บทที่ 2

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

รายละเอียดในบทนี้จะนำเสนองานวิจัยที่เกี่ยวข้องของตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาที่ใช้เป็นตัวรองรับของโคบอลต์ ซึ่งโคบอลต์เป็นโลหะว่องไวที่นิยมใช้ในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ โดยในตอนท้ายของบทนี้จะนำเสนองานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่เกี่ยวกับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

2.1 ตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา

Wang et al.[2010] ได้ศึกษาผลของการเติมเซอร์โคเนียในตัวรองรับซิลิกาโดยมีโลหะนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกเตรียมโดยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทดสอบโดยนำไปใช้ในปฏิกิริยาคาร์บอนมอนอกไซด์เมทาเนชันในแก๊สไฮโดรเจน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกามีประสิทธิภาพที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับซิลิกา และจากการศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า การเติมเซอร์โคเนียลงไปในตัวรองรับซิลิกาจะทำให้ตัวรองรับมีความเป็นกรดสูงขึ้นและมีอันตรกิริยาระหว่างนิกเกิลออกไซด์และตัวรองรับสูงขึ้น ตัวรองรับซิลิกาที่ผสมเซอร์โคเนียมีขนาดผลึกของนิกเกิลที่เล็ก, มีการกระจายตัวของนิกเกิลสูงและมีพื้นที่ผิวสูงถึง 553 ตารางเมตรต่อกรัม

Flego et al.[2001] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาแบบมีโซพอรัสโดยวิธีโซลเจล โดยทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณของเซอร์โคเนียในซิลิกาจนกระทั่งมีแต่ปริมาณของเซอร์โคเนียเพียงอย่างเดียว ตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกามีคุณลักษณะที่แตกต่างไปจากซิลิกาหรือเซอร์โคเนียบริสุทธิ์ โดยซิลิกามีความหนาแน่นของหมู่ไฮดรอกซิลต่ำ ไม่มีคุณสมบัติความเป็นกรด การเพิ่มปริมาณของเซอร์โคเนียมจะเพิ่มความเป็นกรดในตัวรองรับ นอกจากนี้อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกากับเซอร์โคเนีย และกระบวนการทำให้แห้งมีอิทธิพลต่อคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวรองรับเชิงประกอบ โดยที่พื้นที่ผิวที่พบมากที่สุดคือ 900 ตารางเมตรต่อกรัมเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่อเซอร์โคเนียเท่ากับ

Tarafdar et al.[2005] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ตัวรองรับผสมของซิลิกากับเซอร์โคเนียแบบมีโซพอรัส โดยวิธีโซลเจลโดยใช้โซเดียมซิลิเกต และสารประกอบเชิงซ้อนคาร์บอเนตของเซอร์โคเนียมในสภาวะเบส ได้ตัวรองรับผสมของซิลิกากับเซอร์โคเนียแบบมีโซพอรัส พบว่าตัวรองรับมีการกระจายตัวของรูพรุนที่สูงและมีความเป็นกรดที่ตัวรองรับ มีพื้นผิวที่สูงคือ 360-500 ตารางเมตรต่อกรัม ที่อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่อเซอร์โคเนียมตั้งแต่ 2 ถึง 0.5

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

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

Damyanova et al.[2002] ได้ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมบนตัวรองรับอะลูมินาและซิลิกา โดยตัวรองรับทั้งสองจะถูกเติมด้วยเซอร์โคเนียในปริมาณต่างๆโดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกเตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก จากการศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าการเติมเซอร์โคเนียในปริมาณเล็กน้อยในตัวรองรับทำให้เกิดการกระจายตัวของโมลิบดีนัมออกไซด์โดยเฉพาะบนตัวรองรับซิลิกา ตัวรองรับเชิงประกอบซิลิกากับอะลูมินาโดยมีโมลิบดีนัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงความเป็นกรดลิวอิสมากกว่าเมื่อเทียบกับตัวรองรับเชิงประกอบซิลิกากับเซอร์โคเนีย การเติมเซอร์โคเนียมีผลต่อคุณสมบัติการรีดิวซ์ของโมลิบดีนัม การรีดักชันของโมลิบดีนัมออกไซด์บนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับอะลูมินาทำง่ายกว่าเมื่อเทียบกับตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา โดยที่ตัวรองรับซิลิกาและอะลูมินาที่มีการ

เติมเซอร์โคเนียจะใช้ปริมาณไฮโดรเจนลดลงระหว่างการทำรีดักชันเนื่องมาจากการเกิดอันตรกิริยาที่สูงระหว่างโมลิบดีนัมกับตัวรองรับเชิงประกอบ

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

2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดไฮโดรจิเนชันของการไฮโดรจิเนชันคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์

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

C Hydrogenation	CO Hydrogenation	CO_2 Hydrogenation
	$CO+* \leftrightarrow CO*$	$CO_2+* \leftrightarrow CO_2*$
$H_2+2* \leftrightarrow 2H*$	$H_2+2* \leftrightarrow 2H*$	$H_2+2* \leftrightarrow 2H*$
		$CO_2*+Co \leftrightarrow CO*+CoO$
	$CO*+Co \leftrightarrow C*+CoO$	$CO*+Co \leftrightarrow C*+CoO$
$C*+H* \leftrightarrow CH*+*$	$C*+H* \leftrightarrow CH*+*$	$C*+H* \leftrightarrow CH*+*$
$CH*+H* \leftrightarrow CH_2*+*$	$CH*+H* \leftrightarrow CH_2*+*$	$CH*+H* \leftrightarrow CH_2*+*$
$CH_2*+H* \leftrightarrow CH_3*+*$	$CH_2*+H* \leftrightarrow CH_3*+*$	$CH_2*+H* \leftrightarrow CH_3*+*$
$CH_3*+H* \leftrightarrow CH_4+2*$	$CH_3*+H* \leftrightarrow CH_4+2*$	$CH_3*+H* \leftrightarrow CH_4+2*$
	$CoO+H* \leftrightarrow OH*+Co$	$CoO+H* \leftrightarrow OH*+Co$
	$OH*+H* \leftrightarrow H_2O+2*$	$OH*+H* \leftrightarrow H_2O+2*$
		or
		$CO*+H* \leftrightarrow COH*+*$
		$COH*+H* \leftrightarrow H_2CO*+*$
		$H_2CO*+Co \leftrightarrow CH_2*+CoO$

รูปที่ 2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของคาร์บอน, คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ [Lahtinen et al.1994]

Chen และ Shen [2011] ได้ทำการศึกษาผลการเติมเซอร์โคเนียในตัวรองรับซิลิกาโดยมีโคบอลค์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมและนำไปทดลองหาความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรป พบว่าเมื่อทำการเพิ่มปริมาณโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 20 เป็น 80 เปอร์เซ็นต์จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยามากขึ้น และเมื่อเติมเซอร์โคเนียลงในตัวรองรับจะช่วยให้โคบอลต์มีการกระจายตัวและมีการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ของโคบอลต์ที่เพิ่มมากขึ้น

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

ในช่วง 217-232 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อเติมเซอร์โคเนียลงในตัวรองรับซิลิกาจะทำให้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของคาร์บอนมอนอกไซด์สูงขึ้น

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

Moradi et al.[2003] ได้ศึกษาผลของการโปรโมตเซอร์โคเนียของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาในปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรป โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกเตรียมโดยวิธีเพอร์ซูโดโซลเจล พบว่าการเพิ่มขึ้นของเซอร์โคเนียมทำให้อันตรกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์กับซิลิกาลดลง และถูกแทนที่โดยอันตรกิริยาระหว่างโคบอลต์กับเซอร์โคเนียม ซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรีดักชันที่สูงที่อุณหภูมิต่ำ ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาและการเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอนมวลอะตอมที่สูงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกโปรโมตด้วยเซอร์โคเนียมจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนของเซอร์โคเนียมเพิ่มขึ้น เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาทำภายใต้อัตราส่วนโดยโมลไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอไซด์เท่ากับ 2 ,อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส, ความดัน 8 บาร์ นาน 240 ชั่วโมง