

บทนำ

ในปัจจุบันจะเห็นว่าวิกฤติด้านน้ำมันซึ่งเป็นแหล่งพลังงานหลักได้ส่งปัญหาไปทั่วโลก ดังนั้นงานวิจัยด้านพลังงานส่วนใหญ่จึงมุ่งเน้นไปในทางการหาเชื้อเพลิงทดแทนเพื่อเป็นทางเลือกในการผลิตน้ำมัน เช่น ไบโอดีเซล เป็นต้น อย่างไรก็ตามการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์ (synthetic fuel) จากแก๊สสังเคราะห์ (syngas) ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนก็ยังเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากเราสามารถผลิตแก๊สสังเคราะห์ได้จากแก๊สธรรมชาติซึ่งมีมีเทนเป็นองค์ประกอบหลัก โดยใช้ปฏิกิริยา “steam reforming” จากนั้นจึงนำแก๊สสังเคราะห์ที่ได้ไปผลิตเป็นเชื้อเพลิงสังเคราะห์โดยใช้ปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรป (Fischer-Tropsch; FT) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์โดยมีอัตราส่วนระหว่าง H_2/CO ประมาณ 2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้จะประกอบไปด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับ และตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กจะให้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นโอเลฟินส์ โดยโอเลฟินส์จะถูกนำไปใช้ในปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันต่อไป ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์จะให้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เป็นโซ่ตรง ซึ่งเรียกว่า “petroleum wax” ซึ่งเมื่อนำไปผ่านกระบวนการย่อยสลายด้วยความร้อน (thermal cracking) ก็จะได้น้ำมันเบนซิน และน้ำมันดีเซลต่อไป น้ำมันที่ได้จะถือว่าเป็นน้ำมันที่สะอาด (green chemistry) เนื่องจากไม่มีสิ่งเจือปน เช่น กำมะถัน และปรอท เหมือนกับในกรณีของน้ำมันที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบ อย่างไรก็ตามการพัฒนาการผลิตจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติที่ดี มีความว่องไวสูง และมีค่าการเลือกเกิดที่ดี แนวทางหนึ่งที่ทำได้ คือ การพัฒนาตัวรองรับที่เหมาะสม โดยให้โลหะโคบอลต์ยึดติดกับตัวรองรับที่ผ่านการปรับปรุง (modified support) งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการพัฒนาการปรับปรุงตัวรองรับที่มีอยู่ให้เหมาะสมเพื่อนำไปใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์สำหรับการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์ต่อไป นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังมุ่งเน้นถึงการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่พัฒนาขึ้นสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ไฮโดรจิเนชันแทนการใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยเป็นที่ทราบกันว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นปัจจัยหลักที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อน ดังนั้นถ้าเราสามารถนำแก๊สนี้ไปผลิตเป็นเชื้อเพลิงสังเคราะห์ได้ก็จะเป็นทางเลือกที่ดีสำหรับการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์ไปพร้อมๆ กับการกำจัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังนั้นโครงการวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับที่ถูกปรับปรุงให้มีคุณสมบัติที่ดีขึ้นสำหรับการใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยมีขอบเขตของโครงการวิจัย คือ

- 1) เตรียมตัวรองรับที่ถูกปรับปรุงชนิดต่าง ๆ โดยวิธีการเคลือบฝัง (impregnation)
- 2) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โดยใช้ตัวรองรับที่ถูกปรับปรุง

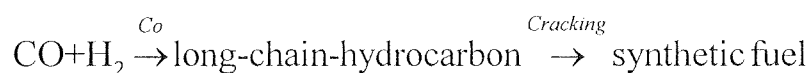
3) ทดสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

4) ทดสอบความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยปฏิกิริยา

ไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์

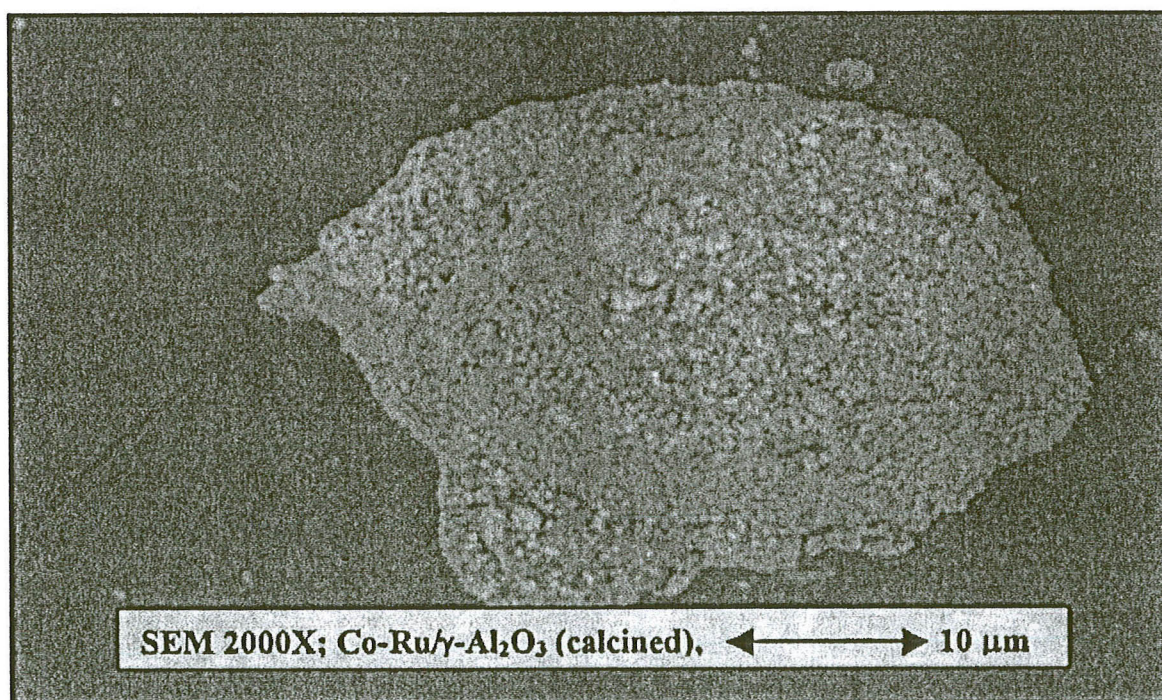
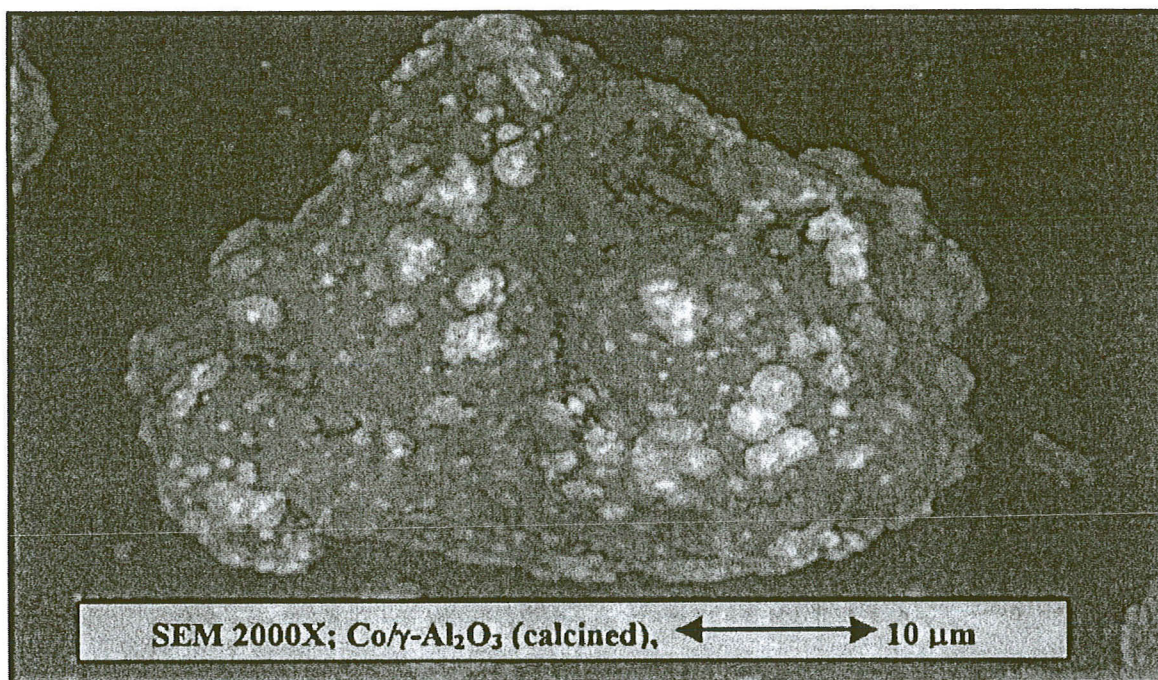
5) สรุปและวิเคราะห์ผล จัดทำรายงานและเผยแพร่งานวิจัย

ในส่วนของคุณสมบัติ สมบัติทางกายภาพ และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัยสามารถกล่าวได้ดังนี้ คือ โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาจะประกอบไปด้วยองค์ประกอบ 3 ส่วนหลัก ๆ ได้แก่ ส่วนที่ว่องไว (active phase) ตัวรองรับ (support) และตัวสนับสนุน (promoter) เป็นที่ทราบกันว่าสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นมาขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทั้ง 3 ส่วนตามที่ได้กล่าวไปแล้ว เมื่อพิจารณาในส่วนของส่วนที่ว่องไว พบว่าส่วนใหญ่จะเป็น โลหะทรานซิชัน ซึ่งส่วนที่ว่องไวก็ต้องมีความเฉพาะเจาะจง (selective) สำหรับสารที่ทำปฏิกิริยาดังนั้นนอกจากชนิดของโลหะที่ต้องมีความเฉพาะแล้ว โครงสร้างหรือสถานะออกซิเดชันของโลหะยังต้องมีความเหมาะสมอีกด้วย ดังนั้นส่วนที่ว่องไวอาจเป็นโลหะเดี่ยว (ที่มีประจุเป็นศูนย์) โลหะออกไซด์ โลหะซัลไฟด์ หรือโลหะคาร์ไบด์ เป็นต้น การปรับปรุงสมบัติของส่วนที่ว่องไวอาจทำได้โดยการเติมตัวสนับสนุนลงไป โดยตัวสนับสนุนจะแบ่งเป็น 2 ชนิด คือ ตัวสนับสนุนโครงสร้าง (textural promoter) และตัวสนับสนุนเคมี (chemical promoter) โดยตัวสนับสนุนโครงสร้างจะช่วยปรับปรุงให้ส่วนที่ว่องไวมีสมบัติทางกายภาพที่ดีขึ้น เช่น ความต้านทานความร้อน ความแข็งแรงเชิงกล และเพิ่มการกระจายตัวของส่วนที่ว่องไว เป็นต้น ตัวสนับสนุนเคมีจะเป็นช่วยเพิ่มความว่องไวและสมบัติทางเคมีให้กับส่วนที่ว่องไว อย่างไรก็ตามนอกจากชนิดของส่วนที่ว่องไวและตัวสนับสนุนแล้ว ตัวรองรับก็เป็นปัจจัยที่สำคัญในการกำหนดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นกัน โดยหน้าที่หลักของตัวรองรับ คือ ช่วยให้ส่วนที่ว่องไวมีการกระจายตัว (dispersion) ที่ดี ดังนั้นตัวรองรับส่วนใหญ่จึงต้องเป็นสารที่มีรูพรุนและมีพื้นที่ผิวสูงเพื่อให้เกิดการกระจายตัวที่ดีของโลหะที่เป็นส่วนที่ว่องไว นอกจากนี้ตัวรองรับยังต้องมีสมบัติเชิงกลและความร้อนที่ดี เพราะปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะทำให้อุณหภูมิสูง ตัวรองรับที่นำมาใช้กันมากส่วนใหญ่จะเป็นตัวรองรับอนินทรีย์ ได้แก่ อะลูมินา ซิลิกา ไทเทเนีย เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหลักที่ใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์จากแก๊สสังเคราะห์ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทโรปซึ่งจะให้ความว่องไวที่สูงและได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นซีฟู้ดปิโตรเลียมที่นำไปผ่านการย่อยสลายด้วยความร้อนก็จะได้น้ำมันเชื้อเพลิงสังเคราะห์ออกมาซึ่งแสดงได้ตามสมการที่ 1



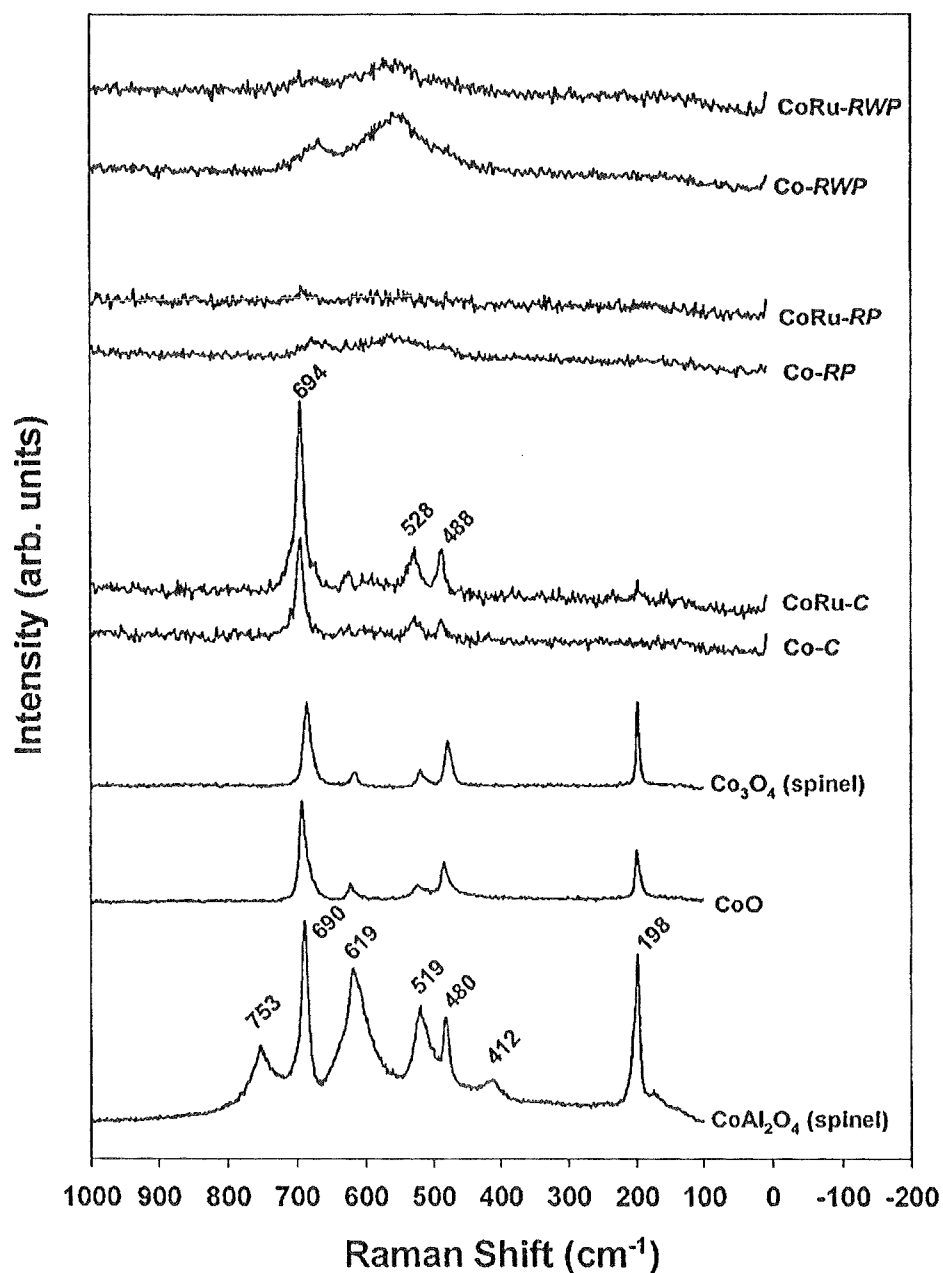
สมการที่ 1 แสดงการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์จากตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์

อย่างไรก็การใช้ตัวรองรับชนิดเดียวก็อาจจะยังมีสมบัติไม่เหมาะสมเนื่องจากโคบอลต์สามารถเกิดอันตรกิริยา (interaction) กับตัวรองรับหรือเกิดเป็นสารประกอบระหว่างโคบอลต์กับตัวรองรับ (cobalt-support compound formation, Co-SCF) ส่งผลให้ความว่องไวหรือประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าวแนวทางหนึ่งที่ทำได้ คือ การปรับปรุงตัวรองรับก่อนที่จะนำไปเคลือบฝังกับโลหะโคบอลต์ โดยการปรับปรุง (modification) ทำได้โดยเติมเกลือของโลหะบางชนิดลงไปบนตัวรองรับเพื่อลดอันตรกิริยาดังกล่าวให้น้อยลง แนวทางดังกล่าวจะช่วยลดอันตรกิริยาระหว่างโคบอลต์กับตัวรองรับได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับชนิดต่าง ๆ ได้ถูกนำมาใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์ ได้แก่ น้ำมันเบนซิน และน้ำมันดีเซล จากแก๊สสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรป ตัวอย่างเช่น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับอะลูมินา [Jongsomjit et al., 2001] ซึ่งสังเคราะห์โดยการเคลือบฝังเกลือโคบอลต์ในเตาหลงบนตัวรองรับอะลูมินาที่มีเฟสเป็นแกมมา โดยมีการเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีรูเทเนียม (Ru) เป็นตัวสนับสนุน ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิสูงในอากาศ (calcination) จะได้ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันจากภาพถ่ายอิเล็กตรอนโดยการส่อง SEM ซึ่งแสดงได้ตามรูปที่ 1 โดยภาพที่เห็นทั้งก่อนคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดโดยทั้งก่อนคือ อะลูมินา และจุดสีขาว คือ โคบอลต์ ออกไซด์ที่แทรกตัวอยู่ในรูพรุนและที่ผิวของตัวรองรับอะลูมินา จากรูปจะเห็นว่าภายหลังการเติมรูเทเนียมโคบอลต์ซึ่งเป็นจุดสีขาวจะมีขนาดเล็กลงซึ่งแสดงถึงการกระจายตัวที่ดีขึ้นนั่นเอง งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์หลัก คือ ศึกษาสมบัติของสารประกอบระหว่างโคบอลต์กับตัวรองรับอะลูมินาที่เกิดขึ้นในสภาวะต่าง ๆ กัน ซึ่งสารประกอบที่เกิดขึ้นจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพลดลง โดยการทดลองจะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ก่อน จากนั้นจึงนำไปรีดิวซ์ที่สภาวะต่าง ๆ กันโดยปรับปริมาณของน้ำที่เกิดขึ้นในระหว่างการรีดักชัน การรีดักชันนี้ทำขึ้นเพื่อเปลี่ยนโคบอลต์ออกไซด์ที่ได้จากการเผาให้อยู่ในรูปของโลหะโคบอลต์เนื่องจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของการรับอนมออกไซด์จะเกิดขึ้นได้ดีในสภาวะที่เป็นโลหะโคบอลต์ (ไม่ใช่โคบอลต์ออกไซด์) ดังนั้นถ้าเราสามารถรีดิวซ์โคบอลต์ออกไซด์ให้กลายเป็นโลหะโคบอลต์ได้ทั้งหมดถือว่าเราจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีประสิทธิภาพดีที่สุด อย่างไรก็ตามในระหว่างการรีดักชันโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิสูงพบว่าจะมีไอน้ำเกิดขึ้นมาเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (byproduct) โดยปริมาณไอน้ำที่เกิดขึ้นจะส่งผลต่อประสิทธิภาพการรีดักชันของโคบอลต์ออกไซด์



รูปที่ 1 แสดงสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับอะลูมินาโดย รูปบนเมื่อไม่มีรูเทเนียมเป็นตัวสนับสนุน และ รูปล่างคือ เมื่อมีรูเทเนียมเป็นตัวสนับสนุน [Jongsomjit et al., 2001]

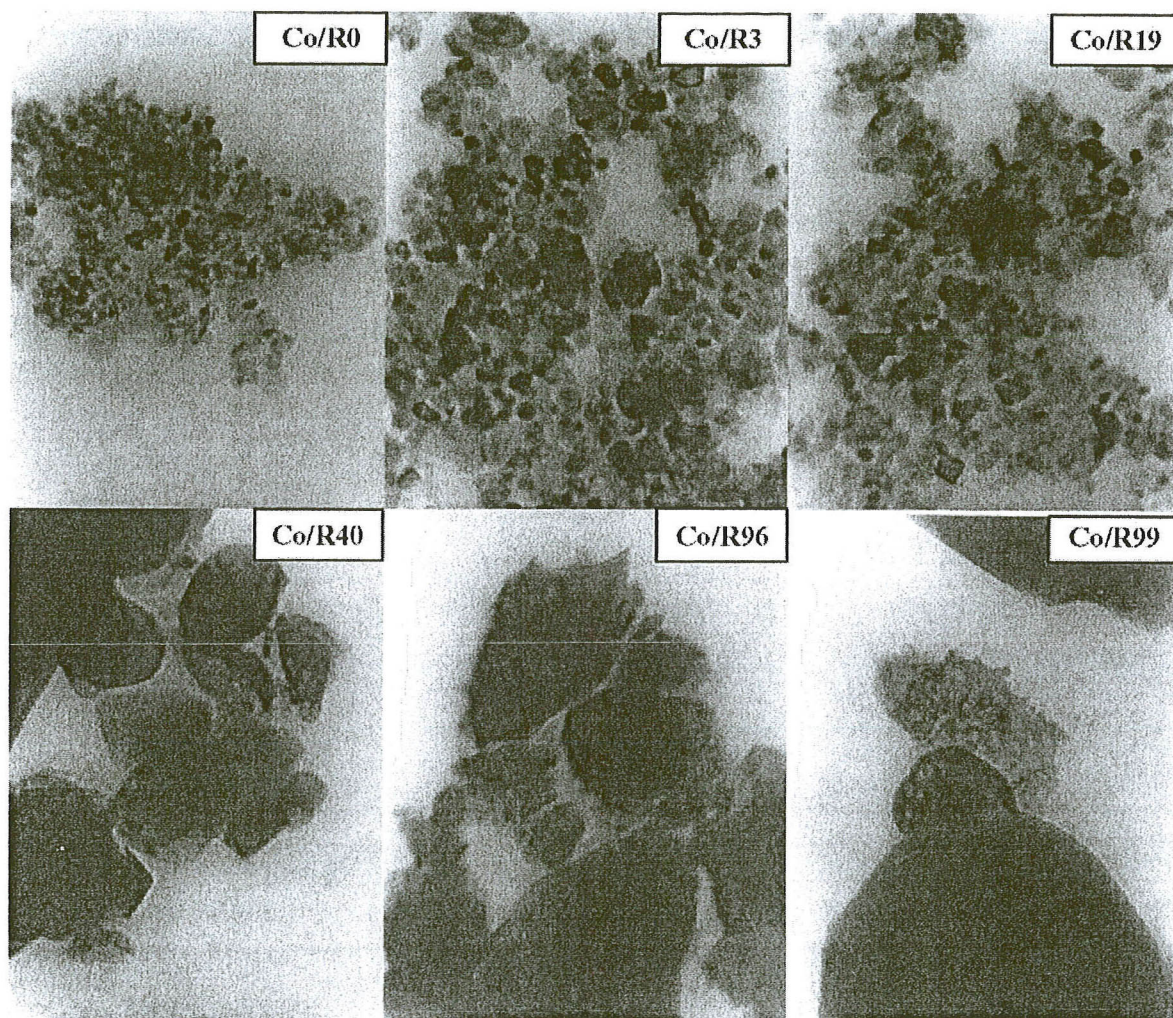
ทำให้การรีดิวซ์ของโคบอลต์ออกไซด์ไปเป็นโลหะโคบอลต์ยากขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ของโคบอลต์ลงไปในอะลูมินาและเกิดสารประกอบระหว่างโคบอลต์กับอะลูมินาขึ้น ซึ่งจากการทดสอบสารประกอบดังกล่าวโดยใช้รามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy) พบว่าสารประกอบดังกล่าวจะมีโครงสร้างต่างจากโคบอลต์อะลูมินेटที่มีโครงสร้างเป็นแบบสปินเนล (spinel) ซึ่งแสดงได้ตามรูปที่ 2



รูปที่ 2 แสดงรามานสเปกตร้าของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์รีดิวซ์ที่สภาวะต่างกัน[Jongsomjit et al., 2001]

การศึกษาพบว่าการใช้รูเทเนียมเป็นตัวสนับสนุนจะช่วยลดการเกิดสารประกอบดังกล่าวได้ นอกจากนี้งานวิจัยต่อมายังพบว่าการใช้แก๊สผสมระหว่างไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ในอัตราส่วนที่พอเหมาะในระหว่างการรีดักชันจะช่วยลดการเกิดสารประกอบดังกล่าวได้ [Jongsomjit and Goodwin, 2002] นอกจากนี้ยังพบอีกว่าการใช้เซอร์โคเนียเป็นตัวปรับปรุงตัวรองรับอะลูมินาก็จะทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นซึ่งเป็นผลมาจากประสิทธิภาพการรีดักชันที่เพิ่มขึ้นนั่นเอง [Jongsomjit et al., 2003]

นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาผลของตัวรองรับชนิดต่าง ๆ ที่มีต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วยได้แก่ ไทเทเนีย โดยพบว่าตัวรองรับไทเทเนียก็สามารถทำให้เกิดสารประกอบระหว่างโคบอลต์กับไทเทเนียได้ [Jongsomjit et al., 2004] งานวิจัยถัดมายังพบอีกว่าไทเทเนียที่มีเฟสต่างกันจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่สังเคราะห์ได้มีประสิทธิภาพต่างกัน โดยพบว่าถ้าตัวรองรับไทเทเนียมีเฟสผสมระหว่างอะนาทาสกับรูไทล์ในอัตราส่วน 19 ต่อ 81 จะให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวมากที่สุด [Jongsomjit et al., 2005a] โดยสามารถแสดงความสัมพันธ์ของเฟสและการกระจายตัวของโคบอลต์โดยใช้เทคนิค transmission electron spectroscopy (TEM) ได้ตามรูปที่ 3 โดยพบว่าโคบอลต์จะมีการกระจายตัวที่แตกต่างกันบนตัวรองรับไทเทเนียที่มีส่วนผสมของเฟสที่แตกต่างกัน โดยที่การกระจายตัวที่แตกต่างกันนี้จะส่งผลไปถึงปริมาณการดูดซับของไฮโดรเจนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา [Jongsomjit et al., 2005b] ทั้งนี้สามารถแสดงการกระจายตัวของโคบอลต์โดยใช้เทคนิค energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) ดังรูปที่

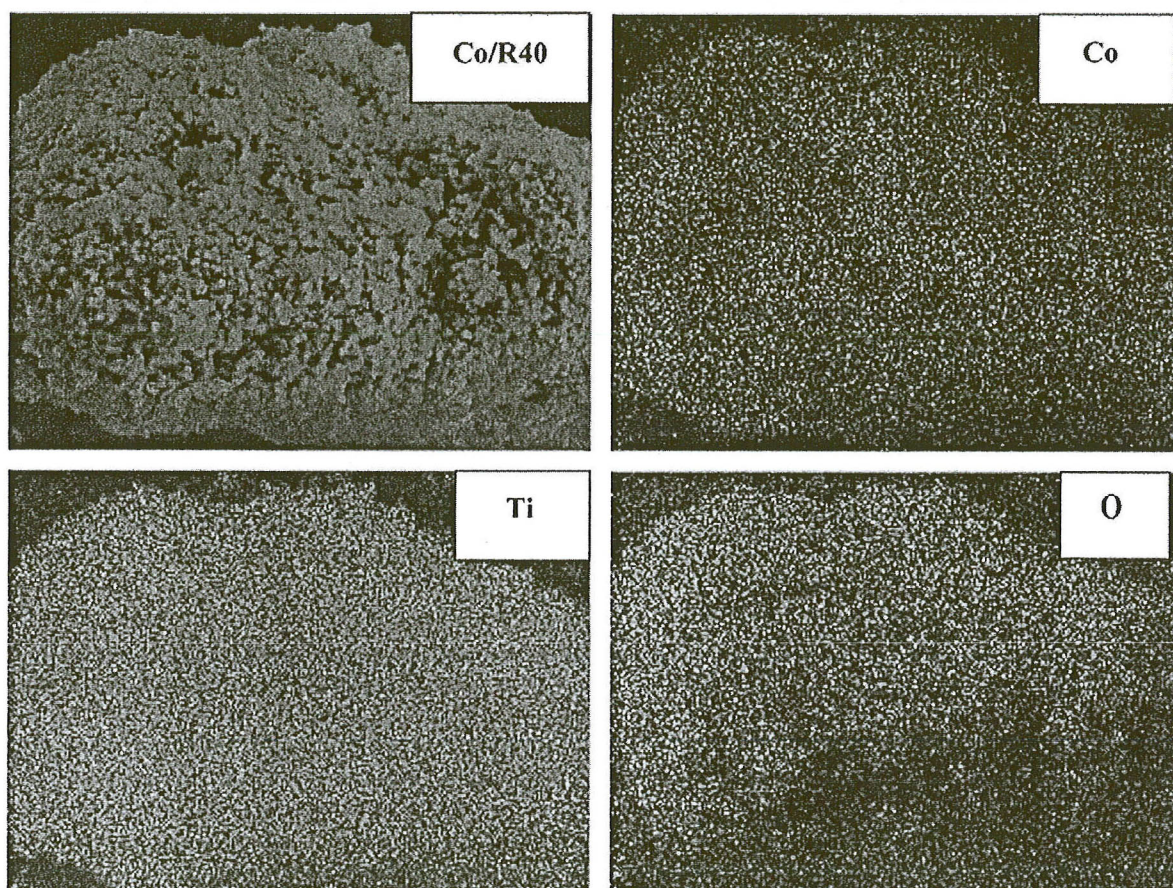


— 50 nm
100kV x 100k

รูปที่ 3 การกระจายตัวของโคบอลต์บนไทเทเนียมที่มีองค์ประกอบเฟสต่างกัน [Jongsomjit et al., 2005a]

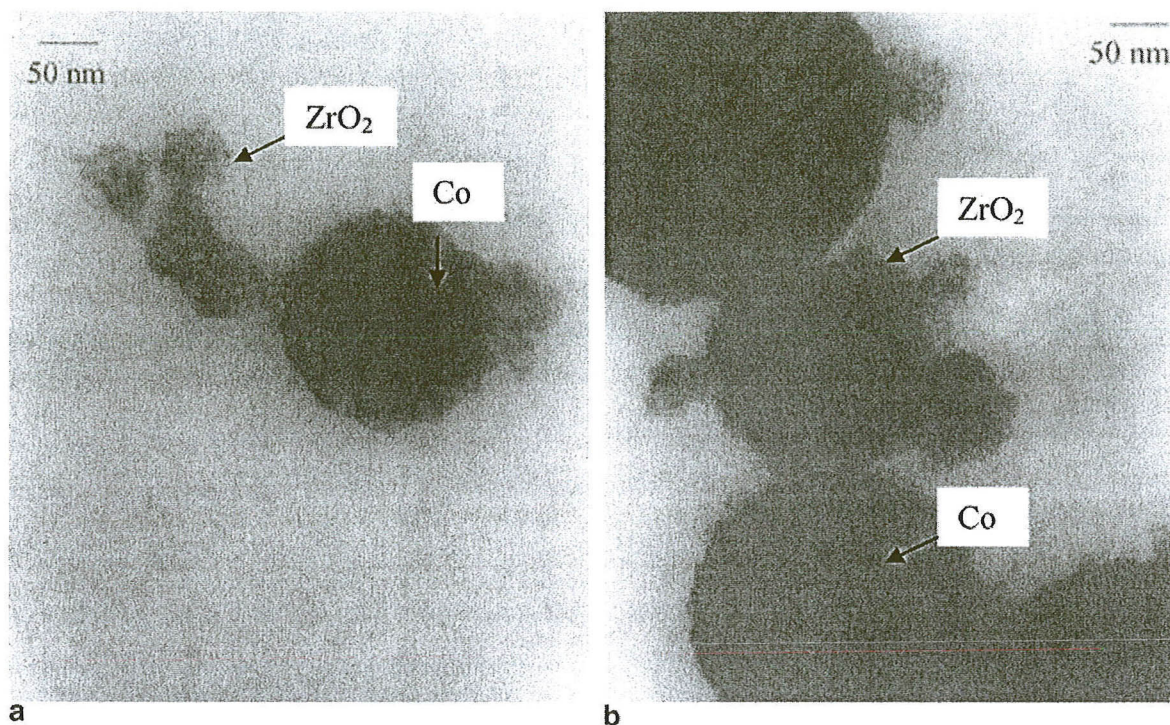


สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ	
ห้องสมุดงานวิจัย	
วันที่.....	17 มิ.ย. 2555
เลขทะเบียน.....	245218
เลขเรียกหนังสือ.....	



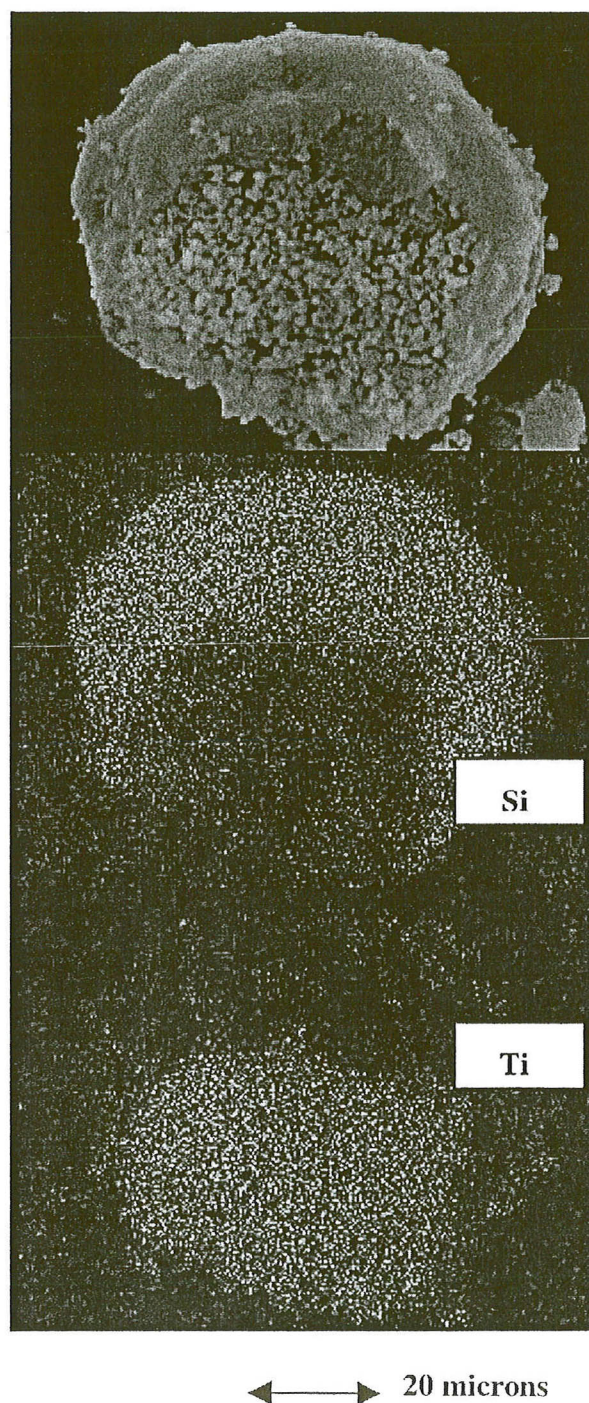
รูปที่ 4 แสดงการกระจายตัวของโคบอลต์บนไทเทเนียมที่มีเฟสรูไทล์ 40% โดยใช้เทคนิค EDX [Jongsomjit et al., 2005b]

นอกจากนี้งานวิจัยในช่วงต่อมายังพบว่าการใช้ตัวรองรับที่มีขนาดผลึกที่แตกต่างกัน เช่น ขนาดไมครอนและขนาดนาโน ก็จะทำให้โคบอลต์มีการกระจายตัวที่ต่างกัน โดยในปี 2006 Panpranot และคณะ [Panpranot et al., 2006] ได้ศึกษาสมบัติของโคบอลต์ที่กระจายตัวอยู่บนตัวรองรับเซอร์โคเนียที่มีขนาดต่างกันพบว่าโคบอลต์จะกระจายตัวดังรูปที่ 5 โดยตัวรองรับเซอร์โคเนียที่มีขนาดผลึกอยู่ในระดับนาโนเมตรจะให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวมากกว่าถึงสิบเท่า



รูปที่ 5 ภาพถ่าย TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียขนาดนาโน (a) ก่อนทำปฏิกิริยา และ (b) หลังทำปฏิกิริยา

งานวิจัยต่อมายังพบว่าการใช้ออกไซด์ผสมระหว่างซิลิกากับไทเทเนียก็ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ได้เช่นกัน โดยพบว่าปริมาณไทเทเนียที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ความว่องไวลดลงแต่ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่เป็นโซ่ยาวเพิ่มขึ้น [Jongsomjit et al., 2006] ออกไซด์ผสมระหว่างไทเทเนียกับซิลิกาสามารถแสดงได้ตามรูปที่ 6



รูปที่ 6 ภาพถ่าย SEM และ EDX ของออกไซด์ผสมระหว่างไทเทเนียมกับซิลิกา [Jongsomjit et al., 2006]

งานวิจัยต่อมายังพบว่าการใช้เซอร์โคเนียเป็นตัวปรับปรุงตัวรองรับไทเทเนียมที่มีเฟสต่างกันจะมีผลดีเฉพาะการปรับปรุงไทเทเนียมที่เป็นเฟสผสมเท่านั้น แต่ในกรณีของไทเทเนียมที่เป็นเฟสอะนาเทสเพียงอย่างเดียวจะให้ผลที่ด้อยกว่า [Wongsalee et al., 2006] นอกจากนี้ยังมีการศึกษาประสิทธิภาพของโคบอลต์บนตัวรองรับผสมซิลิกากับเซอร์โคเนียที่มีขนาดนาโน