

บทที่ 3

ทฤษฎี

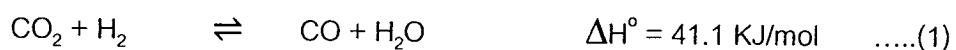
ในบทนี้จะนำเสนอรายละเอียดเกี่ยวกับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ และวัสดุที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นซิลิกา, เซอร์โคเนีย และโคบอลต์

3.1 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเป็นปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนให้กับสารประกอบที่ไม่อิ่มตัวซึ่งก็คือสารประกอบที่มีพันธะคู่หรือพันธะสามให้กลายเป็นสารประกอบอิ่มตัว โดยที่กลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ขั้นตอนดังนี้

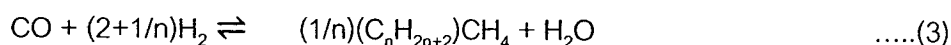
1. ปฏิกิริยาซิพของน้ำและแก๊สแบบผ่นกลับ (Reverse water gas shift, RWGS)

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



2. ปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรป (Fischer-Tropsch reaction)

ปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปเป็นปฏิกิริยาที่คิดค้นขึ้นโดยนักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมัน 2 ท่านคือ ฟิชเชอร์และโทรป เป็นปฏิกิริยาที่ทำการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนปฏิกิริยาหลักของปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปประกอบไปด้วย 4 ปฏิกิริยาย่อยดังนี้



โดยปฏิกิริยาที่ (2) เป็นปฏิกิริยาการเกิดมีเทน ปฏิกิริยาที่ (3) คือปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลใหญ่กว่ามีเทน ปฏิกิริยาที่ (4) คือปฏิกิริยาซีฟของน้ำและแก๊ส (Water gas shift, WGS) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่ต้องการให้เกิดขึ้น และปฏิกิริยาที่ (5) คือปฏิกิริยาการเกิดโค้กหรือการเกิดคาร์บอนปกคลุมพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้ โดยธรรมชาติปฏิกิริยาซีฟเซอร์-โพรปเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนสูง โดยเป็นการพอลิเมอไรเซชันของ CH_x มอนอเมอร์สร้างเป็นสายโซ่ยาวของไฮโดรคาร์บอนโดยมีมีเทนเป็นผลิตภัณฑ์หลัก อย่างไรก็ตามการกระจายของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนมีอยู่หลายปัจจัยยกตัวอย่างเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา, สารเติมแต่ง และสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา [จุงใจ บัณฑิต , 2552]

อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้ผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนสามารถเขียนสมการได้โดยตรง [Degle et al., 2007] ดังสมการ



3.2 ซิลิกา

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

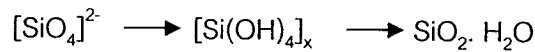
ตารางที่ 3.1 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพทั่วไปของซิลิกา

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

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

ซิลิกาเป็นตัวรองรับที่มีพื้นผิวสูงและได้รับความนิยมในการนำไปใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมต่างๆ ซิลิกามีความเสถียรทางความร้อนที่ต่ำกว่าอะลูมินาในบรรยากาศบางประเภทและอาจเกิดสารประกอบไฮดรอกไซด์ที่ระเหยได้เมื่อสัมผัสกับไอน้ำ นอกจากนี้ยังขึ้นรูปได้ยากกว่า ซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวสูงนี้สามารถเตรียมได้จากการเผาออร์แกโนซิลิเกตหรือการนิวทริลไลเซชันของสารละลายอัลคาไลน์ของซิลิเกต เป็นกรดพอลิเมอร์ริกซิลิก ซึ่งตกตะกอนเป็นไฮเดรตเจล สายโซ่ของพอลิเมอร์ริกซิลิกจะเกิดเป็นโครงข่ายที่มีพื้นที่ผิวที่สูง มีรูพรุนที่

เชื่อมต่อกันที่มีขนาดต่างๆ จากนั้นไปอบแห้งและเผาก็จะได้ซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวที่สูง 300-400 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการเผา



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

ในปัจจุบันการสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนที่สูงมีหลายชนิดดังตัวอย่างในตารางที่ 3.2

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

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

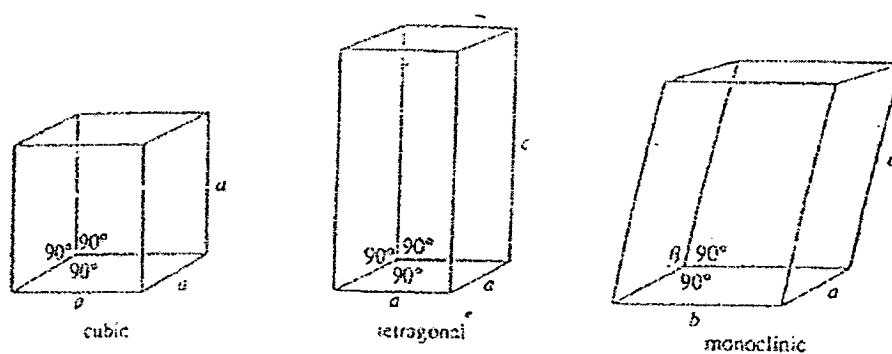
3.3 เซอร์โคเนีย

เซอร์โคเนียหรือเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) มีรูปร่างผลึกอยู่ทั้งหมด 3 เฟสคือ มอนอคลินิก (monoclinic), เตตระโกนอล (tetragonal), และคิวบิกหรือลูกบาศก์ (Cubic) โครงสร้างของเซอร์โคเนียเฟสต่างๆ แสดงดังรูปที่ 3.1 และ 3.2 เฟสของมอนอคลินิกมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงถึง 1,170 องศาเซลเซียส ซึ่งอุณหภูมิ 1,170 องศาเซลเซียส เฟสของมอนอคลินิกจะมีการเปลี่ยนเฟสไปเป็นเฟสเตตระโกนอล ซึ่งเฟสเตตระโกนอลมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงถึง 2,370 องศาเซลเซียส โดยที่เฟสเตตระโกนอลเป็นเฟสที่มีความสำคัญมากในการนำเซอร์โคเนีย

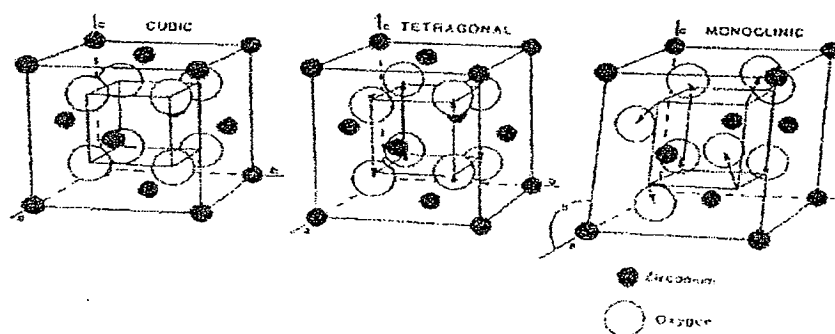
มาใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนเฟสคิวบิกมีความเสถียรที่อุณหภูมิมากกว่า 2,370 องศาเซลเซียส ลักษณะทั่วไปของการเปลี่ยนเฟส เฟสเตตระโกนอลที่มีอุณหภูมิสูงหรือเฟสคิวบิกสามารถถูกลดความร้อนในอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิต่ำ อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิต่ำ เฟสเตตระโกนอลของเซอร์โคเนียถูกพบเมื่อถูกเตรียมโดยการเตรียมแบบตกตะกอนจากสารละลายเกลือหรือการสลายตั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

ตารางที่ 3.3 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพทั่วไปของเซอร์โคเนีย

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



รูปที่ 3.1 แสดงหน่วยเซลล์ของโครงร่างผลึกแต่ละเฟส [West, 1997]



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

3.4 โคบอลต์ [Young, 1960; Othmer, 1991]

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

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

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

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

ตารางที่ 3.4 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพทั่วไปของโคบอลต์

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