

บทที่ 5

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

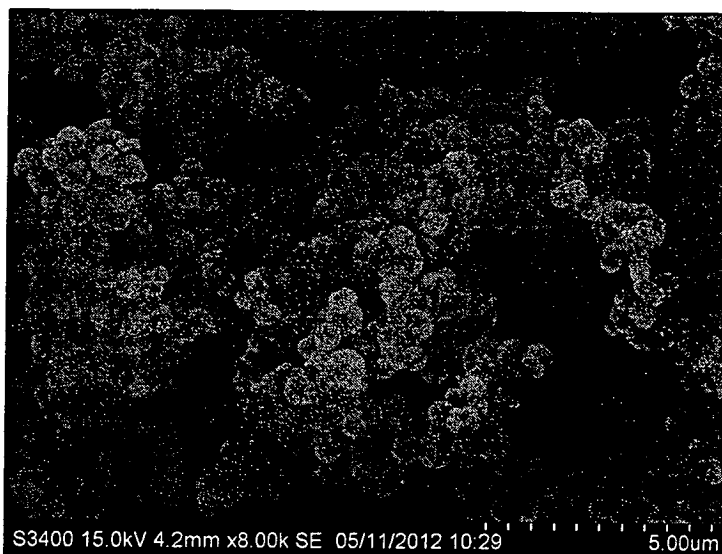
ในบทนี้จะเป็นการศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเชิงประกอบเซอริโคเนียกับซิลิกาโดยมีโคบอลต์เป็นโลหะร่องไว และศึกษาคุณสมบัติการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งบทนี้จะถูกแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ส่วนที่หนึ่งจะอธิบายถึงคุณลักษณะของตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอริโคเนียกับซิลิกา ส่วนที่สองจะอธิบายถึงคุณลักษณะและความร่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอริโคเนียกับซิลิกา

5.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวรองรับ

ในส่วนนี้จะอธิบายคุณลักษณะของตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอริโคเนียกับซิลิกาโดยการกระจายเซอริโคเนียบนตัวรองรับซิลิกา ซึ่งจะใช้วิธีการไฮโดรไลซิสของเซอริโคเนียมพอพรอกไซด์

5.1.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวรองรับซิลิกา (SSP)

การศึกษาคุณลักษณะโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ใช้สำหรับศึกษาคุณลักษณะสัญญาณของตัวรองรับซิลิกา จากรูปที่ 5.1 พบว่าตัวรองรับซิลิกามีลักษณะเป็นทรงกลม



รูปที่ 5.1 แสดงภาพตัวรองรับซิลิกาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

พื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวรองรับซิลิกาสามารถหาได้จากเทคนิคการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน ซึ่งได้ผลการทดลองดังในตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 แสดงพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวรองรับซิลิกา

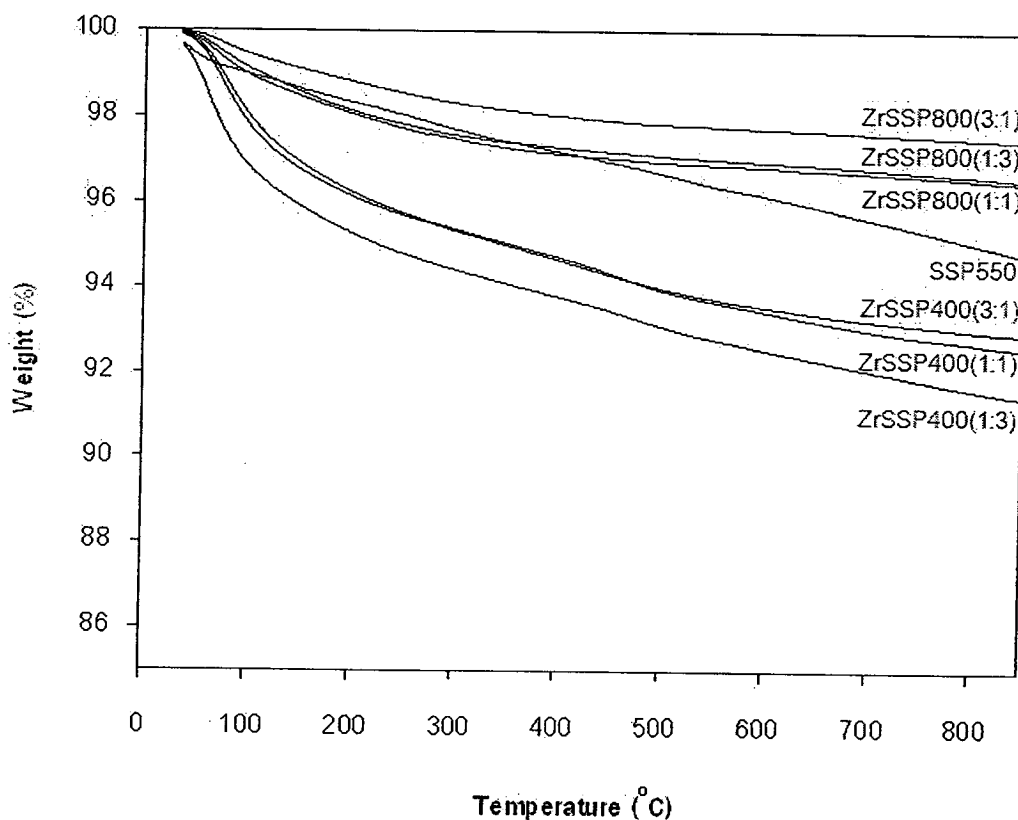
ตัวรองรับ	พื้นที่ผิว (m^2/g)	ปริมาตรรูพรุน (cm^3/g)	ขนาดรูพรุน (nm)
SSP550	919	0.78	1.99

5.1.2 การศึกษาคุณลักษณะของตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา (ZrSSP)

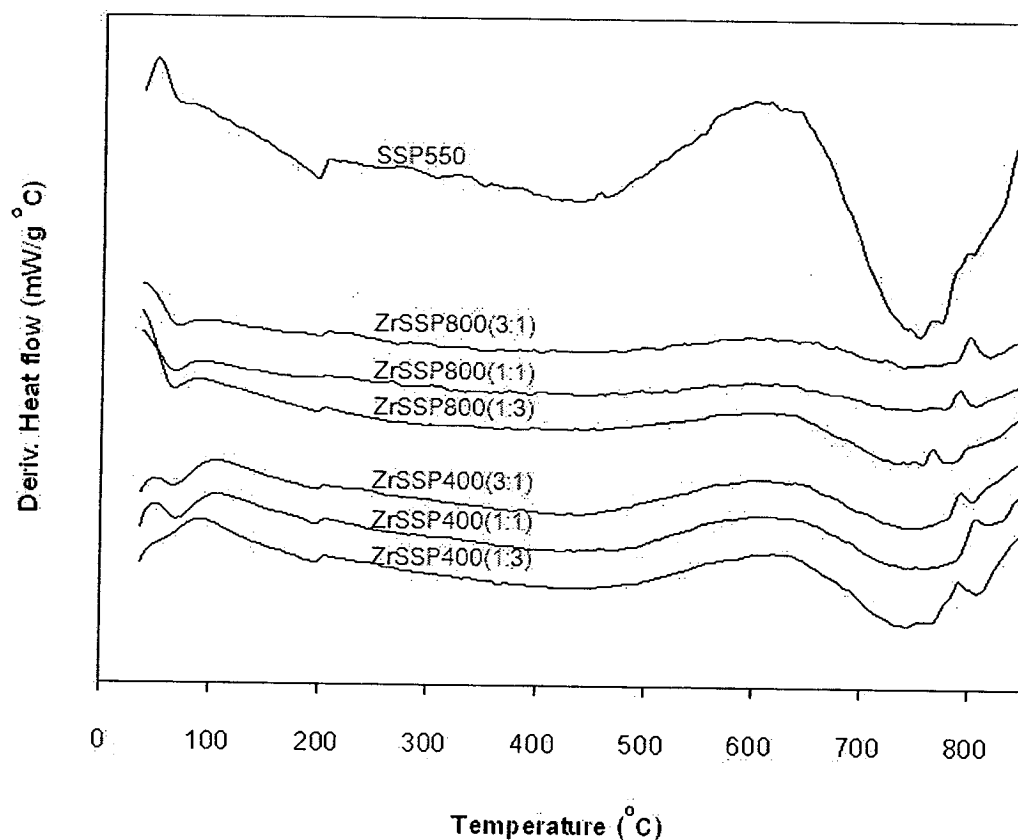
ในส่วนนี้จะอธิบายคุณลักษณะของตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาโดยการกระจายเซอร์โคเนียบนตัวรองรับซิลิกา ซึ่งจะใช้วิธีการไฮโดรไลซิสของเซอร์โคเนียมพอพรอกไซด์ โครงสร้าง, ความเป็นผลึก, คุณสมบัติทางความร้อน และลักษณะสัญญาณของตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาสามารถศึกษาได้จากเทคนิคต่างๆ เช่นการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน, วิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน, การวิเคราะห์วัดโดยความร้อน และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

5.1.2.1 การวิเคราะห์วัดโดยความร้อน (TGA)

การวิเคราะห์ทางความร้อนเป็นการศึกษาน้ำหนักที่หายไปของตัวเร่งปฏิกิริยา รูปที่ 5.2 แสดงน้ำหนักที่หายไปของตัวรองรับชนิดต่างๆ จากรูปตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกามีน้ำหนักที่หายไปอยู่ในช่วง 2.0-8.0 เปอร์เซ็นต์ การแคลไซน์ตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดการต้านทานความร้อน (thermal resistance) ที่ดีเนื่องจากมีน้ำหนักลดลงน้อย ในขณะที่การแคลไซน์ตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เซอร์โคเนียที่เติมลงไปจะไปลดการต้านทานความร้อนของตัวรองรับ ZrSSP400(1:3), ZrSSP400(1:1) และ ZrSSP400(3:1)



รูปที่ 5.2 แสดงน้ำหนักที่หายไปของตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา



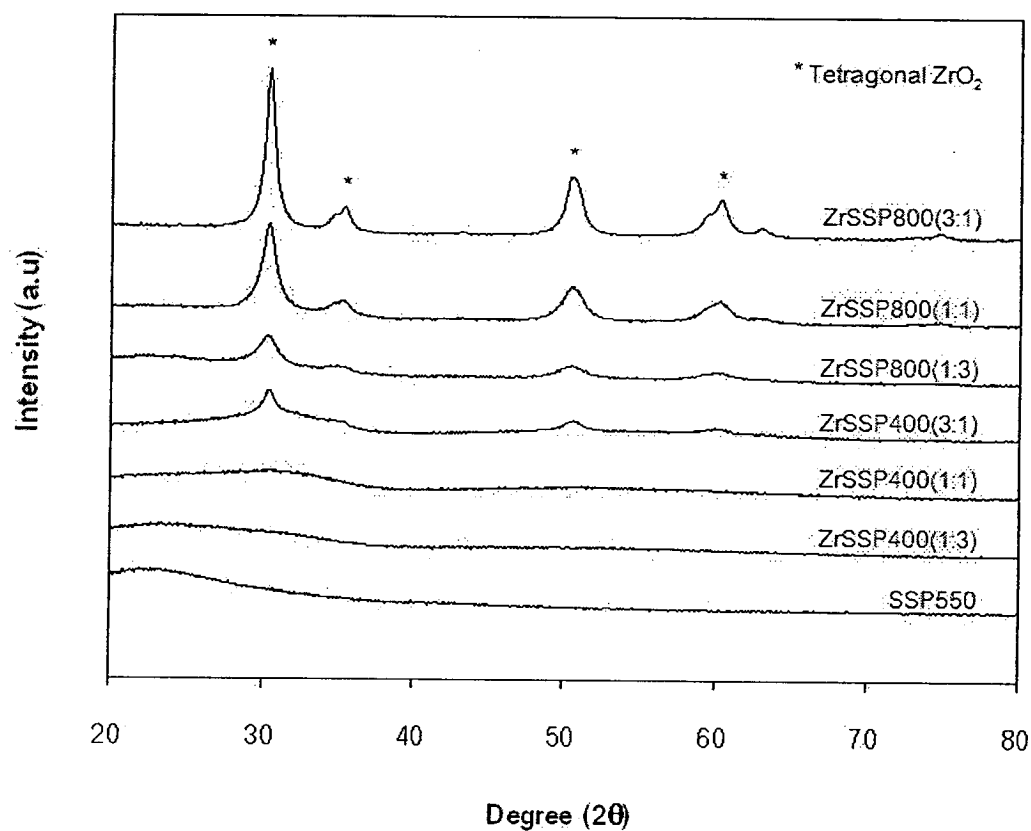
รูปที่ 5.3 แสดงกราฟ DTA ของตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา

รูปที่ 5.3 แสดงกราฟ DTA ของตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา จากรูปพบพีคเอ็นโดเทอร์มิกในช่วงอุณหภูมิ 30-400 องศาเซลเซียส มวลที่หายไปเกิดจากการสลายตัวของน้ำที่ถูกดูดซับทางกายภาพ และพีคเอ็นโดเทอร์มิกของตัวรองรับซิลิกาในช่วงอุณหภูมิ 400-850 องศาเซลเซียส มวลที่หายไปอาจเกิดจากการสลายตัวของหมู่ไฮดรอกซิลที่ผิวของซิลิกา [แจษฎาภรณ์ เรืองมะเริง, 2549]

5.1.2.2 วิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (XRD)

โครงสร้างผลึกและองค์ประกอบเฟสจะต้องมีขนาดผลึกมากกว่า 3-5 นาโนเมตรขึ้นไปถึงจะสามารถวัดได้ด้วยเทคนิคการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ โดยจะทำการวัดที่มุมตั้งแต่ 20° ถึง 80°

การกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวรองรับซิลิกา (SSP) และตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา (ZrSSP) ก่อนการเคลือบฝังแบบเปียกกับโลหะวงโคบอลต์ที่อุณหภูมิในการแคลไซน์ต่างๆเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และที่อัตราส่วนต่างๆของเซอร์โคเนียกับซิลิกาแสดงในรูปที่ 5.4 ตัวรองรับซิลิกาที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง SSP550 การกระเจิงรังสีเอ็กซ์ไม่พบพีค ดังนั้นตัวรองรับซิลิกาจึงมีลักษณะเป็นอสัณฐาน (amorphous) การกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาพบ 4 พีคที่มุม 30° , 35° , 50° และ 60° ซึ่งระบุได้ว่าเป็นเฟส เดตระโกนอลของเซอร์โคเนีย [Soisuwan et al., 2006] ตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียซิลิกาที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ZrSSP400(1:3) และ ZrSSP400(1:1) ไม่พบพีคของเซอร์โคเนียอาจเนื่องมาจากเซอร์โคเนียมีการกระจายตัวที่ดึบนตัวรองรับซิลิกา ในขณะที่ตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา ZrSSP400(3:1) เริ่มพบพีคของเซอร์โคเนียเนื่องมาจากมีปริมาณเซอร์โคเนียที่มาก ตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียซิลิกาที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ZrSSP800(1:3), ZrSSP800(1:1) และ ZrSSP800(3:1) พบพีคของเซอร์โคเนียที่สูงมากขึ้นเมื่อเทียบกับตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนระหว่างเซอร์โคเนียกับซิลิกาเดียวกันซึ่งเกิดจากการซินเทอริง (sintering) สรุปได้ว่าอุณหภูมิที่สูงที่ใช้ในการแคลไซน์ตัวรองรับมีผลทำให้เกิดการซินเทอริง ผลจากการเกิดซินเทอริงทำให้ผลึกของเซอร์โคเนียมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยที่ขนาดผลึกของเซอร์โคเนียแสดงในตารางที่ 5.2



รูปที่ 5.4 แสดงการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวรองรับชนิดต่างๆ

ตารางที่ 5.2 แสดงขนาดผลึกของเซอร์โคเนียบนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา

ตัวรองรับ	ขนาดผลึก Zr (nm)*
ZrSSP400(1:3)	-
ZrSSP400(1:1)	-
ZrSSP400(3:1)	7.1
ZrSSP800(1:3)	7.3
ZrSSP800(1:1)	8.6
ZrSSP800(3:1)	12.5

*ขนาดผลึกได้มาจากการคำนวณโดยสมการเชอเรอร์ (Scherrer equation) จากเครื่อง XRD Bruker รุ่น D8 advance

5.1.2.3 วิธีการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน (BET)

พื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา (ZrSSP) ก่อนการเคลือบฝังแบบเปียกกับโลหะร่องไวโคบอลต์ที่อุณหภูมิในการแคลไซน์ต่างๆเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และที่อัตราส่วนต่างๆของเซอร์โคเนียกับซิลิกาแสดงในตารางที่ 5.3 ซึ่งได้มาจากการทดลองด้วยเทคนิควิธีการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน

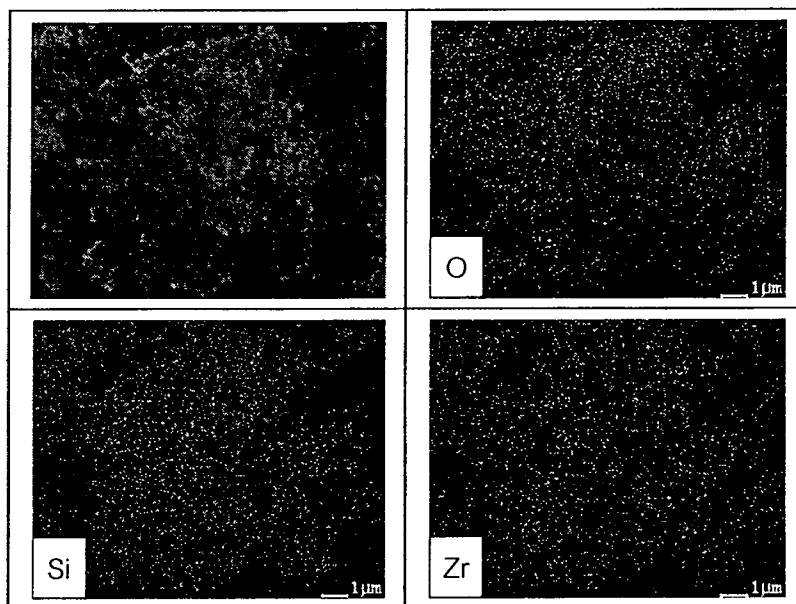
ตารางที่ 5.3 แสดงพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาก่อนการเคลือบฝังแบบเปียกกับโลหะร่องไวโคบอลต์

ตัวรองรับ	พื้นที่ผิว (m^2/g)	ปริมาตรรูพรุน (cm^3/g)	ขนาดรูพรุน (nm)
ZrSSP400(1:3)	781	0.66	2.23
ZrSSP400(1:1)	603	0.51	2.56
ZrSSP400(3:1)	398	0.36	2.97
ZrSSP800(1:3)	730	0.50	2.71
ZrSSP800(1:1)	492	0.25	3.11
ZrSSP800(3:1)	231	0.17	4.17

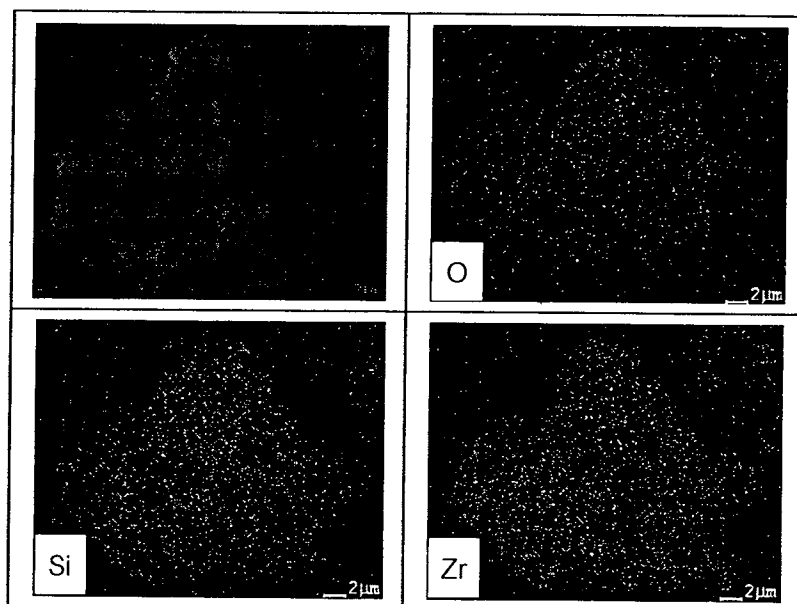
จากตารางที่ 5.3 พบว่าพื้นที่ผิวของตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา (ZrSSP) ทุกตัวมีพื้นที่ผิวน้อยกว่าตัวรองรับซิลิกา (SSP) ตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ZrSSP400(1:3), ZrSSP400(1:1) และ ZrSSP400(3:1) มีพื้นที่ผิวลดลงตามลำดับเนื่องจากปริมาณที่มากขึ้นของเซอร์โคเนียที่ไปอุดตันรูพรุนของซิลิกา ในขณะที่ตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ZrSSP800(1:3), ZrSSP800(1:1) และ ZrSSP800(3:1) จะมีการชินเทอร์ริงเกิดขึ้น ซึ่งส่งผลทำให้มีพื้นที่ผิวลดลงและมีขนาดรูพรุนใหญ่ขึ้น เมื่อเทียบกับตัวรองรับที่มีอัตราส่วนระหว่างเซอร์โคเนียกับซิลิกาเดียวกัน โดยที่การเกิดชินเทอร์ริงจะเด่นชัดที่อัตราส่วนระหว่างเซอร์โคเนียกับซิลิกา คือ (1:1) และ (3:1)

5.1.2.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDX)

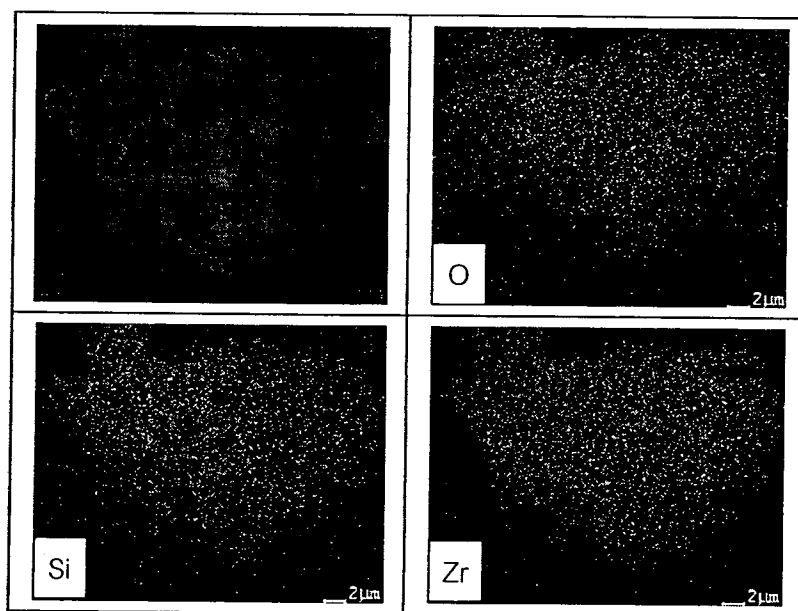
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน ใช้ในการศึกษาพื้นผิว, ลักษณะ และการกระจายตัวของธาตุนับตัวรองรับ ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการกระจายตัวของธาตุนับตัวรองรับแสดงในรูปที่ 5.5-5.10 และตารางที่ 5.4 โดยจุดสีขาวแสดงถึงตำแหน่งที่มีความเข้มข้นที่สูงของซิลิกา, เซอร์โคเนีย และออกซิเจนบนพื้นผิว จากรูปพบว่าเซอร์โคเนียมีการกระจายตัวบนซิลิกา จากตารางที่ 5.4 พบว่าโดยส่วนใหญ่แล้วเซอร์โคเนียจะอยู่ที่ผิวของตัวรองรับซิลิกา ซึ่งดูได้จากปริมาณเซอร์โคเนียในตารางที่มากกว่าอัตราส่วน ทั้งนี้เนื่องจากอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานเป็นเทคนิคกึ่งพื้นผิวที่ความลึกน้อยกว่า 5 ไมครอน



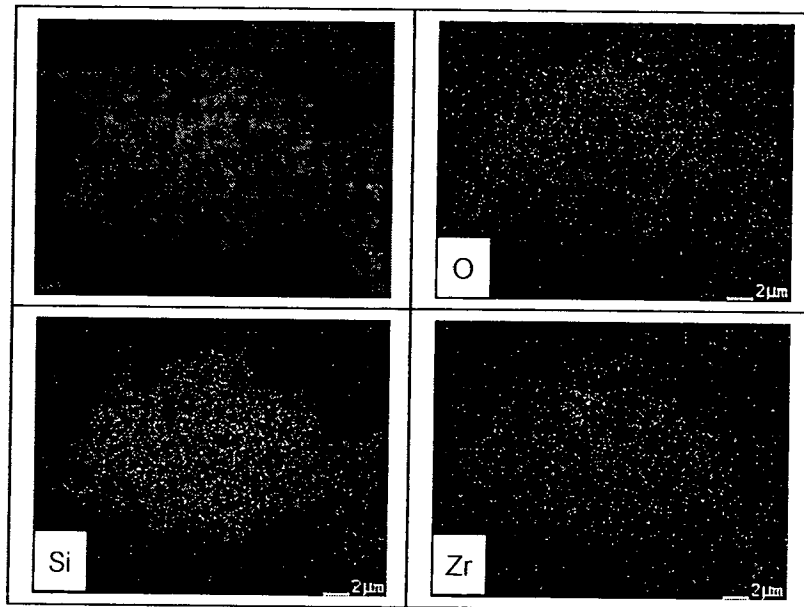
รูปที่ 5.5 แสดงภาพตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา ZrSSP400(1:3) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



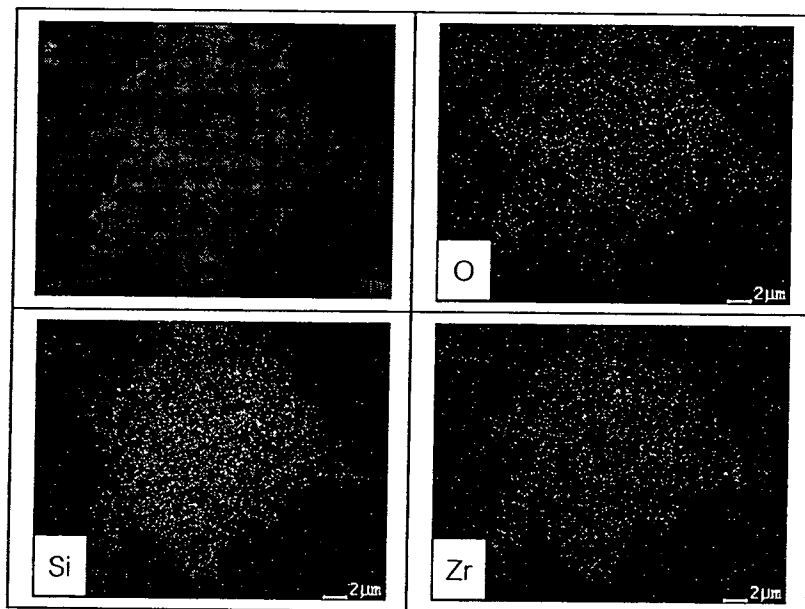
รูปที่ 5.6 แสดงภาพตัวกรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา ZrSSP400(1:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



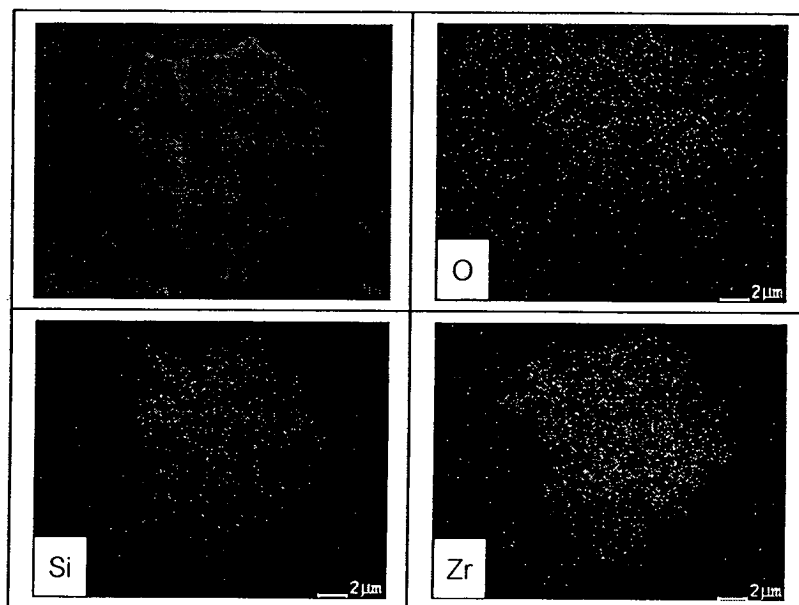
รูปที่ 5.7 แสดงภาพตัวกรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา ZrSSP400(3:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



รูปที่ 5.8 แสดงภาพตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา ZrSSP800(1:3) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



รูปที่ 5.9 แสดงภาพตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา ZrSSP800(1:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



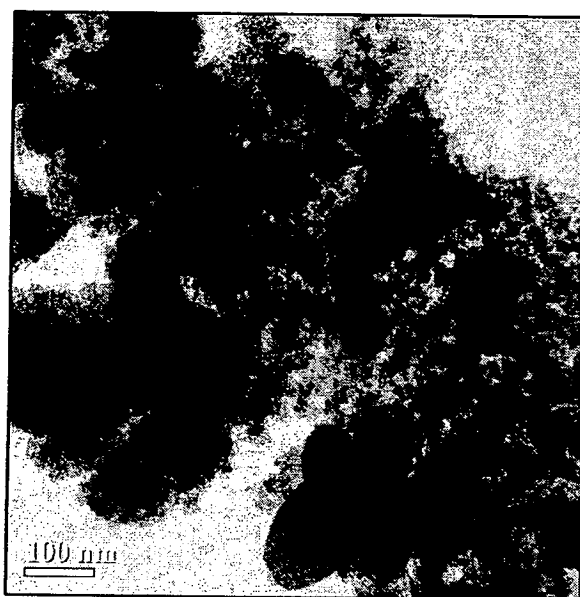
รูปที่ 5.10 แสดงภาพตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา ZrSSP800(3:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ตารางที่ 5.4 แสดงส่วนประกอบของธาตุในตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาที่ได้จากอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน

ตัวรองรับ	% โดยน้ำหนัก			% โดยอะตอม		
	Si	Zr	O	Si	Zr	O
SSP550	50.99	-	49.01	37.21	-	62.79
ZrSSP400(1:3)	34.57	25.61	39.82	30.77	7.02	62.22
ZrSSP400(1:1)	15.37	48.77	35.86	16.47	16.09	67.45
ZrSSP400(3:1)	12.03	57.20	30.77	14.38	21.05	64.56
ZrSSP800(1:3)	29.96	25.26	44.78	25.75	6.68	67.57
ZrSSP800(1:1)	22.48	39.41	38.10	22.15	11.95	65.90
ZrSSP800(3:1)	9.69	58.34	31.97	11.57	21.44	66.99

5.1.2.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ใช้ในการศึกษาการกระจายตัวของเซอร์โคเนียบนตัวรองรับซิลิกา ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านแสดงในรูปที่ 5.11 จากรูปจุดสีดำแสดงถึงเซอร์โคเนียบนตัวรองรับซิลิกาซึ่งมีการกระจายตัวที่ดี ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านให้ผลที่เหมือนกันกับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



รูปที่ 5.11 แสดงภาพตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา ZrSSP800(1:3) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

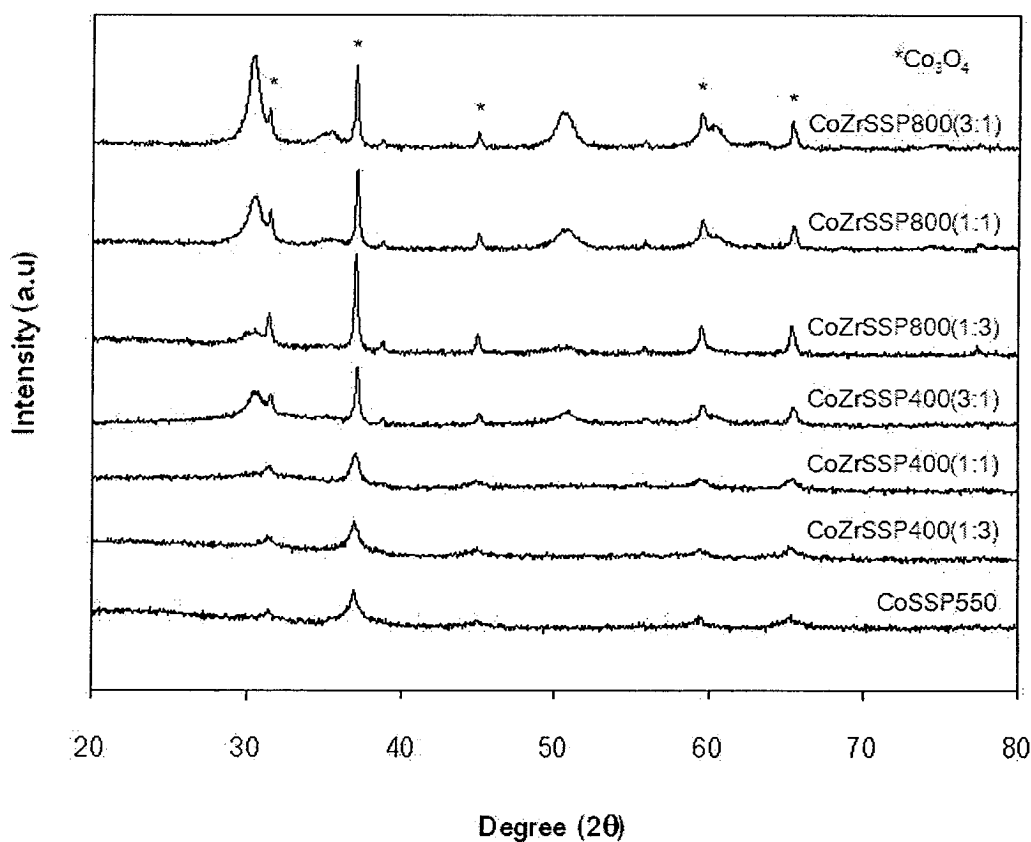
5.2 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา

ในส่วนนี้จะอธิบายการศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาโดยใช้วิธีเคลือบผิบบนเปียกของโคบอลต์ (II) ในเตรตเฮกซะไฮเดรต เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์จะประกอบไปด้วย วิธีการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน, การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระเจิงรังสีเอ็กซ์, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน,

เครื่องวิเคราะห์ที่ติดตั้งแบบโปรแกรมอนุกรมวิธาน และการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

5.2.1 วิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (XRD)

ตัวรองรับซิลิกา (SSP) และตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา (ZrSSP) จะถูกเคลือบฝังด้วยโคบอลต์ 20 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ภายหลังจากการแคลไซน์ในอากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง การกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวจะถูกแสดงในรูปที่ 5.12 จากรูปการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวจะพบพีคที่มุม 31° , 37° , 45° , 59° และ 65° ซึ่งเป็นพีคของโคบอลต์ออกไซด์ Co_3O_4 [Janlamool et al., 2011] ขนาดผลึกของโคบอลต์ออกไซด์จะแสดงในตารางที่ 5.5 โดยขนาดผลึกของโคบอลต์ออกไซด์จะใหญ่ขึ้นเมื่อมีปริมาณเซอร์โคเนียหรืออนุกรมวิธานในการแคลไซน์สูงขึ้น



รูปที่ 5.12 แสดงการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับชนิดต่างๆ

ตารางที่ 5.5 แสดงขนาดผลึกของโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับชนิดต่างๆ

ตัวรองรับ	ขนาดผลึก Co_3O_4 (nm)*
CoSSP550	16.9
CoZrSSP400(1:3)	13.8
CoZrSSP400(1:1)	17.8
CoZrSSP400(3:1)	35.7
CoZrSSP800(1:3)	36.2
CoZrSSP800(1:1)	38.5
CoZrSSP800(3:1)	39.7

*ขนาดผลึกได้มาจากการคำนวณโดยสมการเชอเรอร์ (Scherrer equation) จากเครื่อง XRD Bruker รุ่น D8 advance

5.2.2 วิธีการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน (BET)

พื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซีลีกา (SSP) และตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซีลีกา (ZrSSP) หลังการแคลไซน์เป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จะวัดด้วยเทคนิคการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน ซึ่งผลการทดลองแสดงในตารางที่ 5.6

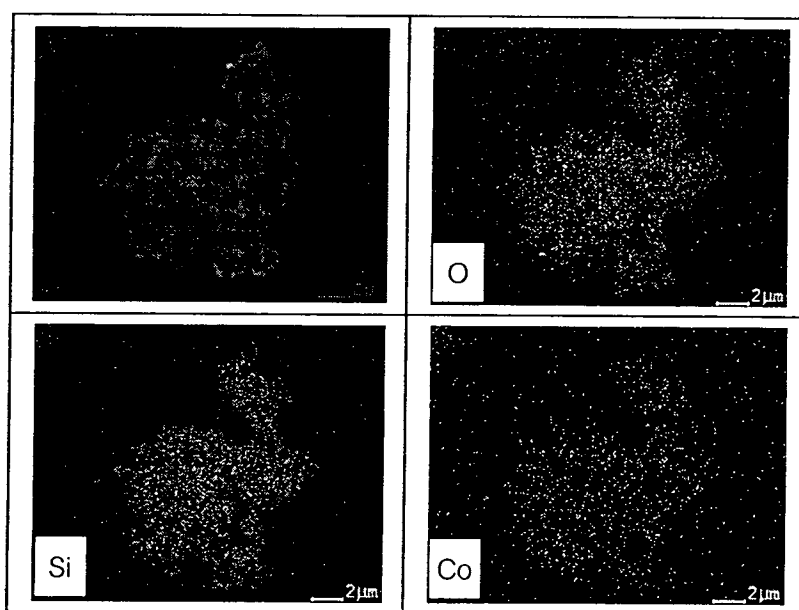
ตารางที่ 5.6 แสดงพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับชนิดต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (m^2/g)	ปริมาตรรูพรุน (cm^3/g)	ขนาดรูพรุน (nm)
CoSSP550	591	0.49	2.07
CoZrSSP400(1:3)	516	0.41	2.39
CoZrSSP400(1:1)	389	0.31	2.79
CoZrSSP400(3:1)	243	0.22	3.23
CoZrSSP800(1:3)	543	0.27	2.51
CoZrSSP800(1:1)	348	0.17	3.16
CoZrSSP800(3:1)	167	0.11	3.86

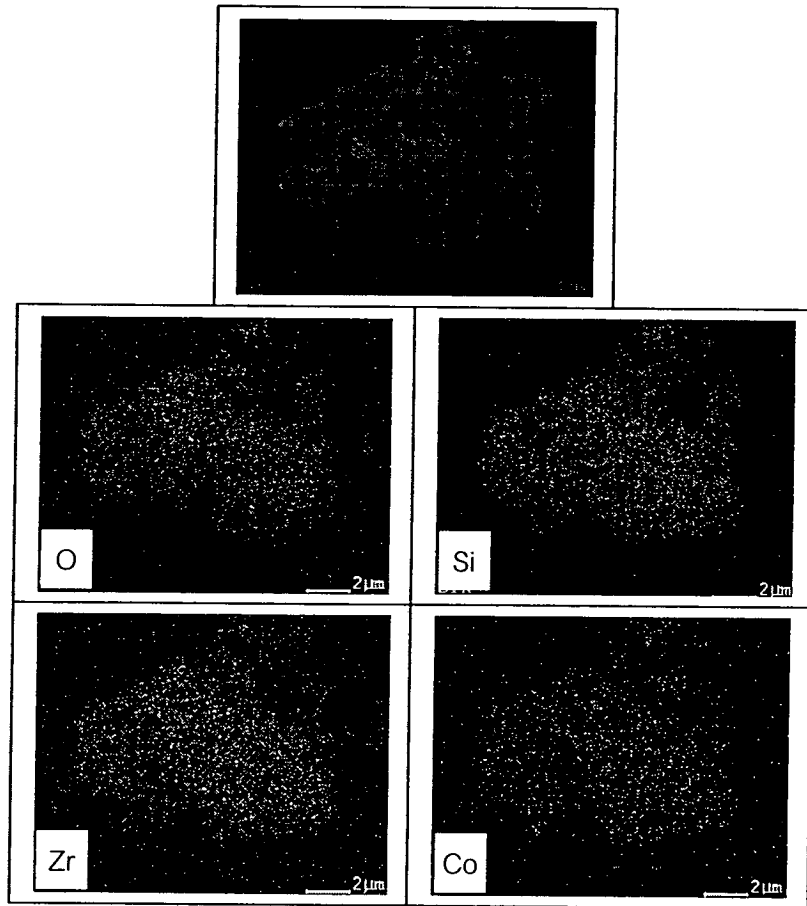
จากตารางที่ 5.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกา (CoSSP) และตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา (CoZrSSP) ทุกตัว มีพื้นที่ผิวน้อยกว่าตัวรองรับก่อนการเคลือบฝังกับโลหะว่องไวโคบอลต์ ซึ่งพื้นที่ผิวที่ลดลงเกิดจากโลหะโคบอลต์อุดตันรูพรุนของตัวรองรับ

5.2.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDX)

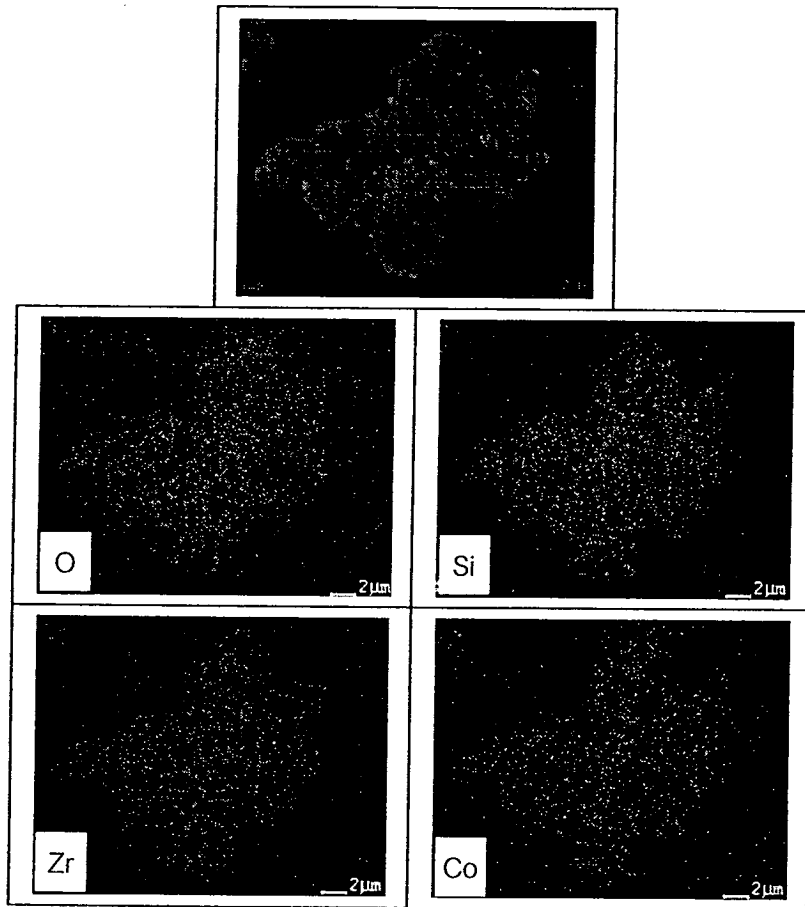
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน ใช้ในการศึกษาพื้นผิว, สัณฐาน และการกระจายตัวของธาตุบนตัวเร่งปฏิกิริยา ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการกระจายตัวของธาตุบนตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงในรูปที่ 5.13-5.19 และตารางที่ 5.7 โดยจุดสีขาวแสดงถึงตำแหน่งที่มีความเข้มข้นที่สูงของโคบอลต์บนพื้นผิว จากรูปพบว่าโคบอลต์มีการกระจายตัวที่ดี



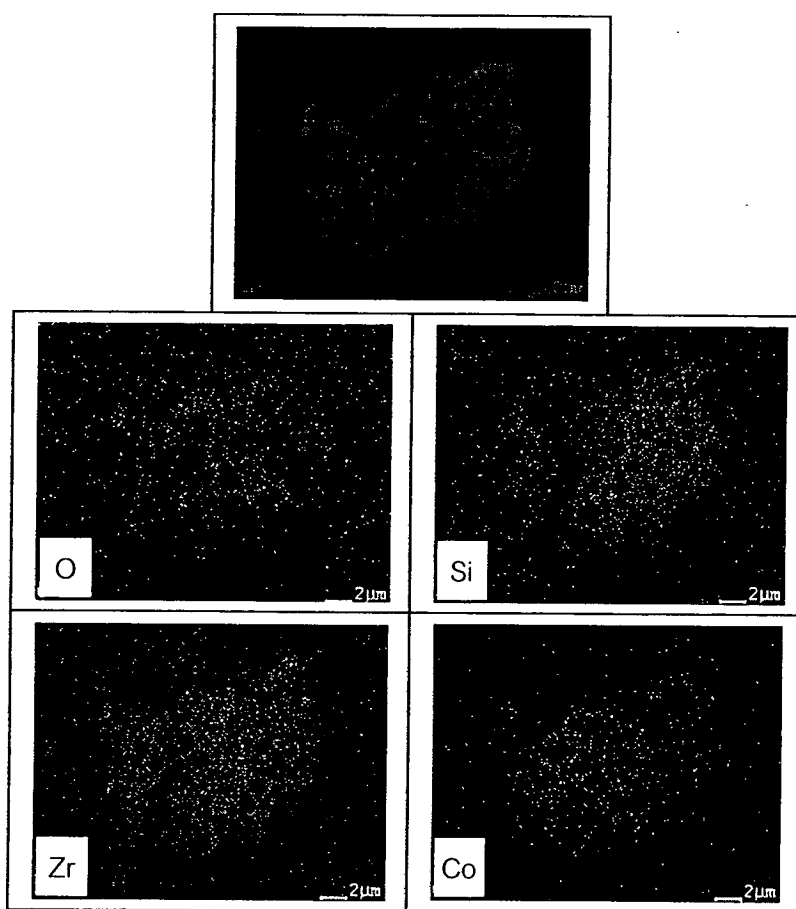
รูปที่ 5.13 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกา CoSSP550 โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



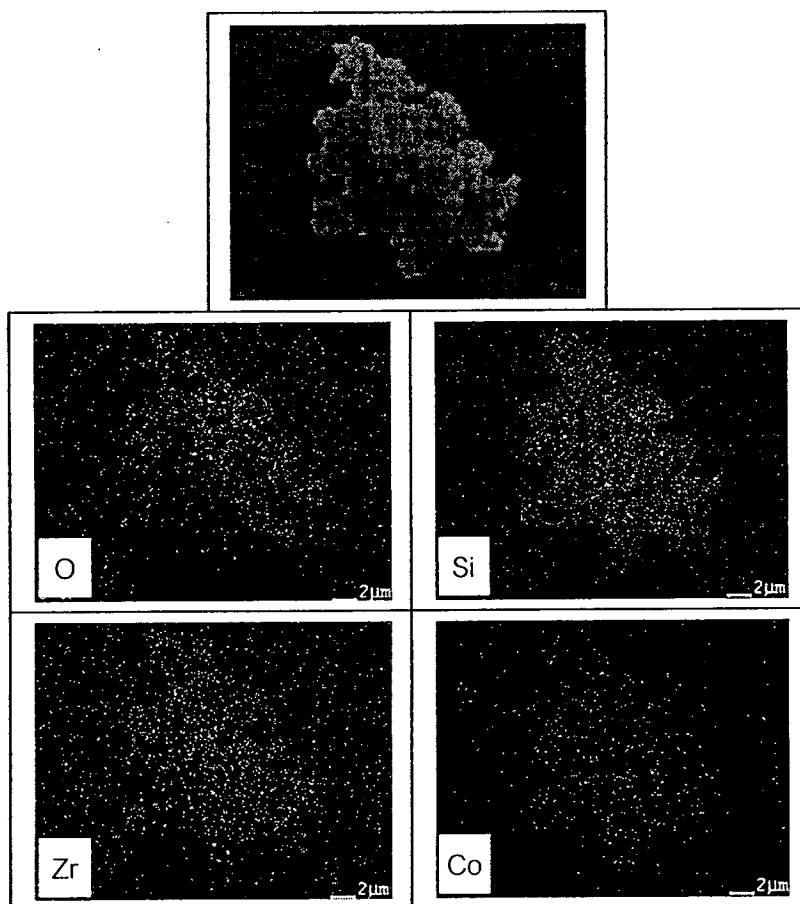
รูปที่ 5.14 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
CoZrSSP400(1:3) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



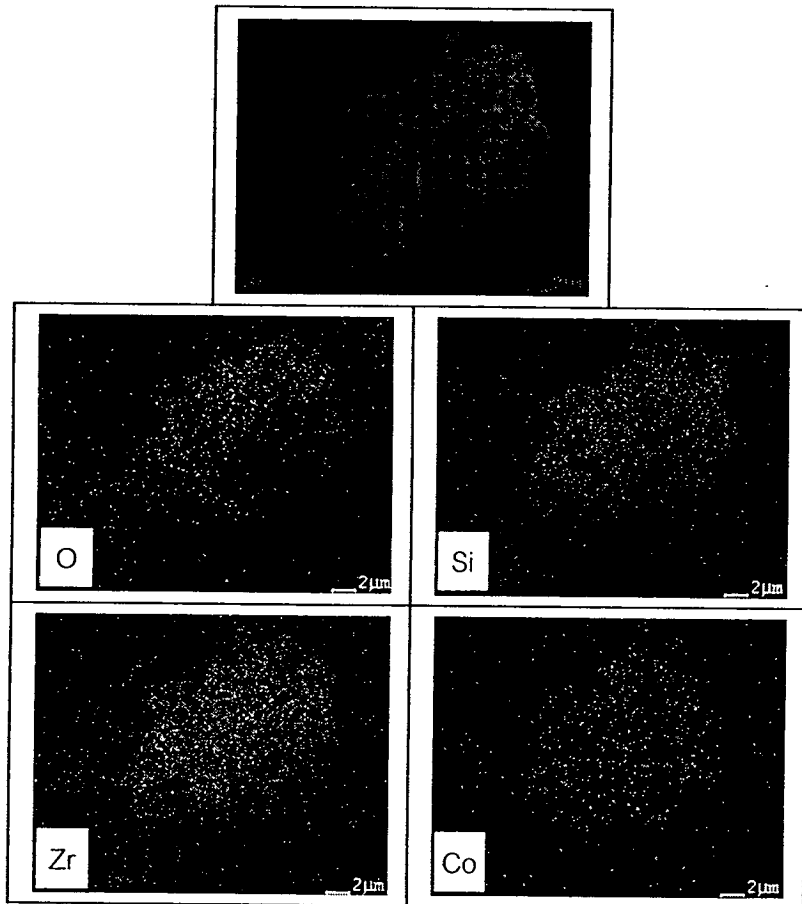
รูปที่ 5.15 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
CoZrSSP400(1:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



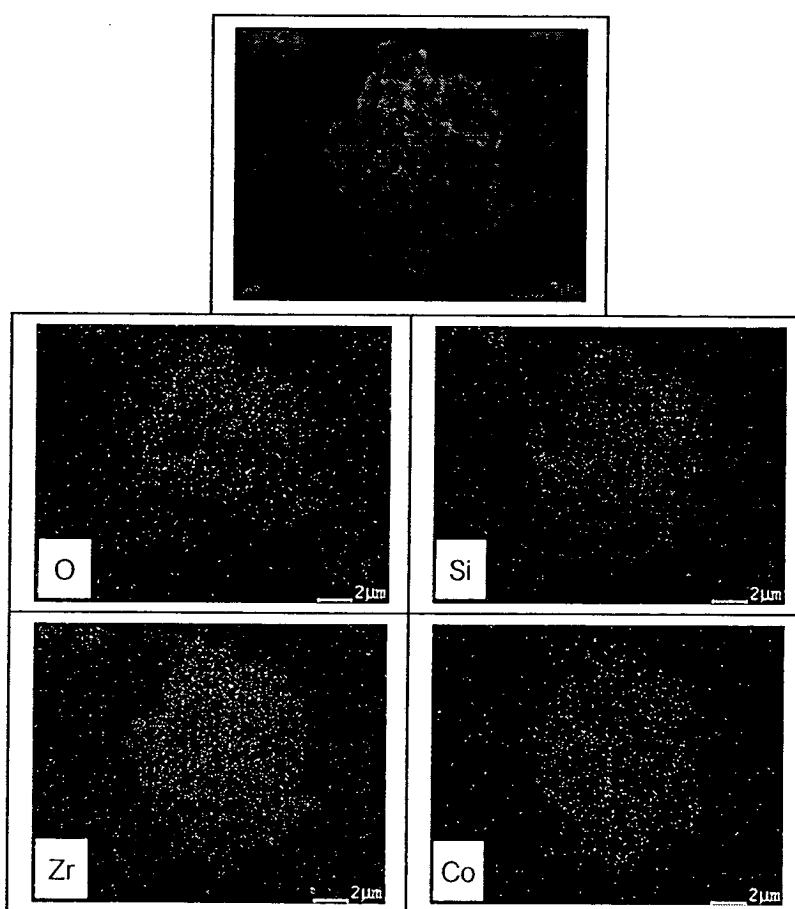
รูปที่ 5.16 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
CoZrSSP400(3:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



รูปที่ 5.17 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
CoZrSSP800(1:3) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



รูปที่ 5.18 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
CoZrSSP800(1:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



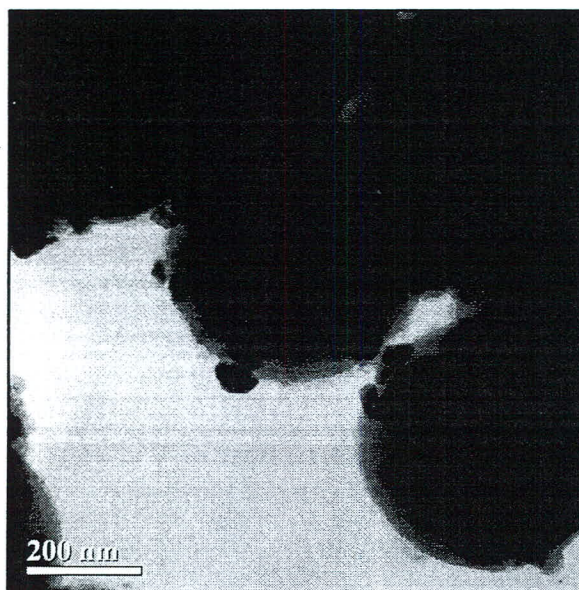
รูปที่ 5.19 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
CoZrSSP800(3:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ตารางที่ 5.7 แสดงส่วนประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับชนิดต่างๆ ที่ได้ จากอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน

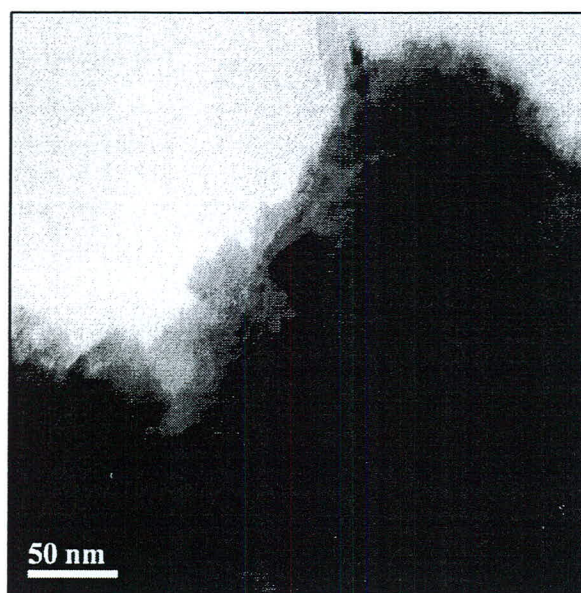
ตัวเร่งปฏิกิริยา	% โดยน้ำหนัก				% โดยอะตอม			
	Si	Zr	O	Co	Si	Zr	O	Co
CoSSP550	34.44	-	43.65	21.92	28.34	-	63.06	8.60
CoZrSSP400(1:3)	19.53	30.46	29.59	20.42	21.56	10.35	57.35	10.74
CoZrSSP400(1:1)	13.32	35.92	30.24	20.52	15.27	12.68	60.85	11.21
CoZrSSP400(3:1)	6.98	40.48	27.05	25.48	8.83	15.76	60.04	15.36
CoZrSSP800(1:3)	20.24	28.59	29.68	21.49	22.14	9.63	57.01	11.21
CoZrSSP800(1:1)	8.94	47.08	22.37	21.61	12.24	19.86	53.8	14.11
CoZrSSP800(3:1)	7.81	44.26	23.18	24.75	10.56	18.43	55.04	15.96

5.2.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

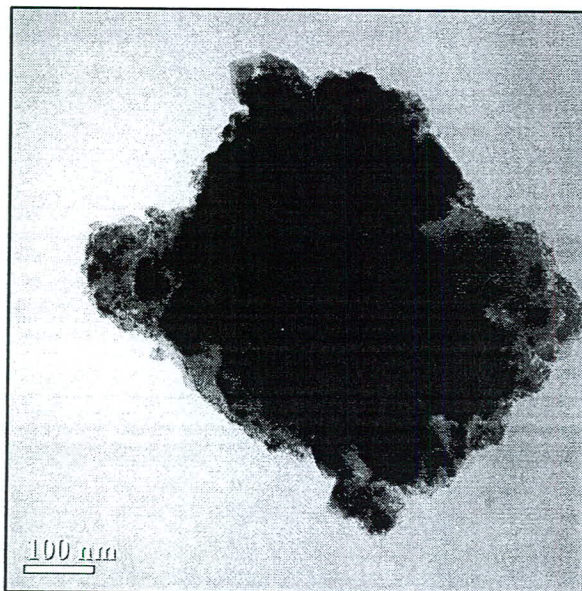
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านใช้ในการศึกษาการกระจายตัวและขนาดผลึกของโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับรับซิลิกาทรงกลมและตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านแสดงในรูปที่ 5.20-5.27 จากรูปจุดสีดำแสดงถึงโคบอลต์ออกไซด์และเซอร์โคเนียบนตัวรองรับซิลิกาซึ่งมีการกระจายตัวที่ดี



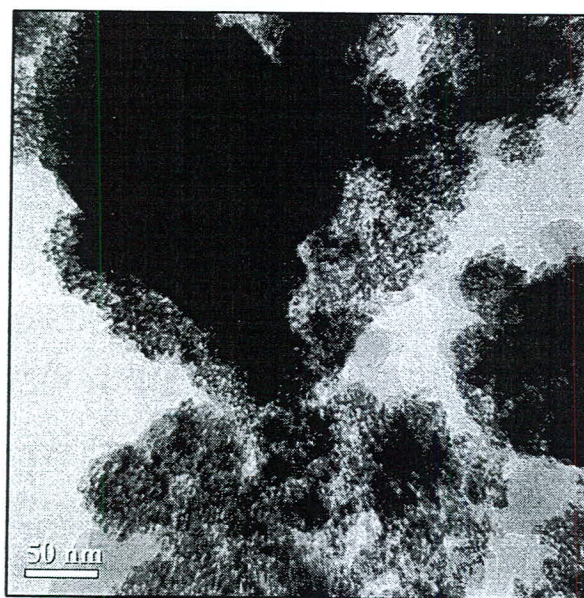
รูปที่ 5.20 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับซิลิกา CoSSP550
โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน



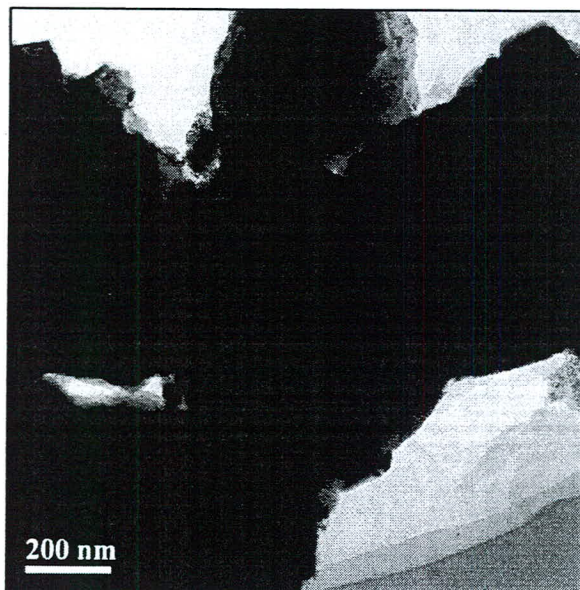
รูปที่ 5.21 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
CoZrSSP400(1:3) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน



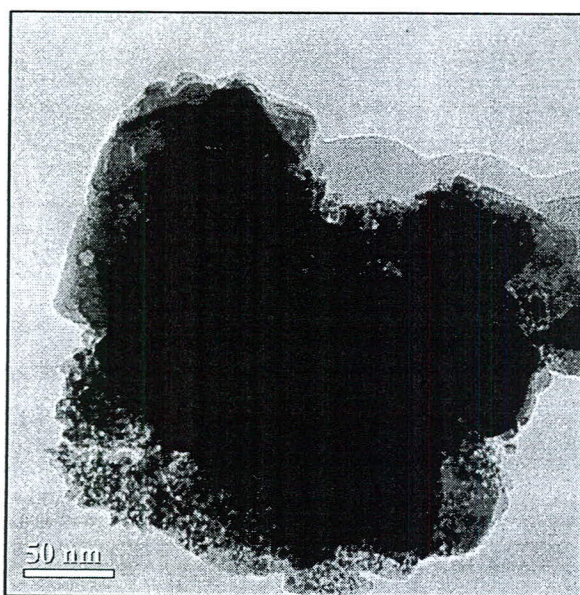
รูปที่ 5.22 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
CoZrSSP400(1:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน



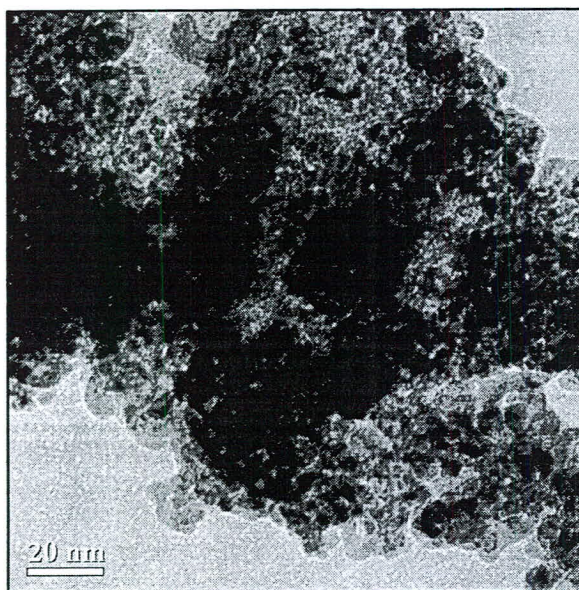
รูปที่ 5.23 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
CoZrSSP400(3:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน



รูปที่ 5.24 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
CoZrSSP800(1:3) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน



รูปที่ 5.25 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
CoZrSSP800(1:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

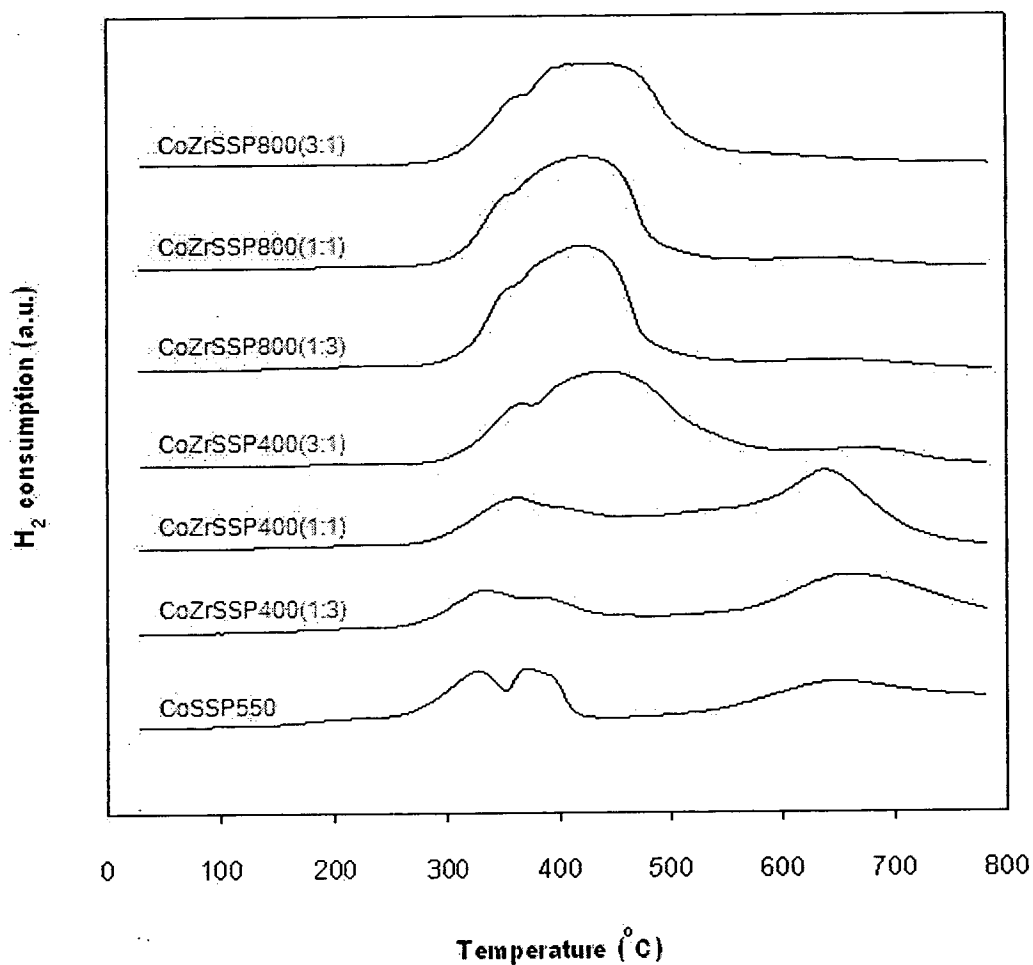


รูปที่ 5.26 แสดงภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา
CoZrSSP800(3:1) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

5.2.5 เครื่องวิเคราะห์รีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature programmed reduction analysis, TPR)

เครื่องวิเคราะห์รีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิใช้ในการศึกษาลักษณะการเกิดรีดักชันของโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับชนิดต่างๆ การเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับชนิดต่างๆแสดงในรูปที่ 5.27 จากรูปการเกิดรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยามีพีคทั้งหมด 3 พีค ที่ โดยที่พีคแรกจะเป็นการรีดักชันของ Co_3O_4 ไปเป็น CoO พีคที่สองเป็นการรีดักชันของ CoO ไปเป็น Co^0 และพีคที่สามในช่วงอุณหภูมิ 600-700 องศาเซลเซียส เป็นการรีดักชันของโคบอลต์ซิลิเกต Co_2SiO_4 โดยที่ Co_2SiO_4 คือโคบอลต์ออกไซด์สปีซีที่มีอันตรกิริยากับตัวรองรับที่สูง [Kittiruangrayab et al., 2008; Tao et al., 2010] ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาจะมีการซ้อนทับกัน 2 พีคของการเกิดรีดักชันของ Co_3O_4 ไปเป็น CoO และ CoO ไปเป็น Co^0 [Jongsomjit et al., 2007] ตัวเร่งปฏิกิริยา CoSSP550, CoZrSSP400(1:3) และ CoZrSSP400(1:1) พบว่ามีอันตรกิริยาระหว่างโคบอลต์ออกไซด์กับตัวรองรับที่สูง ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการใส่เซอร์โคเนียในปริมาณที่มากหรือใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวรองรับเชิงประกอบที่สูง CoZrSSP400(3:1), CoZrSSP800(1:3), CoZrSSP800(1:1) และ CoZrSSP800(3:1) พบว่าไม่มีอันตรกิริยาระหว่างโคบอลต์ออกไซด์กับตัวรองรับที่สูง

เนื่องจากการเติมเซอร์โคเนียลงในตัวรองรับซิลิกา มีแนวโน้มทำให้อันตรกิริยาระหว่างโคบอลต์ ออกไซด์กับตัวรองรับที่ลดลง จึงส่งผลให้มีการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ง่ายขึ้น [Moradi et al., 2003]



รูปที่ 5.27 แสดงภาพการวิเคราะห์หรือดักจับแบบโปรแกรมอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับชนิดต่างๆ

5.2.6 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ถูกใช้ในการวัดความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนด้วยอัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็น

เวลา 3 ชั่วโมง เพื่อทำการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปของโลหะโคบอลต์ ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์จะทำที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส โดยอัตราการไหลของแก๊สต่างๆ ในการทำปฏิกิริยา คือ $H_2/CO_2/Ar$ เท่ากับ 20.06/1.94/8 มิลลิลิตรต่อนาที ผลจากการทำปฏิกิริยาแสดงในตารางที่ 5.8

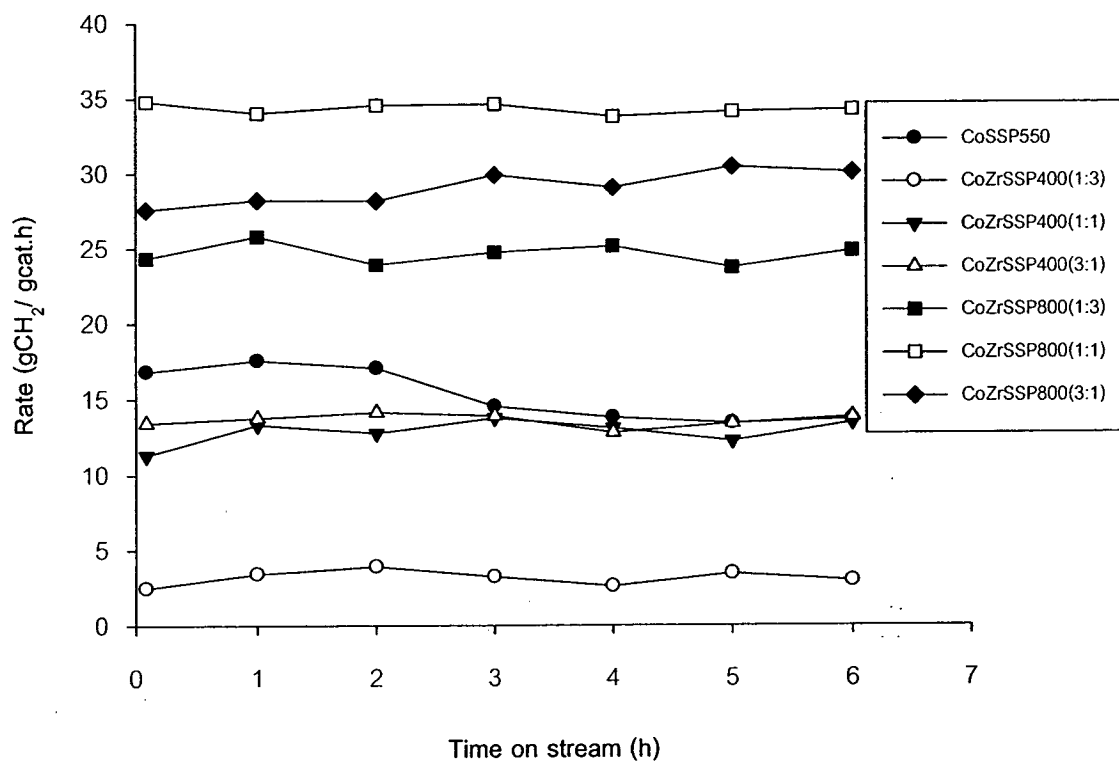
ตารางที่ 5.8 แสดงค่าคอนเวอร์ชันและค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับชนิดต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	%CO ₂ conversion		%Selectivity*		Rate*
	Initial	SS*	CH ₄	CO	(gCH ₄ / gcat.h)
CoSSP550	26.14	21.46	71.25	28.75	13.80
CoZrSSP400(1:3)	3.84	4.04	100.00	0.00	2.60
CoZrSSP400(1:1)	17.58	20.37	98.54	1.46	13.10
CoZrSSP400(3:1)	20.88	19.90	97.65	2.35	12.80
CoZrSSP800(1:3)	37.87	39.11	92.84	7.16	25.15
CoZrSSP800(1:1)	54.11	52.56	86.40	13.60	33.79
CoZrSSP800(3:1)	42.89	45.16	83.17	16.83	29.04

*ค่าการเลือกเกิด (Selectivity) และ ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate) เป็นค่าสภาวะคงที่ที่เวลา 4 ชั่วโมง

จากตารางที่ 5.8 ที่สภาวะคงตัวค่าคอนเวอร์ชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะอยู่ในช่วง 4.04-52.61 เปอร์เซ็นต์ และค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะอยู่ในช่วง 2.60-33.83 (gCH₄/gcat.h) ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา (ZrSSP) จะให้ค่าการเลือกเกิดมีเทนที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซิลิกา (SSP) โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา CoZrSSP800(1:1) จะให้ค่าคอนเวอร์ชันที่ดีที่สุดคือ 52.61 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา CoZrSSP400(1:3) จะให้ค่าการเลือกเกิดมีเทนที่ดีที่สุดคือ 100 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งผลการทำปฏิกิริยาเป็นไปตามการวิเคราะห์ดักจับแบบโปรแกรมอุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาที่

ถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสจะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาที่ถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาที่ถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีการรีดิวซ์ที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกาที่ถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส จึงทำให้มีปริมาณโลหะโคบอลต์ที่มากกว่า กราฟอัตราการผลิตปฏิกิริยาเทียบกับเวลาแสดงในรูปที่ 5.28



รูปที่ 5.28 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเทียบกับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับชนิดต่างๆ