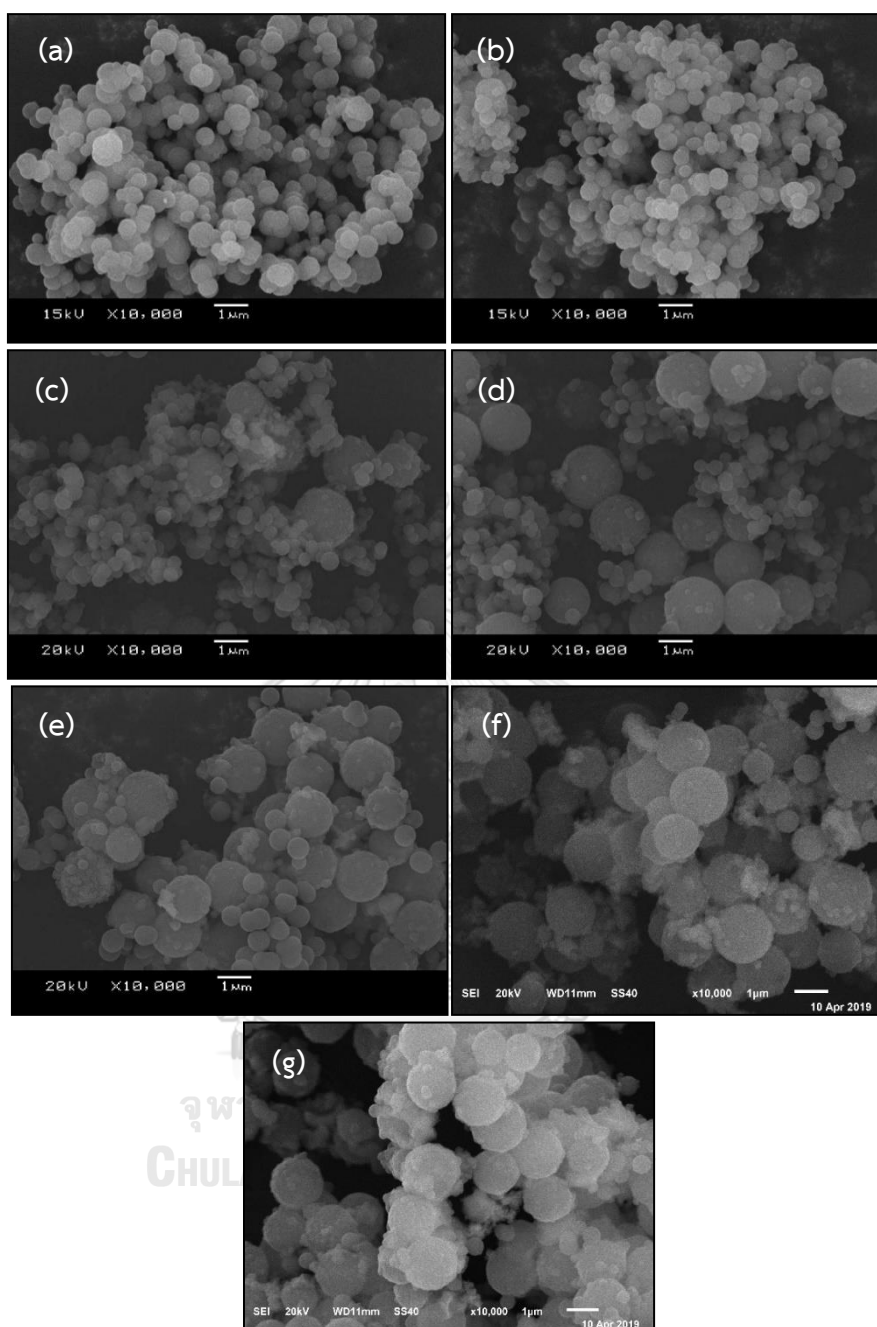
การศึกษาในส่วนนี้เป็นการศึกษาเพื่ออธิบายลักษณะทางสัณฐานวิทยา ลักษณะทางกายภาพ ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะและคุณสมบัติอื่นๆ โดยอาศัยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) เทคนิคการดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน (N_2 physisorption) และเทคนิควิเคราะห์การรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Hydrogen Temperature programmed reduction, H_2 -TPR)

4.1.1.1 จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)

จากรูปที่ 4. 1 แสดงถึงลักษณะทางสัณฐานวิทยาและพื้นผิวของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา ต่างๆที่กำลังขยาย 30000 เท่า พบว่าคาร์บอนทรงกลม (CS) ในรูปที่ 4. 1(a) มีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวเรียบ มีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วงประมาณ 0.9-2.0 ไมโครเมตร โดยหลักจากนำไปเคลือบฝังด้วย เหล็กและเคลือบด้วยซิลิกาเพื่อสร้างชั้นเปลือกด้วยภาวะพื้นฐานที่ 1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con1) ในรูปที่ 4. 1(b) มีอนุภาคทรงกลมขนาดใหญ่ผิวขรุขระรวมอยู่กับ อนุภาคทรงกลมขนาดเล็กจำนวนมาก โดยจากรูปที่ 4. 1(c) เป็นซิลิกาที่เตรียมจากภาวะพื้นฐานที่ 1 แบบไม่ใช้แกนกลางร่วมด้วยมีขนาดเฉลี่ยประมาณ 0.4 ไมโครเมตรซึ่งใกล้เคียงกับอนุภาคทรงกลม ขนาดเล็กในรูปที่ 4. 1(b) ทำให้สามารถบ่งชี้ได้ว่าอนุภาคขนาดเล็กดังกล่าวคือซิลิกาซึ่งอาจจับตัว กันเองระหว่างกระบวนการเคลือบอันเนื่องมาจากมีการใช้เตตระเอทิลอซิเลท (TEOS) มากเกินพอ ส่วนอนุภาคขนาดใหญ่คือแกนกลางเหล็กบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมที่ถูกเคลือบด้วยซิลิกา



รูปที่ 4. 1 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ
(a) CS (b) CS-10%Fe@SiO₂(Con1) (c) SiO₂ ที่กำลังขยาย 30000 เท่า



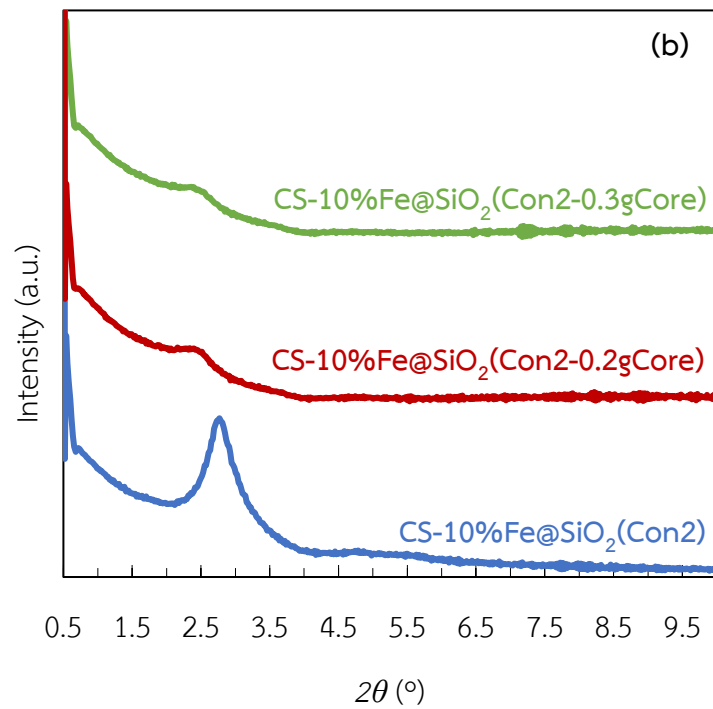
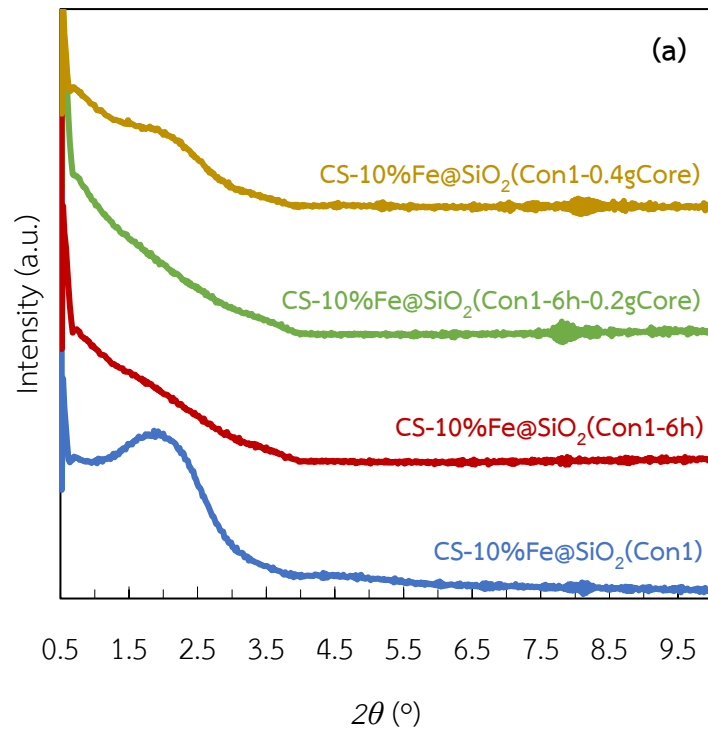
รูปที่ 4. 2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยา
 (a) CS-10%Fe@SiO₂(Con1) (b) CS-10%Fe@SiO₂(Con1-6h)
 (c) CS-10%Fe@SiO₂(Con1-6h-0.2gCore) (d) CS-10%Fe@SiO₂(Con1-0.4gCore)
 (e) CS-10%Fe@SiO₂(Con2) (f) CS-10%Fe@SiO₂(Con2-0.2gCore)
 (g) CS-10%Fe@SiO₂(Con2-0.3gCore) ที่กำลังขยาย 10000 เท่า

รูปที่ 4. 2 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดที่กำลังขยาย 10000 เท่าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับเปลี่ยนภาวะการเคลือบซิลิกาแบบต่างๆเพื่อลดปริมาณซิลิกาที่จับตัวกันเองนำไปสู่การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบแกน-เปลือกได้ในสัดส่วนที่มากขึ้น โดยจากการทำการปรับปรุงจากภาวะพื้นฐานที่ 1 เมื่อลดเวลาที่ใช้เคลือบจาก 24 ชั่วโมง เป็น 6 ชั่วโมงสำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con1-6h) ดังแสดงในรูปที่ 4. 2 (b) พบว่ายังคงมีอนุภาคขนาดเล็กของซิลิกาที่จับตัวกันเองอยู่เป็นจำนวนมากไม่ต่างจากการใช้ภาวะพื้นฐานที่ 1 ซึ่งต่อมาเมื่อลดเวลาที่ใช้เคลือบเป็น 6 ชั่วโมง พร้อมทั้งเพิ่มปริมาณแกนกลางจาก 0.02 กรัม เป็น 0.2 กรัมสำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con1-6h-0.2gCore) พบว่าปริมาณอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กของซิลิกาที่จับตัวกันเองลดลง และเมื่อเพิ่มปริมาณแกนกลางเป็น 0.4 กรัมสำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con1-0.4gCore) ส่งผลให้ปริมาณอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กของซิลิกาที่จับตัวกันเองลดลงอีก จะเห็นได้ว่าปริมาณซิลิกาที่จับตัวกันเองซึ่งเป็นส่วนเกินที่ไม่ต้องการจากกระบวนการเคลือบซิลิกาเพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบแกน-เปลือกนั้นสามารถทำได้โดยการเพิ่มปริมาณน้ำหนักแกนกลางที่ใช้ หรืออีกนัยหนึ่งคือการลดสัดส่วนปริมาณเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกตต่อปริมาณแกนกลางที่ใช้ ส่วนการปรับเวลาที่ใช้เคลือบนั้นไม่ได้ส่งผลต่อปริมาณการเกิดซิลิกาส่วนเกิน

นอกจากนี้จากการศึกษาการเคลือบจากด้วยภาวะพื้นฐานที่ 2 ดังแสดงในรูปที่ 4. 2(e) ซึ่งเป็นรูปของตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con2) พบว่ามีปริมาณอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กของซิลิกาส่วนเกินที่จับกันเองน้อยกว่าในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับจากภาวะพื้นฐานที่ 1 จากนั้นเมื่อทำการเพิ่มปริมาณแกนกลางเป็น 0.2 และ 0.3 กรัม พบว่าปริมาณซิลิกาส่วนเกินที่จับกันเองมีแนวโน้มที่ลดลง

4.1.1.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

จากการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ โดยจากการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุมต่ำของรูปที่ 4. 3(a) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con1) มีพีคการเลี้ยวเบนที่ 2θ ประมาณ 2 องศา ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของมิโซพอร์ซิลิกา [46] จากนั้นเมื่อทำการปรับเปลี่ยนภาวะการเตรียมโดยลดเวลาที่ใช้เคลือบซิลิกาบนแกนกลางจาก 24 ชั่วโมงในภาวะพื้นฐานเป็น 6 ชั่วโมงในตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con1-6h) และ CS-10%Fe@SiO₂(Con1-6h-0.2gCore) ไม่พบพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่งดังกล่าว อาจเป็นผลมาจากการใช้เวลาสำหรับการเคลือบที่ไม่เพียงพอ ส่งผลให้สารตั้งต้นแหล่งซิลิกายังเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการควบแน่นเพื่อก่อเป็นโครงสร้างมิโซพอร์ที่ยังไม่สมบูรณ์ [48]



รูปที่ 4. 3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุมต่ำของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะการเคลือบซิลิกาแบบต่างๆบนพื้นฐานของ (a) ภาวะที่ 1 และ (b) ภาวะที่ 2

นอกจากนี้ในส่วนของการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุมต่ำของตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con2) ซึ่งเคลือบซิลิกาด้วยภาวะพื้นฐานที่ 2 ดังแสดงในรูปที่ 4. 3(b) พบว่ามีพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของมีโซพอร์สที่ 2θ ที่ประมาณ 2 องศา [46] ส่วนในตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con2-0.2gCore) และ CS-10%Fe@SiO₂(Con2-0.3gCore) พบพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่งดังกล่าวเช่นกันแต่มีความเข้มที่ต่ำลง

4.1.1.3 การดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน (N₂ physisorption)

การศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนและปริมาตรของรูพรุนสามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิคการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน (N₂ Physisorption) โดยจากตารางที่ 4. 1 แสดงข้อมูลของคาร์บอนทรงกลมซึ่งใช้เป็นตัวรองรับของแกนกลางและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้การเคลือบซิลิกาด้วยภาวะต่างๆโดยมีพื้นฐานมาจากภาวะที่ 1 และภาวะที่ 2

ตารางที่ 4. 1 ลักษณะทางกายภาพของคาร์บอนทรงกลมและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะการเคลือบซิลิกาแบบต่างๆบนพื้นฐานของภาวะที่ 1 และภาวะที่ 2

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตร.เมตรต่อกรัม) | ขนาดรูพรุน (นาโนเมตร) | ปริมาตรของรูพรุน (ลบ.ซม.ต่อกรัม) |
|--|--------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| CS | 5 | 1.85 | 0.00 |
| CS-10%Fe@SiO ₂ (Con1) | 632 | 2.45 | 0.39 |
| CS-10%Fe@SiO ₂ (Con1-6h) | 573 | 2.39 | 0.34 |
| CS-10%Fe@SiO ₂ (Con1-6h-0.2gCore) | 380 | 2.41 | 0.23 |
| CS-10%Fe@SiO ₂ (Con2) | 159 | 2.26 | 0.09 |
| CS-10%Fe@SiO ₂ (Con2-0.2gCore) | 124 | 2.33 | 0.07 |
| CS-10%Fe@SiO ₂ (Con2-0.3gCore) | 116 | 2.57 | 0.07 |

*หมายเหตุ ภาวะที่ 1 ใช้เวลาที่ใช้เคลือบ 24 ชั่วโมงและใช้ปริมาณแกนกลาง 0.02 กรัม

ภาวะที่ 2 ใช้เวลาที่ใช้เคลือบ 6 ชั่วโมงและใช้ปริมาณแกนกลาง 0.10 กรัม

จากตารางที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าคาร์บอนทรงกลม(CS) มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนที่ต่ำแสดงถึงโครงสร้างที่ไม่มีรูพรุน จากนั้นเมื่อนำไปทำการเคลือบฝังเหล็กและเคลือบซิลิกาสังเคราะห์เป็น ตัว เร่ง ปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con1) CS-10%Fe@SiO₂(Con1-6h) และ CS-10%Fe@SiO₂(Con1-6h-0.2gCore) พบว่าทุกตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากซิลิกาเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนสูง [34] โดยเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con1-6h) กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยภาวะพื้นฐานที่ 1 แสดงให้เห็นว่าปัจจัยด้านเวลาที่ใช้เคลือบซิลิกาส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุนของซิลิกาต่ำลง [49] และเมื่อพิจารณาที่ตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con1-6h-0.2gCore) พบว่ามีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบด้วยซิลิกาตัวอื่นๆ เนื่องจากใช้เวลาในเคลือบซิลิกาน้อยและมีการเพิ่มปริมาณคาร์บอนทรงกลมที่ใช้เป็นตัวรองรับของแกนกลางซึ่งไม่มีรูพรุนทำให้เป็นการเพิ่มสัดส่วนของวัสดุที่มีพื้นที่ผิวต่ำเข้าไปซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาจากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดที่แสดงว่าเมื่อเพิ่มปริมาณคาร์บอนทรงกลมในกระบวนการเคลือบซิลิกาแล้วทำให้เกิดอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กของซิลิกาที่จับกันเองน้อยลง นอกจากนี้เมื่อพิจารณาขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบด้วยซิลิกามีขนาดของรูพรุนอยู่ในช่วงของรูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous) ซึ่งอาจทำให้โมเลกุลของสารตั้งต้นสามารถแพร่ผ่านเข้าไปทำปฏิกิริยากับโลหะเหล็กในชั้นแกนกลางได้ง่าย [46]

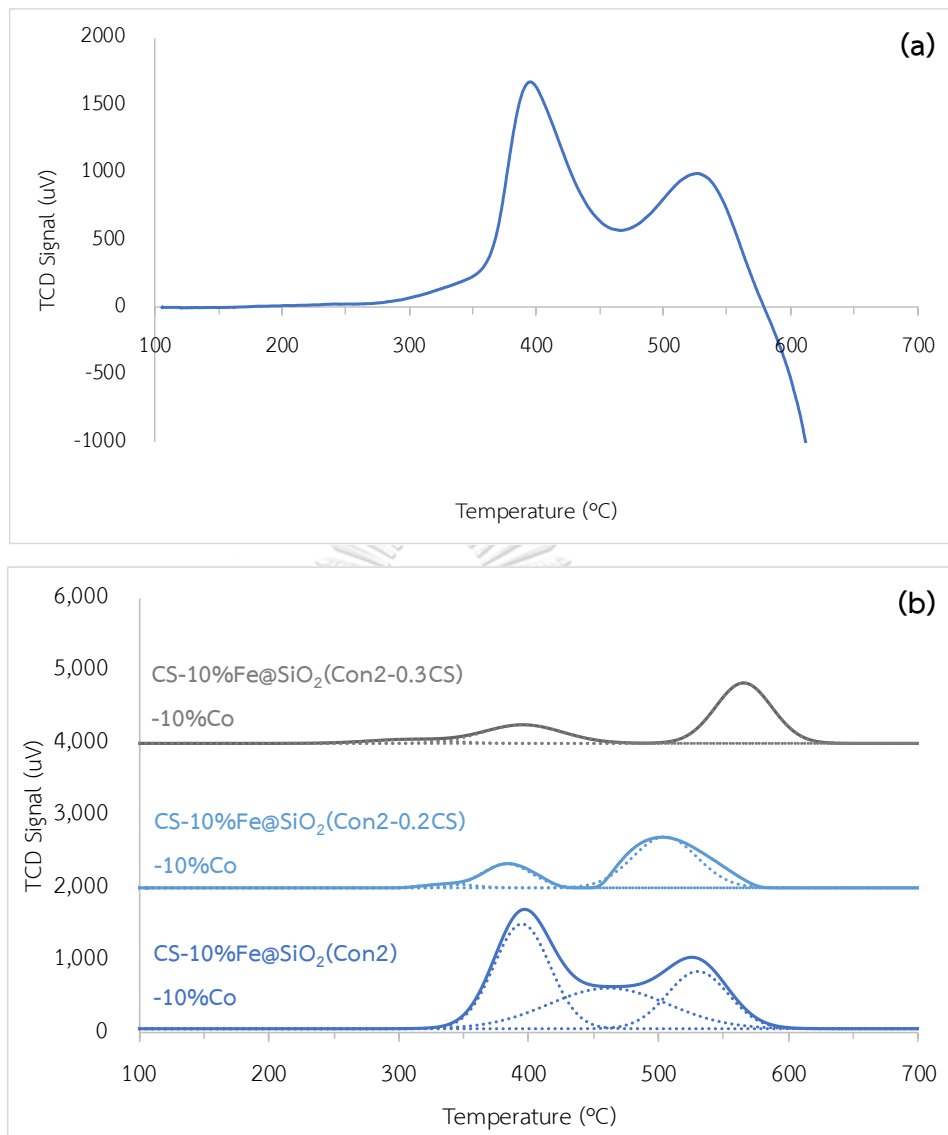
นอกจากนี้เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con2) ซึ่งเคลือบซิลิกาด้วยภาวะที่ 2 ที่ใช้เวลาในการเคลือบ 6 ชั่วโมงและใช้ปริมาณแกนกลาง 0.1 กรัม พบว่ามีพื้นที่ผิวจำเพาะ 159 ตารางเมตรต่อกรัมและมีปริมาตรรูพรุน 0.09 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมซึ่งเพิ่มขึ้นจากในกรณีของคาร์บอนทรงกลม แต่น้อยกว่าทุกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้การเคลือบซิลิกาโดยมีพื้นฐานมาจากภาวะที่ 1 เนื่องจากในภาวะที่ 2 มีซิลิกาที่จับตัวกันเองลดลง จากนั้นเมื่อทำการเพิ่มปริมาณแกนกลางจาก 0.1 กรัมในภาวะพื้นฐานเป็น 0.2 กรัม และ 0.3 กรัมพบว่าแนวโน้มของพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ลดลง

4.1.1.4 การรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Hydrogen Temperature programmed reduction, H₂-TPR)

ต่อมาเป็นส่วนของการวิเคราะห์การรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Hydrogen Temperature programmed reduction, H₂-TPR) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกซึ่งได้ทำการเคลือบฝังโคบอลต์บนชั้นเปลือกซิลิกาที่เคลือบอยู่บนแกนกลางของเหล็กบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมแล้ว โดยในรูปที่ 4. 4(a) แสดงพฤติกรรมของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกที่ใช้การเคลือบซิลิกาด้วยภาวะที่ 2

(CS-10%Fe@SiO₂(Con2)-10%Co) พบว่ามีการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ 2 บริเวณ โดยบริเวณแรกเป็นการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิ 350-450 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการรีดิวซ์ของโคบอลต์ (II, III) ออกไซด์ (Co₃O₄) ไปเป็นโคบอลต์ (II) ออกไซด์ (CoO) และบริเวณที่สองเป็นการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิ 450-600 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการรีดิวซ์ของโคบอลต์ (II) ออกไซด์ (CoO) ไปเป็นโลหะโคบอลต์ (Co) [50] นอกจากนี้ยังเกิดปฏิกิริยาการรีดักชันของเหล็กร่วมด้วยได้ดังแสดงด้วยเส้นประเนื่องจากทั้งโคบอลต์ออกไซด์และเหล็กออกไซด์มีช่วงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งโดยทั่วไปเหล็ก (II, III) ออกไซด์ (Fe₃O₄) จะถูกรีดิวซ์ไปเป็นเหล็ก (II) ออกไซด์ (FeO) ที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียส จากนั้นเหล็ก (II) ออกไซด์ (FeO) จะถูกรีดิวซ์ไปเป็นโลหะเหล็ก (Fe) ที่อุณหภูมิประมาณ 550 องศาเซลเซียส [51] นอกจากนี้จากรูปที่ 4. 4(a) ยังแสดงสัญญาณ TCD ที่ติดลบที่อุณหภูมิประมาณ 580 องศาเซลเซียส ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากคาร์บอนทรงกลมที่ใช้เป็นตัวรองรับอาจทำปฏิกิริยาไฮโดรเจนเกิดเป็นมีเทนผ่านปฏิกิริยาไฮโดรแก๊สซิฟิเคชัน (Hydrogasification) ดังสมการที่ 4.1 [52] ซึ่งมีเทนที่เกิดขึ้นมีค่าการนำความร้อนที่ต่ำกว่าไฮโดรเจนมากอาจไปรบกวนทำให้เกิดสัญญาณติดลบดังกล่าว [53]

จากนั้นเมื่อทำการตัดช่วงอุณหภูมิช่วงที่สัญญาณ TCD ติดลบดังแสดงในรูปที่ 4. 4(b) ซึ่งเปรียบเทียบพฤติกรรมของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกที่ใช้ปริมาณแกนกลางที่ต่างกันบนพื้นฐานการเคลือบซิลิกาภาวะที่ 2 จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con2)-10%Co และ CS-10%Fe@SiO₂(Con2-0.2gCore)-10%Co สามารถถูกรีดิวซ์ได้ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con2-0.3gCore)-10%Co และจากการคำนวณปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกใช้ของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con2)-10%Co, CS-10%Fe@SiO₂(Con2-0.2gCore)-10%Co และ CS-10%Fe@SiO₂(Con2-0.3gCore)-10%Co โดยโปรแกรม ChemMaster มีค่าดังนี้ 0.489 0.388 และ 0.162 มิลลิโมลต่อกรัม ตามลำดับ จะเห็นได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con2)-10%Co มีปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกใช้มากที่สุด อาจเป็นผลมาจากการมีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนที่สูงที่สุดจึงทำให้โลหะสามารถกระจายตัวได้ดี การรีดิวซ์จึงเกิดขึ้นได้มาก

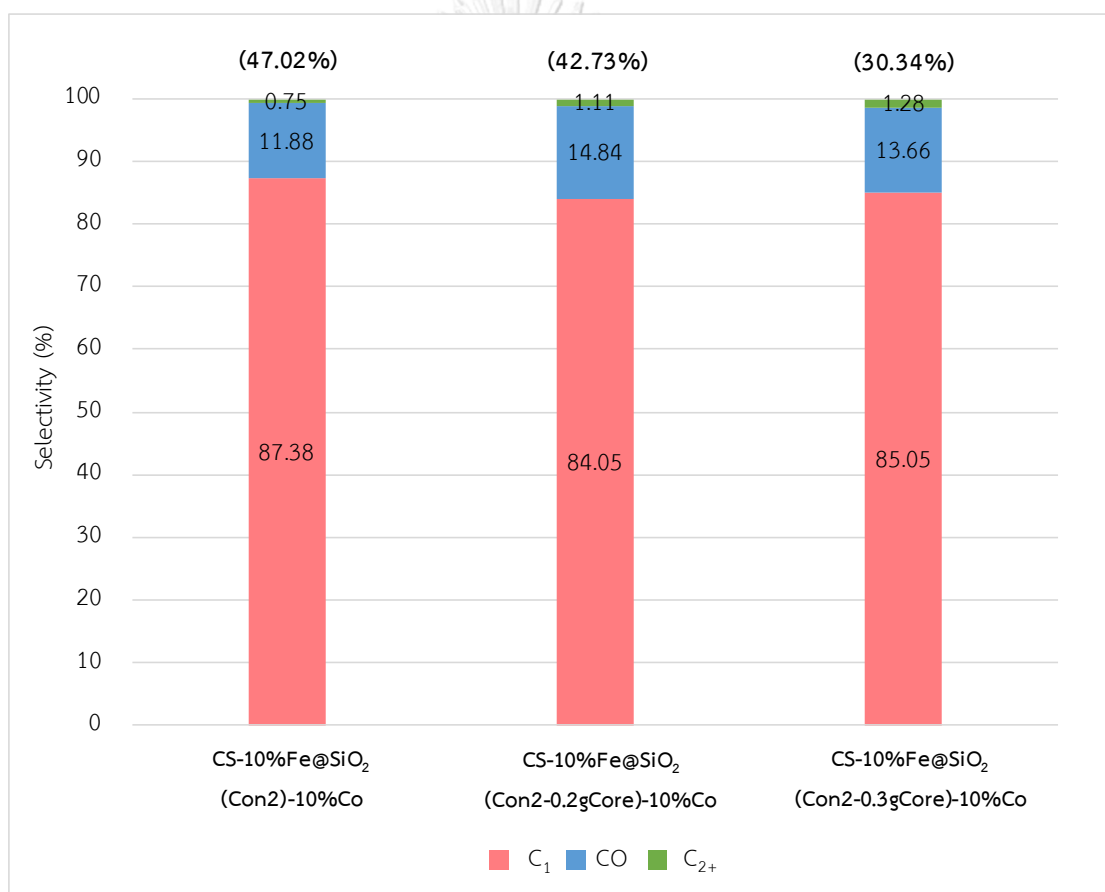


รูปที่ 4. 4 H_2 -TPR ของ (a) ตัวเร่งปฏิกิริยา $CS-10\%Fe-SiO_2(Con2)-10\%Co$ และ (b) ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกที่ใช้ปริมาณแกนกลางที่ต่างกัน บนพื้นฐานการเคลือบซิลิกาภาวะที่ 2

4.1.2 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance)

การศึกษาในส่วนนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกที่ใช้ปริมาณแกนกลางที่ต่างกันบนพื้นฐานการเคลือบซิลิกาภาวะที่ 2 ภายใต้สภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส 25 บาร์ สัดส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารป้อนเท่ากับ 1 กรัมวินาทีต่อมิลลิลิตรและสัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3

จากรูปที่ 4.5 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกที่ใช้ปริมาณแกนกลาง 0.1 0.2 และ 0.3 กรัมในขั้นตอนการเคลือบซิลิกาให้ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 47.02 42.73 และ 30.34 ตามลำดับ สอดคล้องกับผลการศึกษากวาระที่การรีดักชันด้วยเทคนิค H₂-TPR ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con2)-10%Co สามารถถูกรีดิวซ์ได้มากที่สุด จึงส่งผลให้สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด แต่อย่างไรจะเห็นได้ว่่าก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวให้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นมีเทนกว่าร้อยละ 80 ของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด ซึ่งอาจเป็นผลมาจากความว่องไวของโคบอลต์ที่ชั้นเปลือกซิลิกาที่จะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูง แต่จะให้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นมีเทน [10]

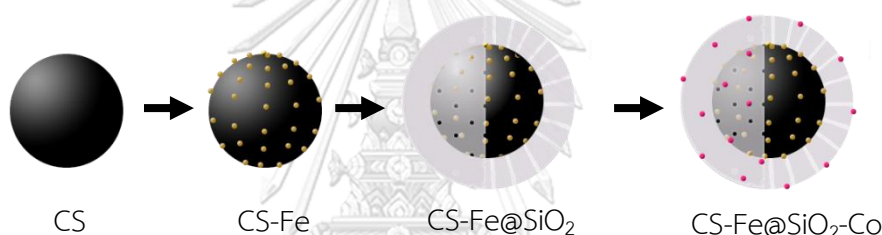


รูปที่ 4. 5 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ Conversion) แสดงด้วย (X%) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกที่ใช้ปริมาณแกนกลางที่ต่างกันบนพื้นฐานการเคลือบซิลิกาภาวะที่ 2 ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

4.2 การศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก

ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกสามารถเตรียมได้จาก 4 ขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 4. 9 ซึ่งจากการศึกษาในส่วนก่อนหน้าพบว่า การเคลือบซิลิกาด้วยภาวะพื้นฐานที่ 2 มีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้สร้างชั้นเปลือกซิลิกามากที่สุด โดยในส่วนนี้จะย่อชื่อตัวเร่งปฏิกิริยาจาก CS-10%Fe@SiO₂(Con2) เป็น CS-10%Fe@SiO₂

สำหรับการศึกษาในส่วนนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลม (CS-10%Fe) ซึ่งใช้เป็นแกนกลาง ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมที่ถูกเคลือบด้วยซิลิกา (CS-10%Fe@SiO₂) และตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกา (SiO₂-10%Co) ถูกเตรียมเพื่อศึกษาและเปรียบเทียบคุณลักษณะและอิทธิพลของแต่ละพื้นผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก (CS-Fe@SiO₂-Co) ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์



รูปที่ 4. 6 แผนผังขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก

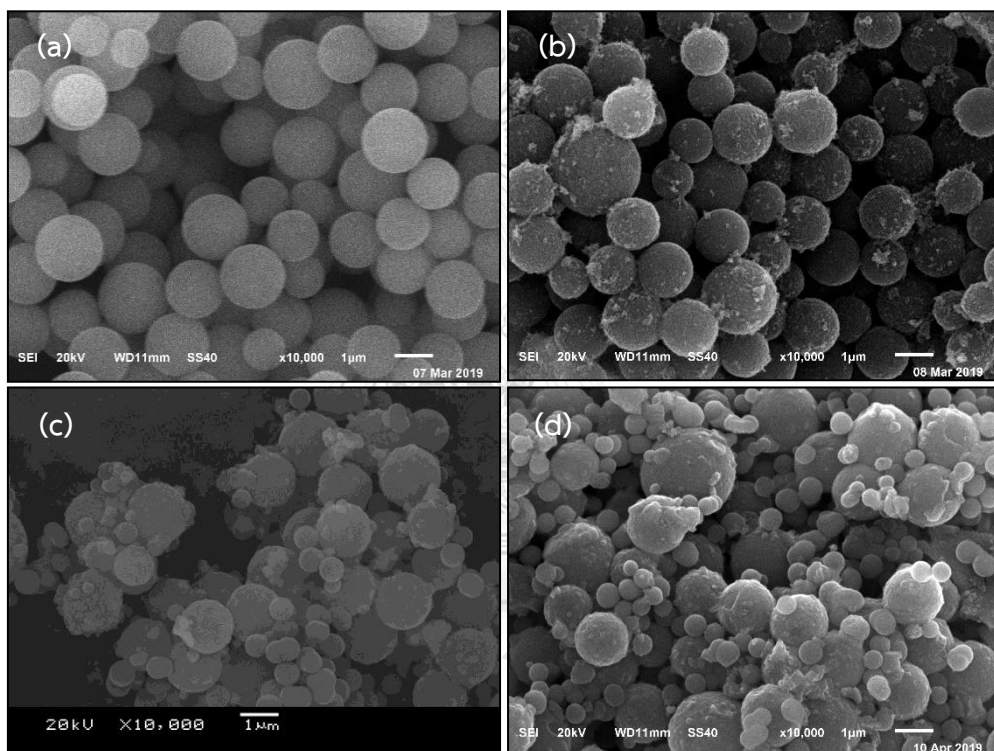
4.2.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization)

เช่นเดียวกับส่วนก่อนหน้าที่เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Field emission transmission electron microscope, FE-TEM) พร้อมด้วยการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy dispersive X-ray spectrometry, EDS) เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) เทคนิคการดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน (N₂ physisorption) และเทคนิควิเคราะห์การรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Hydrogen Temperature programmed reduction, H₂-TPR) ถูกนำมาใช้ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา ลักษณะทางกายภาพ ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะและคุณสมบัติอื่นๆของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.1.1 จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)

รูปที่ 4. 7 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคของแต่ละขั้นตอนสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกที่กำลังขยาย 10000 เท่า โดยรูปที่ 4. 7(a) คือคาร์บอนทรงกลม (CS) ที่เตรียมได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

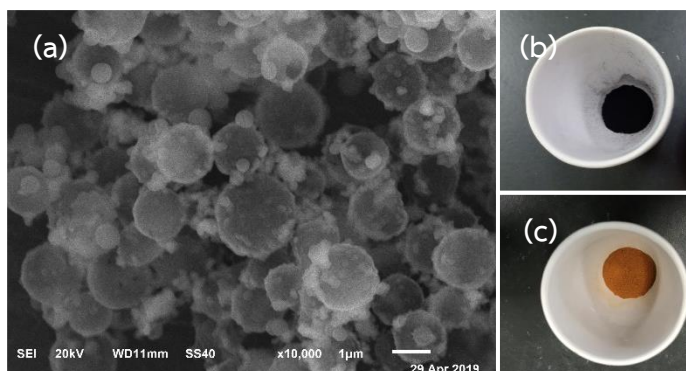
คาร์บอนไนเซชันของสารละลายไซโลส พบว่ามีลักษณะเป็นทรงกลมผิวเรียบและมีขนาดของอนุภาคอยู่ในช่วงประมาณ 0.9-2.0 ไมโครเมตร จากนั้นโลหะเหล็กจะถูกเคลือบฝังอยู่บนพื้นผิวของคาร์บอนทรงกลมดังแสดงในรูปที่ 4. 7(b) จะเห็นได้ว่าพื้นผิวของ CS-10%Fe จะมีความขรุขระมากขึ้นต่างจากรูป 4. 7(a) ของ CS เนื่องจากมีโลหะเหล็กมาเกาะนั่นเอง โดย CS-10%Fe จะถูกใช้เป็นแกนกลางสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก ต่อมาในรูปที่ 4. 7(c) เป็นอนุภาคที่ผ่านการเคลือบซิลิกาบนแกนกลางซึ่งจากการศึกษาในส่วนก่อนหน้าแสดงให้เห็นว่าภาวะพื้นฐานที่ 2 เหมาะสมที่สุด



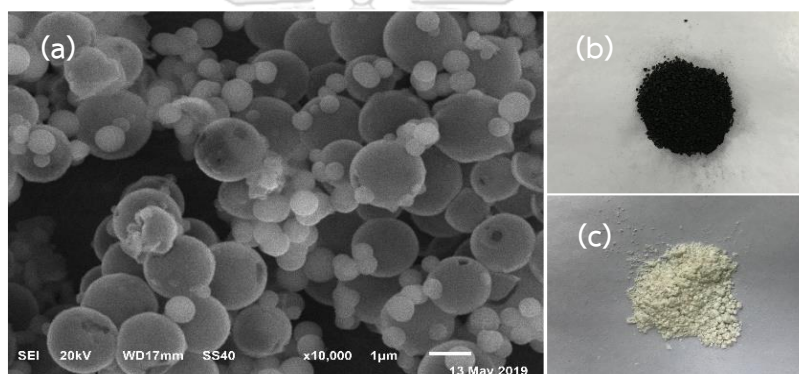
รูปที่ 4. 7 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ

(a) CS (b) CS-10%Fe (c) CS-10%Fe@SiO₂ (d) CS-10%Fe@SiO₂-10%Co

จากรูปที่ 4. 8 และ 4. 9 เป็นภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ CS-10%Fe@SiO₂ และ CS@SiO₂ หลังแคลไซน์ภายใต้อากาศที่ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อเผาไล่คาร์บอนทรงกลมที่ใช้เป็นแกนกลางออก [54] ทำให้ยืนยันขั้นต้นได้ว่าสามารถใช้กระบวนการเคลือบดังที่กล่าวมาเพื่อสร้างชั้นเปลือกซิลิกาได้ โดยลักษณะพื้นผิวของชั้นซิลิกาที่เคลือบอยู่บนแกนกลาง CS-10%Fe จะมีลักษณะขรุขระมากกว่าแกนกลางที่เป็น CS เนื่องจากอนุภาคเหล็ก



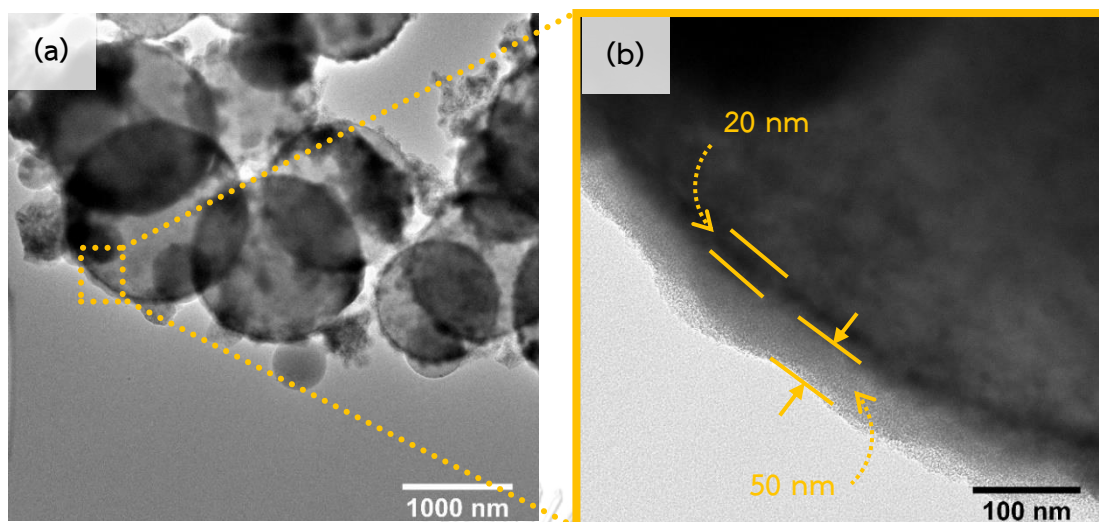
รูปที่ 4. 8 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของ (a) CS-10%Fe@SiO₂ หลังแคลไซน์ภายใต้บรรยากาศ และ ภาพถ่ายแสดงลักษณะภายนอกของ CS-10%Fe@SiO₂ (b) ก่อน และ (c) หลังแคลไซน์ภายใต้อากาศ



รูปที่ 4. 9 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของ (a) CS@SiO₂ หลังแคลไซน์ภายใต้บรรยากาศ และ ภาพถ่ายแสดงลักษณะภายนอกของ CS@SiO₂ (b) ก่อน และ (c) หลังแคลไซน์ภายใต้อากาศ

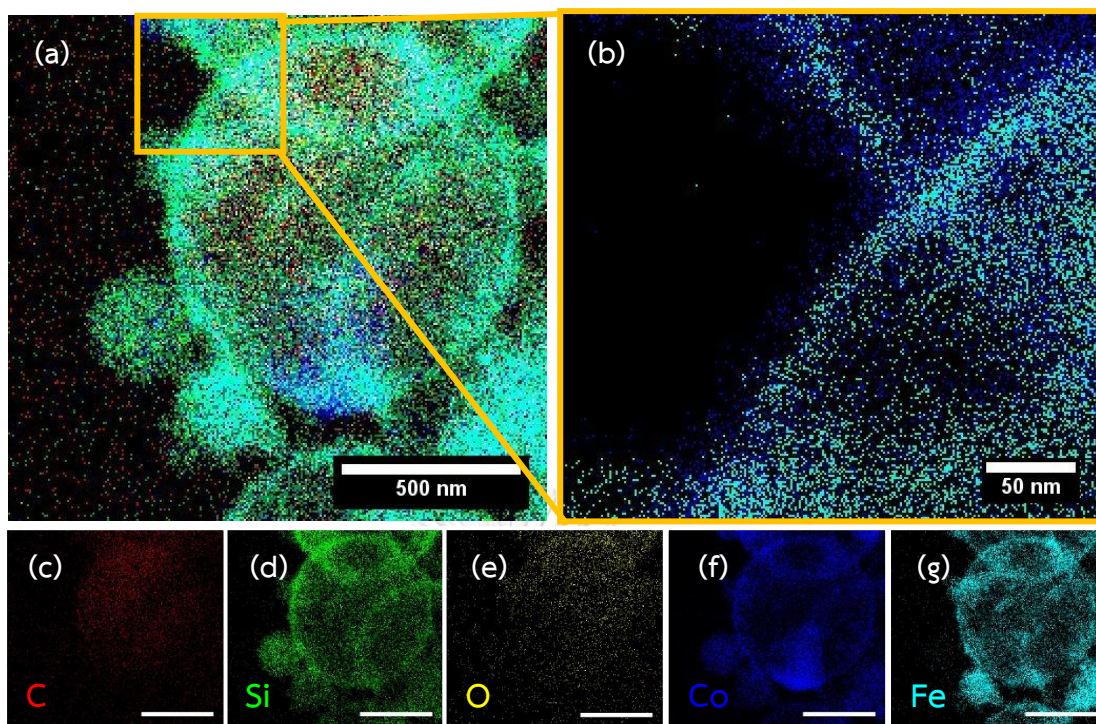
4.2.1.2 จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Field Emission Transmission Electron Microscopy, FE-TEM) และการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy dispersive X-ray spectrometry, EDS)

การศึกษาจากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกนเปลือก (CS-10%Fe@SiO₂-10%Co) ในรูปที่ 4. 10 พบว่ามีชั้นที่ผิวของอนุภาคคาร์บอนทรงกลมอยู่ 2 ชั้น โดยชั้นนอกสุดมีความหนาประมาณ 50 นาโนเมตรคาดว่าเป็นชั้นของซิลิกาที่เกิดขึ้น ส่วนในชั้นถัดมาคาดว่าเป็นชั้นของโลหะที่อยู่ระหว่างชั้นของซิลิกาและคาร์บอนทรงกลมมีความหนาประมาณ 20 นาโนเมตร



รูปที่ 4. 10 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก (CS-10%Fe@SiO₂-10%Co) ที่กำลังขยาย (a) 10000 เท่า (b) 100000 เท่า

รูปที่ 4. 11 แสดงภาพถ่ายการระบุตำแหน่งของแต่ละธาตุบนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) พบว่าธาตุคาร์บอนแสดงด้วยสีแดงมีตำแหน่งอยู่บริเวณแกนกลางของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งตรงกับตำแหน่งของคาร์บอนทรงกลมที่ใช้เป็นตัวรองรับในส่วนแกนกลางและธาตุซิลิกอนแสดงด้วยสีเขียวมีลักษณะเป็นชั้นอยู่ที่บริเวณรอบนอก ทำให้สามารถยืนยันผลการศึกษาจากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในรูปที่ 4. 8 และ 4. 9 และภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านในรูปที่ 4.10 ได้อย่างชัดเจนว่ามีชั้นของซิลิกาเกิดขึ้นอยู่ที่บริเวณเปลือกนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อมาธาตุเหล็กแสดงด้วยสีฟ้ามีตำแหน่งอยู่ที่บริเวณชั้นถัดออกมาจากชั้นของคาร์บอน ส่วนโคบอลต์แสดงด้วยสีน้ำเงินมีตำแหน่งอยู่ที่บริเวณชั้นถัดออกมาจากชั้นของธาตุเหล็กซึ่งสามารถสังเกตได้จากรูปที่ 4. 11(b) แสดงว่าโคบอลต์ที่ทำการเคลือบฝังในชั้นตอนสุดท้ายนั้นได้มีการแทรกซึมผ่านรูพรุนของชั้นซิลิกาเข้ามาอยู่บริเวณชั้นบนของโลหะเหล็ก

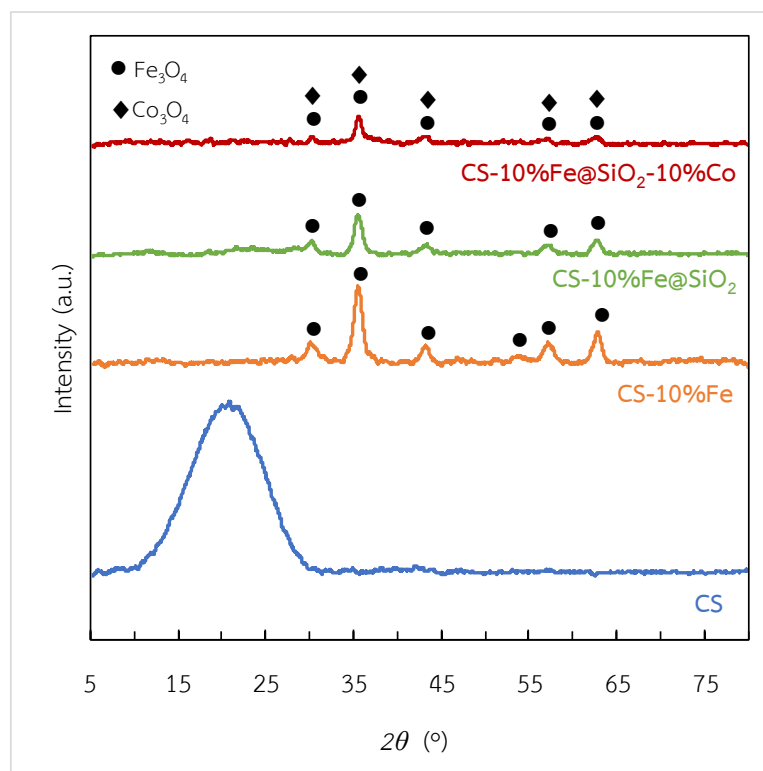


รูปที่ 4. 11 ภาพถ่ายระบุดำแหน่งของธาตุ (Elemental mapping) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกนเปลือก (CS-10%Fe@SiO₂-10%Co) ด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) ที่กำลังขยาย (a) 100000 เท่า (b) 500000 เท่า ส่วนภาพถ่ายระบุดำแหน่งของธาตุ (c) คาร์บอน (d) ซิลิกอน (e) ออกซิเจน (f) โคบอลต์ (g) เหล็ก ใช้กำลังขยาย 100000 เท่า มีสเกลเท่ากับ 20 นาโนเมตร

4.2.1.3 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

จากการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในแต่ละขั้นโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.12 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของคาร์บอนทรงกลมแสดงพีคกว้างที่ 2θ ประมาณ 22° ซึ่งแสดงถึงความเป็นอสัณฐานของคาร์บอนทรงกลม จากนั้นเมื่อนำคาร์บอนทรงกลมไปทำการเคลือบฝังด้วยเหล็กพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่ง 30.2° 35.6° 43.2° 53.6° 57.3° และ 62.7° [55] สอดคล้องกับพีคของเหล็ก (II, III) ออกไซด์ (Fe₃O₄) ซึ่งจะเห็นว่าความเข้มของพีคที่ปรากฏค่อนข้างต่ำแสดงถึงการกระจายตัวที่ได้อนุภาคของเหล็กบนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลม ส่วนใน CS-10%Fe@SiO₂ แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เช่นเดียวกับของ CS-10%Fe แต่มีความเข้มของพีคที่ต่ำลง สุดท้ายรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก (CS-10%Fe@SiO₂-10%Co) ซึ่งได้ทำการเคลือบฝังโคบอลต์ลงไปบนชั้นเปลือกซิลิกา จะพบพีคของเหล็ก (II, III) ออกไซด์ (Fe₃O₄) และพีคของ

โคบอลต์ (II,III) ออกไซด์ (Co_3O_4) ที่ 2θ เท่ากับ 31.5° 37.0° 44.9° 59.6° และ 65.5° ซึ่งจะเห็นว่ามีความตำแหน่งของรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ใกล้เคียงกับเหล็ก (II, III) ออกไซด์ (Fe_3O_4) เป็นอย่างมาก



รูปที่ 4. 12 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกในแต่ละขั้นตอน

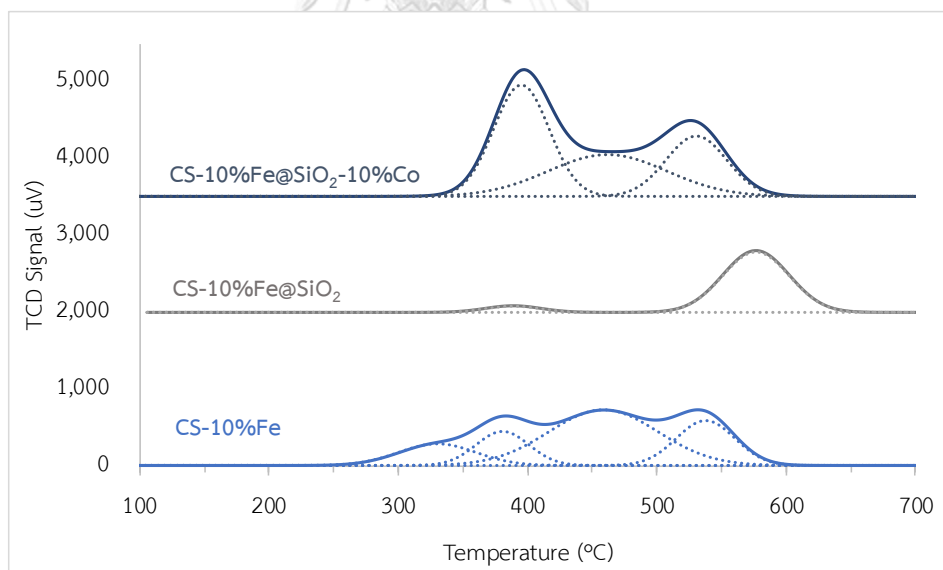
4.2.1.4 การดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน (N_2 physisorption)

จากตารางที่ 4. 2 แสดงลักษณะทางกายภาพของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกในแต่ละขั้นตอน เริ่มต้นจากคาร์บอนทรงกลมที่ใช้เป็นตัวรองรับในส่วนของแกนเปลือกมีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำซึ่งมีค่าเท่ากับ 5 ตารางเมตรต่อกรัม โดยเมื่อทำการเคลือบฝังเหล็กลงไปแล้วพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นอาจมีสาเหตุมาจากอนุภาคเหล็กที่สะสมและรวมตัวอยู่บนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลมทำให้พื้นที่ผิวนอกมีความขรุขระมากขึ้นส่งผลให้มีพื้นที่ดูดซับไนโตรเจนได้มากขึ้น จากนั้นเมื่อทำการเคลือบชั้นซิลิกาลงบนแกนกลางคาร์บอนทรงกลมที่เคลือบฝังด้วยเหล็กทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก เนื่องจากซิลิกาเป็นวัสดุที่มีความเป็นรูพรุนสูงดังที่ได้กล่าวไปในส่วนก่อนหน้า

ตารางที่ 4. 2 ลักษณะทางกายภาพของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกในแต่ละขั้นตอน

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตร.เมตรต่อกรัม) | ขนาดรูพรุน (นาโนเมตร) | ปริมาณของรูพรุน (ลบ.ซม.ต่อกรัม) |
|----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| CS | 5 | 1.85 | 0.00 |
| CS-10%Fe | 19 | 11.29 | 0.05 |
| CS-10%Fe@SiO ₂ | 159 | 2.26 | 0.09 |
| CS-10%Fe@SiO ₂ -10%Co | 225 | 2.81 | 0.16 |

4.2.1.5 การรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Hydrogen Temperature programmed reduction, H₂-TPR)



รูปที่ 4. 13 H₂-TPR ของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกในแต่ละขั้นตอน

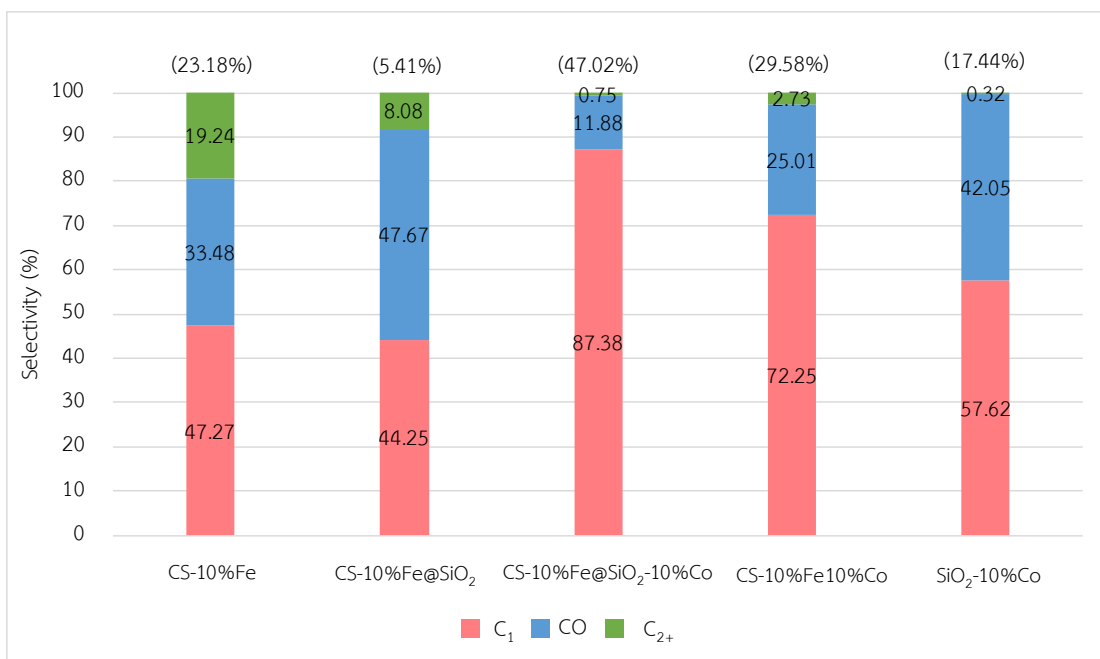
การศึกษาปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกที่ถูกเตรียมขึ้นในแต่ละขั้นตอนแสดงในรูปที่ 4.13 จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe สามารถเกิดการรีดิวซ์ได้ที่อุณหภูมิต่ำที่สุดตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสครอบคลุมไปจนถึง 600 องศาเซลเซียส โดยมีบริเวณที่เกิดการรีดิวซ์อยู่ 4 บริเวณดังแสดงด้วยเส้นประ ซึ่งบริเวณแรกอาจเป็นการรีดิวซ์ของ

เหล็ก (III) ออกไซด์ (Fe_2O_3) ไปเป็นเหล็ก (II,III) ออกไซด์ (Fe_3O_4) ตามด้วยการรีดิวซ์ของเหล็ก (II,III) ออกไซด์ (Fe_3O_4) ไปเป็นเหล็ก (II) ออกไซด์ (FeO) โลหะเหล็ก (Fe) และ เหล็กคาร์ไบด์ ตามลำดับ [51] จากนั้นเมื่อทำการเคลือบชั้นซิลิกาจะเห็นได้ว่าปฏิกิริยารีดักชันเกิดได้ยากขึ้น โดย CS-10%Fe@SiO₂ จะถูกรีดิวซ์ในช่วงแรกเล็กน้อยที่ประมาณ 400 องศาเซลเซียสก่อนจะเกิดการรีดิวซ์อีกครั้งที่ประมาณ 600 องศาเซลเซียส ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก (CS-10%Fe@SiO₂-10%Co) เกิดปฏิกิริยารีดักชันอยู่ 2 บริเวณ ซึ่งเป็นการถูกรีดิวซ์ทั้งสำหรับเหล็กและโคบอลต์ เนื่องจากโลหะทั้งสองมีช่วงอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยารีดักชันใกล้เคียงกันดังที่กล่าวไปในส่วนที่ 4.1.1.4

นอกจากนี้จากการคำนวณปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกใช้ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมขึ้นในแต่ละชั้นด้วยโปรแกรม ChemMaster พบว่า CS-10%Fe ใช้ไฮโดรเจนสำหรับปฏิกิริยารีดักชัน 0.375 มิลลิโมลต่อกรัม ส่วน CS-10%Fe@SiO₂ และ CS-10%Fe@SiO₂-10%Co ใช้ไฮโดรเจนสำหรับปฏิกิริยารีดักชัน 0.134 และ 0.489 มิลลิโมลต่อกรัมตามลำดับ จะเห็นได้ว่า CS-10%Fe@SiO₂-10%Co สามารถถูกรีดิวซ์ได้มากที่สุด

4.2.2 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance)

ในส่วนนี้เป็นการศึกษาผลของแต่ละพื้นผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยจะนำตัวเร่งปฏิกิริยาในแต่ละขั้นตอนของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก อันได้แก่ CS-10%Fe, CS-10%Fe@SiO₂ และ CS-10%Fe@SiO₂-10%Co รวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยา SiO₂-10%Co และ CS-10%Fe10%Co มาใช้ในปฏิกิริยาดังกล่าวเพื่อวิเคราะห์และเปรียบเทียบค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ Conversion) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ภายใต้สภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส 25 บาร์ สัดส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารป้อนเท่ากับ 1 กรัมวินาทีต่อมิลลิลิตรและสัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3



รูปที่ 4. 14 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ Conversion) แสดงด้วย (X%) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

จากรูปที่ 4.14 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก (CS-10%Fe@SiO₂-10%Co) ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์สูงที่สุดที่ร้อยละ 47.02 ด้วยค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นมีเทนที่ร้อยละ 87.38 และเกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์เพียงร้อยละ 11.88 สอดคล้องกับผลการศึกษาก่อนหน้านี้ที่การวัดด้วยเทคนิค H₂-TPR ต่อมาเมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe พบว่าให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ร้อยละ 23.18 พร้อมทั้งให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอน 2 อะตอมขึ้นไปสูงถึงร้อยละ 19.24 ของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด เนื่องจากเหล็กมีความสามารถในการต่อสายโซ่คาร์บอน (C-C Coupling) [1] ซึ่งเป็นกระบวนการสำคัญสำหรับการเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น แต่อย่างไรก็ตามค่าการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ก็คิดเป็นสัดส่วนที่ค่อนข้างสูงอยู่ที่ร้อยละ 33.48 อาจเป็นผลมาจากความสามารถของเหล็กที่ว่องไวต่อปฏิกิริยารีดิวซ์ออกไซด์-แก๊สซิงค์ด้วยเช่นกัน [5] ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂ ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ต่ำที่สุดที่ร้อยละ 5.41 และให้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ในสัดส่วนที่ค่อนข้างสูง เนื่องจากยังไม่มีกระบวนการเคลือบฝังโลหะที่ชั้นเปลือกและการเคลือบชั้นซิลิกาอาจทำให้

สารตั้งต้นแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยากับเหล็กได้ยาก นอกจากนี้เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก (CS-10%Fe@SiO₂-10%Co) ที่เตรียมได้ จึงทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี 1 พื้นผิวหน้าหรือมีเพียงชั้นเดียว คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา SiO₂-10%Co และ CS-10%Fe10%Co พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคู่ของเหล็กและโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนทรงกลม (CS-10%Fe10%Co) ให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 29.58 ซึ่งน้อยกว่าในกรณีของ CS-10%Fe@SiO₂-10%Co อาจเป็นผลมาจากปริมาณโลหะที่มากเกินไปบนตัวรองรับที่ไม่มีรูพรุนของคาร์บอนทรงกลมทำให้เกิดการสะสมและรวมตัวของโลหะส่งผลให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาลดลง จากนั้นเมื่อพิจารณาค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe10%Co ยังคงให้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นมีเทนอยู่ที่ร้อยละ 72.25 และให้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอน 2 อะตอมขึ้นไปที่ร้อยละ 2.73 ซึ่งลดลงเป็นอย่างมากจากกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe แสดงว่าโคบอลต์ยังคงมีอิทธิพลเป็นหลักในการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นมีเทน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับเป็นซิลิกาทรงกลมที่เคลือบฝังด้วยโคบอลต์ (SiO₂-10%Co) โดยไม่มีแกนกลางพบว่าก็ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ที่ร้อยละ 17.44 ซึ่งน้อยกว่าในกรณีของ CS-10%Fe@SiO₂-10%Co เช่นกัน อาจเป็นผลมาจากการที่ซิลิกาเป็นวัสดุที่มีความเป็นรูพรุนสูงอาจทำให้โคบอลต์บางส่วนแทรกซึมไปได้ลึกจึงเกิดปัญหาเรื่องการถ่ายโอนมวลสารในรูพรุนของสารตั้งต้น เมื่อเทียบกับ CS-10%Fe@SiO₂-10%Co ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ 2 ชั้น ทำให้เพิ่มโอกาสการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้น โดยชั้นซิลิกาบางได้เคลือบอยู่บนแกนกลางที่ไม่มีรูพรุน ทำให้โคบอลต์แทรกซึมผ่านเข้าไปได้ไม่ลึกมาก สารตั้งต้นจึงมีโอกาสไปทำปฏิกิริยากับโลหะที่ชั้นด้านในได้ นอกจากนี้เมื่อพิจารณาผลิตภัณฑ์ของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น SiO₂-10%Co พบว่าให้มีเทนและคาร์บอนมอนอกไซด์คิดเป็นร้อยละ 57.62 และ 42.05 ตามลำดับ

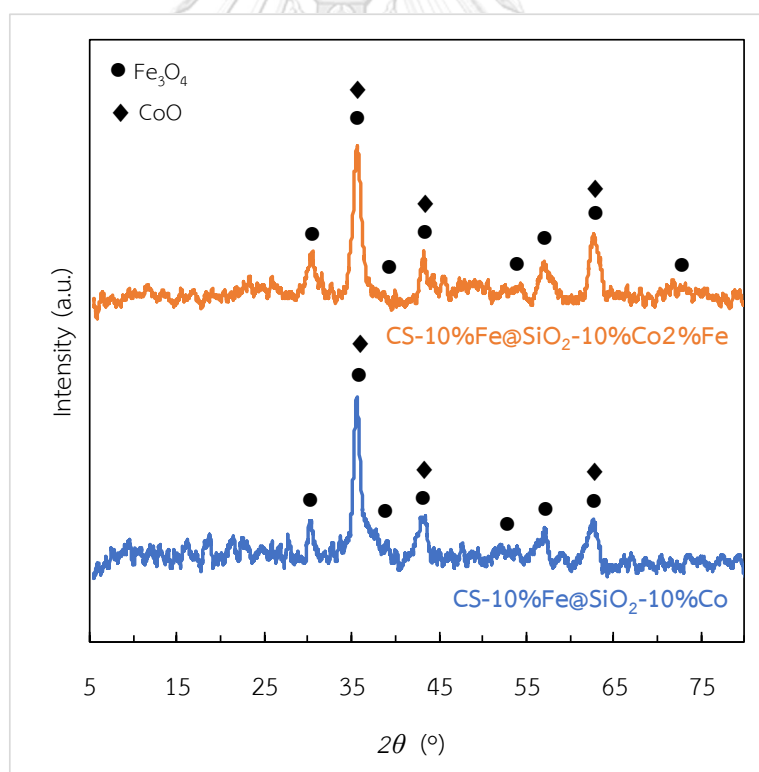
4.3 การศึกษาร้อยละโดยมวลของโลหะคู่ของเหล็กและโคบอลต์บนชั้นเปลือกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

ในส่วนนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของโลหะคู่ของเหล็กและโคบอลต์บนพื้นผิวเดียวกันบนชั้นเปลือกซิลิกาที่มีต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกที่มีร้อยละโดยมวลของโลหะบนชั้นเปลือกเท่ากับ 10%Co 10%Co2%Fe 10%Co10%Fe 2%Co10%Fe และ 10%Fe

4.3.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization)

เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) และเทคนิควิเคราะห์การรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Hydrogen Temperature programmed reduction, H₂-TPR) ถูกนำมาใช้ศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกที่มีการเตรียมโลหะคู่ของเหล็กและโคบอลต์บนชั้นเปลือกซิลิกา

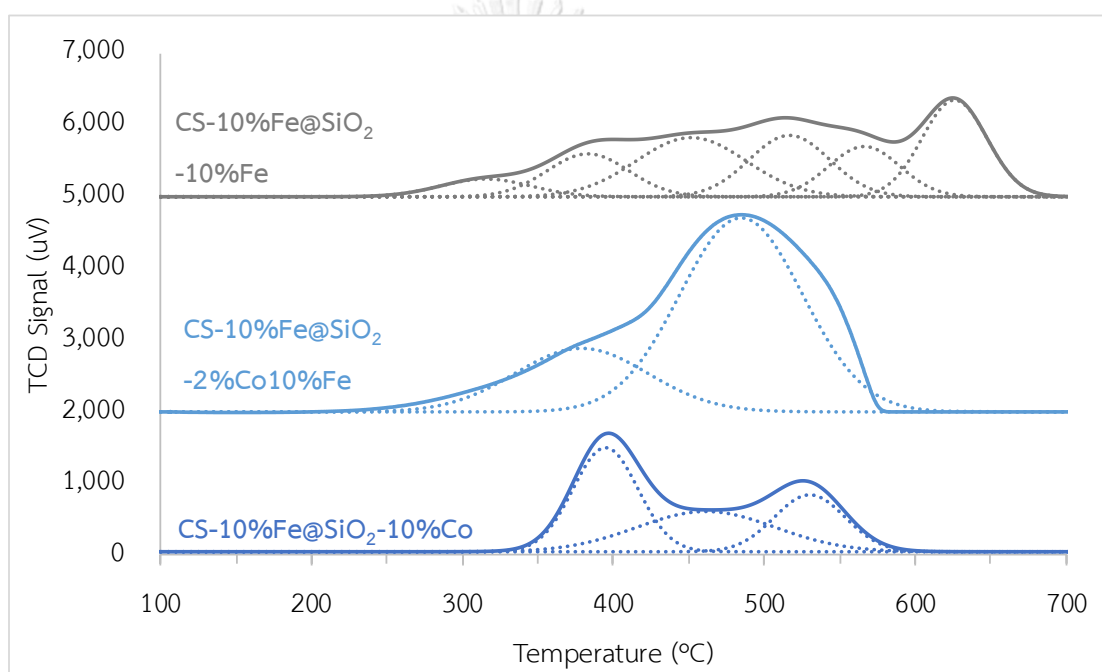
4.3.1.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD)



รูปที่ 4. 15 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂-10%Co และ CS-10%Fe@SiO₂-10%Co2%Fe

รูปที่ 4.15 แสดงรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก CS-10%Fe@SiO₂-10%Co ซึ่งเคลือบฝังโคบอลต์ร้อยละ 10 โดยมวลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ชั้นซิลิกาและ CS-10%Fe@SiO₂-10%Co 2%Fe Co ซึ่งเคลือบฝังโคบอลต์ร้อยละ 10 พร้อมด้วยเหล็กร้อยละ 2 โดยมวลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ชั้นซิลิกา พบว่าเมื่อเพิ่มเหล็กในปริมาณเล็กน้อยลงไปชั้นเปลือกซิลิกา รูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งทั้งสองมีลักษณะที่ใกล้เคียงกัน

4.3.1.2 การรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม (Hydrogen Temperature programmed reduction, H₂-TPR)



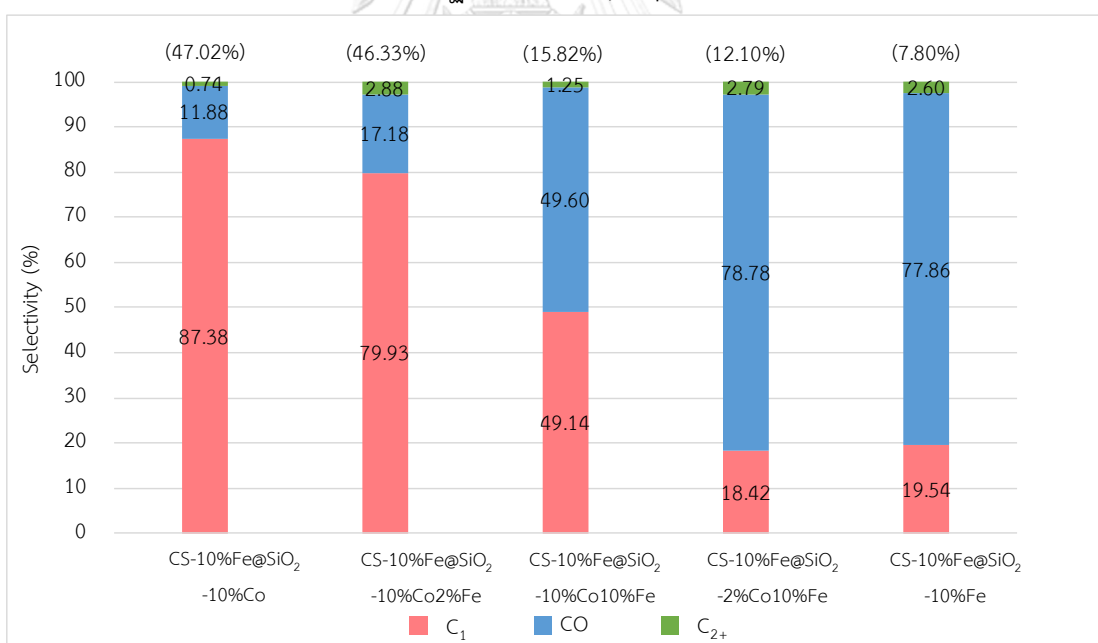
รูปที่ 4. 16 H₂-TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกที่มีร้อยละโดยมวลของโลหะคู่ของเหล็กและโคบอลต์บนชั้นเปลือกที่ต่างกัน

รูปที่ 4.16 แสดงให้เห็นถึงปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกที่ร้อยละโดยมวลของโลหะคู่ของเหล็กและโคบอลต์บนชั้นเปลือกที่ต่างกัน โดยเส้นสีฟ้าแสดงการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂-10%Co พบว่าสามารถถูกรีดิวซ์ได้ที่ 2 ช่วงอุณหภูมิคือ 400 และ 550 องศาเซลเซียสตามที่กล่าวไปในส่วนก่อนหน้า สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂-10%Fe สามารถเกิดการรีดิวซ์ได้ที่อุณหภูมิที่ค่อนข้างต่ำที่ประมาณ 250 องศาเซลเซียสแต่เกิดเป็นพีคกว้างไปถึงช่วงอุณหภูมิประมาณ 650 องศาเซลเซียสนั้นคือการรีดิวซ์ของ เหล็ก (II,III) ออกไซด์ (Fe₃O₄) ไปเป็นโลหะเหล็ก (Fe) อย่างสมบูรณ์ได้ยากขึ้น

นอกจากนี้จากเส้นประยังแสดงให้เห็นว่าพีคช่วงกว้างดังกล่าวของ CS-10%Fe@SiO₂-10%Fe เกิดจากการรีดิวซ์ในหลายบริเวณเป็นผลมาจากอันตรกิริยาต่อตัวรองรับที่ต่างกันของเหล็ก ได้แก่ เหล็กบนตัวรองรับคาร์บอนที่ชั้นแกนและเหล็กบนตัวรองรับซิลิกาที่ชั้นเปลือก ส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมเหล็กร้อยละ 10 และโคบอลต์ร้อยละ 2 โดยมวลที่ชั้นเปลือกซิลิกาแสดงด้วยเส้นสีส้ม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวเริ่มถูกรีดิวซ์ที่อุณหภูมิประมาณ 250 องศาเซลเซียสเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂-10%Fe และมีปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกใช้มากขึ้นซึ่งสังเกตได้อย่างชัดเจนจากพื้นที่ใต้กราฟ

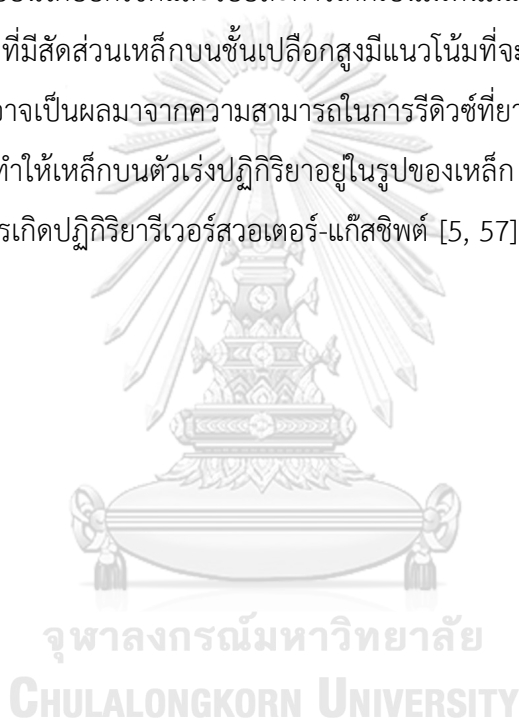
สำหรับการคำนวณปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกใช้ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโปรแกรม ChemMaster จะได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂-10%Co, CS-10%Fe@SiO₂-2%Co10%Fe และ CS-10%Fe@SiO₂-10%Fe ใช้ไฮโดรเจนสำหรับปฏิกิริยารีดักชัน 0.489 1.118 และ 0.805 มิลลิโมลต่อกรัมตามลำดับ

4.3.2 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst performance)



รูปที่ 4. 17 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ Conversion) แสดงด้วย (X%) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกที่มีร้อยละโดยมวลของโลหะคู่ของเหล็กและโคบอลต์บนชั้นเปลือกที่ต่างกันในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

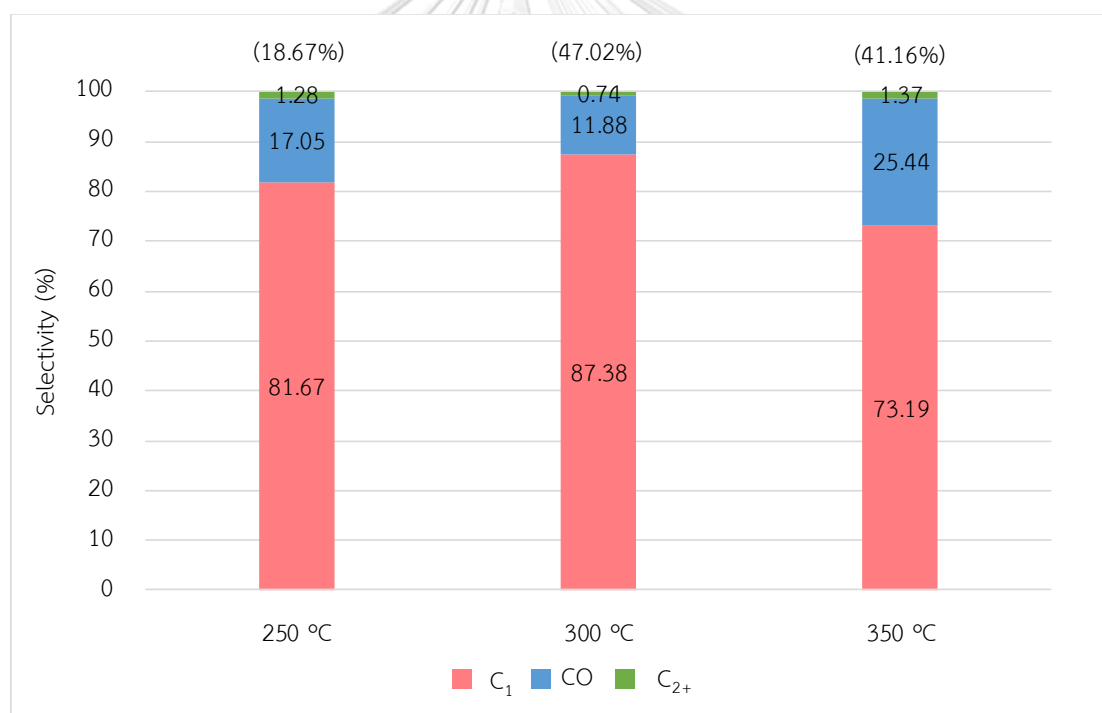
รูปที่ 4.17 แสดงการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก ที่มีร้อยละโดยมวลของโลหะคู่ของเหล็กและโคบอลต์บนชั้นเปลือกที่ต่างกัน อันได้แก่ 10%Co, 10%Co2%Fe, 10%Co10%Fe, 2%Co10%Fe และ 10%Fe ภายใต้สภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส 25 บาร์ สัดส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารป้อนเท่ากับ 1 กรัมวินาทีต่อมิลลิลิตรและสัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3 พบว่าในกรณีที่เป็น 10%Co บนชั้นเปลือกซิลิกา (CS-10%Fe@SiO₂-10%Co) ให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์สูงที่สุด จากนั้นเมื่อมีการเพิ่มเหล็กเข้าไปจะทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์และร้อยละการเกิดเป็นมีเทนมีแนวโน้มที่ลดลง [4] แต่อย่างไรก็ตามในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนเหล็กบนชั้นเปลือกสูงมีแนวโน้มที่จะทำให้เกิดคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์สูงขึ้น อาจเป็นผลมาจากความสามารถในการรีดิวซ์ที่ยากขึ้นสังเกตได้จากผลการศึกษาด้วยเทคนิค H₂-TPR ทำให้เหล็กบนตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปของเหล็ก (II,III) ออกไซด์ (Fe₃O₄) ซึ่งเป็นเฟสที่ว่องไวสำหรับการเกิดปฏิกิริยารีดิวซ์สวอเตอร์-แก๊สซิฟต์ [5, 57]



4.4 การศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก

4.4.1 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ดังนั้นเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการทำปฏิกิริยา ในส่วนนี้จึงได้ศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ Conversion) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก (CS-10%Fe@SiO₂-10%Co) ภายใต้ความดัน 25 บาร์ สัดส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารป้อนเท่ากับ 1 กรัมวินาทีต่อมิลลิลิตรและสัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3 โดยอุณหภูมิที่ทำการศึกษาคือ 250 300 และ 350 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4. 18 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ Conversion) แสดงด้วย (X%) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก (CS-10%Fe@SiO₂-10%Co) ภายใต้อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาที่ต่างกัน

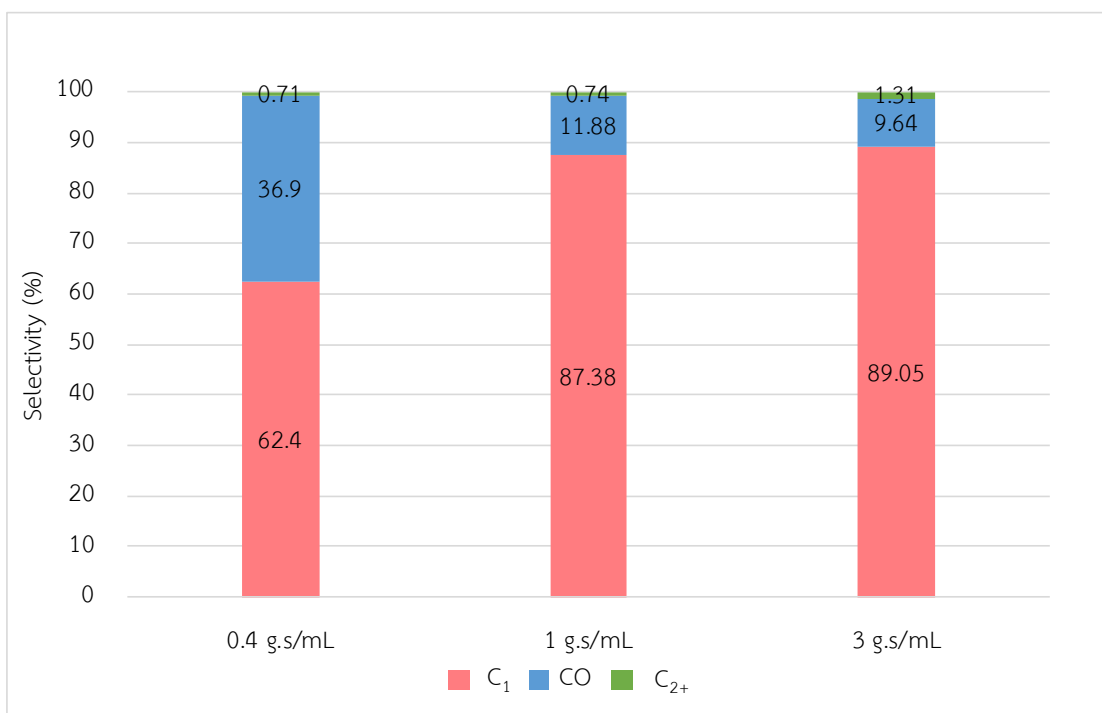
จากการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ดังแสดงในรูปที่ 4.18 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจาก 250 เป็น

300 องศาเซลเซียสจะส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก และผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่เป็นมีเทนกว่าร้อยละ 80 แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นอีกจาก 300 เป็น 350 องศาเซลเซียส พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงเล็กน้อย ส่วนผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสัดส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น ดังนั้นที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสจึงเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดสำหรับเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก (CS-10%Fe@SiO₂-10%Co)

4.4.2 ผลของสัดส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารป้อน

ในส่วนนี้เป็นการศึกษาของสัดส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารป้อนที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ Conversion) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก (CS-10%Fe@SiO₂-10%Co) ภายใต้อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 25 บาร์ และสัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 3 โดยสัดส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารป้อนที่ทำการศึกษาคือ 0.4 1 และ 3 กรัมวินาทีต่อมิลลิลิตร

จากการศึกษาผลของสัดส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารป้อนในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ดังแสดงในรูปที่ 4.19 พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารป้อนส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนไดออกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นมีเทนเพิ่มขึ้น ส่วนค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง ดังนั้นที่สัดส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารป้อนเท่ากับ 3 กรัมวินาทีต่อมิลลิลิตรจึงเหมาะสมที่สุดสำหรับเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก (CS-10%Fe@SiO₂-10%Co) แต่อย่างไรก็ตามที่สัดส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารป้อนเท่ากับ 1 และ 3 กรัมวินาทีต่อมิลลิลิตรมีแนวโน้มที่ไม่ได้เปลี่ยนแปลงไปมากนัก



รูปที่ 4. 19 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ Conversion) แสดงด้วย (X%) และร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก (CS-10%Fe@SiO₂-10%Co) ภายใต้สัดส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการใช้ของสารป้อนที่แตกต่างกัน

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาในงานวิจัยนี้สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกโดยกระบวนการ 4 ขั้นตอนได้สำเร็จ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ดังกล่าวถูกนำมาทดสอบประสิทธิภาพในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยในขั้นต้นได้มีการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบชั้นซิลิกาเพื่อสร้างเป็นชั้นเปลือกของตัวเร่งปฏิกิริยานำไปสู่การศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกต่อไป นอกจากนี้ในส่วนของการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ได้มีการศึกษาผลของแต่ละชั้นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลของโลหะคู่เหล็ก-โคบอลต์บนชั้นเปลือกซิลิกา รวมถึงปัจจัยในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ได้แก่ อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาและสัดส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารป้อน

5.1.1 การศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบชั้นซิลิกากลางบนแกนกลาง

การศึกษาเพื่อหาภาวะที่จะใช้เคลือบซิลิกากลางบนแกนกลางในขั้นแรกได้ใช้ภาวะที่อ้างอิงจากงานวิจัยของ Gamonchuang และคณะ [45] เป็นภาวะพื้นฐานที่ 1 พบว่าภาวะนี้ให้ผลการเคลือบที่มีซิลิกาส่วนเกินที่จับกันเองในปริมาณมาก เนื่องจากมีการใช้ TEOS มากเกินไป ไม่เหมาะสมกับปริมาณแกนกลางที่ต้องการเตรียม จากนั้นจึงได้ทำการเพิ่มปริมาณแกนกลางจากภาวะพื้นฐานและลดเวลาที่ใช้สำหรับการเคลือบเพื่อดูประสิทธิภาพในการเคลือบพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณแกนกลางที่ใช้ส่งผลให้มีซิลิกาส่วนเกินที่จับกันเองน้อยลง ในขณะที่การลดเวลาที่ใช้เคลือบไม่ได้ส่งผลต่อปริมาณการเกิดซิลิกาส่วนเกินดังกล่าวทั้งยังทำให้สูญเสียความเป็นโครงสร้างแบบมีโซพอร์สอีกด้วย แต่อย่างไรก็ตามได้มีการศึกษาการเคลือบซิลิกาที่อ้างอิงจากงานวิจัยของ Liu และคณะ [46] เป็นภาวะพื้นฐานที่ 2 พบว่าการเตรียมด้วยภาวะนี้ส่งผลให้เกิดซิลิกาส่วนเกินที่จับกันเองน้อยลงจากการเตรียมด้วยภาวะพื้นฐานที่ 1 ทั้งยังใช้เวลาในการเตรียมน้อยกว่า โดยในส่วนนี้ได้มีการศึกษาการเพิ่มปริมาณแกนกลางที่ใช้เช่นเดียวกับตอนที่ศึกษาการเคลือบซิลิกาที่อ้างอิงจากภาวะพื้นฐานที่ 1 ซึ่งจากการศึกษาภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่า การเพิ่มปริมาณแกนกลางที่ใช้ในขั้นตอนการเคลือบจาก 0.1 กรัมในภาวะพื้นฐานที่ 2 เป็น 0.2 และ 0.3 กรัมไม่ได้ส่งผลต่อปริมาณการเกิดซิลิกาส่วนเกินที่จับตัวกันเองอย่างมีนัยสำคัญ แต่อย่างไรก็ตามจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con2)-1.0%Co, CS-10%Fe@SiO₂(Con2)-0.2 gCore-1.0%Co และ CS-10%Fe@SiO₂(Con2)-0.3 gCore-10%Co ไปทดสอบประสิทธิภาพในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ

คาร์บอนไดออกไซด์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con2)-10%Co ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์สูงที่สุดสอดคล้องกับผลการศึกษากวาระที่ด้วยเทคนิคการดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจนและเทคนิควิเคราะห์การรีดักชันตามอุณหภูมิโปรแกรม

5.1.2 การศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก

จากการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกโดยใช้ภาวะพื้นฐานที่ 2 สำหรับการเคลือบซิลิกาบนแกนกลางเพื่อสร้างชั้นเปลือกด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านพร้อมการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาและเทคนิคการดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจนสามารถยืนยันการเกิดขึ้นเปลือกซิลิกาด้วยภาวะการเคลือบดังกล่าว โดยการศึกษาด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์พบว่าโคบอลต์ที่ทำการเคลือบฝังบนชั้นเปลือกซิลิกาได้มีการซึมผ่านรูพรุนชั้นของซิลิกาเข้ามาปกคลุมอยู่บริเวณเหนือชั้นของเหล็ก ซึ่งจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ได้แก่ CS-10%Fe, CS-10%Fe@SiO₂ และ CS-10%Fe@SiO₂-10%Co รวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยา SiO₂-10%Co และ CS-10%Fe10%Co ไปทดสอบในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก (CS-10%Fe@SiO₂-10%Co) ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์สูงที่สุดที่ร้อยละ 47.02 แต่อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่เป็นมีเทนที่ร้อยละ 87.38

5.1.3 การศึกษาร้อยละโดยมวลของโลหะคู่ของเหล็กและโคบอลต์บนชั้นเปลือกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

จากการศึกษาผลของโลหะคู่ของเหล็กและโคบอลต์บนชั้นเปลือกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีร้อยละโดยมวลของโลหะเท่ากับ 10%Co 10%Co2%Fe 10%Co10%Fe 2%Co10%Fe และ 10%Fe พบว่าเมื่อเพิ่มเหล็กเข้าไปทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนลดลง แต่อย่างไรก็ตามพบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นซึ่งอาจเป็นผลมาจากการเกิดปฏิกิริยารีเวอร์สวอเตอร์-แก๊สชิฟต์ของคาร์บอนไดออกไซด์โดยการเร่งปฏิกิริยาของเหล็ก ส่วนค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอน 2 อะตอมขึ้นไปไม่ได้เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยยะสำคัญ

5.1.4 การศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือก

จากการศึกษาปัจจัยด้านสภาวะของการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์อันได้แก่ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่ 250 300 และ 350 องศาเซลเซียสและสัดส่วนปริมาณ

ตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารป้อนที่ 0.4 1 และ 3 กรัมวินาทีต่อมิลลิลิตร พบว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับทำปฏิกิริยาคือที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนมากที่สุด ส่วนการศึกษาผลของสัดส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารป้อนพบว่าเมื่อเพิ่มสัดส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารป้อนจะส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นพร้อมทั้งส่งผลให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นมีเทนเพิ่มขึ้นเนื่องจากสารป้อนได้มีเวลาในการทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกโดยใช้โพลีเมอร์มาเคลือบแกนกลางก่อนสร้างชั้นเปลือกซิลิกาสำหรับแก้ไขปัญหาการบดบังตำแหน่งของโลหะเหล็กของชั้นซิลิกาเพื่อเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีคาร์บอน 2 อะตอมขึ้นไปจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์
2. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกกลวงเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวให้สารป้อนได้มีเวลาในตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการทำปฏิกิริยามากขึ้น
3. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกที่เพิ่มตัวส่งเสริมเพื่อเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีคาร์บอน 2 อะตอมขึ้นไปจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์
4. ศึกษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์แบบแกน-เปลือกโดยเพิ่มเวลาที่ใช้ในการทดลองให้นานขึ้น



ภาคผนวก ก
การคำนวณสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณสำหรับการเตรียม CS-10%Fe

โดย มวลโมเลกุลของ Fe เท่ากับ 55.845 กรัมต่อโมล

มวลโมเลกุลของ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 403.999 กรัมต่อโมล

ในตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe 100 กรัม มีตัวรองรับคาร์บอนทรงกลม 90 กรัม และมี Fe 10 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้นสำหรับการเตรียม CS-10\%Fe 0.5 กรัม จะมี Fe} &= \frac{(0.5 \text{ gCS})(10 \text{ gFe})}{(90 \text{ gCS})} \\ &= 0.0556 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

โดย Fe 55.845 กรัม เตรียมได้จาก $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 403.999 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น Fe 0.0556 กรัม จะเตรียมได้จาก} &= \frac{(0.0556 \text{ gFe})(403.999 \text{ gFe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})}{(55.845 \text{ gFe})} \\ &= 0.402 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ดังนั้นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe เตรียมได้จากตัวรองรับคาร์บอนทรงกลม 0.5 กรัมที่มี $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ = 0.402 กรัม

การคำนวณสำหรับการเตรียม CS-10%Fe@SiO₂-10%Co2%Fe

โดย มวลโมเลกุลของ Fe เท่ากับ 55.845 กรัมต่อโมล

มวลโมเลกุลของ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 403.999 กรัมต่อโมล

มวลโมเลกุลของ Co เท่ากับ 58.933 กรัมต่อโมล

มวลโมเลกุลของ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 291.03 กรัมต่อโมล

ในตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂-10%Co2%Fe 100 กรัม มีตัวรองรับ ซึ่งในที่นี้คือ CS-10%Fe@SiO₂ 88 กรัม และมี Co 10 กรัมและมี Fe 2 กรัม

ดังนั้นสำหรับการเตรียม CS-10%Fe@SiO₂-10%Co2%Fe 0.5 กรัม

$$\begin{aligned} \text{จะมี Fe} &= \frac{(0.5 \text{ gCS})(2 \text{ gFe})}{(88 \text{ gCS})} \\ &= 0.0114 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

โดย Fe 55.845 กรัม เตรียมได้จาก Fe(NO₃)₃·9H₂O 403.999 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น Fe 0.0114 กรัม จะเตรียมได้จาก} &= \frac{(0.0114 \text{ gFe})(403.999 \text{ gFe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})}{(55.845 \text{ gFe})} \\ &= 0.0825 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{และจะมี Co} &= \frac{(0.5 \text{ gCS})(10 \text{ gFe})}{(88 \text{ gCS})} \\ &= 0.0568 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

โดย Co 58.933 กรัม เตรียมได้จาก Co(NO₃)₂·6H₂O 291.03 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น Co 0.0568 กรัม จะเตรียมได้จาก} &= \frac{(0.0568 \text{ gCo})(291.03 \text{ gCo(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{(58.933 \text{ gCo})} \\ &= 0.280 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ดังนั้นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂-10%Co2%Fe เตรียมได้จากตัวรองรับคาร์บอนทรงกลม 0.5 กรัมที่มี Fe(NO₃)₃·9H₂O = 0.402 กรัมและ Co(NO₃)₂·6H₂O 0.280 กรัม

ภาคผนวก ข

ข้อมูลและการคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์และค่าร้อยละการเลือก
เกิดของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

ข้อมูลสำหรับการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ
คาร์บอนไดออกไซด์

สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม

ความดัน 25 บาร์

อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

สัดส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารป้อน 1
กรัม.วินาทีต่อมิลลิลิตร

ข้อมูลสแตนดาร์ดแก๊ส (STD) จากแก๊สโครมาโทกราฟี

| STD (TCD) | 1 | 2 | 3 | 4 | ค่าเฉลี่ย |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| 1%N ₂ | 159025.2 | 162712.6 | 132721.4 | 131326.4 | 146446.4 |
| 1%CO | 171.2 | 149.4 | 134.5 | 274.0 | 182.3 |
| 1%CH ₄ | 544.9 | 563.5 | 408.2 | 721.0 | 559.4 |
| 1%CO ₂ | 1097.3 | 1105.8 | 831.2 | 924.7 | 989.8 |
| STD (FID) | 1 | 2 | 3 | 4 | ค่าเฉลี่ย |
| 1%CH ₄ | 15316980 | 15142184 | 15153487 | 20466983 | 16519909 |

ข้อมูลสารป้อนแก๊สผสม (Mixed gas, 72%CO₂+24%H₂+4%Ar) จากแก๊สโครมาโทกราฟี

| TCD | 1 | 2 | 3 | ค่าเฉลี่ย |
|-----------------|---------|---------|---------|-----------|
| Ar | 7363.1 | 7234.6 | 7391.4 | 7329.7 |
| CO ₂ | 47299.5 | 47015.8 | 48751.1 | 47688.8 |

ข้อมูลผลิตภัณฑ์จาก TCD จากแก๊สโครมาโทกราฟี

| TCD | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Ar | 8491.1 | 8872.7 | 9043.2 | 9126.8 | 9070.6 | 9096.1 | 9263.2 | 9289.9 |
| CO | 733.4 | 704.6 | 752.1 | 777.9 | 719.2 | 704 | 733.7 | 722.8 |
| CH ₄ | 2300.8 | 4105.8 | 4276 | 4423.2 | 4510.7 | 4538.7 | 4665.9 | 4644.7 |
| CO ₂ | 46297.6 | 45581.2 | 45823.5 | 45308.5 | 44568.2 | 43882.5 | 44418.5 | 44852.3 |

ข้อมูลผลิตภัณฑ์จาก FID จากแก๊สโครมาโทกราฟี

| FID | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-------------------------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| CH ₄ | 55495579 | 93638598 | 98506762 | 101204523 | 102767660 | 104467264 | 105342743 | 105587071 |
| C ₂ H ₆ | 20957668 | 36276336 | 38281641 | 39685961 | 40431985 | 41030705 | 41370421 | 41514693 |
| C ₂ H ₄ | 493603 | 165649 | 162921 | 173089 | 296886 | 332258 | 289900 | 312796 |
| C ₃ H ₈ | 19086904 | 34000363 | 36742422 | 38341026 | 38977269 | 39198188 | 39513110 | 39630949 |
| C ₃ = | 1446852 | 985291 | 1124639 | 1076108 | 1098931 | 1081879 | 1050039 | 1007985 |
| iC ₄ | 434753 | 647313 | 666098 | 789821 | 1025319 | 974016 | 1040569 | 1087512 |
| nC ₄ | 9364791 | 17987303 | 18841675 | 20047534 | 20761467 | 20977070 | 21068118 | 21144044 |
| tC ₄ = | 1191773 | 831897 | 221247 | 894874 | 1043083 | 963882 | 952791 | 902789 |
| cC ₄ = | 443855 | 293606 | 62638 | 377604 | 409598 | 408103 | 365671 | 371192 |
| iC ₅ | 297887 | 489872 | 558600 | 580370 | 1328168 | 1302435 | 1339958 | 1293773 |
| nC ₅ | 5116709 | 11052487 | 12006570 | 12691055 | 14726412 | 14540690 | 14493960 | 14581285 |
| C ₅ = | 1744578 | 3460143 | 1264978 | 1992257 | 2436157 | 2963556 | 2442817 | 1975707 |
| iC ₆ | 531564 | 908327 | 640332 | 409601 | 11123520 | 16226814 | 12034222 | 11714673 |
| nC ₆ | 5014404 | 9925042 | 11443619 | 12276185 | 14552340 | 13537652 | 13822712 | 13967932 |

การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

จากข้อมูลข้างต้นของตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe สามารถนำมาคำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนไดออกไซด์และค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ซึ่งจะสื่อถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดังนี้

จากค่าของแก๊สมาตรฐาน (Standard gas) ของ CH₄ (C₁) = 16519909

จะได้ว่า

ค่าของแก๊สมาตรฐาน (Standard gas) ของ C₂ = 16519909 × 2 = 33039818

ค่าของแก๊สมาตรฐาน (Standard gas) ของ C₃ = 16519909 × 3 = 49559727

ค่าของแก๊สมาตรฐาน (Standard gas) ของ C₄ = 16519909 × 4 = 66079636

ค่าของแก๊สมาตรฐาน (Standard gas) ของ C₅ = 16519909 × 5 = 82599545

ค่าของแก๊สมาตรฐาน (Standard gas) ของ C₆ = 16519909 × 6 = 99119454

- การคำนวณ %CO₂ Conversion ที่ 30 นาทีแรก (ครั้งที่ 1)

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร \%CO}_2 \text{ conversion} &= \frac{\left(\frac{\text{Area of CO}_2 \text{ input}}{\text{Area of Ar input}}\right) \left(\frac{\text{Area of CO}_2 \text{ output}}{\text{Area of Ar output}}\right)}{\left(\frac{\text{Area of CO}_2 \text{ input}}{\text{Area of Ar input}}\right)} \times 100 \\ &= \frac{\left(\frac{47299.5}{7363.1}\right) \left(\frac{46297.6}{8491.1}\right)}{\left(\frac{47299.5}{7363.1}\right)} \times 100 \\ &= 16.20\% \end{aligned}$$

- การคำนวณ %Selectivity ของ CH₄ ที่ 30 นาทีแรก (ครั้งที่ 1)

โดยอัตราการไหลของแก๊สที่ 30 นาทีแรก (ครั้งที่ 1) เท่ากับ 12.13 มิลลิลิตร/นาที

ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่มีคาร์บอน 1 อะตอม (C₁) เทียบกับสแตนดาร์ดแก๊ส (STD) ของ C₁ แสดงดังนี้

$$\begin{aligned} \% \text{CH}_4 &= \frac{\text{Area CH}_4 \text{ FID}}{\text{Area C}_1 \text{ STD}} \times \% \text{C}_1 \text{ STD} = \frac{55495579}{16519909} \times 1 = 3.36\% \\ \% \text{CO} &= \frac{\text{Area CO FID}}{\text{Area CO STD}} \times \% \text{CO STD} = \frac{733.4}{182.3} \times 1 = 4.02\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{โมลแก๊สขาออก} &= \frac{\text{Output flow rate (mL/min)}}{22400 \text{ (mL/mol)}} \\ &= \frac{12.13 \text{ mL/min}}{22400 \text{ mL/mol}} \\ &= 0.0005 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{โมลของ CH}_4 \text{ ขาออก} &= \text{โมลแก๊สขาออก} \times \% \text{CH}_4 \\ &= (0.0005)(3.36) \\ &= 0.001819 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{โมลของ CO ขาออก} &= \text{โมลแก๊สขาออก} \times \% \text{CO} \\ &= (0.0005)(4.02) \\ &= 0.002179 \text{ mol} \end{aligned}$$

สำหรับจำนวนโมลของผลิตภัณฑ์อื่นๆ ได้แก่ C₂H₆, C₂H₄₌, C₃H₈, C₃H₆₌, iso-C₄H₁₀, n-C₄H₁₀, t-C₄H₈₌, c-C₄H₈₌, iso-C₅H₁₂, n-C₅H₁₂, C₅H₁₀₌, iso-C₆H₁₄ และ n-C₆H₁₄ ก็คิดเช่นเดียวกับวิธีข้างต้น ซึ่งแสดงดังตาราง

| ผลิตภัณฑ์ | โมล | ผลิตภัณฑ์ | โมล | ผลิตภัณฑ์ | โมล |
|--------------------------------|----------|------------------------------------|----------|------------------------------------|----------|
| CH ₄ | 0.001819 | iso-C ₄ H ₁₀ | 0.000004 | n-C ₅ H ₁₂ | 0.000034 |
| C ₂ H ₆ | 0.000282 | n-C ₄ H ₁₀ | 0.000077 | C ₅ H ₁₀₌ | 0.000011 |
| C ₂ H ₄₌ | 0.000007 | t-C ₄ H ₈₌ | 0.000010 | iso-C ₆ H ₁₄ | 0.000003 |
| C ₃ H ₈ | 0.000209 | c-C ₄ H ₈₌ | 0.000004 | n-C ₆ H ₁₄ | 0.000027 |
| C ₃ H ₆₌ | 0.000016 | iso-C ₅ H ₁₂ | 0.000002 | CO | 0.002179 |

จะได้ว่าโมลของผลิตภัณฑ์ที่มีอะตอมคาร์บอนที่เกิดขึ้นทั้งหมด = 0.004682 โมล

$$\begin{aligned} \% \text{CH}_4 \text{ Selectivity} &= \frac{\text{CH}_4 \text{ mol output}}{\text{Total mol output}} \times 100 = \frac{0.001819}{0.004682} \times 100 = 47.27\% \end{aligned}$$

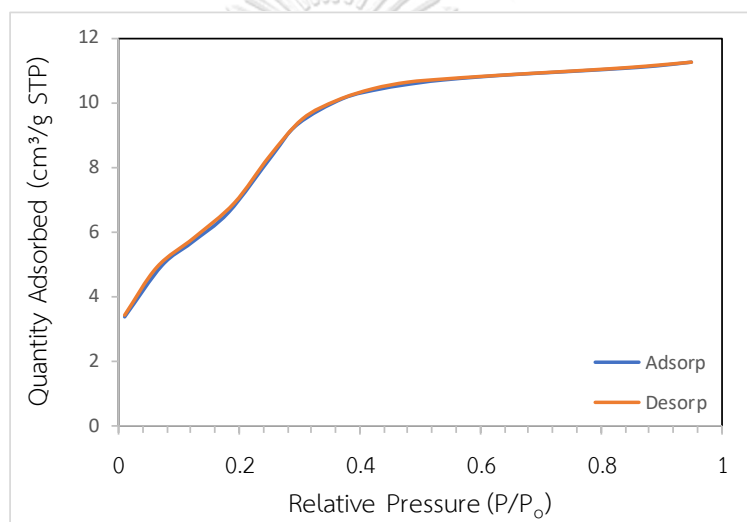
ดังนั้นค่าร้อยละการเลือกเกิดเป็นมีเทนของมีเทนที่ 30 นาทีแรก (ครั้งที่ 1) เท่ากับ 47.27%

ภาคผนวก ค

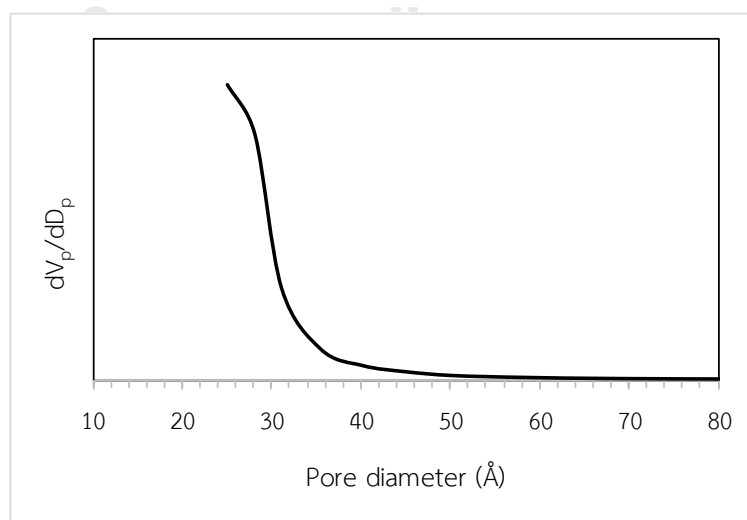
ข้อมูลจากการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและสมบัติความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
ด้วยเทคนิคการดูดซับทางกายภาพของไนโตรเจน

ตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con1)

| | | |
|-------------------|------|--------------------------|
| พื้นที่ผิวจำเพาะ: | 631 | ตารางเมตรต่อกรัม |
| ขนาดของรูพรุน: | 2.45 | นาโนเมตร |
| ปริมาตรของรูพรุน: | 0.39 | ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม |



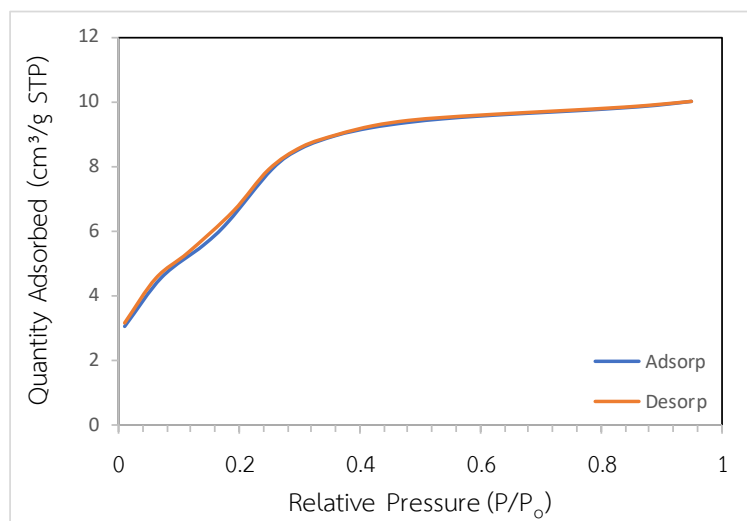
ไอโซเทอรั่มการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของ CS-10%Fe@SiO₂(Con1)



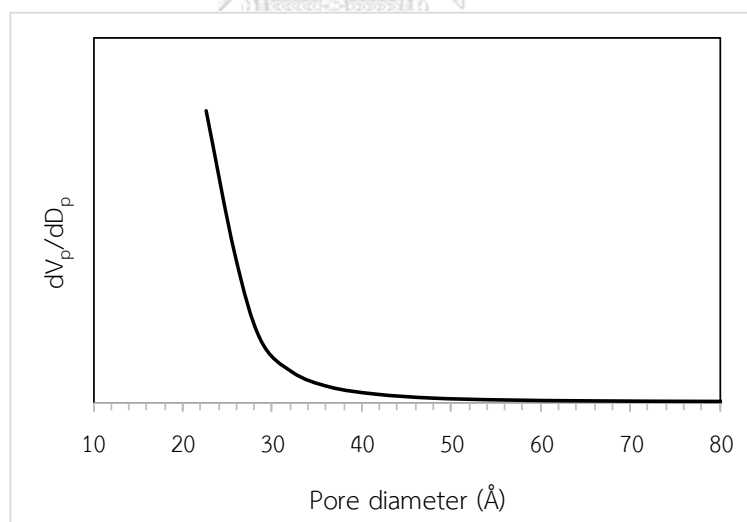
การกระจายขนาดของรูพรุนของ CS-10%Fe@SiO₂(Con1)

ตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con1-6h)

| | | |
|-------------------|------|--------------------------|
| พื้นที่ผิวจำเพาะ: | 573 | ตารางเมตรต่อกรัม |
| ขนาดของรูพรุน: | 2.39 | นาโนเมตร |
| ปริมาตรของรูพรุน: | 0.34 | ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม |



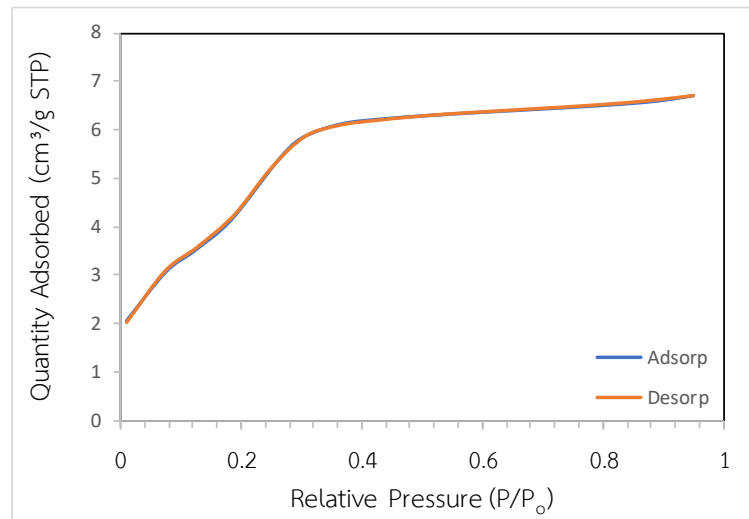
ไอโซเทอริมการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของ CS-10%Fe@SiO₂(Con1-6h)



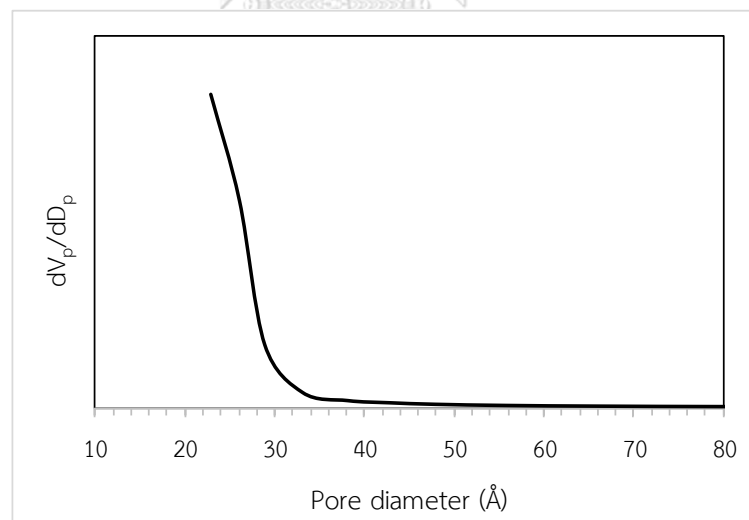
การกระจายขนาดของรูพรุนของ CS-10%Fe@SiO₂(Con1-6h)

ตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con1-6h-0.2gCore)

| | | |
|-------------------|------|--------------------------|
| พื้นที่ผิวจำเพาะ: | 380 | ตารางเมตรต่อกรัม |
| ขนาดของรูพรุน: | 2.41 | นาโนเมตร |
| ปริมาตรของรูพรุน: | 0.23 | ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม |



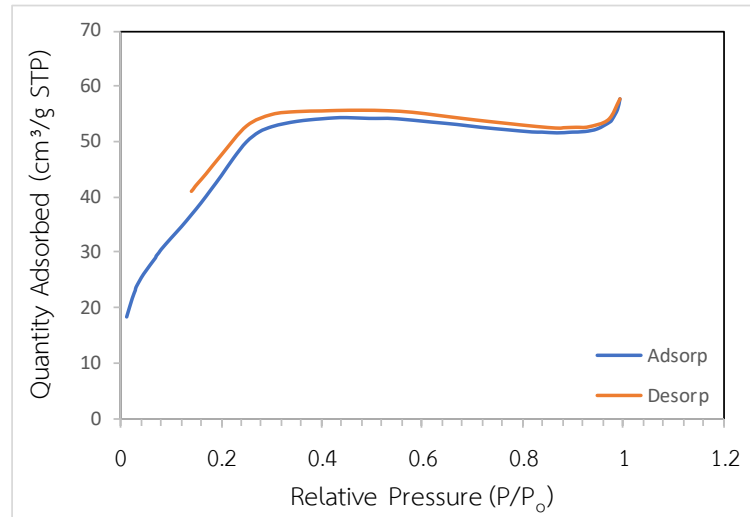
ไอโซเทอรั่มการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของ CS-10%Fe@SiO₂(Con1-6h-0.2gCore)



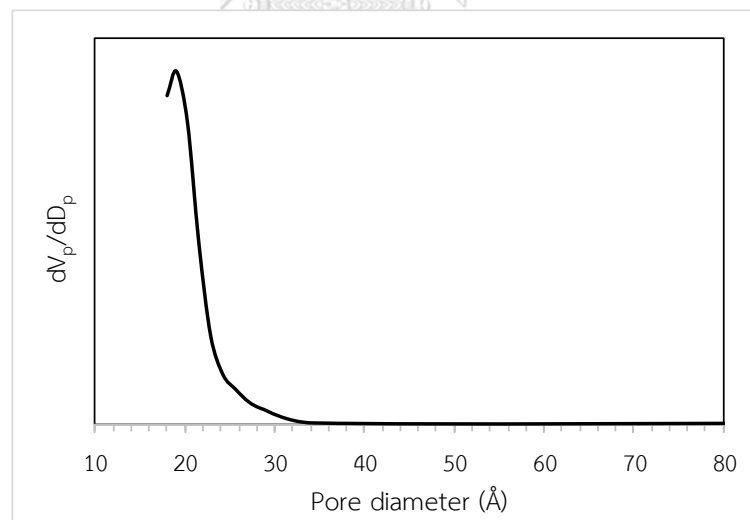
การกระจายขนาดของรูพรุนของ CS-10%Fe@SiO₂(Con1-6h-0.2gCore)

ตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con2)

| | | |
|-------------------|------|--------------------------|
| พื้นที่ผิวจำเพาะ: | 159 | ตารางเมตรต่อกรัม |
| ขนาดของรูพรุน: | 2.26 | นาโนเมตร |
| ปริมาตรของรูพรุน: | 0.09 | ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม |



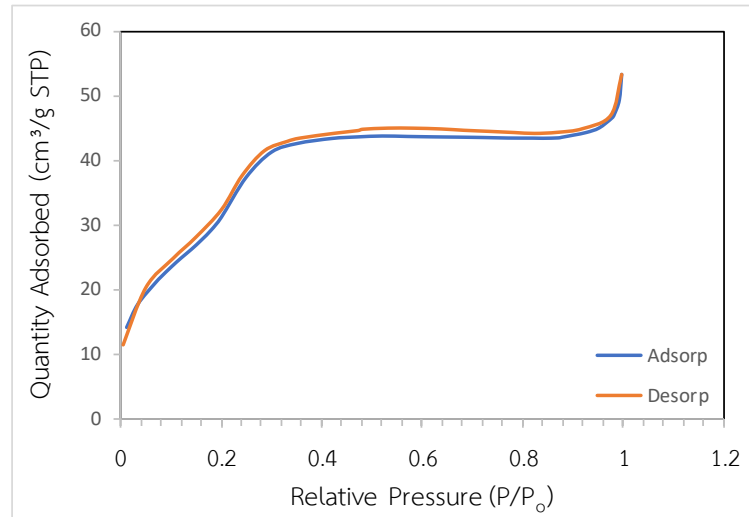
ไอโซเทอรั่มการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของ CS-10%Fe@SiO₂(Con2)



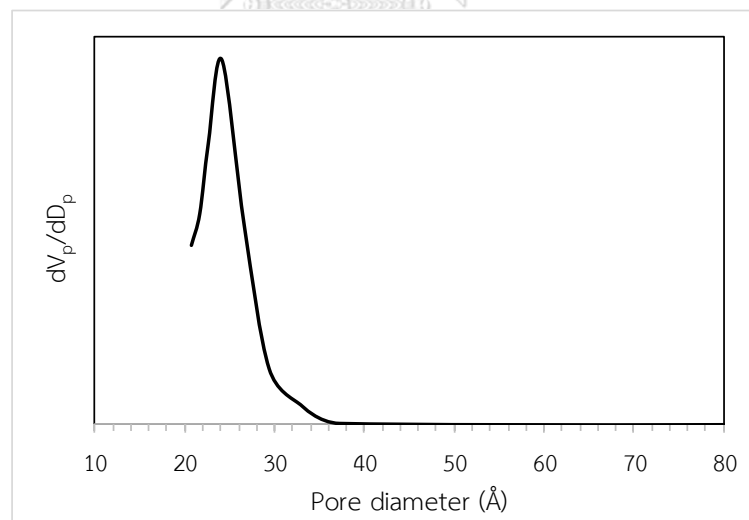
การกระจายขนาดของรูพรุนของ CS-10%Fe@SiO₂(Con2)

ตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con2-0.2gCore)

| | | |
|-------------------|------|--------------------------|
| พื้นที่ผิวจำเพาะ: | 124 | ตารางเมตรต่อกรัม |
| ขนาดของรูพรุน: | 2.33 | นาโนเมตร |
| ปริมาตรของรูพรุน: | 0.07 | ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม |



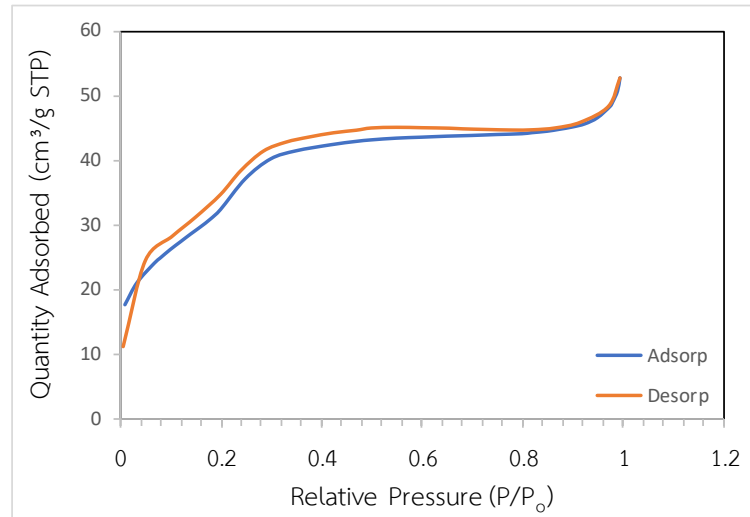
ไอโซเทอรั่มการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของ CS-10%Fe@SiO₂(Con2-0.2gCore)



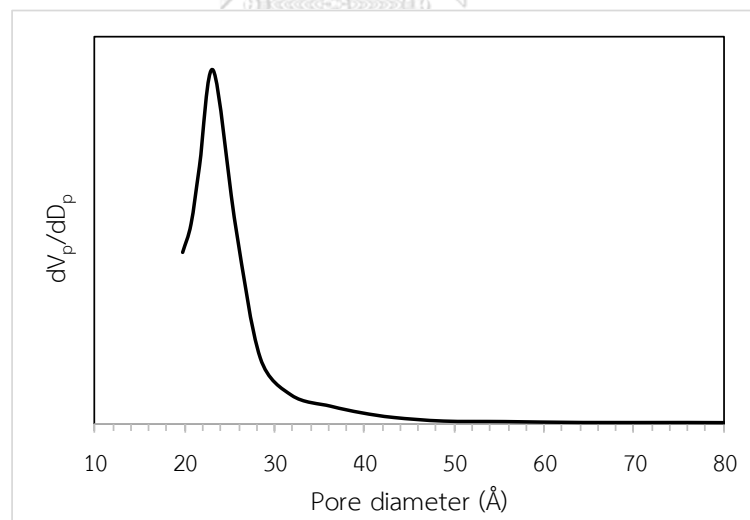
การกระจายขนาดของรูพรุนของ CS-10%Fe@SiO₂(Con2-0.2gCore)

ตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂(Con2-0.3gCore)

| | | |
|-------------------|------|--------------------------|
| พื้นที่ผิวจำเพาะ: | 116 | ตารางเมตรต่อกรัม |
| ขนาดของรูพรุน: | 2.57 | นาโนเมตร |
| ปริมาตรของรูพรุน: | 0.07 | ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม |



ไอโซเทอรั่มการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของ CS-10%Fe@SiO₂(Con2-0.3gCore)



การกระจายขนาดของรูพรุนของ CS-10%Fe@SiO₂(Con2-0.3gCore)

ภาคผนวก ง

ข้อมูลและการคำนวณความสามารถในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการศึกษาการรีดักชันตามอุณหภูมิที่โปรแกรม

การคำนวณความสามารถในการรีดักชัน (Reducibility) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดย มวลโมเลกุลของ Fe เท่ากับ 55.8 กรัมต่อโมล

มวลโมเลกุลของ Co เท่ากับ 58.9 กรัมต่อโมล

ในตัวเร่งปฏิกิริยา CS-10%Fe@SiO₂-10%Co 100 กรัม จะมี Fe 10 กรัม และ Co 10 กรัม

$$\begin{aligned} \text{สำหรับ CS-10\%Fe@SiO}_2\text{-10\%Co 0.0531 กรัม จะมี Fe} &= \frac{(0.0531 \text{ gCatalyst})(10 \text{ gFe})}{(100 \text{ gCatalyst})} \\ &= 0.00531 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\text{โดย Fe 0.00531 กรัม คิดเป็น} \frac{(0.00531 \text{ gFe})(1 \text{ molFe})(1000 \text{ mmol})}{(55.8 \text{ gFe})(1 \text{ mol})} = 0.095 \text{ mmolFe}$$

$$\text{ซึ่งจะพอดีกับ} \frac{(0.095 \text{ mmolFe})(1 \text{ mmolFe}_3\text{O}_4)}{(3 \text{ mmolFe})} = 0.032 \text{ mmolFe}_3\text{O}_4$$

$$\text{คิดเป็น Fe}_3\text{O}_4 = \frac{0.032 \text{ mmolFe}_3\text{O}_4}{0.0531 \text{ g}} = 0.597 \text{ mmol/g}$$

จากสมการเคมี $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$

$$\begin{aligned} \text{ถ้า Fe}_3\text{O}_4 \text{ 0.597 mmol/g จะใช้ H}_2 &= \frac{(0.597 \text{ mmolFe}_3\text{O}_4)(4 \text{ mmolH}_2)}{(1 \text{ mmolFe}_3\text{O}_4)} \\ &= 2.389 \text{ mmol/g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{และสำหรับ CS-10\%Fe@SiO}_2\text{-10\%Co 0.0531 กรัม จะมี Co} &= \frac{(0.0531 \text{ gCatalyst})(10 \text{ gCo})}{(100 \text{ gCatalyst})} \\ &= 0.00531 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\text{โดย Co 0.00531 กรัม คิดเป็น} \frac{(0.00531 \text{ gCo})(1 \text{ molCo})(1000 \text{ mmol})}{(58.9 \text{ gCo})(1 \text{ mol})} = 0.090 \text{ mmolCo}$$

$$\text{ซึ่งจะพอดีกับ } \frac{(0.095 \text{ mmolCo})(1 \text{ mmolCo}_3\text{O}_4)}{(3 \text{ mmolCo})} = 0.031 \text{ mmolCo}_3\text{O}_4$$

$$\text{คิดเป็น } \text{Co}_3\text{O}_4 = \frac{0.031 \text{ mmolCo}_3\text{O}_4}{0.0531 \text{ g}} = 0.566 \text{ mmol/g}$$

จากสมการเคมี $\text{Co}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow 3\text{Co} + 4\text{H}_2\text{O}$

$$\begin{aligned} \text{ถ้า } \text{Co}_3\text{O}_4 \text{ } 0.566 \text{ mmol/g} \text{ จะใช้ } \text{H}_2 &= \frac{(0.566 \text{ mmolCo}_3\text{O}_4)(4 \text{ mmolH}_2)}{(1 \text{ mmolCo}_3\text{O}_4)} \\ &= 2.264 \text{ mmol/g} \end{aligned}$$

ดังนั้นจะได้ว่าในทางทฤษฎีนั้น CS-10%Fe@SiO₂-10%Co จะใช้ H₂ ในการรีดิวซ์ เท่ากับ
2.389 + 2.264 = 4.653 mmol/g

โดยจากการคำนวณด้วยโปรแกรม ChemMaster พบว่า CS-10%Fe@SiO₂-10%Co มีปริมาณ H₂ ที่
ถูกใช้จริงเท่ากับ 0.489 mmol/g

$$\text{คิดเป็น } \frac{(0.489 \text{ mmol/g}) \times 100}{(4.653 \text{ mmol/g})} = 10.50\%$$

ข้อมูลความสามารถของการรีดักชัน (Reducibility) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | ปริมาณ H ₂ ที่ ใช้ตามทฤษฎี (mmol/g) | ปริมาณ H ₂ ที่ ใช้จริง (mmol/g) | Reducibility (%) |
|--|--|--|---------------------|
| CS-10Fe@SiO ₂ (con2)-10Co | 4.653 | 0.489 | 10.50 |
| CS-10Fe@SiO ₂ (con2-0.2CS)-10Co | 4.653 | 0.388 | 8.34 |
| CS-10Fe@SiO ₂ (con2-0.3CS)-10Co | 4.653 | 0.162 | 3.48 |
| CS-10Fe | 2.389 | 0.375 | 15.69 |
| CS-10Fe@SiO ₂ (con2) | 2.389 | 0.134 | 5.61 |
| CS-10Fe@SiO ₂ (con2)-2CoFe | 5.232 | 1.118 | 21.37 |
| CS-10Fe@SiO ₂ (con2)-10Fe | 4.779 | 0.805 | 16.84 |

บรรณานุกรม

1. Li W, Wang H, Jiang X, Zhu J, Liu Z, Guo X, Song C. A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts. RSC Advances. 2018;8(14):7651-69.
2. Gawande MB, Goswami A, Asefa T, Guo H, Biradar AV, Peng DL, Zboril R, Varma RS. Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. Chem Soc Rev. 2015;44(21):7540-90.
3. Xie C, Chen C, Yu Y, Su J, Li Y, Somorjai GA, Yang P. Tandem Catalysis for CO₂ Hydrogenation to C₂-C₄ Hydrocarbons. Nano Lett. 2017;17(6):3798-802.
4. Gnanamani MK, Jacobs G, Hamdeh HH, Shafer WD, Liu F, Hopps SD, Thomas GA, Davis BH. Hydrogenation of Carbon Dioxide over Co-Fe Bimetallic Catalysts. ACS Catalysis. 2016;6(2):913-27.
5. Saeidi S, Amin NAS, Rahimpour MR. Hydrogenation of CO₂ to value-added products—A review and potential future developments. Journal of CO₂ Utilization. 2014;5:66-81.
6. Global climate change: NASA; [Available from: <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>].
7. Wender I. Reaction of Synthesis Gas. Fuel Processing Technology. 1996;48(3):189-297.
8. Matthew J. Overett ROH, John R. Moss Organometallic chemistry and surface science mechanistic models for the Fischer-Tropsch synthesis. Coordination Chemistry Reviews 2000;206-207:581-605.
9. Saeidi S, Najari S, Fazlollahi F, Nikoo MK, Sefidkon F, Klemeš JJ, Baxter LL. Mechanisms and kinetics of CO₂ hydrogenation to value-added products: A detailed review on current status and future trends. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017;80:1292-311.
10. Zhang Y, Jacobs, G., Sparks, D. E., Dry, M. E., Davis B. H. CO and CO₂ Hydrogenation Study on Supported Cobalt Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst. Catalysis today. 2002;71:411-8.

11. Liu C, Virginie M, Griboval-Constant A, Khodakov AY. Potassium promotion effects in carbon nanotube supported molybdenum sulfide catalysts for carbon monoxide hydrogenation. *Catalysis Today*. 2016;261:137-45.
12. Owen RE, Plucinski P, Mattia D, Torrente-Murciano L, Ting VP, Jones MD. Effect of support of Co-Na-Mo catalysts on the direct conversion of CO₂ to hydrocarbons. *Journal of CO₂ Utilization*. 2016;16:97-103.
13. Visconti CG, Lietti L, Tronconi E, Forzatti P, Zennaro R, Finocchio E. Fischer-Tropsch synthesis on a Co/Al₂O₃ catalyst with CO₂ containing syngas. *Applied Catalysis A: General*. 2009;355(1-2):61-8.
14. Catalyst support [Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Catalyst_support.
15. Xiao PW, Zhao L, Sui ZY, Han BH. Synthesis of Core-Shell Structured Porous Nitrogen-Doped Carbon@Silica Material via a Sol-Gel Method. *Langmuir*. 2017;33(24):6038-45.
16. Inada M, Enomoto N, Hojo J, Hayashi K. Structural analysis and capacitive properties of carbon spheres prepared by hydrothermal carbonization. *Advanced Powder Technology*. 2017;28(3):884-9.
17. Ngo SD, Tran, T. T. V., Kongparakul, S., Reubroycharoen, P., Chanlek, N., Guan, G., Samart, C. Novel fabrication porous carbon microsphere through sequential alkali-acid activation. PACCON2018.
18. Deshmukh AA, Mhlanga, S. D., Coville, N. J. Carbon spheres. *Materials Science and Engineering: R*. 2010;70:1-28.
19. M. Qiao W, Song X, Y. Lim S, H. Hong S, Yoon S-H, Mochida I, Imaoka T. Carbon nanosphere produced in an arc-discharge process2006. 187-90 p.
20. Zhang Q, Sando D, Nagarajan V. Chemical route derived bismuth ferrite thin films and nanomaterials. *Journal of Materials Chemistry C*. 2016;4(19):4092-124.
21. Gutiérrez-García CJ, Ambriz-Torres JM, Contreras-Navarrete JdJ, Granados-Martínez FG, García-Ruiz DL, García-González L, Zamora-Peredo L, Ortega-Varela LF, Richaud A, Méndez F, Domratheva-Lvova L. Synthesis of carbon spheres by atmospheric pressure chemical vapor deposition from a serial of aromatic hydrocarbon precursors. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2019;112:78-85.
22. Miao JY, Hwang, D.W., Chang, C.C., Lin, S.H., Narasimhulu, K.V., and Hwang, L.P.

Uniform carbon spheres of high purity prepared on kaolin by CCVD. *Diamond and Related Material*. 2003;12:1368-72.

23. Hoekstra J, Beale, A.M., Soulimani, F., Versluijs-Helder, M., Geus, J.W., and Jenneskens, L.W. Shell decoration of hydrothermally obtained colloidal carbon spheres with base metal nanoparticles. *New Journal of Chemistry*. 2015;39:6593-601.

24. Li R, Wang L, Shahbazi A. A Review of Hydrothermal Carbonization of Carbohydrates for Carbon Spheres Preparation. *Trends in Renewable Energy*. 2015;1(1):43-56.

25. Liu YC, Qiu, X.P., Huang, Y.Q., and Zhu, W.T. . Mesocarbon microbeads supported Pt-Ru catalysts for electrochemical oxidation of methanol. *Journal of Power Sources*. 2002;111:160-4.

26. Titirici M-M, Antonietti, M., and Baccile, N. Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly-to monosaccharides and pentoses/hexoses. *Green Chemistry*. 2008;10(11):1204-12.

27. Li T, Shen, J., Huang, S., Li, N., and Ye, M. Hydrothermal carbonization synthesis of a novel montmorillonite supported carbon nanosphere adsorbent for removal of Cr (VI) from waste water. *Applied Clay Science*. 2014;93–94:48-55.

28. Chen L-F, Liang, H.-W., Lu, Y., Cui, C.-H., and Yu, S.-H. Synthesis of an Attapulgite Clay@Carbon Nanocomposite Adsorbent by a Hydrothermal Carbonization Process and Their Application in the Removal of Toxic Metal Ions from Water. *Langmuir*. 2011;27(14):8998-9004.

29. Chen JS, Zhang, Y., and Lou, X. W. One-Pot Synthesis of Uniform Fe₃O₄ Nanospheres with Carbon Matrix Support for Improved Lithium Storage Capabilities. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2011;3(9):3276-9.

30. Mondal KC, Cele, L.M., Witcomb, M.J., and Coville, N.J. Carbon microsphere supported Pd catalysts for the hydrogenation of ethylene. *Catalysis Communications*. 2008;9:494-8.

31. Yu G, Sun, B., Pei, Y., Xie, S., Yan, S., Qiao, M., Fan, K., Zhang, X., and Zong, B. Fe₃O₄@C Spheres as an Excellent Catalyst for Fischer–Tropsch Synthesis. *Journal of the American Chemical Society*. 2009;132(3):935-7.

32. Chheda JN, Román-Leshkov, Y., and Dumesic, J. A. Production of

5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides. *Green Chemistry*. 2007;9(4):342-50.

33. Shen W, Zhu, Y., Dong, X., Gu, J., and Shi, J. A new strategy to synthesize TiO₂-hollow spheres using carbon spheres as template. *ChemInform*. 2005;34(40).

34. Chen C-S, Cheng, W.-H., Lin, S.-S. Study of reverse water gas shift reaction by TPD, TPR and CO₂ hydrogenation over potassium-promoted Cu-SiO₂ catalyst. *Applied Catalysis A: General*. 2003;238:55-67.

35. dos Santos SML, Nogueira KAB, de Souza Gama M, Lima JDF, da Silva Júnior IJ, de Azevedo DCS. Synthesis and characterization of ordered mesoporous silica (SBA-15 and SBA-16) for adsorption of biomolecules. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013;180:284-92.

36. Zhao D, Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F., Stucky, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*. 1998;120:6024-36.

37. Teng Z, Han Y, Li J, Yan F, Yang W. Preparation of hollow mesoporous silica spheres by a sol-gel/emulsion approach. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010;127(1-2):67-72.

38. Dry ME. The Fischer-Tropsch process 1950-2000. *Catalysis Today*. 2002;71:227-41.

39. Sathawong R, Koizumi N, Song C, Prasassarakich P. Light olefin synthesis from CO₂ hydrogenation over K-promoted Fe-Co bimetallic catalysts. *Catalysis Today*. 2015;251:34-40.

40. Zhang N, Xu Y-J. Aggregation- and Leaching-Resistant, Reusable, and Multifunctional Pd@CeO₂ as a Robust Nanocatalyst Achieved by a Hollow Core-Shell Strategy. *Chemistry of Materials*. 2013;25(9):1979-88.

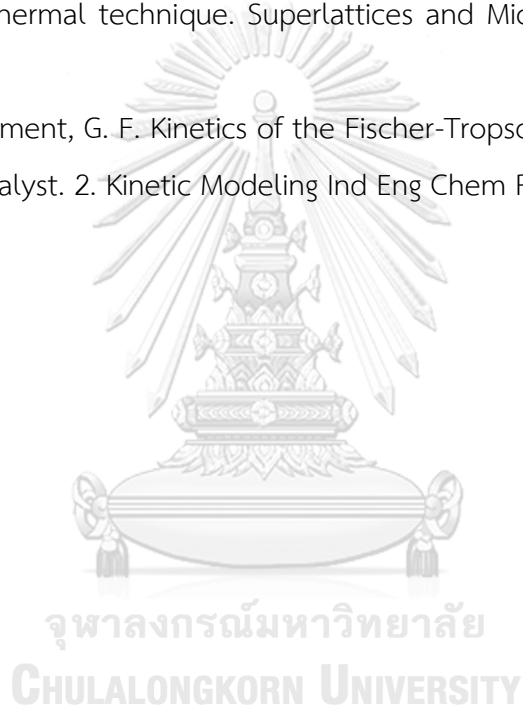
41. Liu X-L, Liang S, Nan F, Pan Y-Y, Shi J-J, Zhou L, Jia S-F, Wang J-B, Yu X-F, Wang Q-Q. Stepwise synthesis of cubic Au-AgCdS core-shell nanostructures with tunable plasmon resonances and fluorescence. *Optics Express*. 2013;21(21):24793-8.

42. Quadir MA, Radowski MR, Kratz F, Licha K, Hauff P, Haag R. Dendritic multishell architectures for drug and dye transport. *Journal of Controlled Release*.

2008;132(3):289-94.

43. Das S, Asefa, T. Core-Shell-Shell Microsphere Catalysts Containing Au Nanoparticles for Styrene Epoxidation. *Top Catal.* 2012;55:587-94.
44. Subramanian V, Ordonsky W, Legras B, Cheng K, Cordier C, Chernavskii PA, Khodakov AY. Design of iron catalysts supported on carbon-silica composites with enhanced catalytic performance in high-temperature Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Science & Technology.* 2016;6(13):4953-61.
45. Gamonchuang J, Poosimma P, Saito K, Khaorapapong N, Ogawa M. The effect of alcohol type on the thickness of silica layer of $\text{Co}_3\text{O}_4@SiO_2$ core-shell particle. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2016;511:39-46.
46. Liu H, Cao C, Li P, Yu Y, Song W. Core-shell structured nanospheres with mesoporous silica shell and Ni core as a stable catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Journal of Energy Chemistry.* 2014;23(1):50-6.
47. GmbH. AP. X-Ray diffraction (XRD) [Available from: <https://wiki.anton-paar.com/en/x-ray-diffraction-xrd/>].
48. Smitha S, Shajesh P, Aravind PR, Kumar SR, Pillai PK, Warriar KGK. Effect of aging time and concentration of aging solution on the porosity characteristics of subcritically dried silica aerogels. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2006;91(1-3):286-92.
49. Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica Particles by Sol-Gel Method: Effect of Aging Time on Surface Area and Pore Size. *Journal of Chemical Engineering of Japan.* 2005;38(8):547-52.
50. Owen RE, Plucinski, P., Mattia, D., Murciano, L.T., Ting, V.P., Jones, M.D. Effect of support of Co-Na-Mo catalysts on the direct conversion of CO_2 to hydrocarbons. *Journal of CO_2 Utilization.* 2016;16 97-103.
51. Bychko I, Kalishyn Y, Strizhak P. TPR Study of Core-Shell $\text{Fe}@Fe_3O_4$ Nanoparticles Supported on Activated Carbon and Carbon Nanotubes. *Advances in Materials Physics and Chemistry.* 2012;02(01):17-22.
52. Kumar A, Jones D, Hanna M. Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Current Status of the Technology. *Energies.* 2009;2(3):556-81.
53. TCD [Available from: <http://tamagozilla.blogspot.com/2009/08/mo-memoir-thermal-conductivity-detector.html>].

54. Deng X, Qin P, Luo M, Shao E, Zhao H, Yang X, Wang Y, Shen H, Jiao Z, Wu M. Mesoporous Silica Coating on Carbon Nanotubes: Layer-by-Layer Method. *Langmuir*. 2013;29(23):6815-22.
55. Liu J, Zhang, A., Liu, M., Hu, S., Ding, F., Song, C. Fe-MOF-derived highly active catalysts for carbon dioxide hydrogenation to valuable hydrocarbons. *Journal of CO₂ Utilization*. 2017;21:100-7.
56. Al-Tuwirqi RM, Al-Ghamdi AA, Al-Hazmi F, Alnowaiser F, Al-Ghamdi AA, Aal NA, El-Tantawy F. Synthesis and physical properties of mixed Co₃O₄/CoO nanorods by microwave hydrothermal technique. *Superlattices and Microstructures*. 2011;50(5):437-48.
57. Lox ES, Froment, G. F. Kinetics of the Fischer-Tropsch Reaction on a Precipitated Promoted Iron Catalyst. 2. Kinetic Modeling *Ind Eng Chem Res*. 1993;32:71-82



ประวัติผู้เขียน

| | |
|-------------------|--|
| ชื่อ-สกุล | ปราณปรียา ไตรโชค |
| วัน เดือน ปี เกิด | 21 มีนาคม 2538 |
| สถานที่เกิด | นนทบุรี |
| วุฒิการศึกษา | ระดับปริญญาตรี ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย |
| ที่อยู่ปัจจุบัน | 117/302 ซอย 9/6 หมู่ 9 ถ.กาญจนาภิเษก ต.บางรักพัฒนา อ.บางบัวทอง จ.นนทบุรี 11110 |
| ผลงานตีพิมพ์ | PPC & PETROMAT SYMPOSIUM 2019 |





จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY