บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้แบ่งเป็น 2 หัวข้อหลักคือ 1) การสังเคราะห์เมทานอลจากปฏิกิริยาการเติมก๊าซไฮโดรเจนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้คอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์นาโนคอมโพซิท 2) การศึกษาผลของซิลิกาที่มีรูพรุนสองขนาดต่ออนุภาคและการรีดิวซ์ของโคบอลต์ออกไซด์

ในหัวข้อที่ 1 คอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์นาโนคอมโพซิทจะถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม หลังจากนั้นนำนาโนคอมโพซิทที่เตรียมได้ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการเติมก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยไฮโดรเจนเพื่อผลิตเมทานอล ผลของความเข้มข้นไคโตซานบนคุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของนาโนคอมโพซิทและบนความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาถูกตรวจสอบอย่างละเอียด ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับถูกวิเคราะห์ด้วยความเสถียรทางความร้อน การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด การวิเคราะห์องค์ประกอบและขนาดผลึก การวิเคราะห์การดูดซับการคายซับก๊าซไนโตรเจน การวิเคราะห์การดูดซับทางเคมี และการวิเคราะห์ความสามารถในการรีดิวซ์ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าไคโตซานไม่เพียงแต่จะทำหน้าที่เป็นตัวช่วยตกตะกอนร่วมระหว่างคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์แต่ยังทำหน้าที่เป็นสารแม่แบบสำหรับการเกิดนาโนคอมโพซิททรงกลมกลวง ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ของนาโนคอมโพซิททรงกลมกลวง มีค่าเป็น 11.5 และ 18.8 นาโนเมตรตามลำดับ อย่างไรก็ตามการเพิ่มความเข้มข้นของไคโตซานทำให้พื้นที่ผิวรวมและพื้นที่ผิวของคอปเปอร์ลดลง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ไคโตซานเป็นสารช่วยตกตะกอนร่วมให้อัตราการเกิดเมทานอลสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ใช้สารตกตะกอน อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสูงถึง 533 เคลวิน พบว่าอัตราการเกิดเมทานอลลดลงสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยใช้ปริมาณไคโตซานสูง

ในหัวข้อที่ 2 ผลของซิลิกาที่มีรุพรุนสองขนาดต่ออนุภาคและการรีดิวซ์ของโคบอลต์ออกไซด์จะถูกตรวจสอบ โดยซิลิกาที่มีรูพรุนหนึ่งขนาดจะถูกใช้เพื่อเป็นตัวเปรียบเทียบ โดยซิลิกาทั้งสองชนิดจะนำมาจุ่มชุบแบบแห้งด้วยสารละลายโคบอลต์ไนเตรต 10 เปอร์เซ็นต์ หลังจากนั้นนำไปวิเคราะห์ โครงสร้างรูพรุน พื้นที่ผิว ขนาดผลึกของโคบอลต์ออกไซด์ที่เตรียมได้ และศึกษาพฤติกรรมการรีดิวซ์ด้วยก๊าซไฮโดรเจน ผลการทดลองพบว่าขนาดผลึกเฉลี่ยของโคบอลต์ออกไซด์ที่เตรียมได้บนซิลิกาที่มีรูพรุนสองขนาดมีขนาดใหญ่กว่าขนาดผลึกเฉลี่ยของโคบอลต์ออกไซด์บนซิลิกาที่มีรูพรุนหนึ่งขนาดเล็กน้อย ซึ่งเป็นเนื่องจากโคบอลต์ออกไซด์กระจายตัวอยู่บนเมโซพอร์และมาโครพอร์ ในขณะที่โคบอลต์ออกไซด์ที่โหลดบนซิลิกาที่มีรูพรุนสองขนาดถูกรีดิวซ์เป็นโลหะโคบอลต์ได้ง่ายกว่าการใช้ซิลิกาที่มีรูพรุนเพียงแค่หนึ่งขนาดเป็นตัวรองรับ ทั้งนี้เนื่องจากรุพรุนขนาดมาโครพอร์สามารถช่วยในการแพร่ของทั้งก๊าซไฮโดรเจนและไอน้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ ตัวรองรับซิลิกาที่มีรูพรุนสองขนาดถูกคาดหวังว่าจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาที่มีขั้นตอนการแพร่เป็นขั้นกำหนดอัตรา

Abstract

The present study focuses on two topics: 1) synthesis of methanol from CO_2 hydrogenation using CuO-ZnO nanocatalysts 2) investigation of effect of bimodal porous silica on particle sizes and reducibility of cobalt oxide.

In the first topic, CuO–ZnO nanocomposites were prepared by chitosan-assisted co-precipitation method and performed as catalyst for CO_2 hydrogenation to methanol. Effects of chitosan concentration on the physicochemical properties of the nanocomposites as well as the catalytic activity have been investigated. The obtained catalysts were characterized by means of thermal gravimetric-temperature difference analysis, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, N_2 adsorption–desorption, N_2O chemisorption and temperature-programmed reduction. Chitosan was found to act not only as a coordination compound to produce a homogeneous combination of CuO–ZnO nanocomposite, but also as a soft template for the formation of hollow nanospheres. The CuO and ZnO crystallite sizes of the hollow nanospheres were found to be 11.5 and 18.8 nm, respectively, which were smaller than those of other catalysts. The increase of chitosan concentration caused a change in catalyst morphology and a reduction in BET surface area as well as metallic copper surface area, but still higher than those of the unmodified catalyst. The catalysts prepared by using chitosan as precipitating agent exhibited a higher space time yield of methanol than the unmodified catalyst, which was attributed to a synergetic effect of the CuO nanoparticle incorporated in the CuO–ZnO nanocatalyst. However, when the reaction temperature was increased up to 533 K, a decline in the space time yield of methanol was observed for the catalysts prepared at high chitosan concentration.

In the second topic, the effect of bimodal porous silica (BPS) on particle size and reducibility of cobalt oxide has been investigated. Unimodal porous silica (UPS) was used for comparison purposes. Both silica supports were impregnated with an aqueous solution of cobalt nitrate to obtain cobalt loadings of about 10 wt%. Specific surface area, morphology and cobalt oxide crystallite size of the cobalt oxide loaded on porous silicas were systematically characterized by means of N_2 sorption, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The reduction behavior profiles and the activation energy for the reducibility of the cobalt oxide were studied by dynamic thermal gravimetric under flow of H_2. The average particle size of cobalt oxide loaded on the BPS sample was revealed to be slightly larger than that loaded on the UPS sample, likely because cobalt oxide particles were distributed both on mesopores and macropores. The reduction temperatures of the cobalt oxide loaded on the BPS sample were found to be evidentially lower than those of the cobalt oxide loaded on the UPS sample.