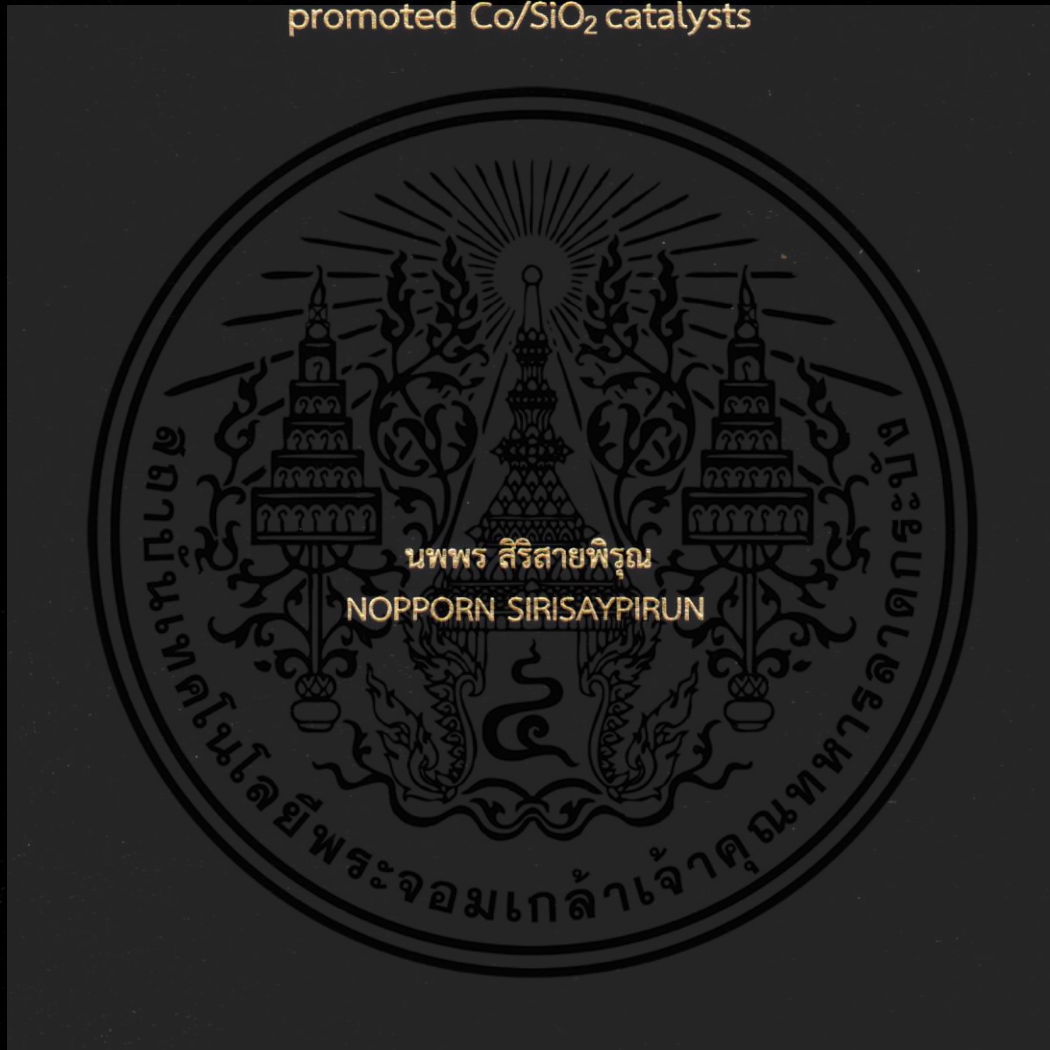


การสังเคราะห์ฟิชเชอร์โทรปในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งบนตัวเร่งปฏิกิริยา
โคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาที่ส่งเสริมด้วยรูทีเนียม

Fischer-Tropsch synthesis in Fixed-bed reactor over Ru-
promoted Co/SiO₂ catalysts



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาปิโตรเคมีและเคมีของไฮโดรคาร์บอน

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2560

KMITL-2017-SC-M-015-015

การสังเคราะห์ฟิชเชอร์โทรปในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งบนตัวเร่งปฏิกิริยา
โคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาที่ส่งเสริมด้วยรูทีเนียม

Fischer-Tropsch synthesis in Fixed-bed reactor over Ru-
promoted Co/SiO₂ catalysts



นพพร สิริสายพิรุณ

NOPPORN SIRISAYPIRUN

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาปิโตรเคมีและเคมีของไฮโดรคาร์บอน

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2560

KMITL-2017-SC-M-015-015

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Fischer-Tropsch Synthesis in Fixed-bed reactor over Ru-
promoted Co/SiO₂ catalysts



NOPPORN SIRISAYPIRUN

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE IN PETROCHEMICALS AND HYDROCARBON CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2017

KMITL-2017-SC-M-015-015

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2017

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์

“การสังเคราะห์ฟิชเชอร์โทรปในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาที่ส่งเสริมด้วยรูทีเนียม”
“FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS IN FIXED-BED REACTOR OVER Ru-PROMOTED Co/SiO₂ CATALYSTS”

ชื่อนักศึกษา

นายณพพร สิริสายพิรุณ

รหัสประจำตัว

55651204

ปริญญา

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (สาขาวิชาปิโตรเคมีและเคมีไฮโดรคาร์บอน)

ภาควิชา

เคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มนตรี ทองคำ

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ลายมือชื่อ
ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล ประธานกรรมการ รองศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ วรมงคลชัย อาจารย์บัณฑิตประจำ (ในสาขาวิชาที่เกี่ยวข้อง) ดร.รัศมี แสงศิริมงคลยิ่ง ผู้ทรงคุณวุฒิจากภายนอกสถาบันฯ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มนตรี ทองคำ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	

วัน/ เดือน/ ปี ที่ 19 มิถุนายน พ.ศ.2560 เวลา 13.30-16.30 น.

สถานที่สอบ ณ ห้อง 315 อาคารพระจอมเกล้า

คณะวิทยาศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์ ดร.ดุชนิ ธนะบริพัฒน์)
คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

วันที่ 4 เดือน 7 ค.ศ. 60

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรปในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งบน ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ในตัวรองรับซิลิกาที่ส่งเสริมด้วยรูทีเนียม
ชื่อนักศึกษา	นพพร สิริสายพิรุณ
รหัสประจำตัว	55651204
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชา	ปิโตรเคมีและเคมีไฮโดรคาร์บอน
พ.ศ.	2560
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ

บทคัดย่อ

ในชุดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี Ru 0, 0.25, 0.50, 0.75 และ 1.00 ร้อยละโดยมวล บนตัวเร่งปฏิกิริยา 10 ร้อยละโดยมวล Co/SiO₂ ถูกเตรียมขึ้นด้วยวิธีการเคลือบผิวแบบแห้ง ซึ่งตัวรองรับซิลิกาที่ใช้เป็นเกรดการค้า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นจะนำมาศึกษาในการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรปในถังปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ 240 °C ความดัน 1 MPa และอัตราส่วน H₂/CO มีค่าเท่ากับ 2 ก่อนที่ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเผาที่อุณหภูมิ 400 °C ด้วยอัตรา 2 °C/min เป็นเวลา 4 ชั่วโมง การหาปริมาณโลหะที่โหลดบนตัวรองรับถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ ส่วนสารประกอบและโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน ในขณะที่พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนถูกตรวจสอบด้วยการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่ -196 °C โดยใช้เครื่องการดูดซับปริมาตรแบบคงที่ ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของตัวสนับสนุนที่มีต่อความสามารถในการรีดิวซ์ของโคบอลต์ออกไซด์ ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ผลจากการศึกษาแสดงให้เห็นว่าการโหลด Ru เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วย ค่าการแปลงสภาพจะเพิ่มขึ้นจาก 49.44 % (0 wt.%Ru) ไปเป็น 69.80 % (1 wt.%Ru) ในขณะที่ค่าการเลือกเกิดไฮโดรคาร์บอน C₁₃₊ เพิ่มขึ้นจาก 29.43 % (0 wt.%Ru) ไปเป็น 35.20 % (1 wt.%Ru)

คำสำคัญ : การสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรป, ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์, ตัวส่งเสริมโลหะแบบเฉื่อย เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title Fischer-Tropsch Synthesis in Fixed-bed reactor over
Ru-promoted Co/SiO₂ catalysts

Student Name Nopporn Sirisaypirun

Student ID 55651204

Degree Petrochemicals and Hydrocarbon Chemistry

Department Science

Year 2017

Thesis Advisor Asst.Prof.Dr. Montree Thongkam

Abstract

A series of catalysts containing 0, 0.25, 0.50, 0.75 and 1.00 wt.% Ru on 10 wt.% Co/SiO₂ were prepared by co-impregnation of silica commercial supports for the Fischer Tropsch reaction using fixed-bed reactor and the reaction was carried out in temperature of 240 °C, pressure 1 MPa and H₂/CO ratio of 2. The loaded metal on silica supports were analysis by X-rays Fluorescence (XRF) technique. The components and structures of the catalysts were studied by X-rays Diffraction (XRD). The pretreatment of catalyst were calcined at temperature of 400 °C with a ramping rate of 2 °C.min⁻¹ for 4 h. BET surface area, pore volume and pore size distribution identified by nitrogen desorption isotherm obtained at -196 °C using a constant-volume adsorption apparatus. This research was also studied effect of promoter on the reducibility of cobalt oxide species, activity and selectivity of FTS. The results were revealed that the increasing the ruthenium loading from 0 to 1 wt.% increased the CO conversion and the C₁₂₊ selectivity. The percentage of CO conversion increased from 49.44 % (0 wt.%Ru) to 69.80 % (1 wt.% Ru) while the C₁₃₊ liquid hydrocarbons selectivity was increased from 35.20 (1 wt.%Ru) to 29.43 % (0 wt.%Ru).

Keyword: Fischer Tropsch synthesis, Cobalt catalyst, Noble metal promoters.

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้เป็นอย่างดีด้วยความอนุเคราะห์จากท่านอาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ ที่ให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทางและแก้ไขปัญหาต่างๆ ที่เกิดขึ้นตลอดจนถ่ายทอดประสบการณ์ในการทำงานของท่านเพื่อเป็นประโยชน์ในแนวคิดวิเคราะห์การวางแผนงานในโครงการพิเศษนี้ โดยท่านได้ให้คำปรึกษาต่อข้าพเจ้าอย่างดียิ่ง นับตั้งแต่เริ่มค้นหาข้อมูล ตลอดจนถึงสิ้นสุดการทำวิจัย โดยข้าพเจ้าขอกล่าวคำขอบพระคุณท่านมา ณ โอกาสนี้ด้วย

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระเจ้าเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่านให้ความรู้และคำแนะนำรวมถึงแนวทางแก้ปัญหา

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระเจ้าเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่านที่อำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์สาร

ขอขอบพระคุณเพื่อนๆ พี่ๆ ที่คอยช่วยเหลือ ให้คำแนะนำและให้กำลังใจเสมอมา ท้ายที่สุดนี้ขอขอบพระคุณ คุณพ่อและคุณแม่ที่คอยช่วยเหลือกำลังทรัพย์ในการศึกษา ความรัก และกำลังใจให้ข้าพเจ้าเสมอมา ตั้งแต่ต้นจนจบ

นายณพพร สิริสายพิรุณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ทฤษฎีหรือแนวความคิดที่ใช้ในงานวิจัย.....	2
1.4 ขอบเขตของการศึกษา.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 กระบวนการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์โทรป (Fischer-Tropsch Synthesis).....	4
2.1.1 การเปลี่ยนจากก๊าซธรรมชาติให้อยู่ในรูปเชื้อเพลิงเหลว.....	5
2.1.2 การเปลี่ยนชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิงเหลว (Biomass To Liquid; BTL).....	6
2.1.3 การเปลี่ยนถ่านหินให้เป็นเชื้อเพลิงเหลว (Coal To Liquid; CTL).....	8
2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรป.....	8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.2.1 โลหะที่ว่องไว (Active Metals).....	8
2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการฟิชเชอร์โทรป.....	10
2.3.1 กลไกการเกิดคาร์ไบด์ (The Carbide Mechanism).....	12
2.3.2 กลไกการเกิดสารมัธยันตร์คาร์บอนิล.....	12
2.3.3 กลไกการเกิดสารมัธยันตร์ไฮดรอกซีเมทิลีน.....	12
2.3.4 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา.....	16
2.4 อิทธิพลของสภาวะในการทำปฏิกิริยาต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์.....	18
2.4.1 อุณหภูมิ (Temperature).....	18
2.4.2 ความดันของก๊าซ H ₂ และ CO.....	18
2.4.3 Time-On-Stream.....	19
2.4.4 การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	19
2.5 ตัวรองรับ (Support).....	20
2.6 ตัวส่งเสริมหรือโปรโมเตอร์ (Promoters).....	20
2.6.1 ตัวส่งเสริมที่เกี่ยวกับโครงสร้าง (Structural Promoter).....	21
2.6.2 ตัวส่งเสริมทางเคมี (Chemical Promoter).....	21
2.7 การเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Deactivation).....	22
2.8 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	22
2.8.1 วิธีการตกตะกอน (Precipitation Method).....	22
2.8.2 วิธีการเคลือบผิว (Impregnation Method).....	23

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.9 กรรมวิธีหลังจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	24
2.10 เทคนิคสำหรับตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์.....	26
2.10.1 การวิเคราะห์โดยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์.....	26
2.10.2 การศึกษาโครงสร้างและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิคทางรังสีเอกซ์.....	32
2.10.3 การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	35
2.10.4 การศึกษาความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	39
2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	40
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	50
3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ.....	50
3.1.1 อุปกรณ์และเครื่องมือในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	50
3.1.2 อุปกรณ์และเครื่องมือในการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรป.....	50
3.2 สารเคมี.....	51
3.3 ขั้นตอนการทดลอง.....	51
3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	51
3.4.1 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา X wt%Ru-20 wt.%Co/SiO ₂	51
3.4.2 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt%Co/SiO ₂	53
3.5 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	53

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.5.1 การตรวจสอบโครงสร้างและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	53
3.5.2 การตรวจสอบพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุน ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	54
3.5.3 การตรวจสอบความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	54
3.5.4 การวิเคราะห์ชนิดของธาตุและปริมาณธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา.....	54
3.6 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรป.....	54
3.6.1 การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	55
3.6.2 การสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรป.....	56
3.6.3 การวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์.....	56
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล.....	59
4.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ.....	59
4.1.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุน ด้วยเทคนิคการดูดซับของก๊าซไนโตรเจน.....	59
4.1.2 การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุและชนิดของธาตุ.....	60
4.1.3 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	61
4.1.4 การวิเคราะห์การรีดิวซ์ของโคบอลต์ออกไซด์ด้วยเทคนิค H2-Temperature programmed reduction.....	65
4.2 การสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรปจากก๊าซสังเคราะห์.....	69
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	76
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	76
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	77
บรรณานุกรม.....	78

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก.....	83
ภาคผนวก ก.....	84
ภาคผนวก ข.....	88
ภาคผนวก ค.....	89
ประวัติผู้เขียน.....	109



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ลักษณะสำคัญของพลังงานทดแทน GTL, BTL และ CTL.....	5
2.2 ปริมาณชีวมวล 4 ชนิด ที่มีปริมาณมากในประเทศไทยตั้งแต่ปี 2001-2006.....	6
2.3 รูปแบบของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	9
2.4 ขั้นตอนย่อยในการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการฟิชเชอร์โทรป.....	17
2.5 อิทธิพลของสภาวะในการทำปฏิกิริยาต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์สำหรับ กระบวนการฟิชเชอร์โทรป.....	18
2.6 การเปรียบเทียบการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบผิวและการตกตะกอน.....	24
2.7 พลังงานยึดเหนี่ยวในหน่วยอิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ของอิเล็กตรอนในแต่ละชั้น.....	27
2.8 แอ็บซอร์บชันเอดจ์ (absorption edge) และพลังงานของรังสีเอกซ์จำเพาะ (keV).....	29
2.9 ต้นกำเนิดรังสีเอกซ์แบบไอโซโทปรังสี.....	31
2.10 แสดงค่าการเลือกเกิด (Selectivity).....	41
2.11 แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% Co/SiO ₂ ต่างๆ สำหรับปฏิกิริยา ไฮโดรจิเนชันของ CO.....	45
3.1 แสดงปริมาณสารตั้งต้นและปริมาณน้ำปราศจากไอออนที่ต้องใช้ในแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยา.....	52
4.1 แสดงพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนของซิลิกอนไดออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวที่เตรียมขึ้น.....	60
4.2 แสดงปริมาณของธาตุ Co และ Ru ที่ไหลเข้าไปบนตัวรองรับ.....	61
4.3 แสดงองค์ประกอบของโลหะในอัลลอยด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ.....	64

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.4 แสดงขนาดผลึกของ Co_3O_4 และค่าการกระจายตัวของโลหะโคบอลต์.....	65
4.5 แสดงข้อมูลและค่าที่ได้จากการคำนวณที่มาจาการวิเคราะห์ Temperature programmed reduction ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น.....	69
4.6 แสดงค่า CO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัว.....	72
4.7 แสดงค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนในช่วงต่างๆ สำหรับทุกตัวเร่งปฏิกิริยา.....	75



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 กระบวนการฟิชเชอร์โทรป.....	7
2.2 แผนภาพรีออกติก (Periodic Table) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถใช้ใน การสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์โทรป.....	8
2.3 โลหะหมู่ VIII ที่มีผลต่อปฏิกิริยา CO hydrogenation.....	9
2.4 ไดอะแกรมการดูดซับของ CO บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11
2.5 แสดงการดูดซับของ CO ในลักษณะแบบต่างๆ.....	11
2.6 การดูดซับของ H ₂ บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	12
2.7 แสดงกลไกการเกิดคาร์ไบด์.....	13
2.8 กลไกการเกิดสารมัธยันตร์คาร์บอนิล.....	14
2.9 กลไกการเกิดสารมัธยันตร์ไฮดรอกซีเมทิลีน.....	15
2.10 กรรดูดซับทางเคมีในกระบวนการฟิชเชอร์โทรป.....	16
2.11 ผลของสภาวะการ Pretreatment ที่มีต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ ไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/Cu/K/SiO ₂	19
2.12 อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอมแบ่งเป็นชั้น.....	26
2.13 (a) รังสีเอกซ์พลังงานสูงทำให้อิเล็กตรอนในชั้น K หลุดออกไปจากวงโคจร (b) อิเล็กตรอนในชั้น M ที่มีพลังงานสูงกว่าลงมาแทนที่ โดยคายรังสีเอกซ์ที่มี พลังงานจำเพาะออกมา.....	27
2.14 สัญลักษณ์ของรังสีเอกซ์จำเพาะจากการเปลี่ยนชั้นของอิเล็กตรอน.....	28
2.15 สัญลักษณ์ของรังสีเอกซ์จำเพาะจากการเปลี่ยนชั้นของอิเล็กตรอน.....	28

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.16 (a) แอบซอร์บชันแอดจ์ของอิเล็กตรอนในชั้น K, L, M และ	
(b) แอบซอร์บชันแอดจ์ของคาร์บอน ไนโตรเจนและออกซิเจน.....	29
2.17 การจัดต่อประกอบอุปกรณ์การวิเคราะห์โดยเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์.....	32
2.18 การเกิดรังสีเอกซ์แบบต่อเนื่องและรังสีเอกซ์เฉพาะตัว.....	33
2.19 แบบจำลองการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	34
2.20 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ.....	36
2.21 การดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้น ๆ.....	36
2.22 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์.....	38
2.23 ผังการติดตั้งอุปกรณ์ภายในเครื่องสำหรับการวัดการดูดซับการคายซับแก๊ส ในวัสดุของแข็งหรือตัวเร่งปฏิกิริยา.....	39
2.24 แผนผังการไหลของแก๊สในการวัด H ₂ -TPR.....	40
2.25 แสดงกราฟของค่าการแปลงสภาพ (CO Conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ไหลดลหะโคบอลต์ต่างๆ.....	41
2.26 แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา FeCeO _x ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบผิว ที่สนับสนุนด้วยอัลตราซาวนด์.....	43
3.1 รูปแสดงการจัดอุปกรณ์เพื่อการเคลือบผิว.....	52
3.2 แผนผังเตาปฏิกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์.....	55
3.3 อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	56
3.4 อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ภายในคอลัมน์.....	57
3.5 อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ภายในคอลัมน์.....	58

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt%Co/SiO ₂ และ X wt.%-20 wt.%Co/SiO ₂ (X = 0.25, 0.50, 0.75 และ 1 wt,%) ที่ถูกเผาแคลไซน์ 400 °C.....	61
รูปที่ 4.2 แสดงโครงสร้างสปีเนลของ โคบอลต์ออกไซด์.....	62
รูปที่ 4.3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ Co ₃ O ₄ , RuO ₂ และ (Ru _{0.1} Co _{0.9}) ₃ O ₄ alloy.....	63
รูปที่ 4.4 แสดงรูปแบบการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co/SiO ₂ และ X wt.%-20 wt.%Co/SiO ₂ (X = 0.25, 0.50, 0.75 และ 1 wt,%) ที่ถูกเผาแคลไซน์ 400 °C.....	67
รูปที่ 4.5 แสดงอุณหภูมิในการเกิดรีดักชันของ RuO ₂ /SiO ₂	68
รูปที่ 4.6 แสดงกลไกในการเกิดไฮโดรเจนสปีวโอเวอร์ (H ₂ spillover).....	69
รูปที่ 4.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง CO conversion กับเวลาในตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co/SiO ₂	70
รูปที่ 4.8 แสดงสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ที่ถูกดูดซับด้วย CO จากการวิเคราะห์ด้วย FT-IR.....	71
รูปที่ 4.9 สเปกตรัมจากการวิเคราะห์ FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา: (A) ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00Ru-20Co/SiO ₂ ที่ยังไม่ได้ใช้และไม่ได้ผ่านการรีดิวซ์, (B) ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00Ru-20Co/SiO ₂ ที่ผ่านการดำเนินปฏิกิริยา.....	73
รูปที่ 4.10 แสดงค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของทุกตัวเร่งปฏิกิริยา.....	74

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันพลังงานที่ต้องการและจำเป็นของโลก คือ เชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์หรือเชื้อเพลิงฟอสซิล (Fossil fuels) โดยคาดการณ์ว่าในอนาคตจะมีแนวโน้มที่ต้องการพลังงานสูงขึ้นเนื่องมาจากประชากรโลกเพิ่มมากขึ้น ดังที่นักวิจัยของวิทยาลัยโลจิสติกส์และซัพพลาย มหาวิทยาลัยนเรศวรได้ทำการวิจัยแนวโน้มความต้องการในการใช้น้ำมันในประชาคมเศรษฐกิจอาเซียน จากการศึกษาพบว่ามีความต้องการเพิ่มมากขึ้นทุกปี (บุญทรัพย์ พานิชการ. 2012) ดังนั้นในอนาคตอันใกล้เชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์หรือเชื้อเพลิงฟอสซิลจะหมดไปในอีกไม่กี่สิบปีข้างหน้า

ในหลายประเทศมีความตื่นตัวมากขึ้นในการเร่งพัฒนาเทคโนโลยีเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่ที่สะอาดและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เพื่อลดการพึ่งพาน้ำมันปิโตรเลียมลง ดังประเทศพัฒนาแล้วทั่วโลก เช่น สหรัฐอเมริกา เยอรมนี อังกฤษ และญี่ปุ่น กำลังให้ความสนใจกับการพัฒนาเชื้อเพลิงทางเลือกขึ้นมาใช้งานแทนที่น้ำมันดิบ งานวิจัยเพื่อสังเคราะห์เชื้อเพลิงประเภทใหม่จากวัตถุดิบต่างๆ อย่างแพร่หลาย นั่นคือ การสังเคราะห์ฟิชเชอร์โทรป (Fischer-Tropsch Synthesis; FTS) บนตัวเร่งปฏิกิริยาทรานซิชันของแข็ง และเปลี่ยนสภาพกลายเป็นเชื้อเพลิงเหลว โดยวัตถุดิบหรือสารตั้งต้นแบ่งเป็นสามชนิดคือ วัตถุดิบที่ใช้เป็นก๊าซเชื้อเพลิงจะเรียกว่า GTL (Gas to Liquid) วัตถุดิบที่ใช้เป็นชีวมวล เชื้อเพลิงที่ผลิตได้เรียกว่า BTL (Biomass to Liquid) และถ้าวัตุดิบที่ใช้เป็นถ่านหินเชื้อเพลิงที่ผลิตได้เรียกว่า CTL (Coal to Liquid) (นวดล เหล่าศิริพจน์. 2550) ผลิตภัณฑ์หลักของการสังเคราะห์ฟิชเชอร์โทรปคือ ดีเซลสังเคราะห์ที่สามารถนำมาใช้แทนน้ำมันดีเซลในเครื่องยนต์ได้

ปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรป (Fischer-Tropsch Synthesis; FTS) เป็นปฏิกิริยาเคมีระหว่าง ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์หรือคาร์บอนไดออกไซด์กับไฮโดรเจน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจัดเป็นปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO Hydrogenation) เพื่อสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนจำพวกพาราฟินและโอเลฟินทั้งโซ่ตรงและโซ่กิ่งสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงยานยนต์

ปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรป (Fischer-Tropsch Synthesis) เป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในปฏิกิริยานี้จะมีอยู่ 2 ชนิด คือ เหล็ก (Fe) และโคบอลต์ (Co) โดยโลหะทั้งสองชนิดนี้จะอยู่บนตัวรองรับ (Support) ตัวรองรับที่นิยมใช้จะเป็นอะลูมินาหรืออะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) กับซิลิกาหรือซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับ (Supported Cobalt Catalysts) จะทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่า อีกทั้งยังได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เป็นโซ่ตรงมากกว่า [(Schulz H., 1999) และ (Dry M.E., 2002)] เมื่อนำไปผ่านกระบวนการย่อยสลายด้วยความร้อน

(Cracking) จะได้น้ำมันเบนซินและน้ำมันดีเซลที่มีคุณภาพสูง ในความเป็นจริงการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชนิดใดขึ้นอยู่กับสถานะในการทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้ด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปยังมีข้อจำกัดอีกหลายประการ เช่น ความว่องไว (Activity) ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (Selectivity) และเสถียรภาพ (Stability) ซึ่งข้อจำกัดเหล่านี้เป็นความท้าทายของนักวิจัยที่จะพัฒนาให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพที่ดีขึ้น ซึ่งจะเห็นได้จากงานวิจัยส่วนใหญ่ที่เน้นทำการศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกุญแจสำคัญต่อการปรับปรุงประสิทธิภาพของปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรป

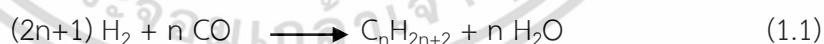
ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นถึงการพัฒนาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกา (Co/SiO₂) โดยจะทำการศึกษาผลของตัวส่งเสริม (Promoter) คือ รูทีเนียม (Ru) ที่มีต่อการรีดักชัน (Reduction) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับ ซึ่งมีผลต่อเนื่องไปถึงความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Activity) และค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (Selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาผลของการเติมรูทีเนียม ที่มีต่อความว่องไวและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรป
2. ศึกษาผลของการเติมรูทีเนียมที่มีผลต่อการเกิดรีดักชันของโคบอลต์บนตัวรองรับ
3. เปรียบเทียบผลของความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา จากตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ที่สังเคราะห์ได้

1.3 ทฤษฎีหรือแนวความคิดที่ใช้ในงานวิจัย

ปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรป (Fischer-Tropsch Synthesis) เป็นปฏิกิริยาที่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย โดยการเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์ (Synthesis Gas) ไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ดังสมการ



ในงานวิจัยส่วนใหญ่จะทำการศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพดีขึ้น ตัวอย่างเช่น ในงานวิจัยของ Yu-Ping Li และคณะ (Yu-Ping Li et al. 2009) ได้ทำการศึกษาผลของการเติมรูทีเนียม (Ru) ในตัวเร่งปฏิกิริยา Co/SiO₂/HZSM-5 โดยจะเติม 1, 2, 3 และ 4 wt% ผลจากการศึกษาปรากฏว่าเมื่อเติม Ru จะทำให้การรีดักชัน (Reduction Degree) ของสปีชีส์โคบอลต์ดีขึ้น และยังพบว่าเมื่อเติมปริมาณของ Ru มากขึ้น การกระจายตัวของโคบอลต์จะมากขึ้นด้วย ส่งผลให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้นตามปริมาณของ Ru ที่ใส่เข้าไป ผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่อเติม Ru 1wt% จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ในช่วงน้ำมันเบนซิน แต่เมื่อเติม Ru มากขึ้นจนถึง 4wt% จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรคาร์บอนตัวเล็ก (Light Hydrocarbon) ตามปริมาณ Ru ที่เติมเข้าไป สาเหตุมาจากเมื่อเติม Ru

มากขึ้น การกระจายตัวและการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโคบอลต์ดีซีเอ็น ซึ่งจะไปเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) ของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO)

จากงานวิจัยดังกล่าวทำให้ทราบว่า การเติม Ru เข้าไปจะทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาคีขึ้น โดยในวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของการเติม Ru ในตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Co/SiO₂ ซึ่งยังมีงานวิจัยน้อยมากที่ทำการศึกษา โดยผลที่คาดว่าจะสอดคล้องกับงานวิจัยดังกล่าวโดย Ru น่าจะเพิ่มความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.4 ขอบเขตของการศึกษา

1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกา ร้อยละ 20 โดยมวล (20 wt.% Co/SiO₂)
2. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมตัวส่งเสริม (Ru) ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Co/SiO₂ ในปริมาณต่างๆ กัน คือ ร้อยละ 0.25, 0.5, 0.75 และ 1.00 โดยมวล ตามลำดับ (X wt.% Ru - 20wt% Co/SiO₂ โดยที่ X = 0.25, 0.5, 0.75 และ 1 wt.%)
3. นำตัวเร่งปฏิกิริยามาทำการตรวจสอบด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction, XRD). เทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-Ray Fluorescence Spectrometry, XRF), เทคนิคการดูดซับก๊าซไนโตรเจน (Nitrogen adsorption) และเทคนิคการรีดักชันของโลหะ (Temperature programmed reduction, TPR)
4. นำตัวเร่งปฏิกิริยามาทดสอบด้วยปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปที่สภาวะความดัน 1 MPa อัตราการไหลของก๊าซ 20 ml/min สัดส่วน H₂ ต่อ CO ของก๊าซสังเคราะห์ คือ 2 (32% CO, 64% H₂, 4% Ar) โดยปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิ 240 °C (Noritatsu Tsubaki et al., 2001) (การใช้สัดส่วน H₂ ต่อ CO ของก๊าซสังเคราะห์เท่ากับสอง 2 เพราะอำนวยความสะดวกในการเกิด CH₂ ซึ่งเป็นสารที่สำคัญต่อกลไกในการเกิดสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่เป็นโซ่ยาว ดังสมการ $\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{-CH}_2\text{-} + \text{H}_2\text{O}$)

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ทำให้เข้าใจถึงผลของรูทีเนียม (Ru) ที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ ในการรีดักชัน (Reduction), ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Activity) และการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (Selectivity) เพื่อที่จะใช้ความรู้จากงานวิจัยนี้ไปใช้ในการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีขึ้นต่อไป

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 กระบวนการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์โทรป (Fischer-Tropsch Synthesis)

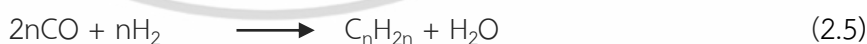
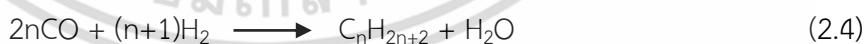
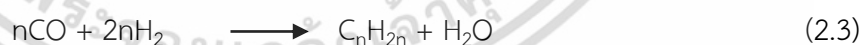
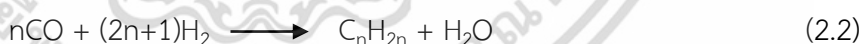
ในปี ค.ศ.1923 Hanz Fischer และ Franz Tropsch นักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมันได้สังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนจากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์นี้ประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอน สารประกอบออกซีเจนเนต (Oxygenated Compounds) ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ได้ส่วนใหญ่เป็นพาราฟิน (Paraffins) และโอลิฟิน (Olefins) ทั้งที่เป็นโซ่ตรง (Straight Chain) โซ่กิ่ง (Branched Chain) และอะโรมาติก (Aromatics) สารประกอบออกซีเจนเนตส่วนใหญ่เป็นแอลกอฮอล์ (Alcohol) นอกนั้นเป็นอัลดีไฮด์ (Aldehyde) คีโตน (Ketone) กรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acid) และเอสเทอร์ (Ester) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์นอกจากจะเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงและก๊าซแล้วยังมีผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่สามารถนำไปเป็นสารตั้งต้นของกระบวนการผลิตเคมีภัณฑ์ชนิดอื่นๆ ต่อไปได้อีกมากมาย (Fischer. and Tropsch.,1923)

อุณหภูมิศาสตร์ของกระบวนการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์โทรปสามารถแทนได้ด้วยสมการ

2.1 ต่อไปนี้

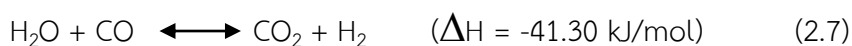


ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์นั้น นอกจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนพวกพาราฟินแล้วอาจจะมีสารผลิตภัณฑ์อื่นๆ อีก เช่น โอลิฟินและแอลกอฮอล์ ดังสมการ 2.2-2.6



โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีสองแบบ แบบแรกจะได้น้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงและแบบที่สองจะได้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง โดยน้ำที่เกิดขึ้นจากผลิตภัณฑ์ขั้นต้นจะถูกเปลี่ยนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยปฏิกิริยาวอเตอร์-ก๊าซชิฟท์ (Water-Gas Shift Reaction; WGS) สมการ 2.7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



สำหรับพลังงานทดแทนที่สามารถสังเคราะห์โดยกระบวนการฟิชเชอร์โทรปมี 3 รูปแบบ ได้แก่ การเปลี่ยนจากก๊าซธรรมชาติให้อยู่ในรูปเชื้อเพลิงเหลว (Gas To Liquid; GTL) การเปลี่ยนชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิงเหลว (Biomass To Liquid; BTL) และการเปลี่ยนถ่านหินให้เป็นเชื้อเพลิงเหลว (Coal To Liquid; CTL) ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ลักษณะสำคัญของพลังงานทดแทน GTL, BTL และ CTL

กระบวนการ	GTL	BTL	CTL
วัตถุดิบ	ก๊าซธรรมชาติ	ชีวมวล เช่น ฟืน ถ่าน หญ้า กระจดาช ขยะมูล ฝอย แกลบ และกาก อ้อย	ถ่านหิน
ผลิตภัณฑ์	ก๊าซโซลีน น้ำมันดีเซล และสารเคมีต่างๆ	น้ำมันดีเซล เมทานอล แอมโมเนีย ไฮโดรเจน และสารเคมีต่างๆ	เชื้อเพลิง เมทานอล แอมโมเนีย กำมะถัน และสารเคมีต่างๆ

2.1.1 การเปลี่ยนจากก๊าซธรรมชาติให้อยู่ในรูปเชื้อเพลิงเหลว (Gas To Liquid; GTL)

เชื้อเพลิงที่เกิดจากการเปลี่ยนก๊าซธรรมชาติให้อยู่ในรูปของเหลว เป็นเชื้อเพลิงที่สามารถผลิตได้จากก๊าซธรรมชาติโดยผ่านกระบวนการปฏิกิริยาทางเคมีฟิชเชอร์โทรป ของเหลวที่ได้คือ เชื้อเพลิงก๊าซโซลีน น้ำมันดีเซล และสารเคมีต่างๆ น้ำมันดีเซลที่ได้จากกระบวนการนี้สามารถนำไปผสมเข้ากับน้ำมันดีเซลทั่วไป หรือนำไปใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลได้ทันที เชื้อเพลิงชนิดนี้จะสร้างโอกาสในการลดการนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงและยังช่วยลดมลภาวะ เหตุผลหลักในการผลิต GTL เนื่องมาจากที่จะขนส่งก๊าซธรรมชาติไปในที่ต่างๆ นั้น ค่าขนส่งมีราคาแพงกว่าการขนส่งน้ำมันดิบถึงสี่เท่า ดังนั้นการเปลี่ยนรูปก๊าซให้อยู่ในรูปของของเหลวจะทำให้เป็นการประหยัดค่าใช้จ่ายได้มาก ปัจจุบันมีการผลิต GTL มากขึ้นเนื่องจากผลกระทบต่อราคาน้ำมันดิบในตลาดโลกมีราคาที่แพงขึ้น ความต้องการน้ำมันดีเซลที่สูงขึ้น กฎเกณฑ์เกี่ยวกับไอเสียจากเครื่องยนต์ดีเซลที่ปล่อยออกมา และต้นทุนการผลิต GTL ที่ต่ำลงซึ่งของเหลวที่ได้คือน้ำมันดีเซลที่มีคุณภาพสูง ตั้งแต่ช่วงปี พ.ศ. 2530 เป็นต้นมาบริษัทน้ำมันส่วนใหญ่ทั่วโลกได้มีการวางแผนและประกาศที่จะสร้างโรงงาน GTL เพื่อผลิตน้ำมันเพื่อที่จะนำไปใช้ทดแทนหรือนำมาผสมกับน้ำมันดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันดิบ

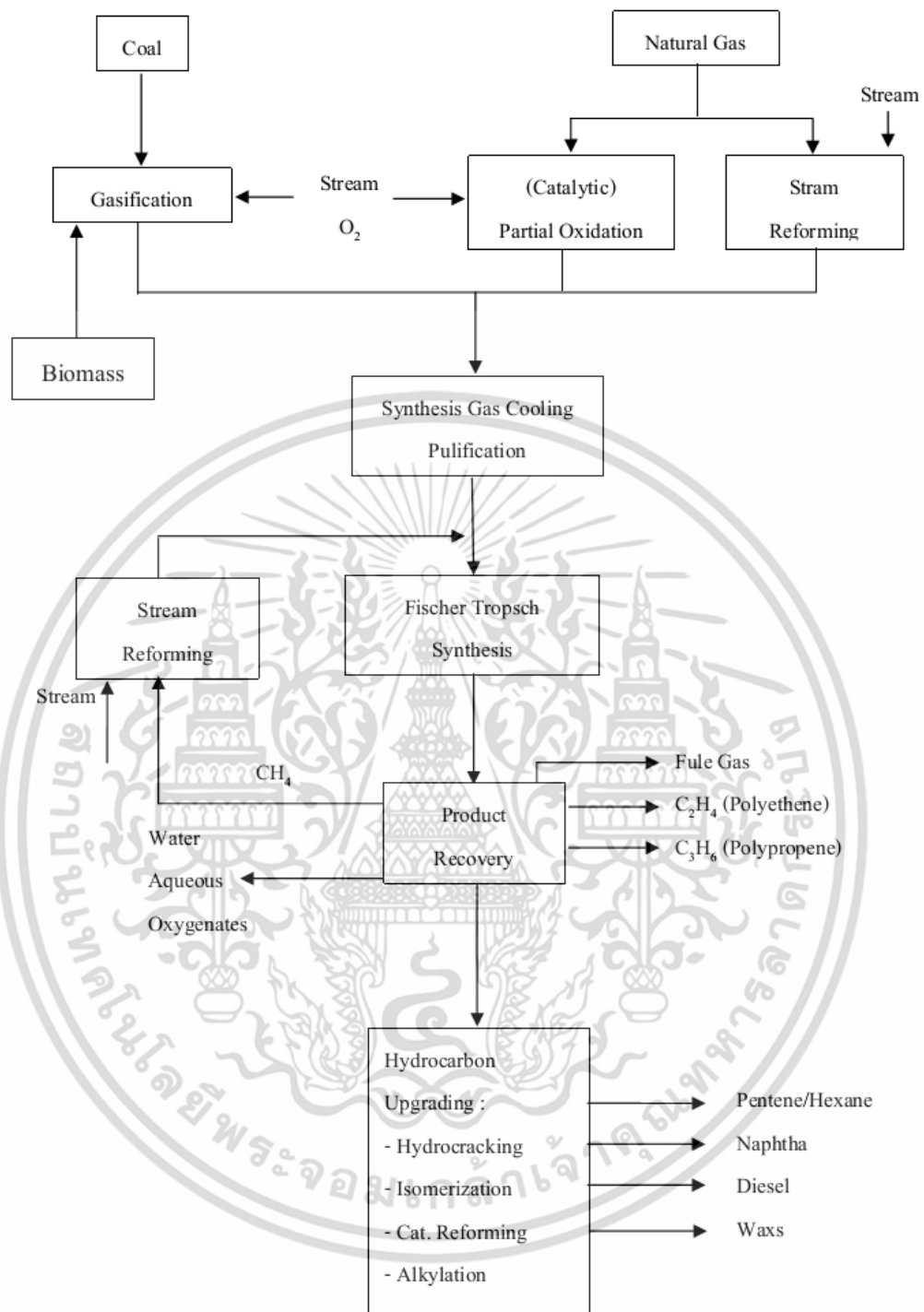
2.1.2 การเปลี่ยนชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิงเหลว (Biomass To Liquid; BTL)

เชื้อเพลิงจากการเปลี่ยนชีวมวลเป็นของเหลว เป็นเชื้อเพลิงที่สามารถผลิตได้มากจากพืชโดยผ่านกระบวนการปฏิกิริยาทางเคมีฟิชเชอร์ทรอป ของเหลวที่ได้จะมีน้ำมันดีเซล เมทานอล แอมโมเนีย ไฮโดรเจน และสารเคมีต่างๆ น้ำมันดีเซลที่ได้จากกระบวนการนี้สามารถนำไปใช้ผสมเข้ากับน้ำมันดีเซล เชื้อเพลิงชนิดนี้เปิดโอกาสในการลดการนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงทั่วไปเช่นเดียวกับ GTL ได้ ทั้งนี้เหตุผลหลักในการผลิต BTL เนื่องจากประเทศไทยมีผลผลิตทางการเกษตรมาก ซึ่งในประเทศไทยมีการปลูกพืชเกษตรกรรมหลายชนิด แต่จากการสำรวจพบว่า มีพืชเกษตรกรรมอยู่ 6 ชนิด หลักที่มีปริมาณมากเพียงพอต่อการนำมาผลิตพลังงานจากชีวมวลได้คือ อ้อย ข้าว มันสำปะหลัง ปาล์มน้ำมัน ข้าวโพด และไม้ยางพารา ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 แสดงรายละเอียดพื้นที่ปลูก ผลผลิตพืชหลัก และไม้ยางพารา ปีพ.ศ. 2551 และพ.ศ. 2552 (หน่วย พันไร่/พันตัน) (กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, พ.ศ. 2560)

ชนิด	พ.ศ. 2551		พ.ศ. 2552	
	พื้นที่เก็บเกี่ยว	ผลผลิต	พื้นที่เก็บเกี่ยว	ผลผลิต
อ้อย	6,588	73,502	6,023	66,816
ข้าว	66,772	31,651	68,519	31,508
ข้าวโพด	6,518	4,249	6,905	4,616
ปาล์มน้ำมัน	2,885	9,271	3,186	8,162
มันสำปะหลัง	7,397	25,156	8,584	30,088
ไม้ยางพารา	11,372	3,166	11,600	3,090

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.1 กระบวนการฟิชเชอร์โทรป [(Dry M.E. et al, 1990) และ (Tijm et al., 1995)]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.3 การเปลี่ยนถ่านหินให้เป็นเชื้อเพลิงเหลว (Coal To Liquid; CTL)

เชื้อเพลิงจากการเปลี่ยนถ่านหินให้เป็นของเหลว ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงที่มีต้นทุนต่ำ แต่มีจุดด้อยในด้านมลพิษ ตัวอย่างเช่น ประเทศจีนมีแหล่งถ่านหินอยู่เป็นจำนวนมาก แต่ขาดแคลนก๊าซธรรมชาติและน้ำมันเชื้อเพลิง ประกอบกับในช่วง 25 ปีที่ผ่านมาแนวโน้มการเติบโตทางเศรษฐกิจของประเทศได้เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เช่นเดียวกับความต้องการพลังงานที่สูงขึ้นทำให้ถ่านหินจึงยังเป็นแหล่งพลังงานที่มีความสำคัญ แต่อย่างไรก็ตามการนำถ่านหินมาใช้โดยตรงจะก่อให้เกิดปัญหาสุขภาพแวดล้อม เช่น ฝนกรดจากก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์และอนุภาคฝุ่นละอองในอากาศสูง ประเทศจีนมีความสนใจในการนำเทคโนโลยี CTL มาใช้ เพื่อเปลี่ยนถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงและก๊าซ ซึ่งสามารถนำไปเป็นวัตถุดิบใช้ต่อเนื่องในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีได้ด้วย การเปลี่ยนถ่านหินเป็นของเหลว (CTL) จะมีลักษณะที่คล้ายคลึงกับการเปลี่ยนก๊าซธรรมชาติให้เป็นของเหลว (GTL) เพียงแต่จะแตกต่างกันที่ถ่านหินจะต้องถูกนำไปเปลี่ยนรูปให้อยู่ในรูปแบบของก๊าซโดยการเผาเสียก่อน (Gasification) แล้วจึงจะถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของเหลว (Liquefaction) อีกครั้ง โดยผ่านกระบวนการฟิชเชอร์โทรป ดังรูปที่ 2.1 ของเหลวที่จะได้จะมีลักษณะคล้ายน้ำมันดิบซึ่งนำไปกลั่นได้

2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรป

2.2.1 โลหะที่ว่องไว (Active Metals)

โลหะถือเป็นองค์ประกอบที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำหน้าที่ในการสร้างพันธะระหว่างคาร์บอนและไฮโดรเจน เพื่อทำให้เกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ใหญ่ขึ้น และเป็นตัวกำหนดความว่องไวและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ โลหะทรานซิชันหมู่ 8B ทั้งหมด จะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) ของคาร์บอนมอนอกไซด์ แล้วให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ดังรูปที่ 2.2

III	IV	V	VI	VII	VIIIa	VIIIb	VIIIc	Ib
					Fe	Co	Ni	
					Ru	Rh		
				Re	Os			

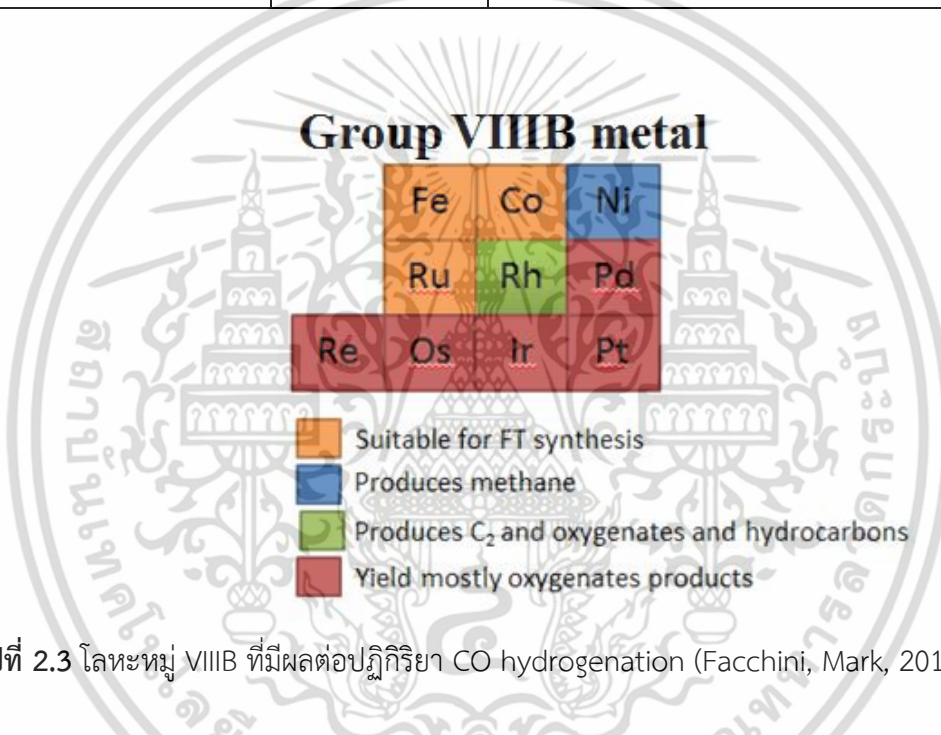
รูปที่ 2.2 ตารางฟิรอกติก (Periodic Table) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถใช้ในการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์โทรป (Ponce V. et al., 1984)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์โทรปได้แก่ Co, Fe, Ru และ Ni ซึ่งคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 2.3 และรูปที่ 2.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.3 รูปแบบของตัวเร่งปฏิกิริยา

แหล่งของคาร์บอน	ตัวเร่งปฏิกิริยา	สมบัติ
พบได้ทั่วไป	Ni	เกิดมีเทนเป็นส่วนใหญ่
ถ่านหิน (ส่วนใหญ่เป็นคาร์บอน)	Fe	เกิดปฏิกิริยา WGS และผลิตภัณฑ์ที่มี CO ₂ เป็นส่วนประกอบ มีราคาถูก
ก๊าซธรรมชาติ	Co	ประสิทธิภาพสูง ส่วนใหญ่ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีสารไฮโดรคาร์บอนไซตรง ราคาแพง
	Ru	ประสิทธิภาพสูงมาก แต่ราคาแพงเช่นเดียวกัน ให้ผลิตภัณฑ์อยู่ในช่วงของซีฟิ่ง



รูปที่ 2.3 โลหะหมู่ VIII B ที่มีผลต่อปฏิกิริยา CO hydrogenation (Facchini, Mark, 2010)

โดย Fe เป็นโลหะที่นิยมใช้ เนื่องจากมีราคาที่ถูกเมื่อเปรียบเทียบกับโลหะที่ว่องไวอื่นๆ ซึ่ง Fe สามารถเกิดปฏิกิริยาออกเตอร-ก๊าซซิฟท์ได้ดีและให้การเลือกเกิด (Selectivity) โอลิฟินสายไซเบา การเติมตัวสนับสนุน (Promoter) เช่น Cu และ K จะช่วยเพิ่มความว่องไวและการเลือกเกิด สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายไซยาวได้ดีขึ้น แต่ Fe เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องทำปฏิกิริยาที่สภาวะที่รุนแรง ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพเร็ว โลหะ Co เป็นโลหะที่มีราคาสูง มีความว่องไวและให้การเลือกเกิดไฮโดรคาร์บอนสายไซยาวได้ดี การเกิดปฏิกิริยาออกเตอร-ก๊าซซิฟท์น้อย แต่ไม่เหมาะสมสำหรับก๊าซสังเคราะห์ (Syngas) ที่มีอัตราส่วนของ H₂/CO ที่ต่ำ นอกจากนั้นการกระจายตัว (Dispersion) บนตัวรองรับ (Support) ยังต่ำอีกด้วย

โลหะ Ru เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูงสุดโดย Vannice (Vannice, 1957) ได้ทำการศึกษาความว่องไวของโลหะทรานซิชันในหมู่ 8B บนตัวรองรับ Al₂O₃ และได้แสดงให้เห็นว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

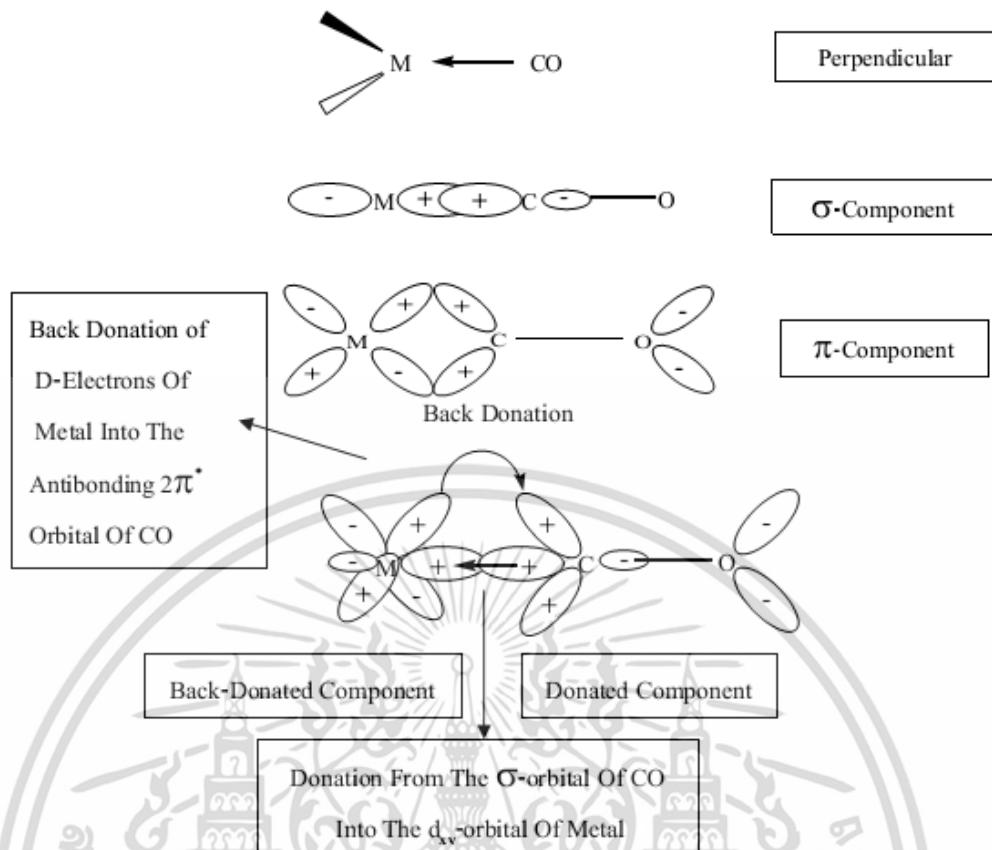
น้ำหนักเฉลี่ยของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่ผลิตโดยฟิชเชอร์โทรปจะลดลงตามตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไปนี้ Ru > Fe > Co > Rh > Ni > Ir > Pt > Pd โดยเฉพาะ Ru, Fe, Co และ Ni เท่านั้นที่มีสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะถูกพิจารณาสำหรับการผลิตในเชิงพาณิชย์ โลหะ Ru เป็นโลหะที่มีราคาแพงเมื่อเปรียบเทียบกับ Fe และ Co แต่ Ru เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้การเลือกเกิดไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวได้ดีและสามารถทำปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิต่ำ จึงส่งผลให้มีความคงทน มีอายุการใช้งานได้นานขึ้น และจากการศึกษาของผลของ Mohammed (Mohammed, 2007) โลหะ Ru บนตัวรองรับ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ SiO_2 พบว่า Ru บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ให้การเลือกเกิด C_5+ สูงสุด

ขั้นตอนที่สำคัญอีกขั้นของกระบวนการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์โทรปคือ การดูดซับ CO บนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยโลหะที่ไม่สามารถแยก CO ง่ายนั้นแทบจะไม่มีควมว่องไวต่อปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปแต่ที่สามารถแยก CO ได้ง่ายนั้นจะทำให้เกิดโลหะออกไซด์และโลหะคาร์ไบด์ที่เสถียรเกินไป ก็จะไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเช่นเดียวกัน (Ponce V. et al., 1979)

2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการฟิชเชอร์โทรป

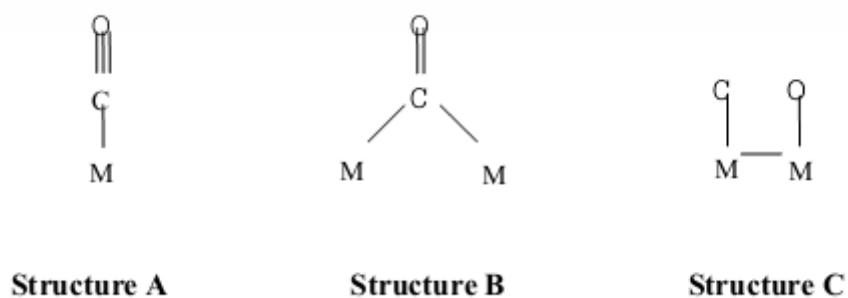
การศึกษากลไกของการเกิดปฏิกิริยาบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นขั้นตอนที่ค่อนข้างซับซ้อน รวมถึงการเกิดปฏิกิริยาของ CO และ H_2 ในกระบวนการฟิชเชอร์โทรป ขั้นตอนที่สำคัญของการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาคือ การที่โมเลกุลถูกดูดซับที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถแบ่งได้ 2 ประเภทคือ การดูดซับทางกายภาพ (Physisorption) และการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) โดยการดูดซับทางกายภาพเป็นการดูดซับด้วยแรงอ่อนๆ ที่เกิดจากแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van Der Waals Forces) ซึ่งการดูดซับทางกายภาพไม่ใช่การดูดซับสำหรับการเกิดปฏิกิริยา ส่วนการดูดซับทางเคมีเป็นการดูดซับที่แข็งแรงของโมเลกุลที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการดูดซับที่สำคัญนำไปสู่การเกิดปฏิกิริยา โดยการดูดซับทางเคมีที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถศึกษาได้จากหลายเทคนิค เช่น Low Energy Electron Diffraction (LEED), Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS), Auger Electron Spectroscopy (AES) และ Photo-Electron Spectroscopy (XPS และ UPS) เป็นต้น โดยสามารถนำมาศึกษาการดูดซับของ CO และ H_2 บนโลหะทรานซิชัน เช่น การศึกษาการดูดซับทางเคมีของ CO บนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิค LEED, IR และ EELS ซึ่งการดูดซับทางเคมีของ CO บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเกิดอันตรกิริยาของอเล็กตรอนจาก σ -orbital ของ CO กับ d_{xy} -orbital ของโลหะและเกิด Back Donation จาก d-orbital ของโลหะไปสู่ Antibonding $2\pi^*$ orbital ของ CO ซึ่งการเกิดพันธะนี้ทำให้พันธะระหว่าง C-O ไม่แข็งแรง จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น แสดงดังรูปที่ 2.4 [(Blyholder G., 1964) และ (Hulse et al., 1976)]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 ไดอะแกรมการดูดซับของ CO บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา [(Blyholder G., 1964)]

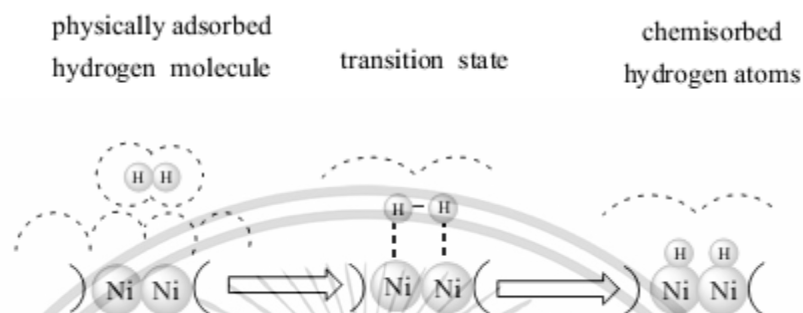
ในการศึกษาการดูดซับ CO บนโลหะ Ni (100) โดยเทคนิค EELS (Anderson, 1977) CO สามารถเกิดการดูดซับทางเคมีแบบ Linear ดังรูปที่ 2.5 Structure A และสามารถเกิดการดูดซับกับสองอะตอมของโลหะในแบบ Bridged ดังรูปที่ 2.5 Structure B หรือถ้าโลหะทรานซิชันมีความร้อนสูงพอก็สามารถสลายพันธะของ CO ได้ Structure C ดังรูปที่ 2.5 สามารถใช้ IR (Infrared Spectroscopy) ในการแยกระหว่าง Structure A กับ B ได้ โดยพบว่า Structure B จะแสดงในช่วงความถี่ 1860-2000 cm⁻¹ ส่วน Structure A จะแสดงในช่วงความถี่ที่สูงกว่าคือ 2000-2130 cm⁻¹ (Sheppard N., 1978)



รูปที่ 2.5 แสดงการดูดซับของ CO ในลักษณะแบบต่างๆ (Sheppard N., 1978)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การศึกษาการดูดซับของ H_2 บนตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำการศึกษาได้หลายเทคนิค เช่นเดียวกับ CO แต่การดูดซับของ H_2 ไม่ซับซ้อนเหมือนกับ CO โดย H_2 จะแยกพันธะและดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Bonzel H.P., 1982) ดังแสดงในรูปที่ 2.6 เป็นการดูดซับของ H_2 บนผิวของโลหะ Ni



รูปที่ 2.6 การดูดซับของ H_2 บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Bonzel H.P., 1982)

2.3.1 กลไกการเกิดคาร์ไบด์ (The Carbide Mechanism)

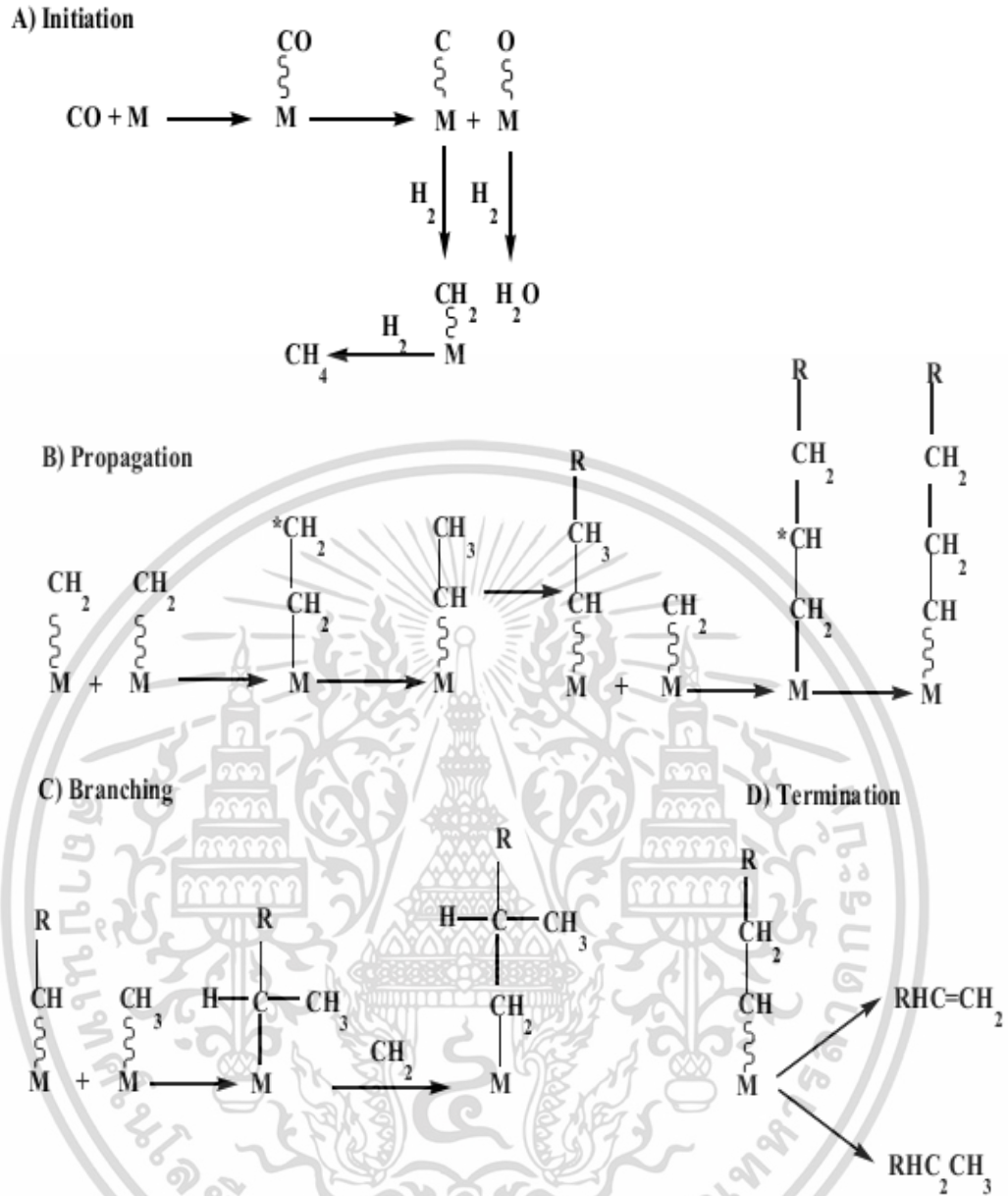
กลไกการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดโดย CO จะแยกตัวออกและก่อตัวเป็นโลหะคาร์ไบด์บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดเป็นสารมัธยันตร์ (Intermediate) โดยจะเกิดปฏิกิริยาในรูปของสารกลุ่มเมทิลีน (Methylene) ซึ่งจะเกิดการพอลิเมอไรเซชัน (Polymerisation) เป็นผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน ดังแสดงในรูปที่ 2.7

2.3.2 กลไกการเกิดสารมัธยันตร์คาร์บอนิล (Carbonyl Intermediate Mechanism)

กลไกการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นหลังจาก H_2 ถูกดูดซับบนโลหะที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเป็นโลหะไฮไดรด์แล้ว CO จะเข้าไปแทรกระหว่างพันธะของโลหะกับไฮโดรเจนโดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเกิดจากการแทรกเข้าไปเข้ามาของ CO ดังแสดงในรูปที่ 2.8

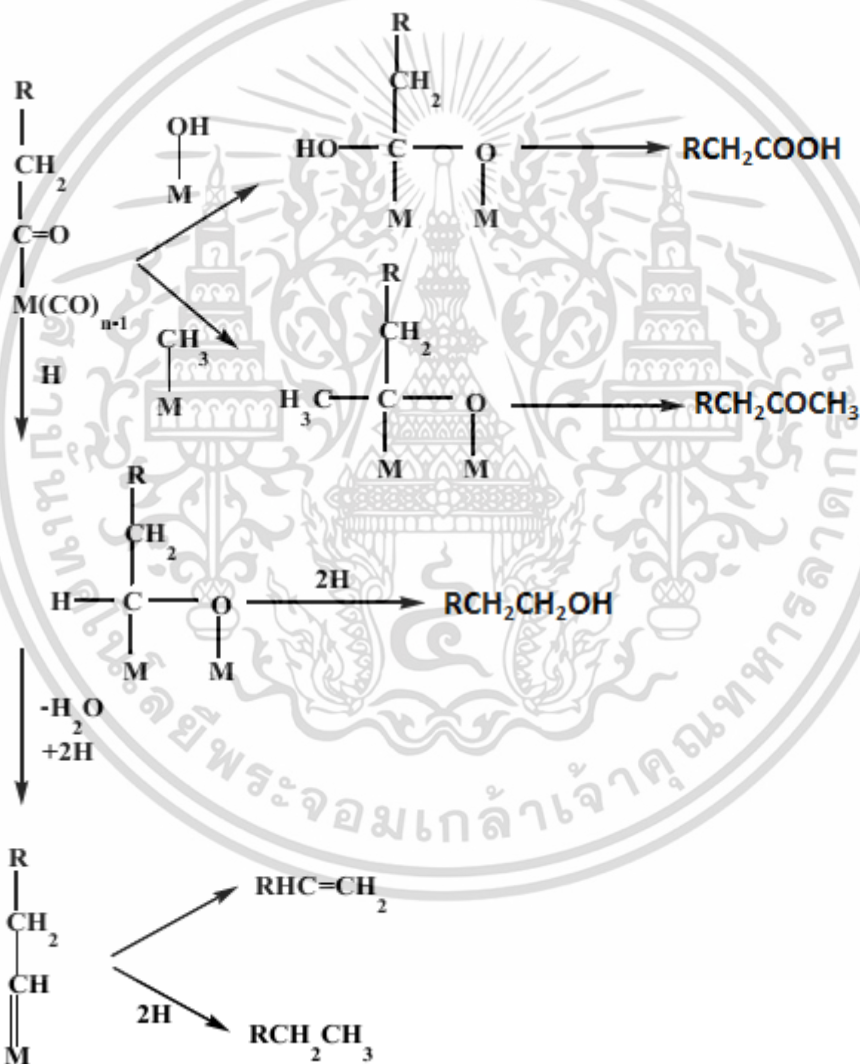
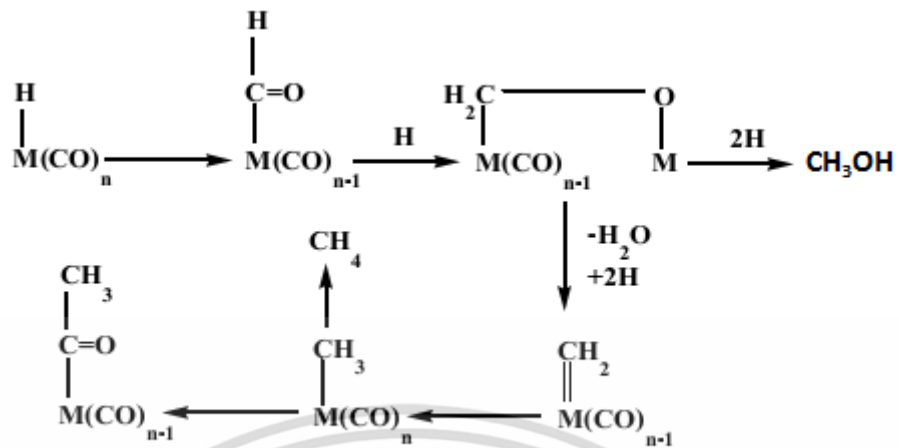
2.3.3 กลไกการเกิดสารมัธยันตร์ไฮดรอกซีเมทิลีน (Hydroxymethylene Intermediate Mechanism)

กลไกการเกิดปฏิกิริยาจะเริ่มต้นด้วย CO ซึ่งจะถูกรูดซับบนโลหะที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดย H_2 จะเข้ามาจับพันธะกับ CO ที่ถูกรูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นสารที่มีองค์ประกอบของหมู่ไฮดรอกซิล และการขยายสายโซ่ของผลิตภัณฑ์จะเกิดขึ้นและเกิดการกำจัดน้ำออก ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.7 แสดงกลไกการเกิดคาร์ไบด์ (The Carbide Mechanism) (Anderson, 1984)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



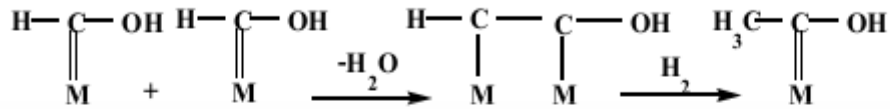
รูปที่ 2.8 กลไกการเกิดสารมัธยันตร์คาร์บอนิล (Carbonyl Intermediate Mechanism) (Dry M.E. et al, 1981)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

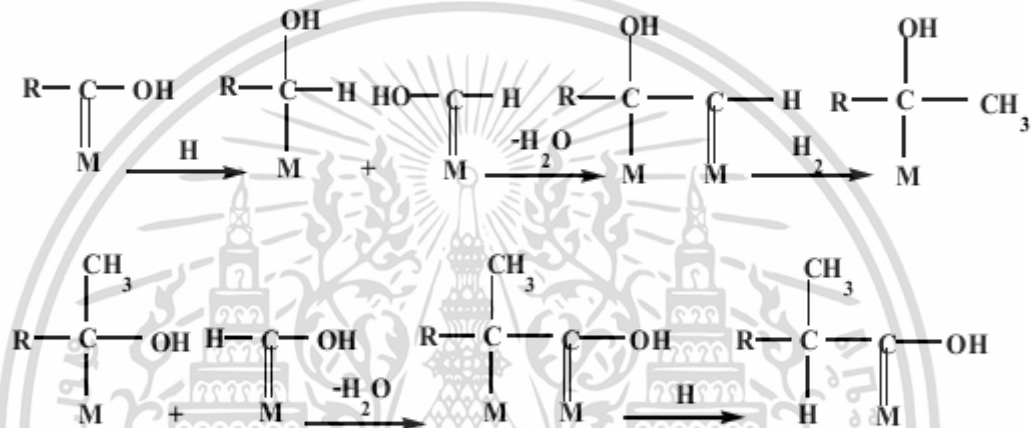
A) Initiation



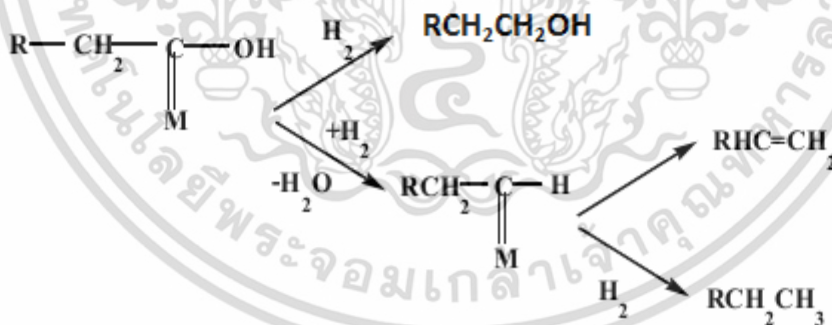
B) Propagation



C) Branching



D) Termination



รูปที่ 2.9 กลไกการเกิดสารมัธยันตร์ไฮดรอกซีเมทิลีน (Hydroxymethylene Intermediate Mechanism) (Dry M.E. et al, 1981)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.4 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา

ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโซ่ยาว ถือเป็นปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน ซึ่งขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาประกอบด้วย (Adesina, 1996)

2.3.4.1 การดูดซับของสารตั้งต้น (Reactant Adsorption)

2.3.4.2 การริเริ่มเกิดสายโซ่ (Chain Initiation)

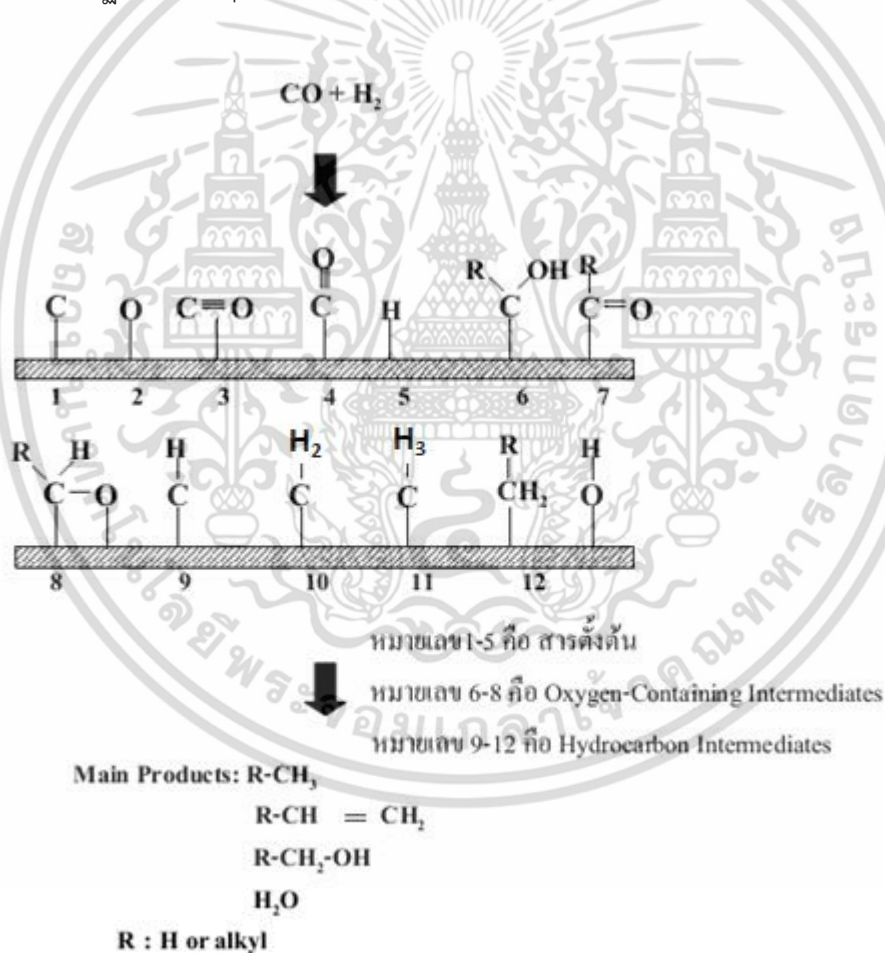
2.3.4.3 การขยายของสายโซ่ (Chain Growth)

2.3.4.4 การหยุดของสายโซ่ (Chain Termination)

2.3.4.5 การคายผลิตภัณฑ์ (Product Desorption)

2.3.4.6 ดูดซับและการเกิดปฏิกิริยาอีกครั้ง (Readsorption and Further Reaction)

โดยการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ สามารถแทนได้ในภาพที่ 2.10 และตารางที่ 2.4



รูปที่ 2.10 การดูดซับทางเคมีในกระบวนการฟิชเชอร์โทรป [(Schulz H. et al. 1988) และ (Rofer-de Poorter, 1981)]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.4 ขั้นตอนย่อยในการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการฟิชเชอร์โทรป [(Wojciechowski., 1988) และ (Lox et al., (1993)]

Adsorption	
1	$\text{CO} + \text{s} \rightarrow \text{CO}_\text{s}$
2	$\text{CO}_\text{s} + \text{s} \rightarrow \text{C}_\text{s} + \text{O}_\text{s}$
3	$\text{H}_2 + 2\text{s} \rightarrow 2\text{H}_\text{s}$
Surface reaction	
Water Formation	
4	$\text{O}_\text{s} + \text{H}_\text{s} \rightarrow \text{HO}_\text{s} + \text{s}$
5	$\text{HO}_\text{s} + \text{H}_\text{s} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{s}$
or	$\text{O}_\text{s} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_\text{s}$
Chain Initiation	
6	$\text{C}_\text{s} + \text{H}_\text{s} \rightarrow \text{CH}_\text{s} + \text{s}$
7	$\text{CH}_\text{s} + \text{H}_\text{s} \rightarrow \text{CH}_{2\text{s}} + \text{s}$
8	$\text{CH}_{2\text{s}} + \text{H}_\text{s} \rightarrow \text{CH}_{3\text{s}} + \text{s}$
or	$\text{CO}_{2\text{s}} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CHOH}_\text{s}$
	$\text{CHOH}_\text{s} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_{2\text{s}} + \text{H}_2\text{O}$
Methanation	
9	$\text{CH}_{3\text{s}} + \text{H}_\text{s} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Chain Growth	
10	$\text{C}_\text{n}\text{H}_{2\text{n}+1(\text{s})} + \text{CH}_{2\text{s}} \rightarrow \text{C}_\text{n}\text{H}_{2\text{n}+2} + 2\text{s}$
Hydrogenation to Paraffins	
11	$\text{C}_\text{n}\text{H}_{2\text{n}+1(\text{s})} + \text{H}_\text{s} \rightarrow \text{C}_\text{n}\text{H}_{2\text{n}+2} + 2\text{s}$
B -Dehydrogenation to Olefins	
12	$\text{C}_\text{n}\text{H}_{2\text{n}+1(\text{s})} \rightarrow \text{C}_\text{n}\text{H}_{2\text{n}} + \text{H}_\text{s}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 อิทธิพลของสภาวะในการทำปฏิกิริยาต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์

จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่า สภาวะในการทำปฏิกิริยามีอิทธิพลอย่างมากต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ดังตารางที่ 2.5 ซึ่งรายละเอียดสามารถสรุปได้ดังนี้

2.4.1 อุณหภูมิ (Temperature)

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ (Co) เหล็ก (Fe) และรูทีเนียม (Ru) เมื่ออุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจะทำให้ผลิตภัณฑ์มีจำนวนคาร์บอนต่ำลง อีกทั้งทำให้เกิดโอเลฟินลดลง (Satterfiel et al., (1989); Anderson, (1956); Bell et al., (1986))

ตารางที่ 2.5 อิทธิพลของสภาวะในการทำปฏิกิริยาต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์สำหรับกระบวนการฟิชเชอร์โทรป (Roper et al. 1983)

Promoter	Chain Length	Chain Branching	Olefin Selectivity	Alcohol Selectivity	Carbon Deposition	Methane selectivity
Temperature	↓	↑	*	↓	↑	↑
Pressure	↑	↓	*	↑	*	↓
H ₂ /CO	↓	↑	↓	↓	↓	↑
Conversion	*	*	↓	↓	↑	↑
Alkali Content Iron Catalyst	↑	↓	↑	↑	↑	↓

หมายเหตุ : เพิ่มขึ้นเมื่อพารามิเตอร์ : ↑ , ลดลงเมื่อพารามิเตอร์ลดลง : ↓ และ Complex relation : *

2.4.2 ความดันย่อยของก๊าซ H₂ และ CO (Partial Pressure of H₂ and CO)

งานวิจัยส่วนใหญ่แสดงให้เห็นว่าการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนหนักและสารประกอบ Oxygenate เพิ่มขึ้น เมื่อความดันรวม (Total Pressure) เพิ่มขึ้น (Dry, 1981) และการเพิ่มอัตราส่วน H₂/CO ในเครื่องปฏิกรณ์ทำให้ได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเบามากขึ้นและได้โอเลฟินลดลง (Donnelly, 1989) โดยอัตราส่วนโอเลฟินต่อพาราฟินลดลงจาก 6 เป็น 1 เมื่ออัตราส่วน H₂/CO เพิ่มจาก 0.3 เป็น 4 นอกจากนั้นยังพบว่า ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ที่เกิดขึ้นก็มีความสำคัญ โดยเมื่อความดันของ CO₂ เพิ่มขึ้นทำให้เกิดมีเทน (CH₄) ลดลง

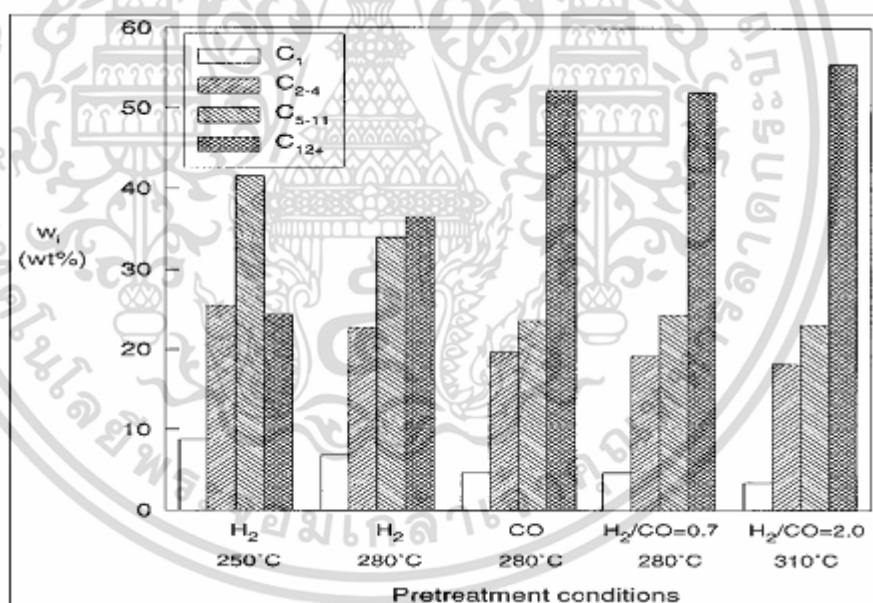
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.3 Time-On-Stream

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการเกิดปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปมีผลให้ความว่องไวและการเกิดไฮโดรคาร์บอนลดลง โดยพบว่าการเลือกเกิดสารประกอบ Oxygenate เพิ่มขึ้นหลังจากทำปฏิกิริยา 1300 ชั่วโมง และจากการทำปฏิกิริยานานขึ้นไป อีกทั้งใช้อุณหภูมิสูงทำให้เกิดการสะสมตัวของโค้ก (Coke) บนตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้พื้นที่ผิวลดลงมีผลให้ความว่องไวและการเลือกเกิดไฮโดรคาร์บอนลดลง แต่สามารถกำจัดโค้กได้โดยการบำบัดด้วยไฮโดรเจน (Hydrogen Treatment) ที่อุณหภูมิสูงกว่า 350 °C (Satterfield And Donnelly, (1989) Bukur et al., (1996))

2.4.4 การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

Bukur และคณะ (1996) ได้ทำการศึกษาผลของสถานะในการปรับสภาพก่อน (Pretreatment) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่มีการเติมตัวกระตุ้นลงไปต่อความว่องไวและการเกิดไฮโดรคาร์บอน ผลที่ได้สรุปดังรูปที่ 2.11 แสดงให้เห็นว่า ผลของการรีดิวซ์ด้วยก๊าซไฮโดรเจนที่ 280 °C ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีจำนวนมากกว่าที่อุณหภูมิ 250 °C และการเกิดโอเลฟินลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ การรีดิวซ์ด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซสังเคราะห์



รูปที่ 2.11 ผลของสถานะการ Pretreatment ที่มีต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/Cu/K/SiO₂ (Bukur et al, 1996)

อย่างไรก็ตามแม้จะมีการศึกษาสถานะในการทำปฏิกิริยา การเลือกใช้โลหะและตัวรองรับที่ดีแล้วก็ตามไม่ได้หมายความว่าผลที่ได้จะดีเสมอ ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการเตรียมมีประสิทธิภาพไม่ติดตามต้องการ ซึ่งเป็นผลมาจากการเลือกใช้วิธีในการเตรียมที่ผิดหรือไม่เหมาะสม ดังนั้นจึงควรคำนึงถึงวิธีในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย

2.5 ตัวรองรับ (Support)

ตัวรองรับเป็นสารเฉื่อยที่ใช้สำหรับให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะมากระจายอยู่บนตัวมัน ทั้งนี้เพื่อเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวทั้งหมดให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนใหญ่ตัวรองรับมักเป็นสารที่มีรูพรุน (Porous) จำนวนมากและพื้นที่ผิวส่วนใหญ่จะอยู่ในรูพรุนส่วนพื้นที่ข้างนอกของตัวรองรับจะมีเพียงเล็กน้อยเท่านั้น และตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในรูพรุนเหล่านั้น ซึ่งตัวรองรับสามารถมีรูพรุนได้ตั้งแต่ 1-1,000 ตารางเมตรต่อกรัม (m^2/g) อาจอยู่ในรูปเม็ด (Pellet) หรือผง (Powder) ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมคือ Al_2O_3 , SiO_2 , และ Activated Carbon

หน้าที่ของตัวรองรับ

1. ทำให้เกิดการกระจายตัวของโลหะ (Metal Active Site) ได้ดีที่สุด
2. เพิ่มความแข็งแรงให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวที่มีโครงสร้างไม่แข็งแรง
3. เพิ่มความเสถียรให้กับโครงสร้างของตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Active Site)
4. เพิ่มความสามารถในการต้านภาวะการรบกวนตัวกันเนื่องจากความร้อน

การเลือกตัวรองรับ

1. เฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ
2. มีสมบัติเชิงกลที่ต้องการ เช่น ทนต่อการขัดสี, มีความแข็งแรง หรือทนต่อแรงกด
3. เสถียรภายใต้สภาวะของปฏิกิริยาและสภาวะที่ใช้ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่
4. ควรมีพื้นที่ผิวมาก แต่ต้องคำนึงถึงขนาดของโมเลกุล
5. มีรูพรุน ประกอบด้วยขนาดรูพรุนเฉลี่ยและการกระจายตัวของรูพรุน
6. ราคาถูก

2.6 ตัวส่งเสริมหรือโปรโมเตอร์ (Promoters)

บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาบ่อยครั้งจะมีการใส่สารที่เรียกว่าตัวส่งเสริมหรือโปรโมเตอร์ (Promoters) การเติมตัวส่งเสริมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยามีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงอัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นให้ดีขึ้น โดยตัวส่งเสริมถูกพิจารณาให้เป็นส่วนหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะไม่มีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาเหมือนกับตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะฉะนั้นหน้าที่ของตัวสนับสนุนคือ ปรับปรุงหรือแก้ไขในเรื่องของความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา, การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวส่งเสริมสามารถทำหน้าที่ได้อย่างใดอย่างหนึ่งหรือมากกว่า ดังต่อไปนี้

- เสริมผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ซึ่งไม่ได้ถูกครอบครองโดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเพียงอย่างเดียว
- ส่งเสริมการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และการทำให้สภาพเหมาะสมหรือการฟื้นฟู
- ยับยั้งการเป็นพิษของตัวเร่งปฏิกิริยา
- ปรับปรุงสมบัติทางกายภาพของตัวรองรับ

ตัวส่งเสริมนั้นสามารถแบ่งออกได้เป็นสองประเภท คือ ตัวส่งเสริมทางเคมี (Chemical promoter) และตัวส่งเสริมที่เกี่ยวกับโครงสร้าง (Structural promoter) ตัวส่งเสริมที่เกี่ยวกับโครงสร้างเป็นตัวส่งเสริมที่ปรับปรุงคุณสมบัติทางโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น พื้นที่ผิวและเสถียรภาพ ส่วนตัวส่งเสริมทางเคมีจะแก้ไขสภาพแวดล้อมทางอิเล็กทรอนิกส์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.6.1 ตัวส่งเสริมที่เกี่ยวกับโครงสร้าง (Structural promoter)

ตัวส่งเสริมประเภทนี้อาจมีผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ในตัวเร่งปฏิกิริยา ประโยชน์ที่ได้รับจากตัวสนับสนุนประเภทนี้ประกอบด้วย

- ไปเสริมพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเหตุนี้จึงส่งผลต่อการกระจายตัวของโลหะ
- ไปปรับปรุงเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรป
- ไปยับยั้งการรวมตัวของผลึกโลหะ

ตัวส่งเสริมที่เกี่ยวกับโครงสร้างจะเสริมความสามารถในการรีดิวซ์และความต้านทานต่อการสึกกร่อนของโลหะที่ว่องไวภายในตัวเร่งปฏิกิริยา ตามหลักการแล้วตัวส่งเสริมเหล่านี้จะไม่มีผลต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ แต่จะไปเพิ่มตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาให้มีจำนวนมากขึ้นสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปแล้ววัสดุที่ใช้เป็นตัวส่งเสริมประเภทนี้ประกอบด้วย SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , MnO , Cr_2O_3 , ซีโอไลท์, คาร์บอน และในอนาคตอันใกล้นี้จะใช้เป็นท่อนาโนคาร์บอน

2.6.2 ตัวส่งเสริมที่เกี่ยวกับทางเคมี (Chemical promoters)

โดยทั่วไปตัวส่งเสริมทางเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิชเชอร์โทรปจะเป็นทองแดง (Cu) แมงกานีส (Mn) และโพแทสเซียม (K) ซึ่งตัวส่งเสริมเหล่านี้จะไปเปลี่ยนแปลงสภาพแวดล้อมทางอิเล็กทรอนิกส์บนพื้นผิวของโลหะซึ่งเป็นตำแหน่งที่ว่องไว ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ได้รับการปรับปรุง เช่น ใน Cu จะมีผลต่อการลดอุณหภูมิในการรีดักชันของเหล็กออกไซด์ ส่วน Mn ใช้อย่างแพร่หลายสำหรับเป็นตัวส่งเสริมให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ฟิชเชอร์โทรป ซึ่งตัว Mn จะให้ความซับซ้อนของการส่งเสริมทั้งในทางอิเล็กทรอนิกส์และทางโครงสร้างในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก โดยจะไปส่งเสริมในการเกิดโอเลฟิน $\text{C}_2\text{-C}_4$ และยังไปเพิ่มความทนทานของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่มีต่อกำมะถัน

ซึ่งในงานวิจัยนี้ผลของ Ru จะได้ทำการศึกษา แต่จากการศึกษาของ Exxon ได้พบว่า การไหลในปริมาณที่ต่ำของ Ru ไม่เพียงแต่จะเพิ่มอัตราการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่อยู่บน

ตัวรองรับ แต่ยังเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและการเลือกเกิดไฮโดรคาร์บอนโซ่ยาว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7 การเสีสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Deactivation)

การเสีสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาคือการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียความว่องไว (Activity) หรือสูญเสียความจำเพาะเจาะจงในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ทำให้ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนสารตั้งต้นให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมีประสิทธิภาพลดลง โดยอาจมีสาเหตุดังต่อไปนี้

2.7.1 การเป็นพิษ (Poisoning) เกิดจากการปนเปื้อนในสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ซึ่งทำให้ลดความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากสารเจือปนถูกดูดซับในส่วนที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าดูดซับแบบไม่แข็งแรงก็จะคายซับที่ละน้อย ซึ่งปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นแบบชั่วคราว ถ้าการดูดซับแบบแข็งแรงก็จะเกิดแบบถาวร

2.7.2 การอุดตัน (Fouling) เป็นปรากฏการณ์ทางกายภาพ ที่เกิดเนื่องมาจากฝุ่นผง หรือพวกคาร์บอนที่เกิดจากปฏิกิริยามาเกาะหรือไปอุดตันที่รูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วให้ความว่องไวหรือการจำเพาะเจาะจงของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

2.7.3 การรวมตัวเนื่องจากความร้อน (Sintering) โลหะเกิดการหลอมเหลวเนื่องจากการใช้อุณหภูมิสูงในกระบวนการผลิต ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิลดลงจะทำให้โลหะนั้นมีขนาดใหญ่ขึ้น จะทำให้ตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Active site) ลดลง หรืออาจเกิดการเปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างแบบหนึ่งไปเป็นโครงสร้างอีกแบบหนึ่งซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวต่ำลง

2.7.4 การสูญเสียสปีชีส์ที่ว่องไว (Loss of Active Species) ซึ่งอาจจะเกิดจากการสูญเสีย Active species โดยเกิดการระเหย (Volatization) ของสารประกอบออกไปจากตัวเร่งปฏิกิริยา

2.8 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาถือว่าเป็นศาสตร์ที่สำคัญมาก ในการศึกษาที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยามีวิธพันธ์ ตัวเร่งปฏิกิริยามีวิธพันธ์ที่ใช้ต้องมีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยาสูงและสามารถบังคับไม่ให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ ซึ่งสิ่งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในทางอุตสาหกรรมมีหลายวิธี แต่วิธีที่ใช้ทั่วไป มีดังนี้

2.8.1 วิธีการตกตะกอน (Precipitation Method) เป็นการผสมสารละลาย 2 ชนิดหรือมากกว่าทำให้เกิดการตกตะกอนแล้วตามด้วยการกรอง การล้าง การทำให้แห้ง การจัดรูปร่างและการให้ความร้อนเพื่อทำให้เกิดเป็นสารเนื้อเดียวกันและเกิดเป็นสารประกอบขึ้น โดยการแพร่กระจายของความร้อน การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการแบบตกตะกอน สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี คือ

2.8.1.1 การตกตะกอนแบบธรรมชาติ เป็นการเติมสารละลายที่เป็นเกลือของโลหะลงในสารละลายพวกอัลคาไลน์ไฮดรอกไซด์ (Alkaline Hydroxide) หรือแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium Hydroxide) หรือแอมโมเนียมคาร์บอเนต (Ammonium Carbonate) จะทำให้เกิดการตกตะกอนในรูปของโลหะไฮดรอกไซด์ และให้ความร้อนเปลี่ยนตะกอนให้อยู่ในรูปโลหะออกไซด์ (Metal Oxide)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8.1.2 การตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) เป็นการเตรียมสารละลายของเกลือโลหะ 2 ชนิด เช่น การเตรียมโลหะบนตัวรองรับแมกนีเซียมออกไซด์ต้องเตรียมสารละลายของเกลือโลหะและเกลือแมกนีเซียมก่อน จากนั้นเติมสารที่ทำให้เกิดการตกตะกอน (Precipitation Agent) เช่น โลหะอัลคาไลน์คาร์บอเนต ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งต้น (Catalyst Precursor) และให้ความร้อนเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งต้นสลายตัวได้โลหะออกไซด์บนตัวรองรับที่ต้องการ เช่น แมกนีเซียมออกไซด์ อลูมินา เป็นต้น

2.8.1.3 ข้อควรระวังในการเตรียม

ก) ควบคุมสภาวะในการเตรียม เช่น ความเป็นกรด-เบส (pH) อัตราการผสม อัตราการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอน เป็นต้น ซึ่งตัวแปรเหล่านี้มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก

ข) การเลือกเกลือโลหะเริ่มต้นจะต้องเป็นประเภทที่หาง่ายและละลายน้ำได้ดี บางกรณีต้องหลีกเลี่ยงการใช้ธาตุที่เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น คลอไรด์ เนื่องจากกรดที่มาจากกรดคลอไรด์ที่อุณหภูมิสูงมีฤทธิ์กัดกร่อนหรือโซเดียม ซึ่งสารประกอบโซเดียมจะทำให้เกิดการรวมตัวที่อุณหภูมิสูงได้

2.8.2 วิธีการเคลือบผิว (Impregnation Method) เป็นวิธีที่ง่ายและใช้กันมากที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ทำได้โดยการเติมตัวรองรับ เช่น อลูมินาในสารละลายของเกลือโลหะ เช่น เกลือไนเตรท เกลือโลหะจะแพร่กระจายสู่ตัวรองรับ จากนั้นทำให้เกลือโลหะร้อนเพื่อให้เกลือโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัวให้เกลือโลหะออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ ซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการเคลือบผิวสามารถแบ่งได้เป็น 2 วิธี คือ

2.8.2.1 วิธีการเคลือบผิวนิดเปียก (Wet Impregnation) วิธีการนี้จะเติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ ดังนั้นจะทราบปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับได้ เมื่อทราบปริมาณของเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียม ผลต่างของปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลังการเตรียม คือปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับวิธีนี้ไม่สะดวกสำหรับการเตรียมในห้องปฏิบัติการ

2.8.2.2 วิธีการเคลือบผิวนิดแห้ง (Dry Impregnation Or Impregnation to Incipient Wetness) เป็นวิธีที่สะดวกที่สุดในการเตรียมในห้องปฏิบัติการเพราะต้องเตรียมสารละลายของเกลือโลหะให้มีปริมาณพอดีที่จะเกาะบนตัวรองรับ ซึ่งสามารถควบคุมปริมาณขององค์ประกอบที่ว่องไวที่เกาะบนตัวรองรับได้อย่างถูกต้อง หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้แห้งและเผาที่อุณหภูมิสูง

ปริมาณและการกระจายตัวของเกลือโลหะบนพื้นที่ผิวภายในของตัวรองรับมีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ปริมาณและการแลกเปลี่ยนขึ้นอยู่กับลักษณะของการดูดซับของเกลือเข้าไปอยู่ในรูพรุนของตัวรองรับในขั้นตอนแรก การกระจายตัวของเกลือโลหะยังไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นจึงต้องปล่อยให้ว่องไวในภาวะปิดที่มีความชื้นสัมพัทธ์อ้อมตัวอย่างน้อย 1 ชั่วโมง จะทำให้การกระจายตัวของเกลือโลหะเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งในตอนแรกปริมาณการดูดซับจะขึ้นอยู่กับปริมาณความ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เข้มข้นของสารละลาย และเมื่อการดูดซับถึงจุดอิ่มตัวแล้วความเข้มข้นจะไม่มีผลต่อการดูดซับ เมื่อการดูดซับอิ่มตัวแล้วจะนำตัวเร่งปฏิกิริยามาอบแห้ง เพื่อเป็นการกำจัดตัวทำละลาย การอบแห้งจะมีการให้ความร้อนอย่างช้า เพื่อให้การระเหยเป็นไปอย่างช้า (เนื่องจากตัวรองรับมีขนาดรูพรุนต่างกัน เมื่อทำการระเหยสารละลายที่อยู่ในรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่า จะระเหยไปเนื่องจากความดันจะดันสารละลายไปอยู่ในรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า)

2.8.2.3 ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับ มีดังต่อไปนี้ (วิทยา, 2534)

ก) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจัดหาหรือเตรียมขึ้นได้ง่าย ปลอดภัย และราคาถูก
ข) สามารถใช้ได้กับเครื่องปฏิกรณ์หลายชนิด และในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ตัวกลางเป็นของเหลวสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ได้โดยการกรอง

ค) อนุภาคที่เป็นโลหะอยู่แยกกันอย่างเป็นอิสระ เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูงจึงไม่ทำให้อนุภาคโลหะรวมตัวกันเป็นอนุภาคใหญ่

ง) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ตัวรองรับอาจเป็นตัวโปรโมเตอร์ (Promoter) ด้วย ส่วนข้อดีอื่นๆ ขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้นๆ และระบบของปฏิกิริยา ได้แก่ธรรมชาติของโลหะ ชนิดของโปรโมเตอร์ และตัวรองรับ เป็นต้น

ตารางที่ 2.6 การเปรียบเทียบการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบผิวและการตกตะกอน

แบบเคลือบผิว	แบบตกตะกอน
1. เตรียมง่าย สะดวกและสามารถควบคุมสภาวะการทดลองได้ง่าย 2. เตรียมปริมาณโลหะบนตัวรองรับได้จำกัด ขึ้นอยู่กับปริมาณของรูพรุนของตัวรองรับ 3. สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมากถูกควบคุมโดยสมบัติของตัวรองรับ เช่น พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของตัวรองรับ	1. เตรียมยาก ควบคุมสภาวะการทดลองยากกว่า 2. เตรียมปริมาณโลหะบนตัวรองรับได้ตามต้องการ 3. สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้อยู่ที่การควบคุมสภาวะระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

2.9 กรรมวิธีหลังจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

2.9.1 การล้าง (Washing) ต้องทำการล้างด้วยน้ำหรือสารอื่นที่ไม่ใช้น้ำ เพื่อกำจัดส่วนประกอบหรือสารมลทินอื่นที่ไม่ต้องการออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา

2.9.2 การทำให้แห้ง (Drying) เป็นการอบเพื่อไล่ตัวทำละลายต่างๆ ออก สามารถทำได้ทั้งในเตาอบหรือทิ้งไว้ในอากาศ โดยอาจทำที่อุณหภูมิ 80-300 °C แต่ก็อาจทำให้เกิดความไม่สม่ำเสมอในการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ ดังนั้นเพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าวควรทำการอบที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุณหภูมิที่ใช้เวลาให้นานขึ้น โดยมากนิยมทำให้แห้งในตู้อบอุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมงขึ้นไป ทั้งนี้เพื่อให้แน่ใจว่าน้ำได้ออกจากโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาจนหมดแล้ว

2.9.3 การขึ้นรูป (Forming)

2.9.3.1 เม็ดเล็ก (Granule)

2.9.3.2 ทรงกลม (Sphere)

2.9.3.3 เม็ดแบน (Tablet)

2.9.3.4 วงแหวน (Ring)

2.9.3.5 ทรงกระบอก (Cylinder)

โดยพิจารณาจากปัจจัยหลายอย่าง คือ

1. สมบัติการไหลของของผสม
2. ความแข็งแรง
3. โครงสร้างของรูเปิด
4. ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงสุด
5. ราคา

2.9.4 การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination)

การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง มีเหตุผลหลายประการ ดังนี้คือ

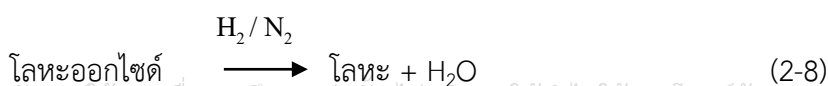
2.9.4.1 เพื่อกำจัดสิ่งแปลกปลอมที่ไม่ต้องการ เช่น ตัวประสาน (Binder) สารหล่อลื่นของสายไอออนบวก/ไอออนลบที่ไม่เสถียร และสารที่ระเหยได้ง่ายที่เติมลงไปในช่วงต้น

2.9.4.2 อุณหภูมิที่ใช้ควรสูงพอเพื่อทำให้เกิดสภาวะการเริ่มต้นของการรวมตัวของผลึก (Incipient Sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมตัวของผลึกของความร้อนที่มากเกินไป (Excessive Sintering) ซึ่งถ้าเกิดการรวมตัวจะทำให้พื้นที่ผิวลดลง มีผลทำให้ตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดลงและอาจเป็นสาเหตุของการจำกัดการแพร่ (Diffusional Limitation) เพราะขนาดของรูพรุนที่เล็กลง

2.9.4.3 การเปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์ โดยการเลือกใช้อุณหภูมิขึ้นกับโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) ปัญหาที่พบในระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูง คือ อาจเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับกับโลหะออกไซด์ เช่น โลหะออกไซด์กับอะลูมินาได้โลหะอะลูมิเนียม (Al₂O₃) โลหะออกไซด์กับซิลิกาได้โลหะซิลิเกต เป็นต้น

2.9.5 การรีดิวซ์เป็นโลหะ (Reduction to the metal)

การรีดิวซ์สามารถทำได้ทั้งในเครื่องปฏิกรณ์ และเตาเผาที่อุณหภูมิสูง ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความว่องไวของโลหะหลังการรีดิวซ์ โดยบางชนิดสามารถลุกติดไฟได้เอง จึงควรทำในเครื่องปฏิกรณ์ ในขณะที่อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์โลหะหมู่ VIII B ประมาณ 300-400 °C



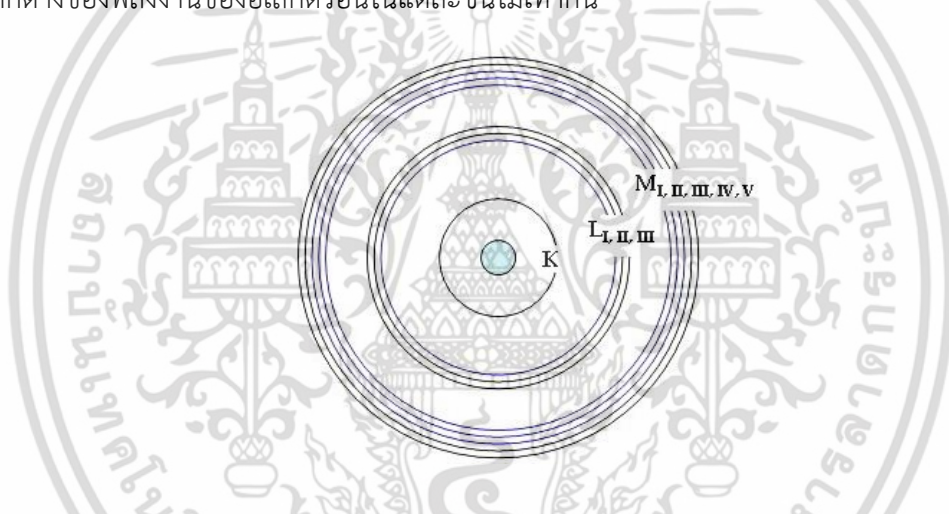
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.10 เทคนิคสำหรับตรวจสอบเอกลักษณ์และเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์

2.10.1 การวิเคราะห์โดยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence Spectroscopy) (บทความสมาคมนิวเคลียร์แห่งประเทศไทย, 2560)

เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ชนิดของธาตุและปริมาณธาตุในสารตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการที่อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอม เปลี่ยนระดับชั้นที่มีพลังงานสูงไปยังชั้นที่มีพลังงานต่ำกว่า และคายพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานจำเพาะ (characteristic X ray) ของแต่ละธาตุ

อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอม แบ่งเป็นชั้น (shells) โดยชั้นในสุด ได้แก่ ชั้น K มีระดับพลังงาน (energy level) ต่ำสุด ถัดออกมา ได้แก่ ชั้น L, M, N, ... ซึ่งจะมีระดับพลังงานสูงขึ้นตามลำดับ นอกจากนี้อิเล็กตรอนในชั้น K ที่มีระดับพลังงานเดียวแล้ว อิเล็กตรอนในชั้นอื่น ยังแบ่งเป็นชั้นย่อย ได้แก่ LI, LII, LIII และ MI, MII, MIII, MIV, MV ซึ่งอะตอมของธาตุแต่ละชนิด จะมีความแตกต่างของพลังงานของอิเล็กตรอนในแต่ละชั้นไม่เท่ากัน



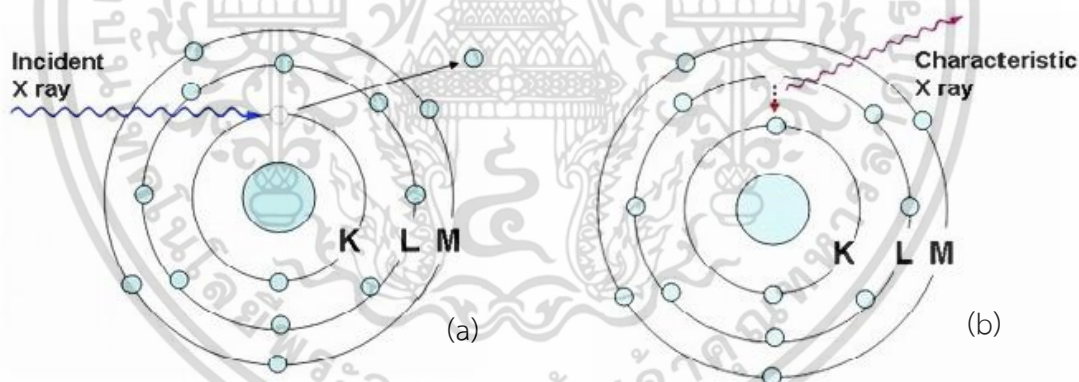
รูปที่ 2.12 อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอมแบ่งเป็นชั้น (บทความสมาคมนิวเคลียร์แห่งประเทศไทย, 2560)

อิเล็กตรอนในแต่ละชั้นของวงโคจร มีพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ที่ได้รับจากนิวเคลียสแตกต่างกัน อิเล็กตรอนวงในที่อยู่ใกล้นิวเคลียส จะได้รับพลังงานยึดเหนี่ยวมากกว่าอิเล็กตรอนวงนอก และธาตุที่มีเลขอะตอม (Z) สูงขึ้น จะมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออิเล็กตรอนมากขึ้น ดังตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 พลังงานยึดเหนี่ยวในหน่วยอิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ของอิเล็กตรอนในแต่ละชั้น (บทความสมาคมนิวเคลียร์แห่งประเทศไทย, 2560)

ธาตุ	Z	KI	LI	LII	LIII	MI	MII	MIII
C	6	284.2						
Al	13	1559.6	117.8	72.95	72.55			
Si	14	1839	149.7	99.82	99.42			
K	19	3608.4	378.6	297.3	294.6	34.8	18.3	18.3
Ca	20	4038.5	438.4	349.7	346.2	44.3	25.4	25.4
Cu	29	8979	1096.7	952.3	932.7	122.5	77.3	75.1
Zn	30	9659	1196.2	1044.9	1021.8	139.8	91.4	88.6

เมื่อยิงรังสีเอกซ์ รังสีแกมมา อิเล็กตรอน หรือโปรตอนไปยังอะตอมของธาตุ จะชนกับอิเล็กตรอนในวงโคจรและทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกไปจากอะตอม ทำให้ตำแหน่งนั้นว่าง อิเล็กตรอนในชั้นที่มีพลังงานสูงกว่าจะเข้ามาแทนที่ เช่น จากชั้น L ไปชั้น K จากชั้น M ไปชั้น K หรือจากชั้น M ไปชั้น L โดยคายพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานจำเพาะ (characteristic X-ray) ของแต่ละธาตุ

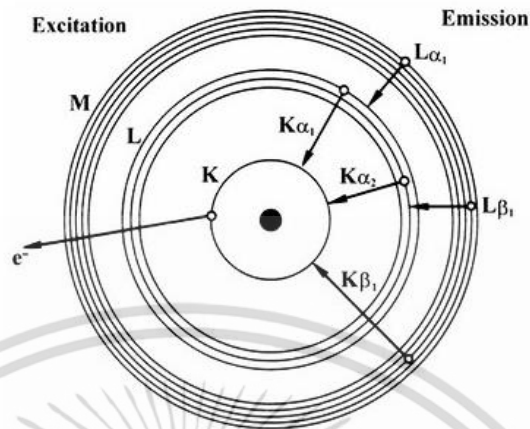


รูปที่ 2.13 (a) รังสีเอกซ์พลังงานสูงทำให้อิเล็กตรอนในชั้น K หลุดออกไปจากวงโคจร (b) อิเล็กตรอนในชั้น M ที่มีพลังงานสูงกว่าลงมาแทนที่ โดยคายรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานจำเพาะออกมา (บทความสมาคมนิวเคลียร์แห่งประเทศไทย, 2560)

รังสีเอกซ์จำเพาะ (characteristic X-ray) ที่เกิดจากอิเล็กตรอนในชั้นที่สูงกว่า ลงไปแทนที่ว่างในชั้น K เรียกว่า K radiation หรือ K X-ray และเรียกว่า L radiation หรือ L X-ray ถ้าเป็นรังสีเอกซ์ที่เกิดจากอิเล็กตรอน ลงไปแทนที่ว่างในชั้น L โดยส่วนใหญ่อิเล็กตรอนที่หลุดออกไปจากวงโคจรจะเป็นอิเล็กตรอนในชั้น K ทำให้อิเล็กตรอนจำเพาะที่คายออกมา มีความเข้มของ K X-ray มากกว่า L

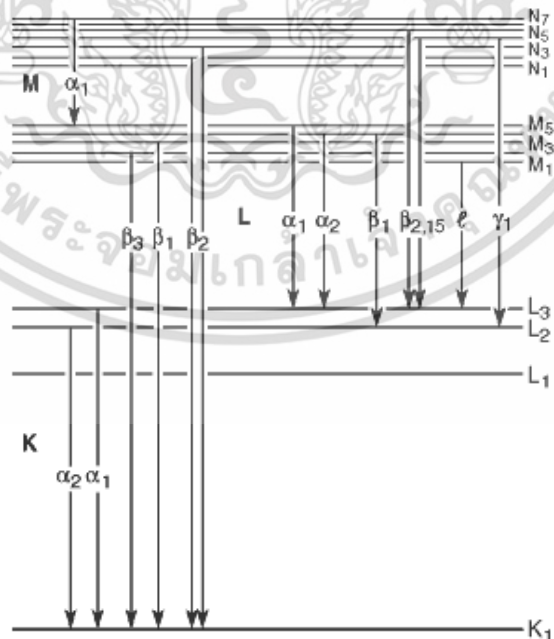
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

X-ray รังสีเอกซ์จำเพาะจากอิเล็กตรอนในชั้นที่สูงกว่าหนึ่งระดับจะกำกับด้วยเครื่องหมาย α เช่น อิเล็กตรอนจากชั้น L ไป K = K_{α} หรือ อิเล็กตรอนจากชั้น M ไป L = L_{α}



รูปที่ 2.14 สัญลักษณ์ของรังสีเอกซ์จำเพาะจากการเปลี่ยนชั้นของอิเล็กตรอน (บทความสมาคมนิวเคลียร์แห่งประเทศไทย, 2560)

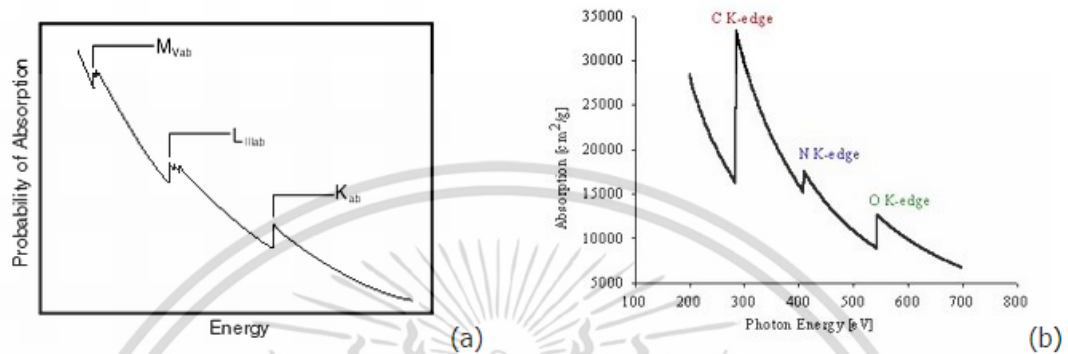
รังสีเอกซ์จำเพาะจากอิเล็กตรอนในชั้นย่อยของแต่ละระดับที่ลงไปแทนที่ว่าง จะกำกับเพิ่มเติมด้วยหมายเลข เช่น อิเล็กตรอนจากชั้นย่อยของ LIII ไป K = $K_{\alpha 1}$ และ LII ไป K = $K_{\alpha 2}$ หรือ MV ไป LIII = $L_{\alpha 1}$ และ MIV ไป LIII = $K_{\alpha 2}$ นอกจากนี้ รังสีเอกซ์จากอิเล็กตรอนจากชั้นอื่นที่ลงมาแทนที่ จะมีเครื่องหมายและหมายเลขกำกับแตกต่างกัน เช่น $K_{\beta 1}$, $K_{\beta 2}$, $L_{\beta 1}$, $L_{\beta 2}$, $L_{\gamma 1}$, $L_{\gamma 2}$ ดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 สัญลักษณ์ของรังสีเอกซ์จำเพาะจากการเปลี่ยนชั้นของอิเล็กตรอน (บทความสมาคมนิวเคลียร์แห่งประเทศไทย, 2560)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รังสีที่ทำให้อิเล็กตรอนหลุดจากอะตอม จะต้องมีความถี่สูงกว่าความถี่ขีดเริ่มของอิเล็กตรอน หรือ แอบซอร์บชันเอจ (absorption edge) โดยจะมีสัมประสิทธิ์ในการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดเมื่อมีความถี่ใกล้เคียงกับ absorption edge และจะมีค่าลดลงเมื่อความถี่ที่เข้าทำปฏิกิริยามีความถี่สูงขึ้น โดยมีค่าแตกต่างกันสำหรับอิเล็กตรอนแต่ละชั้นและแตกต่างกันในแต่ละธาตุ ดังรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 (a) แอบซอร์บชันเอจของอิเล็กตรอนในชั้น K, L, M และ (b) แอบซอร์บชันเอจของคาร์บอน ไนโตรเจนและออกซิเจน (บทความสมาคมนิวเคลียร์แห่งประเทศไทย, 2560)

การหาชนิดของธาตุ สามารถทำได้โดยการวิเคราะห์พลังงานของรังสีเอกซ์จำเพาะ ขณะที่การหาปริมาณธาตุ สามารถทำได้โดยการวิเคราะห์ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่คายออกมา ตารางที่ 2.8 แสดงค่าของ absorption edge ของอิเล็กตรอนในชั้น K และชั้น L และค่าของพลังงานรังสีเอกซ์จำเพาะของแต่ละธาตุ

ตารางที่ 2.8 แอบซอร์บชันเอจ (absorption edge) และพลังงานของรังสีเอกซ์จำเพาะ (keV) (บทความสมาคมนิวเคลียร์แห่งประเทศไทย, 2560)

Element	Z	Kabs	$K_{\alpha 1}$	$K_{\beta 1}$	L-IIIabs	$L_{\alpha 1}$	$L_{\beta 2}$
F	9	0.687	0.677				
Na	11	1.072	1.041	1.067			
Mg	12	1.305	1.253	1.295			
Al	13	1.559	1.486	1.553			
Si	14	1.838	1.740	1.829			
P	15	2.142	2.013	2.136			
S	16	2.472	2.307	2.464			
Cl	17	2.822	2.622				

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สวอนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Element	Z	Kabs	$K_{\alpha 1}$	$K_{\beta 1}$	L-IIIabs	$L_{\alpha 1}$	$L_{\beta 2}$
Ar	18	3.202	2.957	3.190			
K	19	3.607	3.313	3.589			
Ca	20	4.038	3.691	4.012	0.346	0.341	0.345
Sc	21	4.496	4.090	4.460	0.403	0.395	0.400
Ti	22	4.965	4.510	4.931	0.454	0.452	0.458
V	23	5.465	4.951	5.426	0.513	0.511	0.519
Cr	24	5.989	5.414	5.946	0.574	0.573	0.583
Mn	25	6.540	5.898	6.489	0.641	0.637	0.649
Fe	26	7.112	6.403	7.057	0.709	0.705	0.718
Co	27	7.709	6.929	7.648	0.779	0.776	0.791
Ni	28	8.333	7.477	8.263	0.855	0.851	0.869
Cu	29	8.979	8.046	8.904	0.932	0.930	0.950
Zn	30	9.659	8.637	9.570	1.021	1.012	1.034
Sr	38	16.105	14.163	15.833	1.940	1.806	1.871
Zr	40	17.998	15.772	17.665	2.223	2.042	2.124
Ba	56	37.441	32.188	36.372	5.247	4.465	4.827
La	57	38.925	33.436	37.795	5.483	4.650	5.041
Ce	58	40.449	34.714	39.251	5.724	4.839	5.261
Nd	60	43.571	37.355	42.264	6.208	5.229	5.721
Hf	72	65.351	55.781	63.222	9.561	7.898	9.021
Pb	82	88.006	74.965	84.922	13.035	10.550	12.612
Th	90	109.646	93.334	105.591	16.300	12.967	16.199
U	92	115.036	98.422	111.281	17.167	13.612	17.217

การวิเคราะห์โดยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ โดยทั่วไป จะทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอม โดยใช้รังสีเอกซ์พลังงานสูงจากหลอดรังสีเอกซ์ (X-ray tube) หรือไอโซโทปรังสี (radioisotope) ที่ให้รังสีเอกซ์

หลอดรังสีเอกซ์ประกอบด้วยไส้หลอด (filament) ที่เป็นแคโทด (cathode) หรือขั้วลบ และแอโนด (anode) หรือขั้วบวกที่มีความต่างศักย์สูง (high voltage) ทำด้วยโลหะที่มีเลขอะตอมสูงและทนความร้อนได้ดี เช่น W, Mo หรือ Rh เมื่อป้อนไฟฟ้าเข้าไป จะทำให้เกิดความร้อนที่แคโทดและมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อิเล็กตรอนหลุดออกมา ความต่างศักย์จะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เข้าชนแอนโนดที่เป็นเป้า (target) และปล่อยรังสีเอกซ์แบบต่อเนื่อง หรือเบรมสตราห์ลุง (Bremsstrahlung) ออกมา โดยมีความเข้ม (I) แปรผันตามกระแสไฟฟ้า (i) ศักย์ไฟฟ้า (V) และเลขอะตอม (Z) ของธาตุที่ใช้ทำแอนโนด โดย k เป็นค่าคงที่ ตามสมการ 2-1

$$I = kiZV^2 \quad (2.1)$$

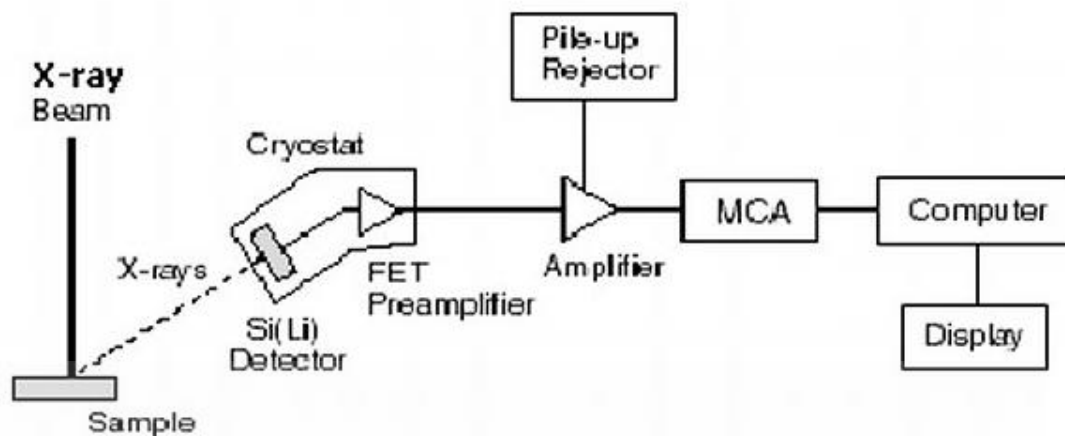
ไอโซโทปที่ใช้งานเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ เป็นไอโซโทปที่ให้รังสีเอกซ์ ได้แก่ Fe-55, Cd-109, Am-241 และ Pu-238 ซึ่งมีลักษณะเป็นวงแหวนหรือบรรจุอยู่ในตลับที่มีช่องเปิด โดยมีสมบัติ ดังตารางที่ 2.9

ตารางที่ 2.9 ต้นกำเนิดรังสีเอกซ์แบบไอโซโทป (บทความสมาคมนิวเคลียร์แห่งประเทศไทย, 2560)

Isotope	T1/2	Decay mode	X ray emission
Fe-55	2.7 year	Electron capture	5.9 keV
Cd-109	453 day	Electron capture	22.1, 88.7 keV
Am-241	458 year	Alpha emission	59.57, 26.4 keV
Pu-238	86.4 year	Alpha emission	12 - 17 keV

รังสีเอกซ์ที่ให้ออกมาจากแต่ละธาตุในตัวอย่าง สามารถวิเคราะห์พลังงานของรังสี เพื่อหาชนิดของธาตุ และวิเคราะห์ความเข้มของรังสีเพื่อหาปริมาณธาตุได้โดยใช้หัววัดรังสีเอกซ์แบบก๊าซ (gas ionization chamber) ชนิด proportional counter หัววัดรังสีแบบเปล่งแสง (scintillation counter) หรือหัววัดรังสีแบบสารกึ่งตัวนำ ซึ่งโดยทั่วไปจะใช้หัววัดชนิดซิลิกอน(ลิเทียม): Si(Li) หรือเจอร์มาเนียมบริสุทธิ์สูง : HPGe

อุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดรังสีเอกซ์โดยทั่วไป ประกอบด้วยหัววัดรังสี (detector) ส่วนสร้างสัญญาณ (preamplifier) ส่วนขยายสัญญาณ (amplifier) ส่วนวิเคราะห์สัญญาณ (multichannel analyzer) หรือ MCA ประกอบกับคอมพิวเตอร์ที่มีโปรแกรมประมวลผลและแสดงผลการวิเคราะห์ ดังรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 การจัดต่อประกอบอุปกรณ์การวิเคราะห์โดยเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (บทความสมาคมนิวเคลียร์แห่งประเทศไทย, 2560)

รังสีเอกซ์พลังงานสูงจากต้นกำเนิดรังสีเอกซ์แบบไอโซโทปหรือหลอดรังสีเอกซ์ ที่ตกกระทบตัวอย่าง จะทำให้ธาตุที่อยู่ภายในตัวอย่างปลดปล่อยรังสีเอกซ์จำเพาะของแต่ละธาตุออกมา ซึ่งแสดงผลการวัดเป็นแถบพลังงาน หรือสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ ตำแหน่งที่แสดงผลการวัดรังสีเอกซ์ของแต่ละธาตุ เรียกว่า โฟโตพีค (photopeak) ซึ่งมีพื้นที่ของพีค (peak area) เป็นค่านับวัด (count) ของรังสีเอกซ์ ที่มีค่าแปรผันตามปริมาณธาตุในตัวอย่าง

2.10.2 การศึกษาโครงสร้างและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคทางรังสีเอกซ์

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์ภายในเนื้อวัสดุ โดยใช้องค์ความรู้พื้นฐานของวิชาโครงสร้างผลึกซึ่งเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นี้เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์วัสดุโดยไม่ทำลายวัสดุโดยสามารถใช้ศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างผลึก องค์ประกอบของสารประกอบ การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบ ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณโดยเครื่องมือที่ใช้ศึกษานี้ได้แก่ เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน ซึ่งเป็นเครื่องมือที่มีความสำคัญมากในกระบวนการควบคุมและตรวจสอบคุณภาพของวัตถุดิบและผลิตภัณฑ์ในขั้นตอนต่าง ๆ

รังสีเอกซ์ (X-ray หรือ Rontgen ray) จัดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าพลังงานสูง ที่มีความยาวคลื่นในช่วง 0.01 ถึง 10 นาโนเมตร ตรงกับความถี่ในช่วง 30 ถึง 300,000 พิโคเฮิร์ตซ์ (10¹⁵ เฮิร์ตซ์) ถูกค้นพบครั้งแรกในวันที่ 28 ธันวาคม ค.ศ.1895 โดยนักฟิสิกส์ชาวเยอรมันชื่อ เรินต์เกน (W.C. Rontgen) และมีการเขียนรายงานเรื่อง On a new kind of ray: A preliminary communication ขึ้นมา ซึ่งรายงานเล่มนี้ได้กล่าวถึง รังสี X ซึ่งได้ระบุไว้ว่าเป็นรังสีที่ไม่สามารถบอกประเภทได้ (จึงตั้งชื่อว่ารังสี X) ทำให้ชื่อ “รังสีเอกซ์” นี้ถูกใช้เรียกมาเป็นเวลานานและเป็นชื่อที่นิยมมากกว่าชื่อที่นักวิทยาศาสตร์ตั้งให้ว่า รังสีเรินต์เกน (Rontgen ray) ซึ่งทำให้เรินต์เกนได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์จากการค้นพบและพิสูจน์ปรากฏการณ์นี้ ในเวลาต่อมาได้มีการศึกษาเกี่ยวกับสมบัติและการ

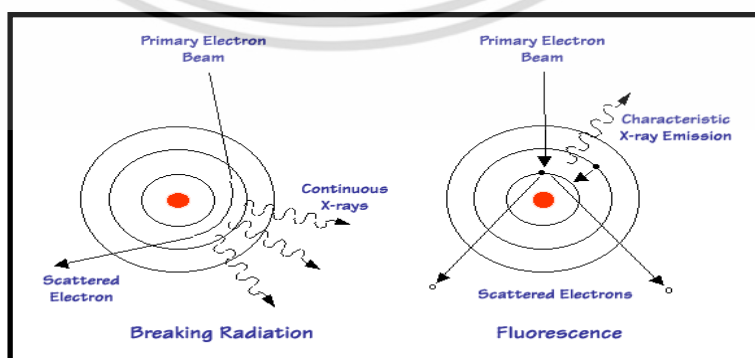
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์ต่อสสารต่าง ๆ ส่งผลให้เกิดประโยชน์ต่อวงการวิทยาศาสตร์มากมาย โดยอันตรกิริยาต่าง ๆ ดังกล่าวสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์สสารได้ดังนี้

- ใช้วิเคราะห์หาค่าองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
- ใช้ในการศึกษาหาโครงสร้างผลึก และโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถเชื่อมโยงไปยังการเกิดพันธะเคมีของสารนั้น ๆ ได้
- ใช้วิเคราะห์หาความหนาของฟิล์มบางได้อย่างแม่นยำ พร้อมทั้งวิเคราะห์หาขนาดอนุภาคของผลผลึกและคำนวณหาความเครียดในเนื้อผลึก

แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์

ธาตุ ประกอบด้วยอะตอมจำนวนมาก และในอะตอมแต่ละตัวมีนิวเคลียสเป็นใจกลาง ซึ่งประกอบด้วยโปรตอนและนิวตรอน ส่วนภายนอกจะมีอิเล็กตรอนวิ่งวนเป็นชั้นๆ ธาตุเบาจะมีอิเล็กตรอนโคจรอยู่น้อยชั้น ส่วนธาตุหนักจะมีอิเล็กตรอนโคจรอยู่หลายชั้น หากอะตอมของธาตุหนึ่งถูกยิงด้วยอิเล็กตรอนพลังงานสูง อิเล็กตรอนพลังงานสูงจะเข้าไปทำอันตรกิริยากับอะตอมของธาตุนั้นๆ อิเล็กตรอนพลังงานสูงอาจถูกหน่วงด้วยธาตุนั้นๆ ส่งผลให้ความเร็วของอิเล็กตรอนลดลง อิเล็กตรอนจึงมีความไม่เสถียรเกิดขึ้น ดังนั้นจึงจำเป็นต้องคายพลังงานออกมาเพื่อปรับให้อยู่ในสภาวะเสถียร โดยพลังงานที่อิเล็กตรอนคายออกมามีส่วนหนึ่งอยู่ในรูปของรังสีเอกซ์ ซึ่งเรียกรังสีเอกซ์ชนิดนี้ว่า รังสีเอกซ์แบบต่อเนื่อง และรังสีเอกซ์อีกส่วนหนึ่งจะเรียกว่า รังสีเอกซ์เฉพาะตัว ซึ่งเป็นรังสีเอกซ์ที่เกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงที่พุ่งชนอิเล็กตรอนของธาตุ ส่งผลให้อิเล็กตรอนของธาตุหลุดออก เกิดช่องว่างเกิดขึ้นในชั้นโคจรและเกิดความไม่เสถียรขึ้นในระบบ ทำให้อิเล็กตรอนวงนอกจำเป็นต้องลดระดับพลังงานลงมาพร้อมกับคายพลังงานออกมา ซึ่งรังสีเอกซ์ประเภทนี้มีความสำคัญมากในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ เนื่องจากรังสีเอกซ์ประเภทนี้มีความสำคัญมากในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ เนื่องจากรังสีเอกซ์ประเภทนี้ให้ความยาวคลื่นเพียงค่าเดียวซึ่งมีความเฉพาะเจาะจงสำหรับสสารแต่ละชนิด ทั้งยังมีความเข้มข้นของรังสีสูงกว่ารังสีเอกซ์แบบต่อเนื่องอีกด้วยแสดงดังรูปที่ 2.18

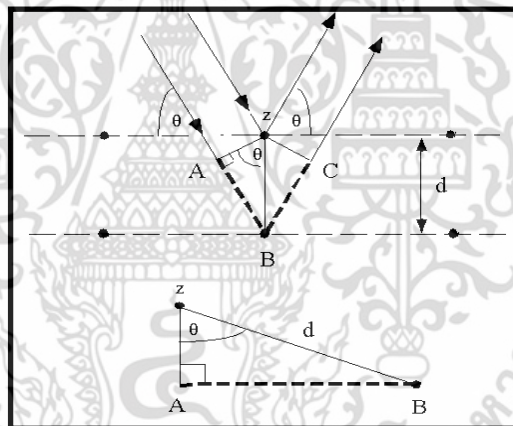


รูปที่ 2.18 การเกิดรังสีเอกซ์แบบต่อเนื่องและรังสีเอกซ์เฉพาะตัว (The Robert Gordon University, 2016)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กฎของแบรกก์

ในปี ค.ศ.1991 W.H. Bragg และ W.L. Bragg (Glenn A. Richard. 2016) ได้เสนอแนวคิดที่ว่า เราสามารถมองผลึกว่าประกอบด้วยชั้น (Layer) หรือระนาบ (Plane) ของอะตอมซึ่งสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบ โดยมุมตกกระทบจะเท่ากับมุมสะท้อน ทั้งนี้ลำคลื่นที่สะท้อนออกมาจากระนาบต่าง ๆ จะมีความเข้มสูง ถ้าหากความแตกต่างระหว่างระยะเดินทาง (path difference) ของคลื่นที่สะท้อนจากระนาบที่อยู่ข้างเคียงมีค่าเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบแสดงดังรูปที่ 2.19 พิจารณาอะตอมในผลึกเรียงตัวเป็นระเบียบ และมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่า ๆ กัน ลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน การเลี้ยวเบนในลักษณะนี้เป็นการเลี้ยวเบนที่คล้ายกับการเลี้ยวเบนในเกรตติงแบบสะท้อน สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ขึ้นกับภาวะ 2 ประการ คือ



รูปที่ 2.19 แบบจำลองการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (Glenn A. Richard. 2016)

- รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
- ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีขนาดใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

พิจารณาเมื่อรังสีเอกซ์กระทบผิวหน้าของผลึกเป็นมุม θ เพื่อให้เกิดการสะท้อนและกระเจิงเมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอม P และ Q จากกฎของแบรกก์ ความแตกต่างระหว่างระยะเดินทาง (path difference) ของคลื่นที่สะท้อนจากระนาบมีระยะทางเท่ากับ

$$AB + BC = n\lambda \quad (2.2)$$

เมื่อ n คือตัวเลขจำนวนเต็ม

จากรูปจะพบว่า ระยะทาง $AB = BC$ และจากสามเหลี่ยม zAB ระยะเดินทาง $AB = d \sin \theta$ ดังนั้น

$$AB + BC = 2d \sin \theta \quad (2.3)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก
 ดังนั้นจากสมการ (2.2) และ (2.3) อาจเขียนใหม่ได้ว่า เมื่อเกิดการแทรกสอดแบบเสริม ที่มีมุม “ θ ” จะ
 ได้สมการ

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.4)$$

โดยปกติแล้วของแข็งที่เป็นผลึกจะมีโครงสร้างที่แน่นอน โดยผลึกจะประกอบด้วยอะตอม ไอออนหรือ
 โมเลกุล ที่เรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบมีการซ้ำเกิดขึ้นในระยะพิคตไกลในทุกทิศทาง มีมุมและ
 ระยะห่างระหว่างอะตอมที่แน่นอน โดยจะศึกษาในรูปแบบโครงตาข่าย (lattice) ที่มีรูปทรง
 เรขาคณิตที่แน่นอน อาศัยหลักการสมมาตรโดยหลักการสมมาตรแบ่งผลึกออกเป็น 7 ระบบได้แก่

- ระบบไตรคลินิก (Triclinic system)
- ระบบโมนอคลินิก (Monoclinic system)
- ระบบออร์โธโรมบิก (Orthohombic system)
- ระบบเตตราโกนอล (Tetragonal system)
- ระบบลูกบาศก์ (Cubic system)
- ระบบไตรโกนอล (Trigonal system)
- ระบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal system)

ข้อมูลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถนำมาคำนวณหาขนาดผลึก
 เฉลี่ย โดยเลือกพีคที่เป็นตัวแทนวัฏภาคโลหะหรือโลหะออกไซด์ที่สนใจและใช้ความสัมพันธ์ตาม
 สมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังแสดงในสมการ 2.5

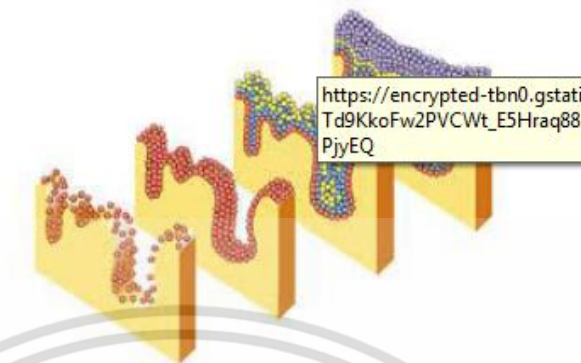
$$d_p = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.5)$$

เมื่อ K คือ แฟกเตอร์รูปทรงเป็นค่าคงที่ไม่มีหน่วย มีค่าระหว่าง 0.89 (ผลึกทรงกลม) ถึง 0.94 (ผลึก
 ทรงลูกบาศก์) กรณีไม่ทราบรูปทรงของผลึกอย่างแน่ชัดให้สมมติเท่ากับ 0.90 และ β คือความกว้างที่
 ความสูงครึ่งหนึ่งของพีคในหน่วยเรเดียน สมการของเชอร์เรอร์เหมาะสำหรับผลึกที่มีขนาดระดับนาโน
 เมตรหรือเล็กกว่า 0.1 ไมโครเมตร ผลึกที่มีองค์ประกอบทางเคมีไม่เป็นเนื้อเดียวกันหรือผลึกที่ไม่
 สมบูรณ์หรือมีการจัดเรียงอะตอมไม่เป็นระเบียบ จะให้พีคที่กว้างไม่สมมาตรหรือเกิดการเลื่อน
 ตำแหน่งซึ่งขนาดผลึกเฉลี่ยที่คำนวณได้มีความคลื่อนสูง

2.10.3 การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ เป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการ
 พิจารณาเพื่อนำวัสดุนั้น ไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่มีคุณภาพตามที่ต้องการหรือตามที่มาตรฐาน
 กำหนด การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่จะกล่าวในที่นี้เป็นารวัดปริมาณของแก๊ส

ไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุ แล้วนำมาคำนวณเป็นค่าพื้นผิวที่จำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุ



รูปที่ 2.20 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ (สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล, พ.ศ. 2560)

รูปที่ 2.21 การดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้น ๆ (สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล, พ.ศ. 2560)

ทฤษฎีพื้นฐานและหลักการเบื้องต้น

บรูเนอร์ เอ็มเมทท์และเทลเลอร์ (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller) ได้ศึกษาการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทั้งบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ ดังแสดงในรูปที่ 2.20 พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมี ส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิววัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียวจนเต็มพื้นที่ผิวก่อน จากนั้นแก๊สไนโตรเจนที่เหลือ แพร่กระจายไปเคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.21 ซึ่งจากผลการศึกษาสามารถเขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับ (W) กับความดันสัมพันธ์ (P/P_0) ของวัสดุที่เพิ่มขึ้น เป็นสมการที่เรียกว่า “สมการของ BET” ได้ดังนี้

$$\frac{1}{W[(\frac{p_0}{p})-1]} = \frac{1}{Wmc} - \frac{C-1}{Wmc} \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (2.6)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ	W	คือปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพันธ์ P/P_0
	W_m	คือปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ เคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว
	P	คือความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในขณะที่ทำการทดลอง (มิลลิเมตรปรอท)
	P_0	คือความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน (มิลลิเมตรปรอท)
	C	คือค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กัพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

จากความสัมพันธ์สมการ BET เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง $1/W[(P_0/P)-1]$ กับ P/P_0 จะได้กราฟเส้นตรง แสดงดังรูปที่ 2.22 มีความชัน (Slope, s) ดังสมการ

$$S = \frac{C-1}{W_m C} \quad (2.7)$$

และจุดตัดแกน y (y -intercept, i) ดังสมการ

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (2.8)$$

ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว (W_m) คำนวณโดยนำ s และ i แทนค่าในสมการ

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (2.9)$$

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ คำนวณโดยนำ W_m แทนค่าในสมการ

$$S_f = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (2.10)$$

เมื่อ	S_f	คือพื้นที่ผิวของวัสดุ (ตารางเมตร)
	N	คือเลขอาโวกาโดร (6.023×10^{23}) (โมเลกุลต่อโมล)
	M	คือน้ำหนักโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจน (28 กรัมต่อโมล)
	A_{cs}	คือพื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (16.2×10^{-23}) (ตารางเมตร)

ค่า S_f ที่ได้เมื่อหารด้วยปริมาณของตัวอย่างวัสดุที่ใช้ทดสอบ (w) จะได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะหน่วยเป็น ตารางเมตรต่อกรัม

$$S = \frac{S_f}{W} \quad (2.11)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริมาตรรูพรุนรวม (V_p) และขนาดรูพรุนเฉลี่ย (\bar{r}_p) ของวัสดุ คำนวณได้จากความสัมพันธ์ของสมการดังนี้

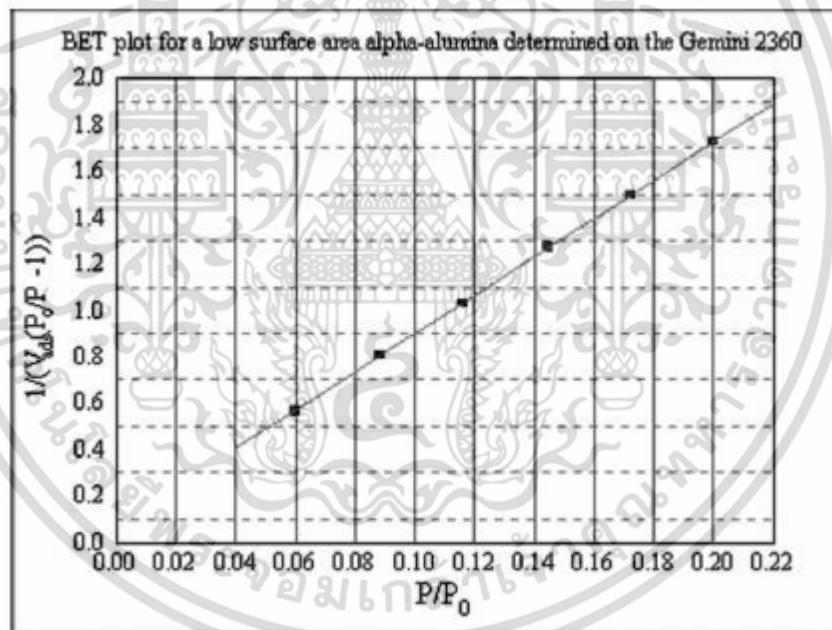
$$V_p = \frac{W_s}{P} \quad (2.12)$$

$$\bar{r}_p = \frac{2V_p}{S_t} \quad (2.13)$$

เมื่อ W_s คือปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุที่ความดันสัมพันธ์ (P/P_0) ≈ 1

r คือความหนาแน่นของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบน ผิวของวัสดุที่ความดันสัมพันธ์ (P/P_0) ≈ 1

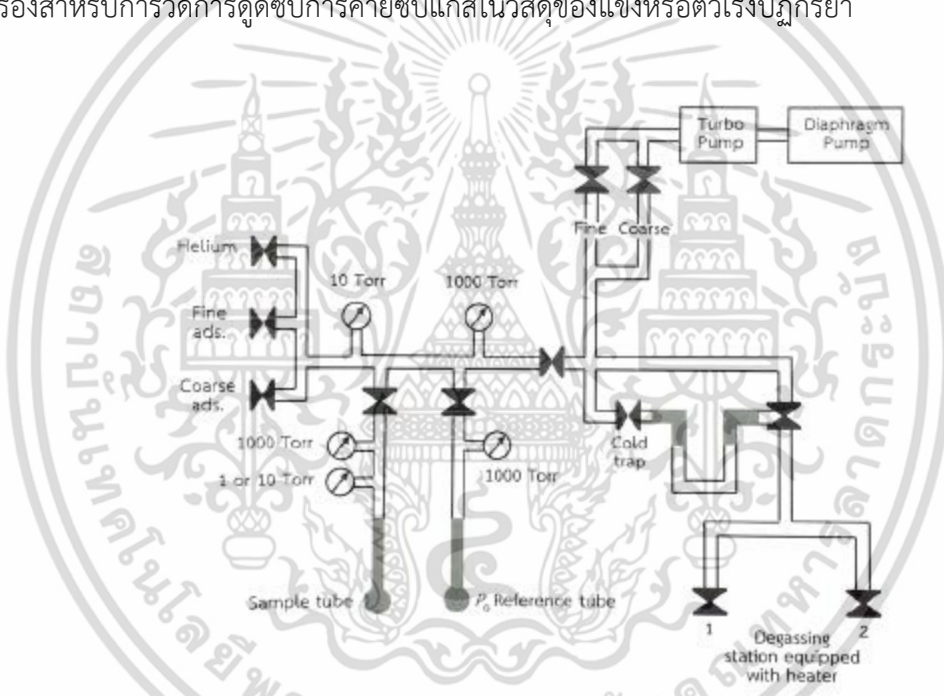
S_t คือพื้นที่ผิวของวัสดุที่ทดสอบได้



รูปที่ 2.22 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพันธ์ (สุพะไซจินดาวุฒิกุล)

ในการทดสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน ใช้เซลล์สำหรับใส่ตัวอย่าง (sample cell) จำนวน 2 เซลล์ เซลล์หนึ่งบรรจุวัสดุตัวอย่างที่ต้องการทดสอบพื้นที่ผิวจำเพาะ ส่วนอีกเซลล์ไม่ใส่วัสดุตัวอย่างแต่ทำหน้าที่เป็นเซลล์อ้างอิง ก่อนการทดสอบต้องให้ความร้อนแก่เซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างเพื่อไล่ความชื้นและโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับชนิดอื่นให้ออกจากผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง จากนั้นทำให้เซลล์ทั้งสองเป็นสุญญากาศ เพื่อให้ ภายในเซลล์ไม่มีโมเลกุลของแก๊ส เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชนิดอื่น ก่อนจุ่มเซลล์ทั้ง 2 ลงในภาชนะที่บรรจุไนโตรเจนเหลวเพื่อให้เซลล์ทั้งสองอยู่ในภาวะอุณหภูมิต่ำจากนั้นผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้ามาในเซลล์ทั้ง 2 โดยแก๊สไนโตรเจนที่เข้ามาในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างจะถูกดูดซับบนผิวของวัสดุทำให้ความดันภายในเซลล์ที่บรรจุ วัสดุตัวอย่างลดลงจนกระทั่งคงที่ (P) ในขณะที่เซลล์ที่ไม่มีวัสดุตัวอย่างความดันของแก๊สไนโตรเจนจะคงที่ (P₀) ข้อมูลที่เครื่องบันทึกผลคือค่าความดันสัมพัทธ์ (P/P₀) และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (W) โดยวัสดุตัวอย่าง จากนั้นเครื่องจะปล่อยแก๊สไนโตรเจนเข้ามาอีกเช่นเดียวกับครั้งแรกและแก๊สไนโตรเจนถูกดูดซับจนความดันคงที่อีกเป็นเช่นนี้จนกระทั่งความดันภายในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างไม่ลดลง (P/P₀≈1) แสดงว่าไม่เกิดการดูดซับแก๊สไนโตรเจนอีกแล้ว จากข้อมูลค่าความดันสัมพัทธ์และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ได้ เครื่องทำการประมวลผลโดยใช้โปรแกรมตามสมการของ BET แสดงผลออกมาเป็นค่าพื้นที่ผิวเฉพาะและปริมาตรของรูพรุน รูปที่ 2.23 แสดงผังการติดตั้งอุปกรณ์ภายในเครื่องสำหรับการวัดการดูดซับการคายซับแก๊สไนโตรเจนของแข็งหรือตัวเร่งปฏิกิริยา



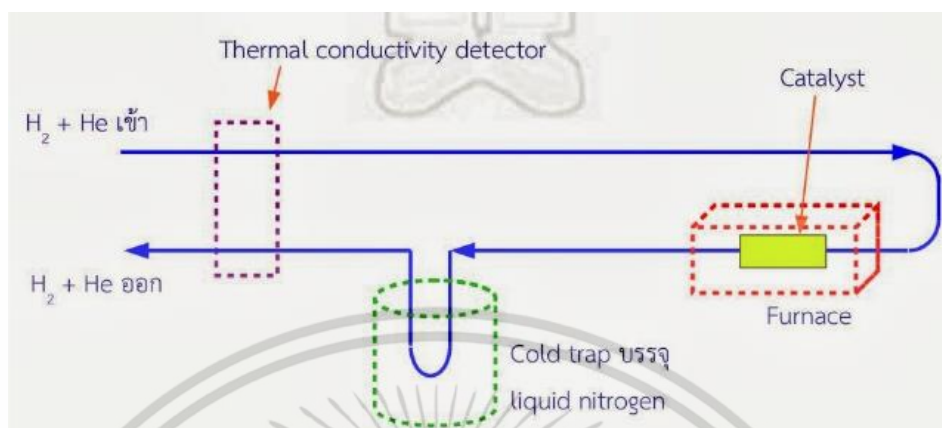
รูปที่ 2.23 ผังการติดตั้งอุปกรณ์ภายในเครื่องสำหรับการวัดการดูดซับการคายซับแก๊สไนโตรเจนของแข็งหรือตัวเร่งปฏิกิริยา (เอกพงษ์ คงเจริญ. 2558)

2.10.4 การศึกษาความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

Temperature-programmen reduction (TPR) เป็นอีกเทคนิคที่มีความสำคัญในการศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเป็นเทคนิคที่ใช้วัดความยากง่ายในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบโลหะออกไซด์ ซึ่งอาจบ่งบอกถึงอันตรกิริยาระหว่างโลหะออกไซด์ที่เป็น Active species กับตัวรองรับ นอกจากนี้ยังใช้ศึกษาอันตรกิริยาของโลหะสองชนิดและการเกิด อัลลอยด์ ในการวิเคราะห์สารประกอบโลหะออกไซด์จะทำการผ่านแก๊สที่ประกอบไปด้วยสารตั้งต้นไปบน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารประกอบโลหะออกไซด์แล้วค่อยๆ เพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นพร้อมกับตรวจวัดสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยทั่วไปสารตั้งต้นหรือตัวรีดิวซ์ที่ใช้จะเป็นแก๊สไฮโดรเจน เจือจางในแก๊สไนโตรเจนหรืออาร์กอน

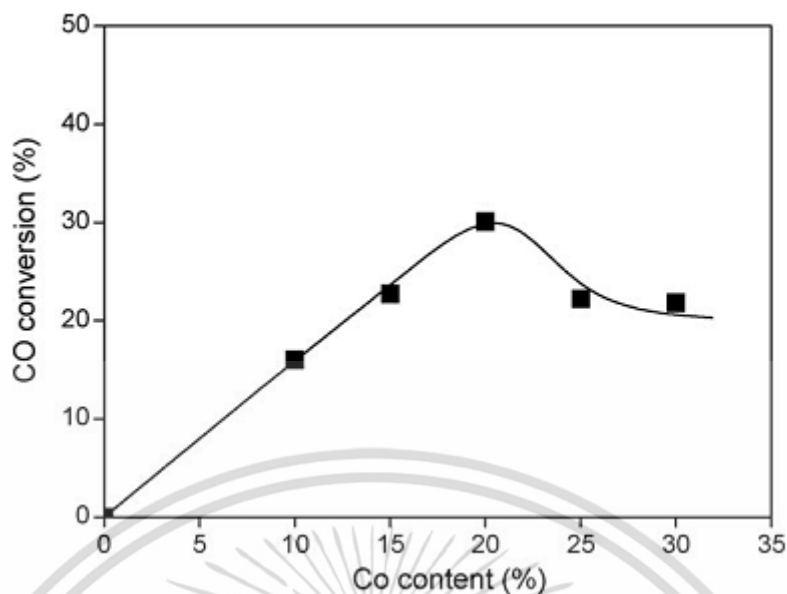


รูปที่ 2.24 แผนผังการไหลของแก๊สในการวัด H_2 -TPR (เอกพงษ์ คงเจริญ. 2558)

2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากงานวิจัยของ C. Medina และคณะ (C. Medina, 2009) ได้ทำการศึกษาผลของการโหลดโลหะโคบอลต์ในปริมาณที่แตกต่างกันบนตัวรองรับซิลิกา ($Co(x)/SiO_2$) ที่มีต่อการสังเคราะห์ฟิชเซอร์โทรป ในงานวิจัยได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบผิวชนิดเปียก (Wet Impregnation) โลหะโคบอลต์ที่โหลดบนตัวรองรับจะมี 10, 15, 20, 25 และ 30 wt% สารตั้งต้นโลหะโคบอลต์จะใช้เป็น $Co(NO_3)_2$ หลังจากการเคลือบผิวจะทำให้แห้งที่อุณหภูมิ $110\text{ }^{\circ}C$ 12 ชั่วโมง จากนั้นทำการเผาที่ $500\text{ }^{\circ}C$ 4 ชั่วโมง ส่วนการทดสอบทางด้านปฏิกิริยาจะทำที่อุณหภูมิ $300\text{ }^{\circ}C$ ความดัน 1 MPa ก๊าซที่เป็นสารตั้งต้นจะมีองค์ประกอบดังนี้ $H_2/CO/CO_2/CH_4/N_2$ ซึ่งได้มาจากชีวมวล โดยมีสัดส่วนดังนี้ 32%/32%/12%/18%/6% ตามลำดับ ผลจากการทดลองความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาจะเห็นว่าค่าการแปลงสภาพของ CO (CO Conversion) จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของโลหะโคบอลต์ที่โหลดเข้าไปจนถึง 20 wt.% จากนั้นก็จะค่อยๆ ลดลง ดังรูปที่ 2.25

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.25 แสดงกราฟของค่าการแปลงสภาพ (CO Conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่โหลดโลหะโคบอลต์ต่างๆ (C. Medina, 2009)

ค่าการแปลงสภาพ (CO Conversion) ที่เพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงในช่วงเริ่มต้นเป็นผลมาจากการกระจายตัวของสปีชีส์โคบอลต์ที่เพิ่มขึ้น แต่เมื่อปริมาณโลหะโคบอลต์มากขึ้นเกินกว่า 20% จะเกิดการก่อตัวของผลึกโคบอลต์ขนาดใหญ่และทำให้การกระจายตัวโคบอลต์ลดลง

ตารางที่ 2.10 แสดงค่าการเลือกเกิด (Selectivity) (C. Medina, 2009)

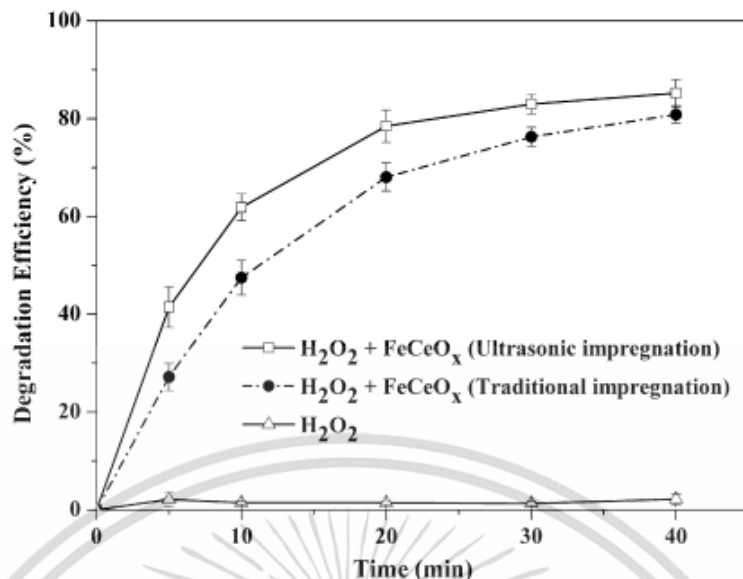
Catalyst	Selectivity (C mol%)		
	CH ₄	CO ₂	C ₅₊
Co(10)	96.5	0.5	3.0
Co(15)	96.4	0.4	3.2
Co(20)	93.5	0.4	6.1
Co(25)	95.4	0.5	4.1
Co(30)	96.4	0.4	3.1

จากตารางที่ 2.10 จะเห็นว่าค่าการเลือกเกิด CH₄ จะสูงในทุกตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโคบอลต์ 20% แสดงการเกิดของ CH₄ ต่ำที่สุด แต่ในตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ จะมีค่าการเกิดใกล้เคียงกับ 96% ส่วนค่าการเกิด CO₂ ในทุกตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีค่า 0.5% การเกิด CO₂ มีสาเหตุมาจากปฏิกิริยาดิสพรอพพอซัน (disproportion reaction) ของ CO กับโค้ก (Coke) บนพื้นผิวของผลึกโคบอลต์ แต่อย่างไรก็ตาม CO₂ อาจเกิดจากออกซิเจนที่ถูกผลิตมาจากการแตกตัวของ CO ไปรวมกับ

ตัวกับ CO โมเลกุลอื่นซึ่งถูกสนับสนุนด้วยงานวิจัยของ Krishnamoorthy (S. Krishnamoorthy, เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์เพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้ท่านไปใช้ประโยชน์ด้านการศึกษา ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2002) ค่าการเลือกเกิดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน C_{5+} ของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาจะต่ำกว่า 8% ซึ่งจะแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์จะเหมาะสมกับที่มีสัดส่วนของ $H_2/CO = 2$ โดยจะให้ผลผลิตแอลเคนสายโซ่ยาวมีค่าที่สูง [(H. Schulz, 1999), (M.E. Dry, 2002) และ (A.K. Dalai et al., 2008)] แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโคบอลต์ 20% จะให้ไฮโดรคาร์บอน C_{5+} สูงที่สุด จากงานวิจัยข้างต้นจึงทำให้ในงานวิจัยนี้ได้สนใจที่จะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในมีปริมาณโคบอลต์ 20% เนื่องจากให้ค่าการแปลงสภาพและค่าการเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอน C_{5+} สูงที่สุด

ในงานวิจัยของ Shan Chong และคณะ (Shan Chong et al. 2016) ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ด้วยวิธีการเคลือบผิวแบบแห้ง (Dry Impregnation or Impregnation To Incipient Wetness) เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่าย แต่ก็มีข้อเสีย คือ มีการกระจายตัวหรือใช้เวลานานในการหดยสารละลายไปยังตัวรองรับ เนื่องจากแรงขับเคลื่อนของการถ่ายโอนมวล (Mass Transfer) มีค่าน้อย เพราะฉะนั้นจึงมีการปรับปรุงวิธีการเคลือบผิวด้วยการใช้คลื่นอัลตราซาวด์ (Ultrasound) ซึ่งคลื่นจะไปช่วยในเรื่องของการถ่ายโอนมวลและความร้อน โดยเป็นผลมาจากปรากฏการณ์ของแควิตีชัน (Cavitation) จะเกี่ยวข้องกับการก่อตัว, การเติบโต และการแตกของฟองอากาศในตัวกลางของเหลว ดังนั้นอัลตราซาวด์จึงช่วยสนับสนุนการเคลือบผิวทำให้การกระจายตัวของสปีชีส์ที่ว่องไวบนพื้นผิวดีขึ้นและอาจจะนำส่วนประกอบที่ว่องไวเข้าไปในโครงสร้าง ส่งผลให้มีตำแหน่งที่ว่องไวมากขึ้นและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Shan Chong และคณะ (Shan Chong et al., 2016) ได้ทำการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $FeCeO_x$ ด้วยวิธีการเคลือบผิวซึ่งถูกสนับสนุนด้วยอัลตราซาวด์ และได้เปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบผิวแบบดั้งเดิม ผลปรากฏว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $FeCeO_x$ ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบผิวที่สนับสนุนด้วย อัลตราซาวด์จะให้ประสิทธิภาพในการกำจัดไดโคลิเฟแนค (Diclofenac) สูงที่สุดคือ 78.50% ใน 20 นาที และจะเพิ่มขึ้นเป็น 85.25% ใน 40 นาที ซึ่งมีประสิทธิภาพที่ดีกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเคลือบผิวแบบดั้งเดิม ดังรูปที่ 2.26 เนื่องมาจากการเคลือบผิวแบบดั้งเดิมอาจมีการกระจายตัวของโลหะที่ไม่สม่ำเสมอและอาจเกิดการรวมตัวกันของสปีชีส์ Fe บนพื้นผิวของ CeO_2



รูปที่ 2.26 แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $FeCeO_x$ ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบผิวที่สนับสนุนด้วยอัลตราซาวนด์ (Shan Chong et al., 2016)

ในงานวิจัยต่อไปนี้เป็นการศึกษาผลของตัวรองรับ, ปริมาณโลหะที่โหลด และตัวสนับสนุนที่มีต่อความสามารถในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์สำหรับการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรป ซึ่งทำการศึกษาโดย Gary Jacobs และคณะ (Gary Jacobs et al., 2002) ผลจาก TPR แสดงให้เห็นผลกระทบของตัวรองรับที่มีต่อความสามารถในการรีดักชันของโคบอลต์ออกไซด์ โดยตัวรองรับ SiO_2 จะให้พีคในการรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำกว่า ในขณะที่ตัวรองรับ Al_2O_3 และ TiO_2 จะให้พีคที่อุณหภูมิสูงกว่า เนื่องมาจากอันตรกิริยาของสปีชีส์โคบอลต์ที่อยู่บนพื้นผิวกับตัวรองรับมีค่ามากทำให้ยากต่อการรีดิวซ์ของโคบอลต์ออกไซด์ พีคจึงปรากฏที่อุณหภูมิสูง แลพีคที่ปรากฏจะมีลักษณะกว้าง เนื่องมาจากระดับของอันตรกิริยาของโคบอลต์บนพื้นผิวกับตัวรองรับมีความแตกต่างกัน ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับขนาดของอนุภาค โดยโคบอลต์สปีชีส์ขนาดเล็กจะมีอันตรกิริยาที่มากกับตัวรองรับ

ผลจากการศึกษาอิทธิพลของการโหลดโคบอลต์และพื้นที่ผิวของตัวรองรับ Al_2O_3 ที่มีต่อความสามารถในการรีดักชัน ทำให้ทราบว่าเมื่อทำการโหลดปริมาณโคบอลต์มากขึ้นจะส่งผลให้ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น ส่งผลให้อันตรกิริยาระหว่างอนุภาคโคบอลต์กับตัวรองรับก็จะน้อยลง ทำให้เปอร์เซ็นต์ในการรีดักชันเพิ่มขึ้น พีค TPR จึงปรากฏในอุณหภูมิต่ำลง นอกจากนี้เมื่อใช้ตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวน้อย จะส่งผลให้ความสามารถในการรีดักชันเพิ่มขึ้นด้วย

ผลจากการเติมตัวสนับสนุน (Promoter) ที่เป็นโลหะมีตระกูล Pt, Ru และ Re ที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์จะให้ผลดังนี้ เมื่อทำการเติม Ru และ Pt จะมีผลต่อพีค TPR ทั้งสองพีค (พีคแรกเป็นการรีดักชันของโคบอลต์ออกไซด์ พีคที่สองเป็นการรีดักชันของสปีชีส์โคบอลต์ที่มีอันตรกิริยากับตัวรองรับ) โดยพีคจะปรากฏที่อุณหภูมิต่ำลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่า Ru และ Pt ไปลดอุณหภูมิในการเกิด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ในเชิงพาณิชย์ การค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รีดักชันลง อันตรกิริยาของสปีชีส์โคบอลต์กับตัวรองรับลดลงนั่นเอง ทำให้เปอร์เซ็นต์ของการเกิดรีดักชันสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่ไม่เติม เนื่องจากเกิดไฮโดรเจนสปีวโอเวอร์จากตัวโลหะสนับสนุนไปยังโคบอลต์ออกไซด์ ส่วน Re จะมีผลต่อฟิคที่สองของ TPR เพียงอย่างเดียว โดยจะปรากฏที่อุณหภูมิต่ำลง เหตุที่เป็นเช่นนี้เพราะวารีเนียมออกไซด์บนตัวรองรับอะลูมินาจะถูกรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 698 K ซึ่งอุณหภูมินี้จะอยู่ระหว่างฟิคทั้งสองของการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่ไม่มีตัวสนับสนุน ดังนั้นโคบอลต์ออกไซด์ที่ปรากฏฟิคแรกจะถูกรีดิวซ์ก่อนรีเนียมออกไซด์ ทำให้ไฮโดรเจนสปีวโอเวอร์ไม่มีผลต่อฟิคแรก แต่อย่างไรก็ตามไฮโดรเจนสปีวโอเวอร์จากโลหะ Re จะมีผลต่อฟิคที่สอง ส่วนการเติมโลหะออกไซด์ (B, La, K และ Zr) จะมีผลทำให้ความสามารถในการเกิดรีดักชันลดลง เช่นในกรณีของ Zr จะส่งผลทำให้ขนาดอนุภาคลดลง ทำให้อันตรกิริยาของอนุภาคกับตัวรองรับมีค่ามาก

จากการงานวิจัยของ Yu-Ping Li และคณะ (Yu-Ping Li et.al., 2009) ได้ทำการศึกษาผลของ Ru ที่เติมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co/SiO}_2/\text{HZSM-5}$ ที่มีต่อการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรมในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในช่วงก๊าซโซลีน ผลจากการศึกษาปรากฏว่าการเติม Ru เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาจะไปเพิ่มระดับการรีดักชันของโลหะโคบอลต์ออกไซด์ให้มากขึ้น เนื่องจากเกิดสปีวโอเวอร์ของไฮโดรเจน (Hydrogen spillover) การใส่ Ru ที่ 1 wt% ในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co/SiO}_2/\text{HZSM-5}$ ค่าการแปลงสภาพของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO conversion) จะอยู่ที่ 68% และค่าการเลือกเกิด (Selectivity) ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในช่วงก๊าซโซลีน 47% และเมื่อเพิ่มปริมาณ Ru ถึง 4 wt% ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) ของคาร์บอนมอนอกไซด์เร็วขึ้น เนื่องจากระดับการรีดักชันของโคบอลต์และการกระจายตัวสูงขึ้น ส่งผลทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนในช่วงตัวเบา

ในงานวิจัยของ Tavasoli Ahmad และคณะ (Tavasoli Ahmad et.al., 2005) ได้ทำการศึกษาผลของปริมาณ Ru และ Re ที่มีต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $15\% \text{Co/Al}_2\text{O}_3$ ในการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรม ผลจากการศึกษาแสดงให้เห็นว่า Re จะไปเสริมความสามารถในการรีดักชันของ CoO ไปเป็น Co^0 ได้มากขึ้น ส่วน Ru มีผลทำให้ความสามารถในการรีดักชันของ Co_3O_4 ไปเป็น CoO และ CoO ไปเป็น Co^0 เพิ่มมากขึ้น ปริมาณของตัวสนับสนุน Re ที่ 1.4 wt% และ Ru ที่ 1 wt% จะให้เปอร์เซ็นต์ของการรีดักชันของโคบอลต์ออกไซด์มากที่สุด ส่งผลทำให้ค่าการแปลงสภาพของคาร์บอนมอนอกไซด์ (Co conversion) มีค่าสูงตามไปด้วย เนื่องจากการเพิ่มปริมาณของ Re และ Ru มากกว่า 1.4 และ 1 wt% ตามลำดับ จะส่งผลทำให้ขนาดอนุภาคมีขนาดเล็กลง ทำให้เกิดอันตรกิริยากับตัวรองรับรุนแรง ส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การรีดักชันน้อยลง ตามมาด้วย Co conversion มีค่าลดลงตามไปด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

งานวิจัยของ G. V. Pankina และคณะ (G. V. Pankina et al., 2006) ได้ทำการศึกษาผลของ Ru และ Re ที่มีต่อขนาดอนุภาคโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยา Co/SiO₂ ในการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรป ผลจากการศึกษาแสดงให้เห็นว่าตัวสนับสนุน Ru และ Re จะทำให้ระดับการรีดักชันสูงขึ้น เนื่องจากเกิดการสปินโอเวอร์ของไฮโดรเจนบนตัวสนับสนุนไปยังเฟสโคบอลต์ออกไซด์ นอกจากนี้ยังทำให้ขนาดเฉลี่ยของอนุภาคโคบอลต์ลดลง และเพิ่มในส่วนของอนุภาคซูเปอร์พาราแมกเนติก (Superparamagnetic) ในตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยของ Noritatsu Tsubaki และคณะ (Noritatsu Tsubaki et al., 2001) ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของโลหะมีตระกูล (Noble metal) Ru, Pt และ Pd ที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ (10 wt% Co) บนตัวรองรับซิลิกาในการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรป โดยในงานวิจัยนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่ทำการศึกษาจะถูกเตรียมจากสารตั้งต้นผสมระหว่างโคบอลต์อะซิเตทกับโคบอลต์ (II) ไนเตรท ด้วยอัตราส่วนโมลาร์ของไนเตรทต่ออะซิเตทเป็น 1 เนื่องจากให้ค่าการแปลงสภาพ (CO conversion) 33.5 % ซึ่งสูงกว่าใช้โคบอลต์ (II) ไนเตรทเพียงอย่างเดียวที่ให้ค่าการแปลงสภาพ 29.8 % ดังแสดงในตารางที่ 2.11 เนื่องจากการใช้สารตั้งต้นที่เป็นโคบอลต์อะซิเตทลงไปผสมจะให้การกระจายตัวของโลหะโคบอลต์สูง ส่งผลให้มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงตามไปด้วย แต่ถ้าใช้โคบอลต์อะซิเตทเพียงอย่างเดียวจะให้ค่าการรีดักชันต่ำ เนื่องจากไม่สามารถที่จะรีดิวซ์โคบอลต์ออกไซด์เป็นโลหะโคบอลต์ที่อุณหภูมิต่ำได้ เพราะว่องไวของปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับกับอนุภาคโคบอลต์ออกไซด์ที่มีขนาดเล็กมีค่ามากทำให้การรีดิวซ์กลายเป็นโลหะโคบอลต์ทำได้ยาก ซึ่งส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา

ตารางที่ 2.11 แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% Co/SiO₂ ต่างๆ สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ CO (Noritatsu Tsubaki et al., 2001)

Catalyst	CO conv./%	CH ₄ sel./%	CO ₂ sel./%	α	Cobalt-time yield ^d ($\times 10^4$ s ⁻¹)
Co ^a	33.5	8.89	1.27	0.83	1.86
RuCo ^a	72.3	8.81	3.32	0.76	4.02
PtCo ^a	49.5	13.78	9.48	0.75	2.75
PdCo ^a	57.9	17.76	4.79	0.75	3.22
Ru	2.5	4.81	0.14		0.14
RuCo ^b	56.7	6.25	2.18	0.88	3.15
Co ^c	29.8	6.58	1.64	0.86	1.66

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สภาวะของปฏิกิริยา: 513 K, 1.0 MPa, $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/2$, $\text{W}/\text{F} = 5 \text{ g-cat. h mol}^{-1}$ และปริมาณของโลหะโคบอลต์ 10 wt%

หมายเหตุ a ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารตั้งต้นผสมระหว่างโคบอลต์ในเตรทกับโคบอลต์อะซิเตทด้วยอัตราส่วนโมลาร์เป็น 1 และ 0.2 wt% ของโลหะมีตระกูล (Ru, Pt และ Pd)

b 10 wt%Co (โคบอลต์ในเตรท) และ 0.2 wt% Ru

c 10 wt%Co (โคบอลต์ในเตรท)

d Cobalt-time yield: โมลของ CO ที่ถูกเปลี่ยนต่อกรัม-อะตอมทั้งหมดของ Co ต่อวินาที

ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสนับสนุนด้วยโลหะ Ru, Pt และ Pd ถูกแสดงในตารางที่ 2.11 จากตารางจะเห็นว่าความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาจะถูกเรียงลำดับดังนี้ $\text{RuCo} > \text{PdCo} > \text{Co} > 0.2\text{Ru}$ ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 wt% Ru จะให้ค่าการแปลงสภาพต่ำเนื่องจากปริมาณของ Ru น้อย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสนับสนุนด้วย Pd และ Pt จะมีค่าการเลือกเกิดมีเทนสูงกว่าที่สนับสนุนด้วย Ru หรือ Co เพียงอย่างเดียว ค่าการเลือกเกิดมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเรียงตามลำดับ ดังนี้ $\text{PdCo} > \text{PtCo} > \text{RuCo} > \text{Co}$ ซึ่งเป็นลักษณะของอนุภาคโลหะโคบอลต์ขนาดเล็ก (กระจายตัวดี) และผลกระทบของไฮโดรเจนสปิลโอเวอร์ (H_2 spillover effect)

ตัวสนับสนุน Ru จะปรับปรุงความสามารถในการรีดิวซ์ของ Co ให้ดีขึ้น แต่การกระจายตัวของโลหะโคบอลต์จะมีผลน้อยมาก ส่วน Pt และ Pd จะเพิ่มความสามารถในการรีดิวซ์ของโคบอลต์เพียงเล็กน้อย แต่จะมีผลต่อการกระจายตัวของโลหะโคบอลต์อย่างเห็นได้ชัด แต่ท้ายที่สุดแล้วทั้ง Ru, Pt และ Pd จะไปเพิ่มความสามารถในการรีดิวซ์ของโลหะออกไซด์ให้กลายเป็นโลหะโคบอลต์ให้สูงขึ้น โดยเพิ่มจาก 50% ไปถึง 56-99.8% นี่จึงเป็นเหตุผลที่ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่ถูกสนับสนุนด้วยโลหะมีตระกูลจะให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์

จากผลของ EDS, TPR และ XPS ยืนยันได้ว่าโลหะมีตระกูล (noble metal) และโคบอลต์มีอันตรกิริยาต่อกันอย่างใกล้ชิด โดยที่ Pd และ Pt จะมีการฟอร์มตัวเป็นอัลลอยด์กับโคบอลต์และกระจายตัวดี ในขณะที่ Ru จะมีการฟอร์มสองเฟสที่ซึ่ง Ru ไปอยู่บนพื้นผิวของโคบอลต์ สิ่งนี้จึงทำให้พฤติกรรมของปฏิกิริยาแตกต่างกันสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา PtCo, PdCo และ RuCo โลหะ Pt และ Pd ในอัลลอยด์จะมีการให้อิเล็กตรอนไปยังโคบอลต์ส่งผลให้ความสามารถในการกระตุ้นไฮโดรเจนน้อยลง

ในงานวิจัยของ Meltem Yildis และ Ayse Nilgun Akin (Meltem Yildis และ Ayse Nilgun Akin, 2007) ได้ทำการศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ โดยศึกษาอุณหภูมิ, อัตราส่วนของสารตั้งต้น, space time และเปอร์เซ็นต์ของ CO ในสารตั้งต้น จากการศึกษาผลของอุณหภูมิที่แตกต่างกัน (508, 523, 548 และ 573 K) ที่มีต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาได้ผลสรุปดังนี้ อัตราการเกิดมีเทนและไฮโดรคาร์บอน $\text{C}_2\text{-C}_3$ จะสูงสุดเมื่อปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิ 508 K ส่วนค่าการแปลงสภาพ CO (CO conversion) จะสูงสุดเมื่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิ 573 K เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป 3 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเสื่อมสภาพ เนื่องจากการก่อตัวและการสะสมของโค้ก (Cole) แต่ที่อุณหภูมิ 508 K จะให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาครั้งที่ 9 ชั่วโมง การใช้อุณหภูมิ 573 K ในการเกิดปฏิกิริยาจะทำให้การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเร็วกว่าใช้ที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากการสะสมของโค้กจะไปอุดตันรูพรุนและทำให้ความดันสูงขึ้นอย่างรวดเร็วในถังปฏิกรณ์

จากการศึกษาผลกระทบของอัตราส่วน H_2 ต่อ CO ในสารตั้งต้นที่มีต่ออัตราการเกิดไฮโดรคาร์บอนและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการศึกษาอัตราส่วน H_2 ต่อ CO ที่ 1, 2 และ 3 ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาครั้งที่ 523 K ผลจากการศึกษาทำให้ทราบว่าอัตราการเกิด CH_4 และ CO_2 จะสูงเมื่อใช้อัตราส่วน H_2 ต่อ CO ที่มีค่าสูง ในกรณีของ $H_2/CO = 3$ 98% ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นไฮโดรคาร์บอนจะเป็นมีเทน นอกจากนี้การใช้อัตราส่วน H_2 ต่อ CO ที่มีเพิ่มขึ้นจะส่งผลทำให้การสะสมของโค้กในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วย และค่าสูงสุดของการสะสมของโค้กจะพบใน $H_2/CO = 3$

การศึกษาผลของอัตราส่วน W/F (น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา/อัตราการไหล) ที่มีต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการศึกษาอัตราส่วน W/F ที่ 5.5, 11.5 และ 17.0 ซึ่งใช้อัตราส่วนของ H_2/CO เป็น 2 อุณหภูมิ 523 K ผลปรากฏว่าค่าการแปลงสภาพ CO จะเพิ่มขึ้นเมื่อใช้ space time เพิ่มขึ้น และที่ space time ต่ำจะทำให้การเกิดปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดครั้งที่ 9 ชั่วโมง ส่วนการเพิ่ม W/F จะทำให้การเกิดปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากการก่อตัวของโค้ก การใช้ W/F ที่สูงจะทำให้ค่าการเลือกเกิดมีเทนเพิ่มขึ้นและค่าการเลือกเกิด C_2-C_3 ลดลง นอกจากนี้ปริมาณของสารประกอบที่เป็นคาร์บอนจะสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 17% ไปเป็น 35% จากการเพิ่มขึ้นของ W/F จาก 5.5 ไปเป็น 17

ผลกระทบจากเปอร์เซ็นต์ CO (10%, 20% และ 33%) ในสารตั้งต้นที่ทำการศึกษาในสภาวะอุณหภูมิ 523 K, $H_2/CO = 2$, W/F = 5.5 ได้ผลดังนี้ การเพิ่มเปอร์เซ็นต์ของ CO ในสารตั้งต้นจะทำให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากการก่อตัวของโค้ก แต่ค่าการเลือกเกิด C_1-C_3 เพิ่มขึ้น ถ้าต้องการไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะต้องใช้สารตั้งต้นที่มีเปอร์เซ็นต์ CO ต่ำ

จากการค้นคว้าของ Wei Zhou และคณะ (Wei Zhou et al., 2006) ได้ทำการศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/SiO_2 ในการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทป ที่อัตราส่วนของ H_2 ต่อ CO แตกต่างกัน ($H_2/CO = 1, 2,$ และ 3) ผลจากการทดสอบการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/SiO_2 ทำให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีการเสื่อมสภาพในทุกอัตราส่วน H_2/CO แต่อัตราเร็วเฉลี่ยในการเสื่อมสภาพจะสูงขึ้นด้วยอัตราส่วนของ H_2/CO มีค่าสูงขึ้น คือ ที่ $H_2/CO = 1, 2$ และ 3 จะมีอัตราเร็วในการเสื่อมสภาพเป็น 0.022%, 0.043% และ 0.053% (h^{-1}) ตามลำดับ อัตราเร็วของการเสื่อมสภาพไม่เกี่ยวข้องกับความดันของตำแหน่งที่ว่องไว แต่การเสื่อมสภาพเกิดจากปัจจัยภายนอก

เช่น ความดันย่อยของ H_2O และ H_2 การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน จะเห็นได้ว่า CH_4 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หรือ C_{5+} เกือบจะไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเวลาผ่านไปแม้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ สิ่งนี้ทำให้ทราบว่าธรรมชาติของตำแหน่งที่ว่างไว้ไม่มีการเปลี่ยนแปลงแม้ว่าจะลดลง ที่อัตราส่วนของ H_2/CO มีค่าสูง จะให้ค่าการเลือกเกิด CH_4 เพิ่มขึ้นและ C_{5+} ลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าความน่าจะเป็นในการโตของสายโซ่ (α) และอัตราส่วนของโอเลฟินต่อแอลเคนมีค่าลดลงด้วยการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนของ H_2/CO นั้นหมายความว่า การโตของสายโซ่จะเพิ่มขึ้นภายใต้ความดันย่อยของ CO ที่สูง จากการศึกษาการดูดซับของ H_2/CO บนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ FTIR ทำให้ทราบว่า การสั่นของพันธะ C-H ของหมู่ $-CH_2$ จะมีค่าน้อยลง ในขณะที่การสั่นของ C-H ของ $-CH_3$ มีค่าเพิ่มขึ้นด้วยอัตราส่วนของ H_2/CO มีค่าสูง สิ่งนี้เป็นตัวสนับสนุนที่ว่า การโตของสายโซ่จะอยู่ภายใต้ความดันย่อยของ CO

ผลจาก TPR และ XPS ที่ได้จากการตรวจเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว ทำให้ทราบว่าโคบอลต์ซัลไฟด์และไฮโดรซัลไฟด์จะถูกฟอร์มบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้และจำนวนของซัลไฟด์จะเพิ่มขึ้นด้วยอัตราส่วนของ H_2/CO สูงขึ้น การก่อตัวของสปีชีส์ซัลไฟด์เป็นเหตุผลหลักที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ โดยสปีชีส์เหล่านี้จะก่อตัวบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือในผลึกโคบอลต์ขนาดเล็กมากกว่าขนาดใหญ่ นอกจากนี้การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยายังเกิดจากการรวมตัวกันของโคบอลต์ (Sintering) ซึ่งจะเกิดขึ้นในอัตราส่วนของ $H_2/CO = 1$ เพราะฉะนั้นที่อัตราส่วนของ $H_2/CO = 1$ การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นทั้งสปีชีส์ซัลไฟด์และการรวมตัวของโคบอลต์ แต่จากการศึกษาที่อัตราส่วนของ $H_2/CO = 1$ จะมีการเสื่อมสภาพต่ำที่สุด จึงสรุปได้ว่าการรวมตัวของโคบอลต์ (Sintering) มีความสำคัญน้อยมากต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานค้นคว้าของ Dewi Tristantini และคณะ (Dewi Tristantini et al., 2007) ได้ทำการศึกษาลักษณะของส่วนประกอบของก๊าซสังเคราะห์ที่มีต่อการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรภายใต้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Co/\gamma-Al_2O_3$ และ $Co-Re/\gamma-Al_2O_3$ จากการตรวจวัดเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ทราบว่า การเติม Re จะไปเพิ่มการกระจายตัวและการรีดักชันของโคบอลต์

จากการศึกษาผลกระทบของ GHSV และอัตราส่วนของ H_2/CO ที่มีต่อการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทร ทำให้ทราบว่า ค่าการแปลงสภาพของ CO และค่าการแปลงสภาพของก๊าซสังเคราะห์ไปเป็นไฮโดรคาร์บอนจะเพิ่มขึ้นด้วยอัตราส่วนของ H_2/CO ที่เพิ่มขึ้น การเติม Re เป็นตัวสนับสนุนจะว่างไว้ในกาเกิดปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เติมตัวสนับสนุน ด้วยก๊าซสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนของ H_2/CO ต่ำ จะให้ค่าการแปลงสภาพของก๊าซสังเคราะห์และค่าการเลือกเกิด CH_4 ลดลง ในขณะที่ค่าการเลือกเกิด C_{5+} และอัตราส่วนของโอเลฟินต่อพาราฟินเพิ่มขึ้น ส่วนที่ GHSV ต่ำ จะส่งผลให้อัตราส่วนของโอเลฟินต่อพาราฟินต่ำลง, ค่าการเลือกเกิด CH_4 ลดลง และค่าการเลือกเกิด C_{5+} เพิ่มขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สนับสนุนด้วย Re จะมีความว่างไว้ในกาเกิดปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดไฮโดรคาร์บอนโซ่ยาวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้สนับสนุน

ปฏิกิริยาอวอเตอร์แก๊สชิฟ (Water-Gas shift, WGS) จะดำเนินทั้งสองตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ที่อัตราส่วนของ $H_2/CO = 1$ จะให้ปฏิกิริยาอวอเตอร์แก๊สชิฟสูง ส่วน GHSV ต่ำจะให้ปฏิกิริยาอวอเตอร์แก๊สชิฟต่ำด้วย

ในงานวิจัยของ Zhen Yan และคณะ (Zhen Yan et al., 2009) ได้ทำการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาและความดันรวมที่มีต่อความว่องไวในการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรปและผลิตภัณฑ์ ในการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรปจะศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 493 – 573 K สำหรับการเกิดปฏิกิริยา โดยใช้อัตราส่วนของ $H_2/CO = 1$ ที่ความดันรวมเป็น 1 บาร์ ผลิตภัณฑ์หลักจะเป็นมีเทน, เอทิลีน, โพรพิลีน และบิวทีน ผลจากการศึกษาทำให้ทราบว่าความว่องไวของปฏิกิริยาจะลดลงในช่วงแรก ซึ่งจะเห็นชัดเจนในอุณหภูมิของปฏิกิริยามีค่าสูง (513 K) หลังจากนั้นในช่วงถัดไปจะคงที่ เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยามากขึ้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาก็น่าจะมากขึ้นด้วย สำหรับค่าการเลือกเกิด C_2-C_4 จะลดลง แต่การเกิดมีเทนจะเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป สิ่งนี้ชี้ให้เห็นว่าตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเสียหายไปด้วยการสะสมของสารประกอบที่เป็นคาร์บอน แต่การเกิดมีเทนไม่ได้รับผลกระทบเนื่องจากตำแหน่งที่ใช้ในการเกิดไม่จำเพาะเจาะจง เมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาสูงขึ้นจะส่งผลให้การเกิดมีเทนมากขึ้น

เทิร์นโอเวอร์ฟริควนซี (Turnover frequency, TOF) เป็นหน่วยวัดความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา นิยามของหน่วยนี้ก็คือ จำนวนสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา ต่อ จำนวนตัวเร่งปฏิกิริยา ใน 1 หน่วยเวลา หรือจำนวนผลิตภัณฑ์ที่เกิด ต่อ จำนวนตัวเร่งปฏิกิริยา ใน 1 หน่วยเวลา ขนาดอนุภาคโคบอลต์จะมีผลอย่างมากต่อ TOF โดยที่อนุภาคโคบอลต์เล็กกว่า 6-8 นาโนเมตรจะมีความว่องไวน้อยกว่าอนุภาคขนาดใหญ่

ความน่าจะเป็นในการโตของสายโซ่ (The chain growth probability, α) ที่อุณหภูมิ 493 K และ 553 K จะมีค่า 0.55 และ 0.20 ตามลำดับ เพราะฉะนั้นความน่าจะเป็นในการโตของสายโซ่จะลดลงเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

ผลของความดันรวมที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ความว่องไวและค่าการเลือกเกิดในสายโซ่ที่ยาวจะเพิ่มขึ้น

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาผลของตัวสนับสนุนปฏิกิริยา (Promoters) รูทีเนียม (Ru) ที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับ SiO_2 ในการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรป โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ Ru แตกต่างกัน คือ 0.25, 0.5, 0.75 และ 1.00 wt% ใน 20 wt% Co/ SiO_2 ด้วยวิธีการเคลือบผิวแบบแห้ง (Incipient Wetness Impregnation) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทั้งหมดจะถูกนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ทางกายภาพและทางเคมีด้วยเทคนิคต่างๆ และทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรป โดยมีขั้นตอนและรายละเอียดการดำเนินการดังนี้

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ

3.1.1 อุปกรณ์และเครื่องมือในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ชุดเครื่องแก้ว
2. เตาเผา Controller B 170 บริษัท Naber therm ประเทศเยอรมัน
3. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง (AND) GR-200 บริษัท A&D company ประเทศญี่ปุ่น
4. ตู้อบ Serial no.8 502.0552 บริษัท MEMMERT ประเทศญี่ปุ่น
5. Ultrasonic cleaner Model 1860QTD ความถี่ 40 KHz Ultrasonic power 150 W

3.1.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรปและการพิสูจน์เอกลักษณ์

1. Gas Chromatograph (GC) (Shimadzu, GC-2014)
2. Fix-bed reactor
3. Mass flow controller
4. Mass flow read out และ Control equipment
5. Thermocouple
6. Heater และ Digital temperature controller
7. Back pressure regulator
8. Digital pressure controller
9. XRD analysis
10. XRF analysis

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

11. H₂-TPR analysis

12. N₂ Adsorption and Desorption (Brunauer-Emmett-Teller, BET)

3.2 สารเคมี

1. สารละลายรูทีเนียม (III) ไนโตรซิลไนเตรต (HN₄O₁₀Ru) เจือจางในกรดไนตริก ความเข้มข้น 1.5% Ru โดยน้ำหนัก ความหนาแน่น 1.07 g/cm³ ที่อุณหภูมิ 25 °C มวลโมเลกุล 318 บริษัท SIGMA-ALORICH

2. โคบอลต์ (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Co(NO₃)₂·6H₂O) บริษัท CARLO ERBA

3. ซิลิกา (SiO₂) 60 A°, 40-63 μm บริษัท VERTICAL

3.3 ขั้นตอนการทดลอง

ขั้นตอนในการทดลองนั้นจะถูกแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ

ส่วนที่ 1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเคลือบผิวแบบแห้ง (Incipient Wetness Impregnation) เป็นเทคนิคหนึ่งสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการหยดสารตั้งต้นที่อยู่ในรูปของสารละลายลงไปบนตัวรองรับ ปริมาตรของสารละลายที่ใช้หยดจะต้องพอดีกับปริมาตรรูพรุน

ส่วนที่ 2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การตรวจสอบโครงสร้างและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. การตรวจสอบพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. การตรวจสอบความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา
4. ตรวจวัดปริมาณโลหะบนพื้นตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

งานวิจัยนี้จะทำการศึกษาลักษณะของ Ru ที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt%Co/SiO₂ โดยจะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด 5 ตัว คือ 20 wt.%Co/SiO₂ และ X wt%Ru-20 wt.%Co/SiO₂ (โดยที่ X = 0.25, 0.50, 0.75 และ 1.00) วิธีที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นการเคลือบผิวแบบแห้ง (Incipient Wetness Impregnation) ซึ่งจะมีขั้นตอนการเตรียมดังต่อไปนี้

3.4.1 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา X wt%Ru-20 wt.%Co/SiO₂

1. นำซิลิกาไปทำการตรวจวัดพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน จากการวัดจะทำให้ทราบปริมาตรรูพรุนของซิลิกาซึ่งมีค่า 0.69 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม เมื่อใช้ซิลิกา 5 กรัม จะทำให้มีปริมาตรรูพรุนของซิลิกาทั้งหมด 3.45 มิลลิลิตร เพราะฉะนั้นในการเตรียมสารละลายจึงใช้ปริมาตรสุทธิเป็น 4 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ชั่งสารตามตารางที่ 3.1 นำมาผสมกัน จากนั้นปรับปริมาตรสารละลายผสมให้มีปริมาตร 4 มิลลิลิตร ด้วยน้ำปราศจากไอออน

ตารางที่ 3.1 แสดงปริมาณสารตั้งต้นและปริมาณน้ำปราศจากไอออนที่ต้องใช้ในแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (กรัม)	HN ₄ O ₁₀ Ru (กรัม)	ปริมาตรน้ำ DI ที่ต้องใช้ (มิลลิลิตร)
0.25 wt.%Ru-20 wt.%Co/SiO ₂	6.1927	1.0467	3.00
0.50 wt.%Ru-20 wt.%Co/SiO ₂	6.2124	2.0933	2.00
0.75 wt.%Ru-20 wt.%Co/SiO ₂	6.2317	3.1533	1.00
1.00 wt.%Ru-20 wt.%Co/SiO ₂	6.2514	4.2200	-

3. ทุกตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้ซิลิกา (SiO₂) 5 กรัม โดยจะชั่งใส่ในชามระเหย

4. จัดอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 รูปแสดงการจัดอุปกรณ์เพื่อการเคลือบผิว

5. เปิดเครื่องอัลตราโซนิก จากนั้นนำหลอดหยดมาดูดสารละลายที่เตรียมในตารางที่ 3.1 แล้วค่อยๆ หยดลงไปบนซิลิกาที่อยู่ในชามระเหย โดยจะทำการคนอยู่ตลอดเวลาในขณะที่เปิดเครื่องอัลตราโซนิก ซึ่งจะหยดสารละลายให้หมดภายในเวลา 30 นาที เพื่อควบคุมการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดให้มีเวลาคงที่

6. หลังจากที่ยกสารละลายเสร็จ นำอลูมิเนียมฟอยล์มาปิดบนชามระเหย เจาะรู้ให้ทั่ว จากนั้นนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อระเหยน้ำที่เป็นตัวทำละลาย

7. นำไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ทุกตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำการขั้นตอน 1-6 เหมือนกัน แต่แตกต่างกันในปริมาณของสารตั้งต้นที่ต้องชั่งตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ

เตรียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.2 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co/SiO₂

1. ชั่งโคบอลต์ (II) ไนเตรต 6.7134 กรัม จากนั้นเติมน้ำปราศจากไอออนจนมีปริมาตร 4 มิลลิลิตร
2. ชั่งซิลิกา 5 กรัมใส่ในชามระเหย
3. จัดอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.1
4. เปิดเครื่องอัลตราโซนิก จากนั้นนำหลอดหยดมาดูดสารละลายแล้วค่อยๆ หยดลงไปบนซิลิกาที่อยู่ในชามระเหย โดยจะคนอยู่ตลอดเวลาในขณะที่เปิดเครื่องอัลตราโซนิก ซึ่งจะหยดสารละลายให้หมดภายในเวลา 30 นาที
5. หลังจากที่หยดสารละลายเสร็จ นำอลูมิเนียมฟอยล์มาปิดบนชามระเหย เจาะรู้ให้ทั่ว จากนั้นนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
6. นำไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

3.5 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.5.1 การตรวจสอบโครงสร้างและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

การตรวจสอบโครงสร้างและขนาดของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ X-ray diffractometer (XRD) รุ่น D8 Advance ใช้ Cu K α เป็นแหล่งกำเนิดรังสี ทำการสแกน 2 θ จาก 10° ถึง 80° ขนาดผลึกของโคบอลต์ออกไซด์คำนวณได้จาก Scherrer equation

$$d(\text{Co}_3\text{O}_4) = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \times \frac{180}{\pi} \quad (3.1)$$

เมื่อ $d(\text{Co}_3\text{O}_4)$ คือขนาดผลึกของโคบอลต์ออกไซด์ที่คำนวณได้

λ คือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

θ คือมุมของการเลี้ยวเบน

β คือคือความกว้างของฐานที่กราฟสูงเพียงครึ่งหนึ่ง (full width at maximum,

FWHM)

โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวที่เตรียมจะทำการตรวจสอบโครงสร้างและขนาดของผลึก จากนั้นนำข้อมูลขนาดผลึกที่ได้จากการคำนวณในสมการที่ 3.1 มาคำนวณหาการกระจายตัวของโลหะโคบอลต์ (D) ในสมการที่ 3.2 และ 3.3 ตามลำดับ

$$d(\text{Co}^0) = 0.75 \cdot d(\text{Co}_3\text{O}_4) \quad (3.2)$$

เมื่อ $d(\text{Co}^0)$ คือขนาดของโลหะโคบอลต์ที่คำนวณได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$D = \frac{96}{a(\text{Co}^0)} \quad (3.3)$$

เมื่อ D คือ การกระจายตัวของโลหะ โคบอลต์

3.5.2 การตรวจสอบพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

การตรวจสอบพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ Brunauer-Emmett-Teller (BET) รุ่น Autosorb-1 Quantachrome โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำการ Pre-treatment ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ก่อนทำการวิเคราะห์ จากนั้นใช้ การดูดซับและการคายซับของไนโตรเจนที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว (-196 องศาเซลเซียส) เพื่อทำการตรวจสอบพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวที่เตรียมขึ้นจะทำการวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้

3.5.3 การตรวจสอบความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

การตรวจสอบความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ H₂-Temperature programmed reduction (TPR) รุ่น Autochem II 2920 V1.00 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำการ Pre-treatment ด้วยแก๊สอาร์กอนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงก่อนทำการวิเคราะห์ เพื่อขจัดน้ำและสิ่งปนเปื้อนบนตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่ 100 องศาเซลเซียส ทำการผ่านแก๊สไฮโดรเจนเจือจางในแก๊สอาร์กอน (5% H₂) 20 มิลลิลิตรต่อนาทีไปที่ตัวเร่งปฏิกิริยาพร้อมกับเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 5 องศาเซลเซียสต่อนาทีถึงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวที่ถูกเตรียมขึ้นจะทำการวัด TPR ที่สภาวะเดียวกัน เพื่อเปลี่ยน Co₃O₄ ให้กลายเป็น Co⁰ ซึ่งว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีในการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรป

3.5.4 การวิเคราะห์ชนิดของธาตุและปริมาณธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา

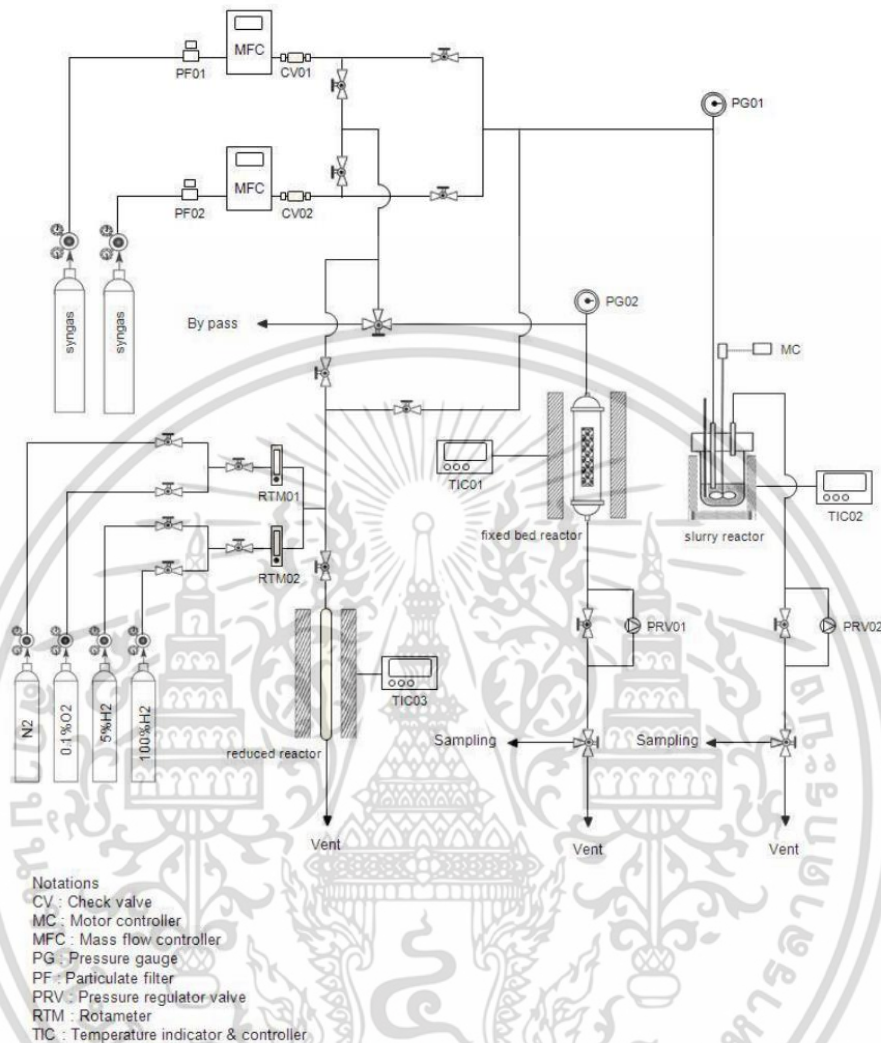
เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence Spectroscopy; XRF) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ชนิดของธาตุและปริมาณธาตุในสารตัวอย่าง เครื่องที่ใช้ยี่ห้อ Bruker AXS รุ่น SRS 3400 ประเทศเยอรมัน

3.6 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรป

การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรปจากก๊าซสังเคราะห์ ในงานวิจัยนี้จะใช้เตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่ทำมาจากสแตนเลส ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3/8 นิ้ว ออกแบบมาให้สามารถทนอุณหภูมิและความดันได้สูง ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัมกับ Quartz sand 0.25 กรัม ใช้ Thermocouple ชนิด K-type ในการวัดและควบคุมอุณหภูมิภายในเตาปฏิกรณ์ ในการควบคุมความดันภายในจะใช้ Back pressure regulator และใช้ Mass flow controller ในการควบคุมอัตราการไหลของแก๊สสังเคราะห์ ท่อแก๊สขาออกจากเตาปฏิกรณ์จะพันด้วย Heating tap เพื่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ป้องกันการเกิดควบแน่นของสารผลิตภัณฑ์ รูปที่ 3.2 แสดงแผนผังเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรปในงานวิจัยนี้

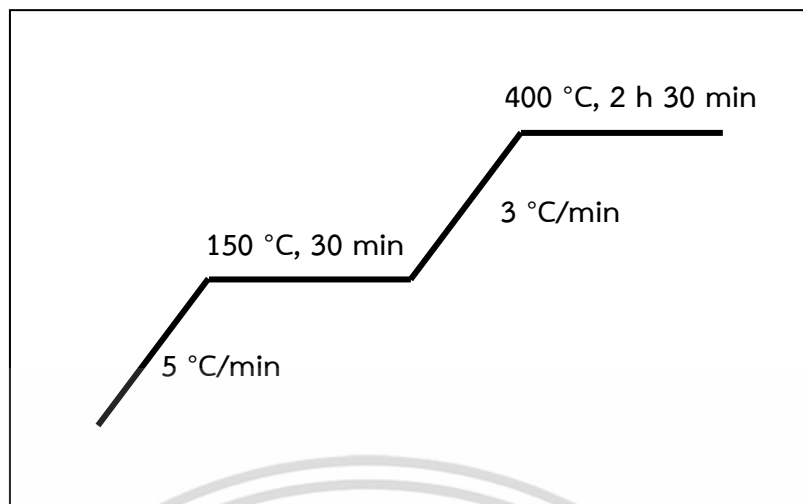


รูปที่ 3.2 แผนผังเตาปฏิกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์

3.6.1 การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ก่อนจะทำปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำการรีดิวซ์ด้วยก๊าซไฮโดรเจน 5 % ภายใต้ความดันบรรยากาศ เพื่อเปลี่ยน Co_3O_4 ให้กลายเป็น Co^0 ซึ่งว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา โดยขั้นแรกจะใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาลงในเตาปฏิกรณ์ จากนั้นค่อยเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 150 องศาเซลเซียสด้วยอัตราเร็ว 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ทิ้งไว้ 30 นาที ภายใต้สภาวะของแก๊สไฮโดรเจน เพื่อไล่น้ำและสิ่งปนเปื้อนต่างๆ ที่ดูดซับบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 400 องศาเซลเซียสด้วยอัตรา 3 องศาเซลเซียสต่อนาที เมื่อถึงอุณหภูมิที่ 400 องศาเซลเซียส จะทำการเปลี่ยนแก๊สจากไนโตรเจนไปเป็นแก๊สไฮโดรเจนเพื่อทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา ทิ้งไว้ 2 ชั่วโมง 30 นาที ภายใต้สภาวะของแก๊สไฮโดรเจน 5% รูปที่ 3.3 แสดงอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.3 อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

3.6.2 การสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรป

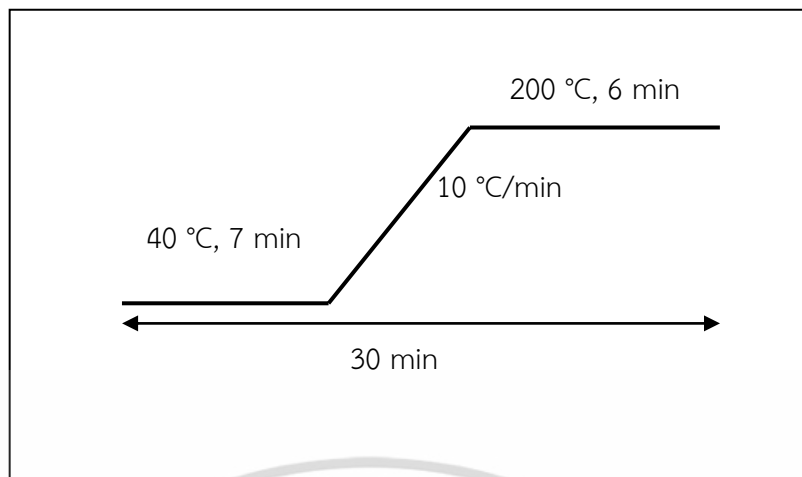
หลังจากที่ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำการป้อนก๊าซสังเคราะห์เข้าไปในเตาปฏิกรณ์ด้วยอัตราเร็ว 20 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา คือ 240 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บาร์ ก๊าซสังเคราะห์จะมีอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 2 โดยใช้ก๊าซอาร์กอนเป็น internal standard (32% CO, 64% H₂, 4% Ar)

3.6.3 การวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์

สารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรปจะมีอยู่ 2 ชนิด คือ แก๊สและของเหลว ผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซและสารตั้งต้นจะทำการวิเคราะห์โดยใช้ก๊าซโครมาโทกราฟีในทุก 1 ชั่วโมง เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ซึ่งจะใช้เครื่องตรวจวัดคือ Flame ionization detector (FID) ที่ต่อกับ Methanizer และ Thermal conductivity detector (TCD) ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในช่วงต่างๆ ที่มีสถานะเป็นของเหลวจะทำการตรวจวัดหลังจากผ่านไปเป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยจะใช้เครื่องตรวจวัดเป็น Flame ionization detector (FID)

1. การวิเคราะห์ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนและอาร์กอนสถานะที่ใช้คือ

- ใช้ก๊าซฮีเลียมเป็นก๊าซพา
- ใช้คอลัมน์ชนิด CP-Molsieve 5A ขนาดยาว 25 เมตร ความกว้าง 0.53 มิลลิเมตร
- อุณหภูมิที่ใช้ในคอลัมน์แสดงดังรูป 3.4
- เครื่องตรวจวัดแบบ Thermal conductivity detector (TCD) ใช้ 70 mA
- อุณหภูมิเครื่องตรวจวัด 120 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.4 อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ภายในคอลัมน์

การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนไปของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.4

$$\%CO \text{ conversion} = \frac{(n_{CO/Ar,in} - n_{CO/Ar,out}) \times 100}{n_{CO/Ar,in}} \quad (3.4)$$

เมื่อ $n_{CO/Ar,in}$ คืออัตราส่วนโมลของ CO ต่อ Ar ในสารตั้งต้น

$n_{CO/Ar,out}$ คืออัตราส่วนโมลของ CO ต่อ Ar ที่เหลือในสารผลิตภัณฑ์

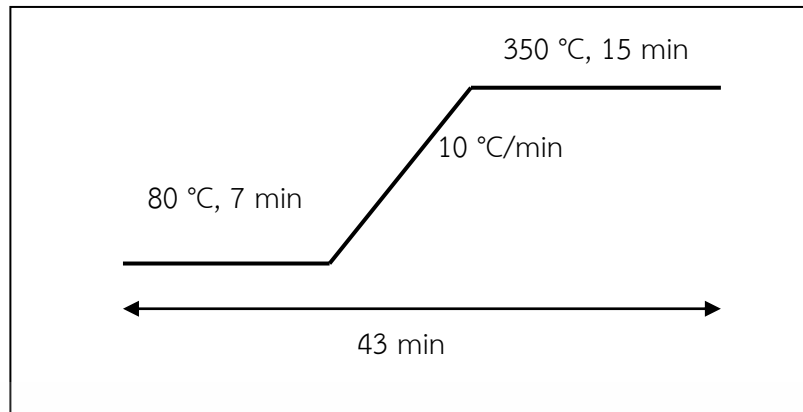
2. การวิเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มาจากผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซ

- ใช้แก๊สฮีเลียมเป็นก๊าซพา
- ใช้คอลัมน์ชนิด HP-PLOT/Q ขนาดยาว 30 เมตร ความกว้าง 0.53 มิลลิเมตร
- อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในคอลัมน์แสดงดังรูปที่ 3.4
- เครื่องตรวจวัดแบบ Flame ionization detector (FID)
- อุณหภูมิเครื่องตรวจวัด 250 องศาเซลเซียส

3. การวิเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มาจากผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

- ใช้ก๊าซฮีเลียมเป็นก๊าซพา
- ใช้คอลัมน์ชนิด CP-SimDist CB High Temp 10 × 0.53 (0.88) Made in NL
- อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในคอลัมน์แสดงดังรูปที่ 3.5
- เครื่องตรวจวัดแบบ Flame ionization detector (FID)
- อุณหภูมิเครื่องตรวจวัด 320 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.5 อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ภายในคอลัมน์

การคำนวณค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์คำนวณได้จากสมการที่ 3.5

$$\% \text{ Selectivity} = \frac{n_{\text{product, put}} \times \text{carbon number} \times 100}{(n_{\text{CO/Ar, in}} - n_{\text{CO/Ar, out}})} \quad (3.5)$$

เมื่อ $n_{\text{product, put}}$ คือ จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ที่ออกมา

$n_{\text{CO/Ar, in}}$ คืออัตราส่วนโมลของ CO ต่อ Ar ในสารตั้งต้น

$n_{\text{CO/Ar, out}}$ คืออัตราส่วนโมลของ CO ต่อ Ar ที่เหลือในสารผลิตภัณฑ์

Carbon number คือจำนวนคาร์บอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

ในงานวิจัยนี้ได้สนใจผลของ Ru ในปริมาณต่างๆ ที่เติมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% Co/SiO₂ ที่มีต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา, ความสามารถในการรีดิวซ์ของโคบอลต์ออกไซด์และการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ในการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรป สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ทุกตัวจะถูกเตรียมขึ้นด้วยเทคนิคการเคลือบผิวแบบแห้ง (Incipient Wetness Impregnation) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมขึ้นทั้งหมดจะถูกนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ทางกายภาพและทางเคมีด้วยเทคนิคต่างๆ จากนั้นนำมาทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ โดยนำไปสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรป เพื่อศึกษาความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ผลจากการศึกษาทั้งทางด้าน การตรวจสอบเอกลักษณ์และการสังเคราะห์ได้ผลการวิจัยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ

4.1.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุน ด้วยเทคนิคการดูดซับของก๊าซไนโตรเจน

ค่าพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนของตัวรองรับซิลิกา (SiO₂) (เป็นเกรดทางการค้า) และตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวที่เตรียมขึ้นที่ผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์แสดงในตารางที่ 4.1 จากตารางจะเห็นว่า ตัวรองรับซิลิกาที่ยังไม่ได้ทำการเคลือบผิวด้วยสารละลายโคบอลต์ (II) ไนเตรตจะมีพื้นที่ผิว 504.8 m².g⁻¹ ปริมาตรรูพรุน 0.69 ml.g⁻¹ เมื่อทำการเคลือบผิวด้วยสารละลายโคบอลต์ (II) ไนเตรตโดยให้มีปริมาณของโลหะโคบอลต์ 20% โดยมวล ทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของซิลิกอนไดออกไซด์ลดลง คือ 465.7 m².g⁻¹ และ 0.65 ml.g⁻¹ ตามลำดับ เนื่องจากสปีชีส์ของโลหะโคบอลต์ออกไซด์กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวและรูพรุนของตัวรองรับ (SiO₂) ส่งผลให้รูพรุนถูกกีดขวางทำให้พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนลดลง โดยผลที่ได้จากการศึกษาสอดคล้องกับงานวิจัยของ Medina C. และคณะ (Medina C. et al., 2010) เมื่อทำการเติมโลหะรูทีเนียมเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co/SiO₂ ด้วยปริมาณ 0.25, 0.50, 0.75 และ 1.00% โดยมวล ส่งผลให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนลดลงอย่างต่อเนื่องตามปริมาณ Ru ที่โหลดเข้าไป ดังแสดงในตารางที่ 4.1 โดยงานวิจัยของ Kogelbauer A. และคณะ (Kogelbauer A. et al., 1996) ได้สรุปไว้ว่าโลหะ Ru ที่เติมลงไปจะมีการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอ โดย Ru จะเลือกที่กระจายตัวหรือสะสมบนอนุภาคโคบอลต์ขนาดใหญ่ ดังนั้นเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กลุ่มอนุภาค Ru-Co อาจจะไปกีดขวางรูพรุนส่งผลให้ปริมาณรูพรุนลดลงอย่างช้าๆ ด้วยปริมาณของ Ru มากขึ้น ผลจากงานวิจัยจะสอดคล้องกับงานวิจัยของ Tavasoli Ahmad และคณะ (Tavasoli Ahmad. et al., 2005) ส่วนขนาดรูพรุนไม่ได้รับผลจากการไหลของโลหะเข้าไป

ตารางที่ 4.1 แสดงพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนของซิลิกอนไดออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวที่เตรียมขึ้น

Catalyst	BET Sa ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore radius (nm)
SiO ₂	504.8	0.69	5.51
20Co/SiO ₂	465.7	0.65	5.59
0.25Ru-20Co/SiO ₂	462.2	0.62	5.47
0.50Ru-20Co/SiO ₂	453.3	0.63	5.37
0.75Ru-20Co/SiO ₂	429.6	0.58	5.23
1.00Ru/20Co/SiO ₂	420.7	0.55	5.64

4.1.2 การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุและชนิดของธาตุ

ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวที่เตรียมขึ้นแล้วผ่านการเผาแคลไซน์ จะถูกตรวจหาปริมาณของธาตุที่ไหลเข้าไป โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence Spectroscopy) ผลจากการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 4.2 จากตารางจะเห็นว่าปริมาณของ Co ในตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co/SiO₂ ที่ได้จากการวิเคราะห์มีค่า 19.72 wt.% ซึ่งค่าที่ได้ใกล้เคียงกับปริมาณที่ต้องการไหล Co เข้าไปบนตัวรองรับคือ 20 wt.% ส่วนปริมาณของ Ru ที่ได้จากการวิเคราะห์มีค่า 0.22, 0.47, 0.72 และ 0.96 wt.% ซึ่งค่าที่ได้ใกล้เคียงกับปริมาณที่ต้องการไหล Ru เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co/SiO₂ คือ 0.25, 0.50, 0.75 และ 1 wt.% ตามลำดับ ความคลาดเคลื่อนระหว่างค่าที่ได้จากการวิเคราะห์กับค่าที่ต้องการไหลเข้าไปนั้น น่าจะเกิดจากไอออนของโลหะไม่ได้กระจายตัวบนพื้นผิว หรือเข้าไปยังรูพรุนของตัวรองรับ เนื่องจากไอออนของโลหะอาจเกิดสารเชิงซ้อนกับไนเตรตไอออน (สารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Co(NO₃)₂) และหมู่ SiOH บนพื้นผิวของตัวรองรับ กลายเป็นสารเชิงซ้อนที่อาจขัดขวางไอออนของโลหะในการกระจายตัวเข้าไปยังรูพรุน นอกจากนี้การวิเคราะห์ด้วยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ยังพิสูจน์ให้เห็นว่าบนตัวรองรับมีการกระจายตัวของโลหะที่ต้องการ (Co และ Ru) ไหลอยู่บนตัวรองรับจริง

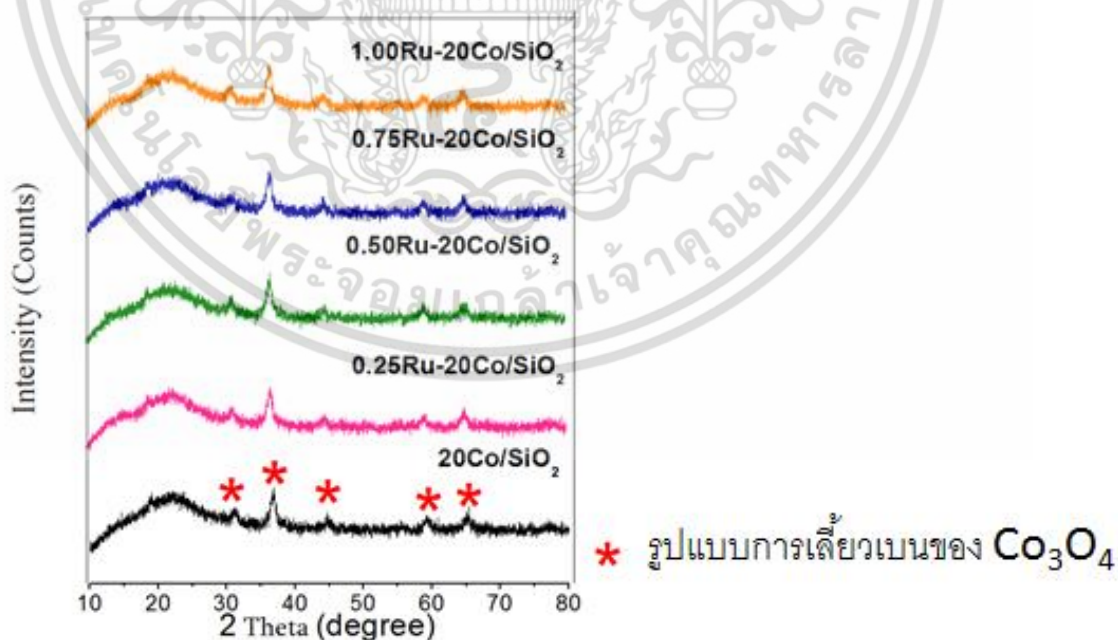
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 แสดงปริมาณเฉลี่ยของธาตุ Co และ Ru ที่ไหลตเข้าไปบนตัวรองรับ

Catalyst	XRF _{average} (wt.%)	
	Co	Ru
SiO ₂	-	-
20Co/SiO ₂	19.72	-
0.25Ru-20Co/SiO ₂	19.69	0.22
0.50Ru-20Co/SiO ₂	19.55	0.47
0.75Ru-20Co/SiO ₂	19.74	0.72
1.00Ru/20Co/SiO ₂	19.57	0.96

4.1.3 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt%Co/SiO₂ และ X wt.%-20 wt.%Co/SiO₂ (X = 0.25, 0.50, 0.75 และ 1 wt.%) ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ (400 °C) จะถูกแสดงในรูปที่ 4.1 จากรูปจะเห็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของโคบอลต์ออกไซด์ (Co₃O₄) ในทุกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาแคลไซน์



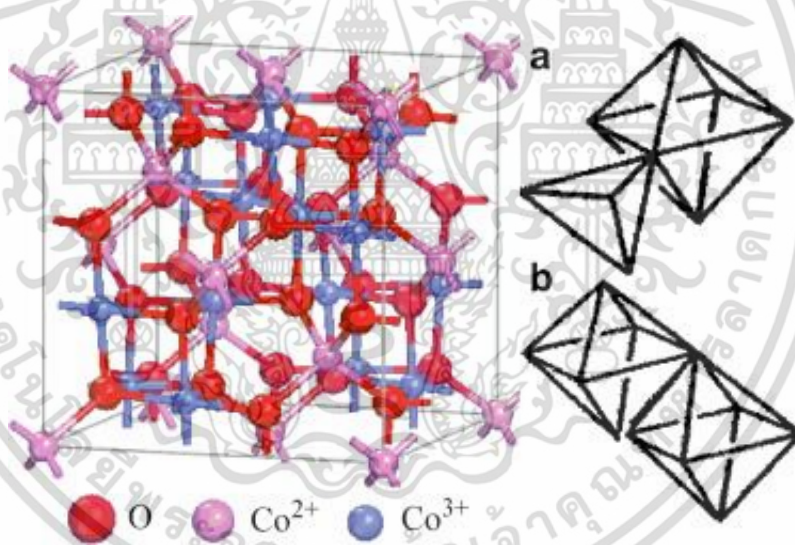
รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt%Co/SiO₂ และ X wt.%-20

wt.%Co/SiO₂ (X = 0.25, 0.50, 0.75 และ 1 wt.%) ที่ถูกเผาแคลไซน์ 400 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากสารตั้งต้นโลหะโคบอลต์ที่ใช้เคลือบผิวไปยังบนตัวรองรับคือ โคบอลต์ (II) ไนเตรต เฮกซะไฮเดรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) เมื่อทำการเผาแคลไซน์จะมีการสลายตัวของสารตั้งต้น 4 ขั้นตอน ดังนี้ ขั้นแรกจะเกิดการหลอมเหลว ขั้นที่สองเกิดการขจัดน้ำ (Dehydration) และมีการฟอร์มโคบอลต์ไนเตรตโมโนไฮเดรต ขั้นที่สามมีการขจัดน้ำและการสลายตัวของโมโนไฮเดรตได้เป็นสารตัวกลางที่ไม่เสถียร คือ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CoO , Co_2O_3 , และ Co_3O_4 ขั้นสุดท้ายขั้นที่สี่จะมีการสลายตัวแล้วได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็น Co_3O_4 (Mansour S.A.A. และคณะ, 1994)

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) จะพบพีคที่ตำแหน่ง $2\theta = 31.3^\circ$, 36.9° , 45.1° , 59.4° และ 65.4° พีคที่ปรากฏจะใกล้เคียงกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 00-042-1467 ซึ่งเป็นลักษณะของโครงสร้าง Co_3O_4 แบบสปีเนล หรือ $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ โดยที่ไอออน Co^{2+} จะไปอยู่ในช่องว่างเตตระฮีดรอล ส่วนไอออน Co^{3+} จะอยู่ในช่องออกตะฮีดรอล และ O จะมีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 4 ดังแสดงในรูปที่ 4.2

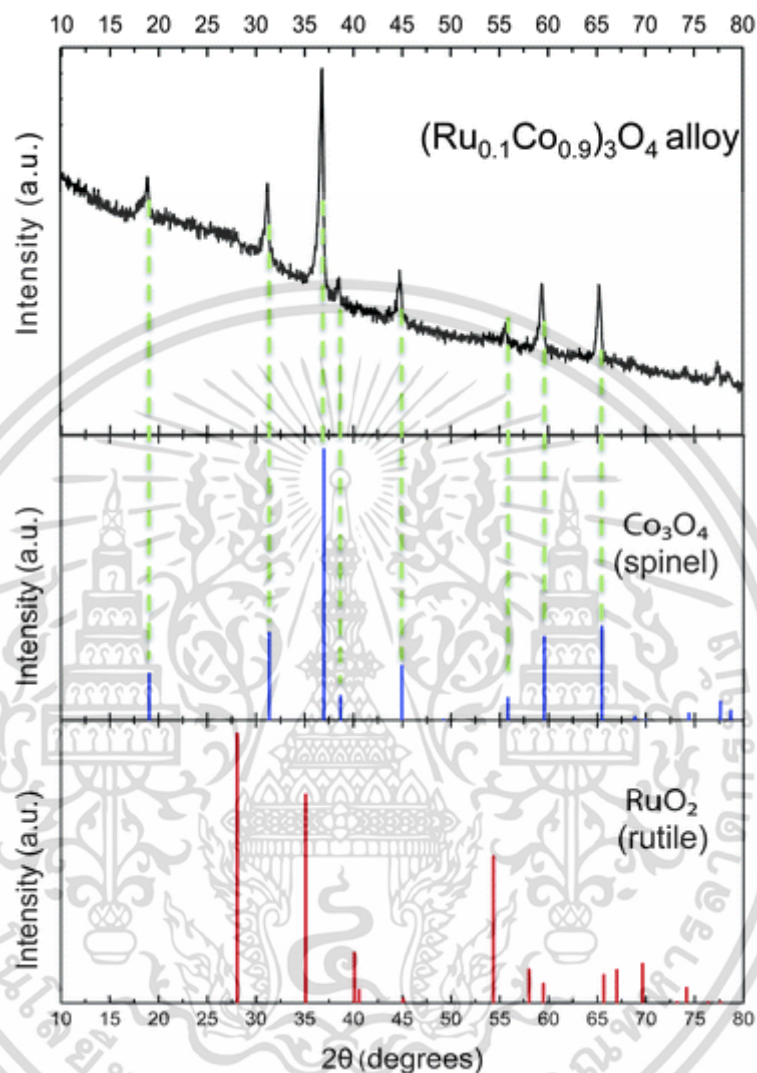


รูปที่ 4.2 แสดงโครงสร้างสปีเนลของ โคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) : a แสดงถึงช่องเตตระฮีดรอล และ b แสดงถึงช่องออกตะฮีดรอล (Xiang-Lan Xu และคณะ, 2009)

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ SiO_2 ที่เป็นตัวรองรับจะสังเกตเห็นได้ยากเนื่องจากโครงสร้างมีลักษณะเป็นอสัณฐาน นอกจากนี้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ RuO_2 และ Ru^0 ในทุกตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่ปรากฏพีค เนื่องจากปริมาณของ Ru ที่โหลดมีปริมาณน้อยและการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระจายตัวของ Ru สูง นอกจากนี้พีคที่ตำแหน่ง 35.5° ของ RuO_2 จะซ้อนทับกับพีคของ Co_3O_4 ดังแสดงในรูปที่ 4.3 (YuPing Li, และคณะ, 2009)



รูปที่ 4.3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ Co_3O_4 , RuO_2 และ $(\text{Ru}_{0.1}\text{Co}_{0.9})_3\text{O}_4$ alloy (Brian Huskinson และคณะ., 2012)

จากรูปที่ 4.2 จะสังเกตเห็นการขยับของรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะขยับไปทางซ้าย สิ่งนี้แสดงให้เห็นถึงเฟสของ Co_3O_4 มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อทำการเติม Ru เข้าไป การที่ Co_3O_4 มีการเปลี่ยนเฟสเนื่องมาจากอันตรกิริยาระหว่าง Ru กับ Co มีการฟอร์มตัวเป็นอัลลอยด์ RuCo โดยงานวิจัยของ Noritatsu Tsubaki และคณะ (Noritatsu Tsubaki et al., 2001) ได้สนับสนุนเหตุผลของการเกิดอัลลอยด์ระหว่าง Ru กับ Co โดยในงานวิจัยได้ทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Ru-Co ด้วยเทคนิค Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำให้ทราบถึงอันตรกิริยาระหว่าง Ru กับ Co ทำให้เกิดการฟอร์มตัวเป็นอัลลอยด์ ดังแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงองค์ประกอบของโลหะในอัลลอยด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ (Noritatsu Tsubaki et al., 2001)

Catalyst	Particle no.	Metal composition (at. %)	
		Noble metal	Co
RuCo	1	93.3	6.7
	2	77.7	22.3
	3	85.4	14.6
PtCo	1	5.2	94.8
	2	6.4	93.6
	3	5.1	94.9
PdCo	1	13.2	86.8
	2	7.9	92.1
	3	7.4	92.6

ขนาดผลึกของ Co_3O_4 สามารถคำนวณได้จาก Scherrer equation ดังแสดงในสมการที่ 4.1 โดยจะใช้พีคที่ตำแหน่ง $2\theta = 36.9^\circ$ มาทำการคำนวณ ส่วนการกระจายตัวของโลหะโคบอลต์สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.2 และ 4.3 ตามลำดับ

$$d(\text{Co}_3\text{O}_4) = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \times \frac{180}{\pi} \quad (4.1)$$

เมื่อ λ คือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

θ คือมุมของการเลี้ยวเบน

β คือความกว้างของฐานที่กราฟสูงเพียงครึ่งหนึ่ง (full width at half maximum, FWHM)

$$d(\text{Co}^0) = 0.75 \times d(\text{Co}_3\text{O}_4) \quad (4.2)$$

เมื่อ $d(\text{Co}^0)$ คือขนาดของโลหะโคบอลต์ที่คำนวณได้

$$D = \frac{96}{d(\text{Co}^0)} \quad (4.3)$$

เมื่อ D คือ การกระจายตัวของโลหะโคบอลต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขนาดผลึกของ Co_3O_4 และค่าการกระจายตัวที่ได้จากการคำนวณจะถูกแสดงในตารางที่ 4.4 จากตารางจะเห็นว่าขนาดผลึกของ Co_3O_4 ในตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt%Co/SiO₂ จะมีค่า 9.45 nm แต่เมื่อเติม Ru ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลให้ขนาดผลึก Co_3O_4 ลดลง ตามปริมาณของ Ru ที่เติมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นที่ 1 wt.%Ru จะให้ขนาดผลึก Co_3O_4 9.09 nm นอกจากนี้ค่าการกระจายตัวของโลหะโคบอลต์จะเพิ่มขึ้น ด้วยขนาดผลึก Co_3O_4 ที่ลดลง ตามปริมาณของ Ru ที่โหลดเพิ่มขึ้น การกระจายตัวจะเพิ่มขึ้นจาก 13.54 ไป 14.08 ผลที่ได้จะสอดคล้องกับงานวิจัยของ Tavasoli Ahmad และคณะ (Tavasoli Ahmad et al., 2005) ที่ขนาดของโคบอลต์ออกไซด์ที่ลดลงและการกระจายตัวที่เพิ่มขึ้นจากการเติม Ru มีสาเหตุจาก Ru มีรัศมี 134 pm ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า Co ที่มีรัศมี 125 pm เมื่อโหลด Ru เข้าไปกระจายตัวบนตัวรองรับ แล้วไปแทรกตัวระหว่างโคบอลต์ ด้วยขนาดรัศมีของ Ru ที่มากกว่า ทำให้ Co มีการกระจายตัวเพิ่มขึ้นและขนาดเล็กลง

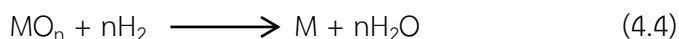
ตารางที่ 4.4 แสดงขนาดผลึกของ Co_3O_4 และค่าการกระจายตัวของโลหะโคบอลต์

Catalyst	d(Co_3O_4) (nm)	D (Co) (%)
SiO ₂	-	-
20Co/SiO ₂	9.45	13.54
0.25Ru-20Co/SiO ₂	9.45	13.54
0.50Ru-20Co/SiO ₂	9.43	13.57
0.75Ru-20Co/SiO ₂	9.33	13.72
1.00Ru/20Co/SiO ₂	9.09	14.08

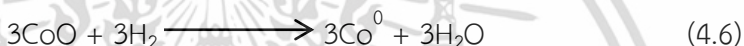
4.1.4 การวิเคราะห์การรีดิวซ์ของโคบอลต์ออกไซด์ด้วยเทคนิค H₂-Temperature programmed reduction

ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ทุกตัวขึ้นอยู่กับความสามารถในการการรีดิวซ์ของโคบอลต์ออกไซด์ให้กลายเป็นโลหะโคบอลต์ ซึ่งว่องไวต่อการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรบ ดังนั้นการรีดิวซ์ถือเป็นขั้นตอนสุดท้ายในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทำปฏิกิริยา โดยการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งอยู่ในรูปของโลหะออกไซด์บนตัวรองรับให้เป็นโลหะที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาดังแสดงในสมการที่ 4.4 เทคนิค Temperature programmed reduction ใช้ในการวิเคราะห์ความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ทุกตัวที่ถูกเตรียมขึ้น โดยจะผ่านก๊าซไฮโดรเจนไปที่ตัวเร่งปฏิกิริยาในขณะที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น แล้วโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) จะถูกเปลี่ยนเป็นโลหะโคบอลต์ (Co^0)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

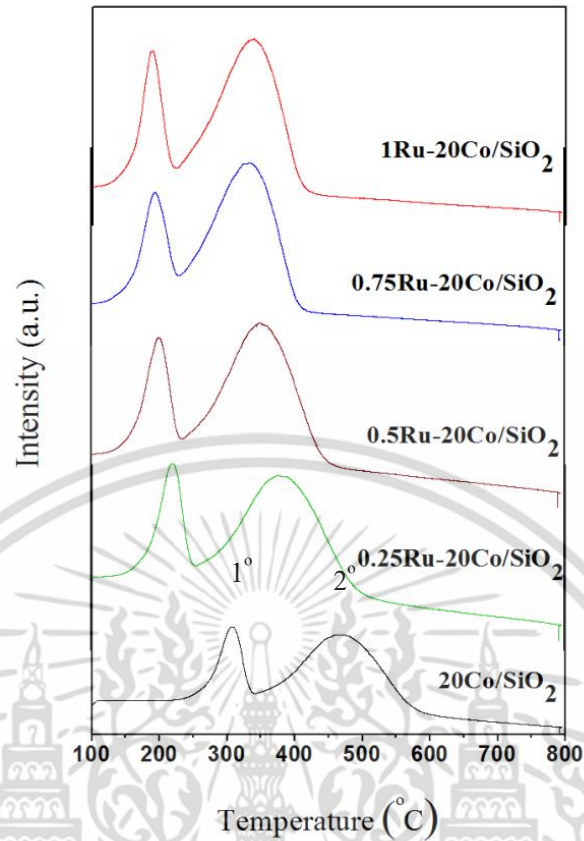


รูปแบบการรีดิวซ์ที่ได้จากการวิเคราะห์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวที่ถูกเตรียมขึ้น จะถูกแสดงในรูปที่ 4.3 จากรูปในตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co/SiO₂ หลังจากถูกเผาแคลไซน์จะพบช่วงอุณหภูมิที่เกิดการรีดิวซ์ 2 ช่วง คือ อยู่ในช่วง 250 – 350 °C (พีคที่ 1°) และในช่วง 350 – 600 °C (พีคที่ 2°) เพราะฉะนั้น Co₃O₄ ในตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co/SiO₂ จะมีพีคที่เกิดจากการรีดิวซ์ที่สำคัญ 2 พีค โดยที่พีคแรกจะถูกระบุเป็นการรีดิวซ์ของ Co₃O₄ กลายเป็น CoO ส่วนพีคที่สองจะถูกระบุเป็นการรีดิวซ์ของ CoO กลายเป็น Co⁰ (โลหะโคบอลต์ที่ว่างไวในการเกิดปฏิกิริยา) ซึ่งจะถูกแสดงในสมการที่ 4.5 และ 4.6 ตามลำดับ



สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา X wt.%-20 wt.%Co/SiO₂ (X = 0.25, 0.50, 0.75 และ 1 wt.%) จะปรากฏพีคที่เกิดจากการรีดิวซ์ 2 พีคที่คล้ายคลึงกับที่พบในตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co/SiO₂ แต่ช่วงอุณหภูมิที่พบพีคจะต่ำกว่า โดยเมื่อทำการเติม Ru ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co/SiO₂ จะส่งผลให้อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ Co₃O₄ ต่ำลงทั้ง 2 พีคตามปริมาณของ Ru ที่เติมเข้าไป แต่จากรูปที่ 4.3 จะสังเกตเห็นว่าที่ 1 wt%Ru จะส่งผลน้อยมาก เนื่องจากเมื่อเติม Ru เพิ่มขึ้นจนถึง 1 wt%Ru จะถึงจุดอิ่มตัว ส่งผลให้ RuO₂ มีการแยกตัวออกจากพื้นผิวของ Co₃O₄ เนื่องจาก Ru ที่มากเกินไปจากการเกิดอัลลอยด์กับ Co จะมีการเคลื่อนที่มายังพื้นผิวของตัวรองรับ แล้วสามารถเกิดการออกซิเดชันกลายเป็น RuO_x ได้ง่าย ซึ่งสปีชีส์นี้สามารถเคลื่อนที่ได้ง่าย จึงทำให้ Ru ไม่ได้อยู่ชิดกับ Co จึงไม่ได้ส่งเสริมการรีดิวซ์ของ Co₃O₄ การเปลี่ยนแปลงจึงเกิดขึ้นไม่มากเมื่อเปรียบเทียบกับ 0.75 wt.%Ru ซึ่งผลจากการศึกษาสอดคล้องกับงานวิจัยของ Tavasoli Ahmad และคณะ กับ Andreas Kogelbauer และคณะ [(Tavasoli Ahmad et al., 2005) และ (Andreas Kogelbauer และคณะ., 1960)] นอกจากนั้นลักษณะของพีคที่สองในตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co/SiO₂ จะมีลักษณะที่กว้าง แต่เมื่อเติม Ru เข้าไปพีคจะมีลักษณะแหลมมากขึ้น อุณหภูมิในการรีดิวซ์ของ Co₃O₄ ในตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co/SiO₂ เกิดในช่วงที่อุณหภูมิสูงและพีคมีลักษณะที่กว้างเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติม Ru สาเหตุมาจากอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่างสปีชีส์ของโคบอลต์บนพื้นผิวกับตัวรองรับ แต่เมื่อเติม Ru ลงไปอันตรกิริยาระหว่างสปีชีส์ของโคบอลต์กับตัวรองรับจะอ่อนลง ส่งผลให้การรีดิวซ์ Co₃O₄ ง่ายขึ้น พีคจึงปรากฏในอุณหภูมิต่ำลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.4 แสดงรูปแบบการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co/SiO₂ และ X wt.%-20 wt.%Co/SiO₂ (X = 0.25, 0.50, 0.75 และ 1 wt,%) ที่ถูกเผาแคลไซน์ 400 °C

ในงานวิจัยนี้ค่าที่แสดงถึงปริมาณ Co₃O₄ ที่สามารถรีดิวซ์กลายเป็น Co⁰ ได้มากหรือน้อยจะถูกรายงานในรูปสัดส่วนของความสามารถที่จะถูกรีดิวซ์ได้ (Reducibility ratio) ซึ่งคำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟ เนื่องจากพื้นที่ใต้กราฟจะเป็นสัดส่วนกับปริมาณของไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ Co₃O₄ ให้กลายเป็น Co⁰ ถ้าพื้นที่ใต้กราฟมากแสดงว่าไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ก็จะมาก ส่งผลให้ปริมาณ Co₃O₄ กลายเป็น Co⁰ มากด้วย ทำให้ตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากตามไปด้วย (Reducibility ratio มีค่าสูง) สมการที่ใช้ในการคำนวณ Reducibility ratio จะแสดงในสมการที่ 4.7, 4.8 และ 4.9

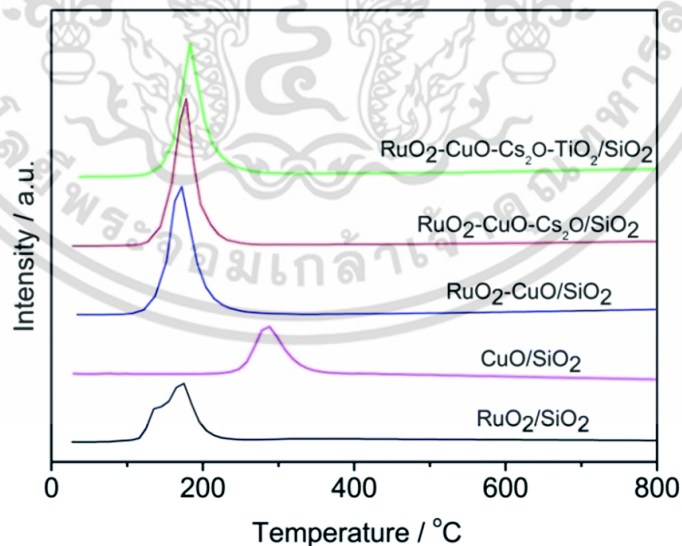
$$1^{\text{st}} \text{ Peak reducibility ratio} = \frac{1^{\text{st}} \text{ Peak Area}}{1^{\text{st}} \text{ Peak Area of 20wt.\%Co/SiO}_2} \quad (4.7)$$

$$2^{\text{nd}} \text{ Peak reducibility ratio} = \frac{2^{\text{nd}} \text{ Peak Area}}{2^{\text{nd}} \text{ Peak Area of 20wt.\%Co/SiO}_2} \quad (4.8)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

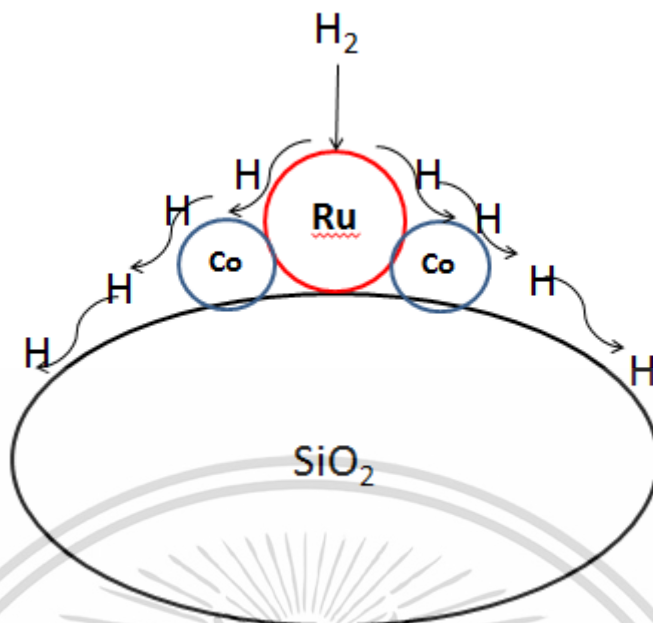
$$\text{Reducibility ratio of TPR} = \frac{1^{\text{st}} \text{ Peak Area} + 2^{\text{nd}} \text{ Peak Area}}{1^{\text{st}} \text{ Peak Area} + 2^{\text{nd}} \text{ Peak Area of } 20\text{wt.\%Co/SiO}_2} \quad (4.9)$$

ค่า Reducibility ratio จะคำนวณทั้งพีคแรก พีคที่สอง และรวมทั้งสองพีค เพื่อจะให้เห็นผลของ Ru ที่มีต่อการรีดิวซ์ Co_3O_4 ว่าส่งผลต่อขั้นตอนใด เนื่องจากในการรีดิวซ์ของ Co_3O_4 จะมีสองขั้นคือ Co_3O_4 กลายเป็น CoO และ CoO กลายเป็น Co^0 ค่า Reducibility ratio ที่คำนวณได้จะถูกแสดงในตารางที่ 4.4 จากตารางจะเห็นว่าเมื่อทำการเติม Ru เข้าไปใน 20 wt.\%Co/SiO_2 จะส่งผลให้การรีดิวซ์ของ Co_3O_4 กลายเป็น CoO และ CoO กลายเป็น Co^0 ดีขึ้น เนื่องจากค่า 1^{st} Peak reducibility ratio และ 2^{nd} Peak reducibility ratio มีค่าสูงขึ้น และเมื่อเติม Ru มากขึ้นการรีดิวซ์ของ Co_3O_4 จะมากขึ้นตามไปด้วยส่งผลให้ Co^0 มีมากตามไปด้วย ทำให้ตำแหน่งที่วงวไวที่พร้อมจะเกิดปฏิกิริยามีมากขึ้น เพราะฉะนั้นจึงสรุปได้ว่า Ru เป็นตัวส่งเสริมที่ปรับปรุงการรีดิวซ์ของ Co_3O_4 ให้ง่ายขึ้น (อุณหภูมิในการรีดิวซ์ต่ำลง) และดีขึ้น (ตำแหน่งที่วงวไวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น) อันเนื่องมาจากด้วยโลหะรูทีเนียมวงวไวต่อการเกิดไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) และรูทีเนียมออกไซด์เกิดการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าโคบอลต์ออกไซด์ แสดงในรูปที่ 4.5 ซึ่งเป็นการรีดักชันของ Ru_2O_3 กลายเป็น Ru ดังนั้นเมื่อรูทีเนียมออกไซด์ถูกรีดิวซ์กลายเป็นโลหะรูทีเนียมจะไปช่วยเพิ่มการรีดิวซ์ของโคบอลต์ออกไซด์ด้วยการเกิดไฮโดรเจนสปิลโอเวอร์ (H_2 spillover) จาก Ru ไปยังโคบอลต์ออกไซด์ ซึ่งก็คือการแพร่ของก๊าซไฮโดรเจนจากโลหะรูทีเนียม (วงวไวต่อการเกิดไฮโดรจีเนชัน) ไปยังโคบอลต์ออกไซด์ที่อยู่รอบข้าง (Das T. K. et al., 2003) ดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.5 แสดงอุณหภูมิในการเกิดรีดักชันของ $\text{RuO}_2/\text{SiO}_2$ (T. Chukeaw, 2016)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 แสดงกลไกในการเกิดไฮโดรเจนสปีวโอเวอร์ (H₂ spillover)

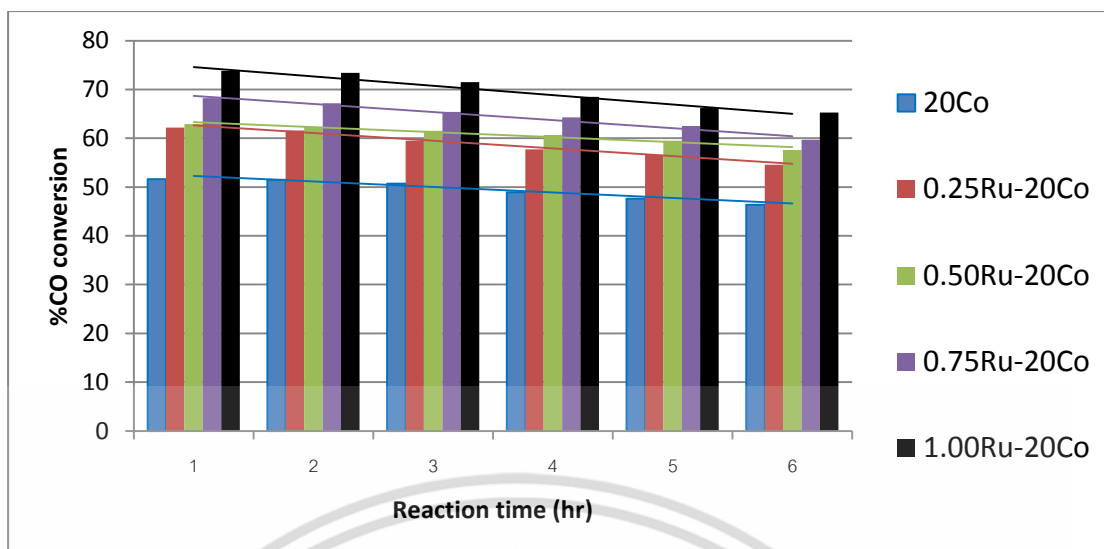
ตารางที่ 4.5 แสดงข้อมูลและค่าที่ได้จากการคำนวณที่มาจากวิเคราะห์ Temperature programmed reduction ของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น

Catalyst Name	20wt.%Co/SiO ₂	x wt.%Ru-20wt.%Co/SiO ₂			
		0.25Ru	0.50Ru	0.75Ru	1.00Ru
1 st TPR peak temperature (°C)	301	219	200	194	188
2 nd TPR peak temperature (°C)	463	376	349	337	335
1 st Peak reducibility ratio	1.00	1.26	1.50	1.51	1.53
2 nd Peak reducibility ratio	1.00	2.69	2.86	2.99	3.06
Reducibility ratio of TPR	1.00	2.16	2.36	2.44	2.48

4.2 การสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรปจากก๊าซสังเคราะห์

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของ Ru ที่เติมในตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co/SiO₂ ที่มีต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ โดยเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co /SiO₂ ในการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรปนั้นจะทำที่สภาวะดังนี้ ใช้ก๊าซสังเคราะห์ H₂/CO = 2 อุณหภูมิ 240 °C ความดัน 1 MPa อุณหภูมิในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา 400 °C และ W/F = 5.2 โดยทุกตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำการสังเคราะห์ที่สภาวะเดียวกันทั้งหมด

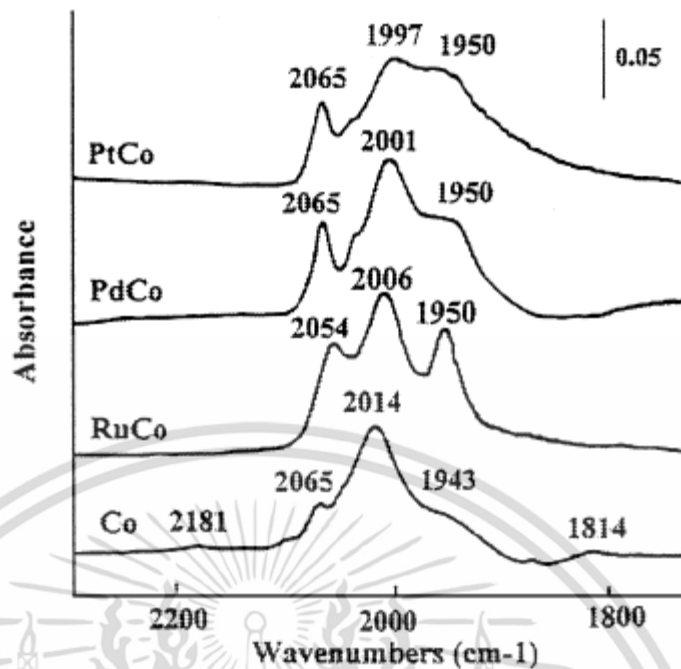
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง % CO conversion กับเวลา (ชั่วโมง) ในทุกตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลจากการศึกษาความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co/SiO₂ จะถูกแสดงในรูปที่ 4.7 และตารางที่ 4.6 โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co/SiO₂ จะให้ค่า %CO conversion อยู่ที่ 49.45 % ซึ่งเป็นค่าที่ถูกเฉลี่ยตั้งแต่ชั่วโมงแรกจนถึงชั่วโมงสุดท้าย จากรูปที่ 4.7 สังเกตเห็นว่าในตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co/SiO₂ จะมีค่า %CO conversion ลดต่ำลงเมื่อเวลาผ่านไป ซึ่งสิ่งนี้แสดงให้เห็นถึงการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อดำเนินปฏิกิริยาไป เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co/SiO₂ ถูกเติมด้วย Ru ในปริมาณ 0.25, 0.50, 0.75 และ 1.00 wt.% ผลของการเติม Ru ส่งผลต่อค่า %CO conversion โดยค่า %CO conversion จะเพิ่มขึ้นซึ่งจะแปรผันตามปริมาณ Ru ที่โหลดเพิ่มขึ้น ดังในแสดงในรูปที่ 4.7 และตารางที่ 4.6 โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 wt.%Ru-20 wt.%Co/SiO₂ จะให้ค่า %CO conversion สูงที่สุด คือ 69.78 % ซึ่งเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co/SiO₂ โดยผลของค่า %CO conversion จะสอดคล้องกับผลการศึกษา H₂-TPR ที่ค่า Reducibility ratio เพิ่มขึ้นตามปริมาณ Ru ที่โหลดเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co/SiO₂ การที่มีค่า Reducibility ratio เพิ่มขึ้นทำให้ทราบว่าการเกิดรีดักชันของ Co₃O₄ กลายเป็น Co⁰ เพิ่มมากขึ้น ซึ่ง Co⁰ จะว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของ CO ส่งผลให้ %CO conversion เพิ่มขึ้นตามปริมาณ Ru ที่โหลดเข้าไป ผลที่ได้จากการศึกษาจะสอดคล้องกับงานวิจัยของ Tavasoli Ahmad และคณะ (Tavasoli Ahmad et al., 2005) นอกจากนั้นผลจากงานวิจัยของ Noritatsu Tsubaki และคณะ (Noritatsu Tsubaki et al., 2001) ได้ให้เหตุผลเพิ่มเติมว่า การเติม Ru เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์จะส่งผลต่อลักษณะการ ดูดซับ CO บนโลหะ ซึ่งงานวิจัยได้ทำการศึกษาโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดักชันไปดูดซับ CO แล้วนำไปวิเคราะห์ FT-IR ผลจากการศึกษาถูกแสดงในรูปที่ 4.8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.8 แสดงสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ที่ถูกดูดซับด้วย CO จากการวิเคราะห์ด้วย FT-IR

จากรูปที่ 4.8 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Co จะพบพีคที่ตำแหน่ง 2014 cm^{-1} ถูกระบุเป็นการดูดซับของ CO แบบ linear ที่พีค 2065 cm^{-1} ถูกระบุเป็นสปีชีส์คาร์บอนิล ($\text{Co}(\text{CO})_x$: ที่ $X > 1$) บนพื้นผิว ซึ่งจะเกิดได้ง่ายเมื่ออยู่ที่มุมของโลหะโคบอลต์ ตำแหน่งพีคที่ 1943 cm^{-1} ถูกระบุเป็นการดูดซับของ CO แบบ bridge บนโลหะ Co และที่พีค 2181 cm^{-1} เป็นการดูดซับของ CO บนไอออนของโคบอลต์ (Co^{n+} $n = 2, 3$) เมื่อทำการเติม Ru เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์การดูดซับของ CO แบบ bridge จะเพิ่มขึ้น ซึ่งการดูดซับ CO แบบ bridge จะมีความว่องไวมากกว่าการดูดซับแบบ linear เพราะฉะนั้นการเติม Ru จะช่วยส่งเสริมให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์มีความว่องไวต่อการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรมมากกว่าที่ไม่ได้เติม Ru จากการศึกษาการสังเคราะห์ฟิซเซอร์โทรมในตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่เติม Ru จะมีผลที่คล้ายกับ $20 \text{ wt.}\% \text{Co}/\text{SiO}_2$ เมื่อเวลาผ่านไป $\% \text{CO conversion}$ จะลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเติม Ru ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา $20 \text{ wt.}\% \text{Co}/\text{SiO}_2$ ในปริมาณต่างๆ ไม่ได้ช่วยป้องกันการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.6 แสดงค่า %CO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัว

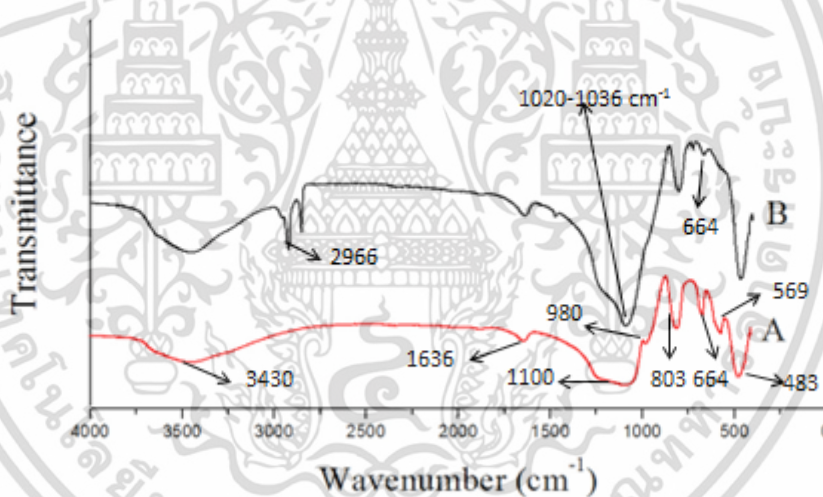
Catalyst	% CO conversion _(average)
20Co/SiO ₂	49.45
0.25Ru-20Co/SiO ₂	58.70
0.50Ru-20Co/SiO ₂	60.75
0.75Ru-20Co/SiO ₂	64.55
1.00Ru-20Co/SiO ₂	69.78

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co/SiO₂ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติม Ru ในปริมาณต่างๆ มีลักษณะที่คล้ายกันคือ เมื่อเวลาของการดำเนินปฏิกิริยาผ่านไป %CO conversion จะลดลง สิ่งนี้แสดงให้เห็นถึงความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดต่ำลง ด้วยสาเหตุดังต่อไปนี้ การหลอมรวมกันของโลหะ (ขนาดอนุภาคเล็ก) ที่ว่องไว ในการเกิดปฏิกิริยา (Sintering) ทำให้จำนวนของโลหะที่ว่องไวลดน้อยลง ส่งผลทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดต่ำลง การหลอมรวมจะเกิดขึ้นได้เร็วเมื่อมีน้ำรวมอยู่ด้วย ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ฟิชเชอร์โทรปนอกจากจะได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนแล้วยังได้น้ำเป็นผลิตภัณฑ์หลักอีกด้วย นี่จึงเป็นอีกเหตุผลที่ทำให้ %CO conversion ลดต่ำลง การสะสมของคาร์บอน (Coke) บนพื้นผิวก็เป็นอีกสาเหตุที่ทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดต่ำลง โดยคาร์บอนที่สะสมจะไปบล็อกตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาหรือพูนส่งผลทำให้ %CO conversion ลดต่ำลง นี่อาจจะเป็นอีกเหตุผลที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพและการเกิดสารประกอบระหว่างโลหะกับตัวรองรับ สารประกอบที่เกิดขึ้นจะไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ส่งผลทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และนี่ก็เป็นอีกเหตุผลที่ทำให้ %CO conversion ลดต่ำลง โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาค่าการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสาเหตุจากการเกิดสารประกอบระหว่างโลหะกับตัวรองรับ โดยตั้งสมมติฐานว่า %CO conversion ที่ลดลงน่าจะมีเหตุผลส่วนหนึ่งมาจากสาเหตุดังกล่าว โดยที่โลหะโคบอลต์ทำปฏิกิริยากับตัวรองรับซิลิกาเกิดเป็นสารประกอบโคบอลต์ซิลิเกต ซึ่งสารประกอบนี้ไม่ว่องไวต่อการสังเคราะห์ฟิชเชอร์โทรป ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ การเกิดสารประกอบโคบอลต์ซิลิเกตจะเกิดผ่านกระบวนการออกซิเดชันของโลหะโคบอลต์ กลายเป็นโคบอลต์ออกไซด์จากนั้นก็เกิดต่อไปเป็นโคบอลต์ซิลิเกต ดังสมการ 4.10, 4.11 และ 4.12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



จากสมการที่ 4.10, 4.11 และ 4.12 จะเห็นว่าน้ำเป็นส่วนที่ทำให้เกิดการออกซิเดชันของโลหะโคบอลต์และการเกิดโคบอลต์ซิลิเกต เพราะฉะนั้นการมีน้ำในระบบไม่สามารถที่จะหลีกเลี่ยงได้ เนื่องจาก น้ำเป็นผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดจากการไฮโดรจีเนชันของ CO การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยสาเหตุที่เกิดจากสารประกอบระหว่างโลหะกับตัวรองรับน่าจะมีความเป็นไปได้ โดยในงานวิจัยนี้ได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วไปทำการวิเคราะห์ด้วย FT-IR เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้ (ไม่ได้ผ่านการรีดิวซ์) เพื่อหาการมีอยู่ของโคบอลต์ซิลิเกต ซึ่งจะบ่งบอกได้ถึงการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยสาเหตุดังกล่าว ผลจากการศึกษาถูกแสดงในรูปที่ 4.9



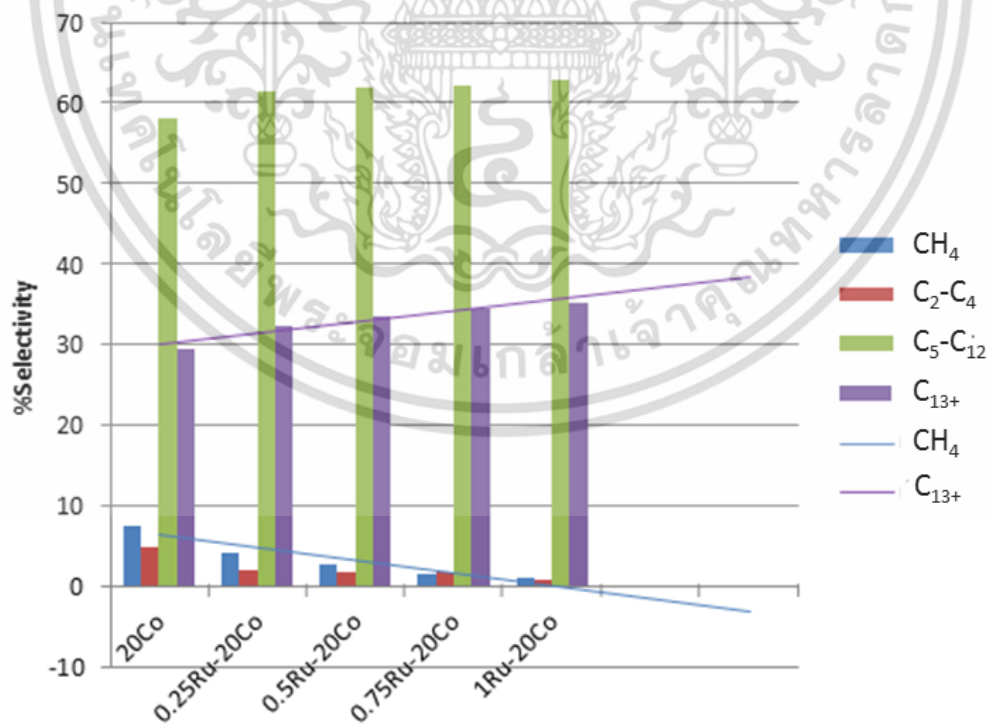
รูปที่ 4.9 สเปกตรัมจากการวิเคราะห์ FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา: (A) ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00Ru-20Co/SiO₂ ที่ยังไม่ได้ใช้และไม่ได้ผ่านการรีดิวซ์, (B) ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00Ru-20Co/SiO₂ ที่ผ่านการดำเนินปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.9 แสดงให้เห็นแถบการดูดกลืนแสงที่ 483 cm⁻¹ ถูกระบุเป็น Si-O rocking ที่แถบการดูดกลืนแสง 1100 และ 803 cm⁻¹ ถูกระบุเป็น Si-O-Si การดูดกลืนแสงของ O-H อยู่ที่ 1636 และ 3430 cm⁻¹ แถบการดูดกลืนแสงของ Si-OH อยู่ที่ 980 cm⁻¹ และแถบการดูดกลืนแสงที่ 664 และ 569 cm⁻¹ ถูกระบุเป็น Co-O จากการวิเคราะห์ FT-IR ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00Ru-20Co/SiO₂ ที่ใช้แล้วเทียบกับที่ยังไม่ได้ใช้ จะเห็นความแตกต่างในแถบการดูดกลืนแสงที่ 664

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่หรือใช้ในด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และ 569 cm^{-1} ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้จะมีปริมาณของ Co-O ที่มากกว่า เป็นการยืนยันของการมีอยู่ของโคบอลต์ออกไซด์ โดยทั่วไปแล้วจะต้องพบในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ผ่านการรีดิวซ์และยังไม่ได้ใช้งาน แต่สิ่งที่น่าประหลาดใจคือพบแถบการดูดกลืนแสงที่ 664 และ 569 cm^{-1} ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานมาแล้วแม้จะเพียงเล็กน้อย แต่ก็เป็นสิ่งยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดิวซ์และผ่านการใช้งานมีโคบอลต์ออกไซด์เกิดขึ้น เมื่อมีโคบอลต์ออกไซด์เกิดขึ้นก็น่าจะก่อให้เกิดโคบอลต์ซัลไฟด์ซึ่งเป็นสารประกอบที่ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยา นอกจากนั้นแถบการดูดกลืนแสงที่มีลักษณะกว้างที่ตำแหน่ง 1100 cm^{-1} ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้ แถบการดูดกลืนแสงดังกล่าวได้หายไปและปรากฏแถบการดูดกลืนแสงใหม่ที่ตำแหน่ง $1020\text{-}1036\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งถูกระบุว่าเป็นการดูดกลืนแสงของ Si-O-Co ซึ่งเป็นลักษณะของโคบอลต์ซัลไฟด์ ซึ่งผลจากการศึกษาได้อย่างอิงและสอดคล้องกับงานวิจัยของ A. H. Kababji และคณะ (A. H. Kababji et al., 2009) ผลจากการศึกษานี้ทำให้เชื่อได้ว่าโคบอลต์ซัลไฟด์เป็นสาเหตุหนึ่งของการเสื่อมสภาพของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ และส่งผลทำให้ %CO conversion ลดลง

จากการศึกษาผลของ Ru ที่เติมในตัวเร่งปฏิกิริยา $20\text{ wt.}\% \text{Co/SiO}_2$ ในปริมาณต่างๆ ที่มีต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน จะถูกแสดงในรูปที่ 4.10 และ ตารางที่ 4.7



รูปที่ 4.10 แสดงค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของทุกตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.10 จะเห็นว่าเมื่อเติม Ru เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์จะมีผลต่อค่าการเลือกผลิตภัณฑ์ โดยจะมีแนวโน้มที่จะเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวมากขึ้น ส่วนการเลือกเกิดมีเทนจะลดต่ำลง ตามปริมาณของ Ru ที่เติมเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.7 แสดงค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนในช่วงต่างๆ สำหรับทุกตัวเร่งปฏิกิริยา

Catalyst	Selectivity			
	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₁₂	C ₁₃₊
20Co/SiO ₂	7.58	4.88	58.11	29.43
0.25Ru-20Co/SiO ₂	4.13	2.13	61.44	32.30
0.5Ru-20Co/SiO ₂	2.63	1.90	61.87	33.60
0.75Ru-20Co/SiO ₂	1.58	1.85	62.15	34.42
1Ru-20Co/SiO ₂	0.97	0.83	63.00	35.20

จากตารางที่ 4.7 จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co/SiO₂ จะให้ค่าการเลือกเกิด C₁₃₊ ซึ่งเป็นไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว 29.43 แต่เมื่อเติม 1 wt.%Ru จะให้ค่าการเลือกเกิดสูงกว่า คือ 35.20 ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า Ru มีความจำเพาะเจาะจงในการเกิดไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว เนื่องจากตัวโลหะ Ru จะว่องไวต่อไฮโดรเจน จึงช่วยส่งเสริมให้สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาวขึ้น ซึ่งผลจากงานวิจัยนี้ สอดคล้องกับ Tavasoli Ahmad และคณะ (Tavasoli Ahmad et al., 2005)

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้สนใจศึกษาผลของ Ru ที่เติมในตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co/SiO₂ ในปริมาณต่างๆ ที่มีต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นทั้งหมดจะนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ทางกายภาพและทางเคมีด้วยเทคนิคต่างๆ จากนั้นทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นโดยทำการสังเคราะห์ฟิซเซอร์ ผลจากการศึกษาสามารถสรุปโดยรายละเอียดดังต่อไปนี้

ผลจากการศึกษาพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนจะแสดงให้เห็นว่า เมื่อทำการโหลดโลหะโคบอลต์เข้าไปยังบนตัวรองรับ ส่งผลให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนลดลง และเมื่อเติม Ru เข้าไปตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ในปริมาณต่างๆ จะสังเกตเห็นว่าพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนจะลดลงตามปริมาณของ Ru ที่ใส่เข้าไปเพิ่มขึ้น สิ่งนี้แสดงให้เห็นว่าโลหะได้มีการกระจายบนพื้นผิวและรูพรุน

ผลจากการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ทำให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวที่เตรียมและผ่านการเผาแคลไซน์จะปรากฏรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของโคบอลต์ออกไซด์ (Co₃O₄) ที่มีลักษณะเหมือนกัน แต่เมื่อเติม Ru ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์จะส่งผลให้เฟสของโคบอลต์ออกไซด์เปลี่ยนไปเนื่องมาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนมีการยับ เฟสที่เกิดขึ้นน่าจะเกิดจากอันตรกิริยาระหว่าง Ru และ Co เกิดเป็นอัลลอยด์ จากการคำนวณหาขนาดผลึกและการกระจายตัว การเติม Ru ช่วยส่งเสริมต่อขนาดผลึกและการกระจายตัว โดยที่ Ru จะไปลดขนาดผลึกโคบอลต์ออกไซด์ให้เล็กลงและเพิ่มการกระจายตัวของโคบอลต์

จากการวิเคราะห์การรีดิวซ์ของโคบอลต์ออกไซด์ด้วยเทคนิค H₂-Temperature programmed reduction ทำให้ทราบว่ากรการรีดิวซ์ของโคบอลต์ออกไซด์จะเกิดขึ้นสองขั้นคือ **ขั้นแรกจะเป็นการรีดิวซ์ของ Co₃O₄ กลายเป็น CoO ส่วนขั้นที่สองเป็นการรีดิวซ์ของ CoO กลายเป็น Co⁰** การเติม Ru ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ Ru จะช่วยปรับปรุงการรีดิวซ์ของโคบอลต์ออกไซด์ให้ดีขึ้น ส่งผลให้ตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ซึ่งจะสอดคล้องกับค่าการแปลงสภาพของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO conversion) เพิ่มขึ้น ด้วยปริมาณของ Ru ที่เพิ่มขึ้น ที่ 1wt% Ru จะให้ค่า CO conversion 69.78 % ซึ่งสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ นอกจากนั้น Ru ยังส่งผลต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ โดยเมื่อเติม Ru ในปริมาณเพิ่มขึ้นการเกิดมีเทนจะลดลง แต่การเกิดไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวจะเพิ่มขึ้น (C₁₃₊) ซึ่งเป็นที่ต้องการสำหรับการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนที่เป็นสายโซ่ยาว (ช่วงเบนซินและดีเซล)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมจากงานวิจัยนี้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ให้มี %CO conversion สูงขึ้นและมีค่าการเลือกเกิดที่มากขึ้น เช่น การปรับเปลี่ยนความดัน อุณหภูมิ ตัวรองรับ ขนาดอนุภาคโคบอลต์ วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น ซึ่งปัจจัยเหล่านี้มีผลต่อประสิทธิภาพและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนานขึ้น ศึกษาเชิงลึกเกี่ยวกับการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาว่าเกิดจากสาเหตุใดมากกว่ากัน จะได้หาวิธีป้องกันและหาวิธีที่จะนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพนำมากลับมาใช้ใหม่



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บรรณานุกรม

- กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน กระทรวงพลังงาน. [Online]. Available :
http://www.dede.go.th/ewt_news.php?nid=486
- นวดล เหล่าศิริพจน์. พ.ศ. 2550. เชื้อเพลิงทางเลือกใหม่... ทดแทนน้ำมันในภาคขนส่ง หนังสือพิมพ์
 โปสทูเดย์ ฉบับวันที่ 7 สิงหาคม พ.ศ. 2550
- บุญทรัพย์ พานิชการ. 2012. แนวโน้มความต้องการใช้พลังงานในแต่ละประเทศ. [Online].
 Available : <http://www.freightmaxad.com/magazine/?p=4260>.
- สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล. พ.ศ. 2560. วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ ปีที่ 60 ฉบับที่ 189
 บทความความสามัคคีแห่งประเทศไทย. พ.ศ. 2560. [Online]. Available :
<http://www.nst.or.th/article/article494/article49418.htm>
- เอกพงษ์ คงเจริญ. 2558. การสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์
 ซิงออกไซด์อะลูมิเนียมฟอสเฟต. วิทยาสตรมหาบัณฑิต.
- A. H. Kababji และ B. Joseph และ J. T. Wolan, 2009. Silica-Supported Cobalt Catalysts for
 Fischer–Tropsch Synthesis: Effects of Calcination Temperature and Support
 Surface Area on Cobalt Silicate Formation. *Catal Lett.* 130. 72–78
- Adesina A. A. 1996. “Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: travails and
 triumphs” *Appl. Catal. A138* : 345.
- Andreas Kogelbauer, James G. Goodwin, Jr., and Rachid Oukaci. 1996. Ruthenium
 Promotion of Co/Al₂O₃ Fischer–Tropsch Catalysts. *JOURNAL OF CATALYSIS* 160,
 125–133.
- Anderson R. B. 1956. *Catalysts for the Fischer–Tropsch Synthesis*. Vol. 4. New York:
 Van Nostrand Reinhold.
- Anderson R. B. 1984. *The Fischer–Tropsch Synthesis*. New York: Academic Press Inc.
- A.K. Dalai, B.H. 2008. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.* 348 1–15.
- Bell A. T. and Dictor R. A. 1986. “Fischer-Tropsch synthesis over reduced and
 unreduced iron oxide Catalysts” *J. Catal.*97: 121.
- Blyholder G. 1964. “Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide”*J.*
Phys. Chem. 68: 2772.
- Bonzel H.P. and Kreps H.J. 1982. “Surface science approach to heterogeneous
 catalysis: CO hydrogenation on transition metals” *Surf. Sci.* 117: 639.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- Brian Huskinson, Jason Rugolo, Sujit K. Mondal and Michael J. Aziz. 2012. A high power density, high efficiency hydrogen–chlorine regenerative fuel cell with a low precious metal content catalyst. *Energy Environ. Sci.*, 5, 8690-8698 .
- Bukur D.B., Patel S. A. and Lang X. 1990. “Fixed bed and slurry reactor studies of Fischer-Tropsch Synthesis on precipitated iron catalyst” *Appl. Catal. A*, 61: 329.
- Bukur D.B., Nowicki L. and Patel S. A. 1996. “Activation Studies with an Iron Fischer-Tropsch Catalyst in Fixed Bed and Stirred Tank Slurry Reactors” *J. Chem. Eng.*74:399.
- Das T. K., Jacobs G., Patterson P. M., Conner W.A., Li J., Davis B.H. 2003. *Fule*. 82. 805.
- Dry M.E., Anderson J.R. and M. Boudart (Eds). 1981. *Catalysis Science and Technology*vol.1 Berlin: Springer,
- Dry M.E., Anderson J.R. and M. Boudart (Eds). 1990. “The Fischer-Tropsch process-commercial aspects” *Catal. Today*6: 183-205
- Dry M.E., Anderson J.R. and M. Boudart (Eds). 1993. “Catalysis and Catalytic Processes” *Proc. of S. African Catal. Soc.*
- Dry M.E.. 2002. *Catal. Today* 71 227–241
- Facchini, Mark. 2010. A study of cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. MSc(R) thesis
- Fischer F. and Tropsch H. 1923. “Über die Herstellung synthetischer “ölgemische (Synthol) durch Aufbau aus Kohlenoxyd und Wasserstoff” *Brennst. Chem.* 4: 276-285.
- G. V. Pankina, P. A. Chernavskii, A. Yu. Khodakov, G.-S. Girardon, and V. V. Lunin. 2006. The Influence of Ru and Re Admixtures on the Size of Co Particles in Co/SiO₂ Catalysts of the Fischer–Tropsch Synthesis. ISSN 0036-0244, *Russian Journal of Physical Chemistry*, Vol. 80, No. 5, pp. 732–737.
- Gary Jacobs, Tapan K. Das, Yongqing Zhang, Jinlin Li, Guillaume Racoillet, Burtron H. Davis. 2002. Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. *Applied Catalysis A: General* 233 263–281.
- Glenn A. Richard. 2016. Bragg's Law and Diffraction. [Online]. Available: <http://www.eserc.stonybrook.edu/ProjectJava/Bragg/>
- H. Schulz, *Appl. Catal. A: Gen.* 186 (1999) 3–12.
- Hulse J.E. and Moskovits M. 1976. “The interaction of CO with matrix-isolated Ni clusters: A model for CO chemisorbed on Ni” *Surf. Sci.* 57: 125.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- Kogelbauer A., Goodwin J.G., Oukaci R.. 1996. *J. Catal.* 160. 125.
- Lox E. S. and Froment G. F. 1993. “Kinetics of the Fischer-Tropsch Reaction on a Precipitated Promoted Iron Catalyst. 2. Kinetic Modeling” *Ind. Eng. Chem. Res.*32: 71.
- Mansour S.A.A., Mater. 1994. *Chem. Phys.* 36. 317.
- Medina C., Garcia R., Reyes P., Fierro J.L.G., Escalona N.. 2010. Fischer Tropsch synthesis from a simulated biosyngas feed over Co(x)/SiO₂ catalysts: Effect of Co-loading, *Applied Catalysis A: General* 373. 71–75
- Meltem YILDIZ, Ayse Nilgun AKIN. 2007. Deactivation of a Co-Precipitated Co/Al₂O₃ Catalyst. *Turk J Chem.* 3, 515 – 521.
- Mohammad N. et al. 2007. “Effect of Mn addition on activity and resistance to catalyst deactivation for Fischer-Tropsch synthesis over Ru/Al₂O₃ and Ru/SiO₂ catalysts” *Catal Commun.* 8. 1531-1537.
- Noritatsu Tsubaki, Shouli Sun, and Kaoru Fujimoto. 2001. Different Functions of the Noble Metals Added to Cobalt Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis. *Journal of Catalysis* 199, 236–246.
- Ponce V. and Van Barneveld W.A. 1979. The role of chemisorption in Fischer-Tropsch synthesis. *Ind. Eng.Chem.Prod.Res.Dev.*
- Rofer-de Poorter C. K. 1981. “A comprehensive mechanism for the Fischer-Tropsch synthesis”*Chem. Rev.*, 81: 447.
- Rooper M., 1983., *Catalysis in C1 Chemistry Vol 1.* Reidel : Dordrecht,
- S. Krishnamoorthy, A.W. Li, E. 2002. *Iglesia, Catal. Lett.* 80 77–86
- Satterfield C. N. and Donnelly T. J. 1989. “Product distributions of the Fischer-Tropsch synthesis on precipitated iron catalysts” *Appl. Catal. A*,52 () : 93.
- Schulz H., Beck K. and Erich E. 1988. *Methane ConversionVol 1.* New York: Elsevier Science.
- Shan Chong, Guangming Zhang, Nan Zhang, Yucan Liu, Jia Zhu, Ting Huang, Shunyan Fang. 2016. Preparation of FeCeOx by ultrasonic impregnation method for heterogeneous Fenton degradation of diclofenac. *Ultrasonics Sonochemistry* 32 231–240
- Sheppard N. and Nguyen T. T. 1978. *Advances in Infrared and Raman SpectroscopyVol. 5 Ch. 2* London :Heyden.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- T. Chukeaw, A. Seubsai, P. Phon-in, K. Charoen, T. Witoon, W. Donphai, P. Parpainainar, M. Chareonpanich, D. Noon, B. Zohour and S. Senkan. 2016. Multimetallic catalysts of RuO₂-CuO-Cs₂O-TiO₂/SiO₂ for direct gas-phase epoxidation of propylene to propylene oxide. RSC Adv., 6, 56116-56126
- Tavasoli Ahmad, Mortazavi Yadollah, Khodadadi Abbas, Aliand Mousavian, Mohammad Ali. 2005. Effects of Different Loadings of Ru and Re on Physico-Chemical Properties and Performance of 15% Co/Al₂O₃ FTS Catalysts. Iran. J. Chem. Chem. Eng. Vol. 24, No.3.
- The Robert Gordon University. 2016. X-ray Analysis Using The Scanning Electron Microscope. [Online]. Available :http://www2.rgu.ac.uk/life_sembbeb/xray.html.
- Tijm P.J.A. 1995. The Market for Shell Middle Distillate Synthesis products, Alternate Energy 95, Vol 1. Canada : Vancouver,
- Vannice M.A. 1975. "The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the group VIII metals : II. The kinetics of the methanation reaction over supported metals" Journal of catalysis. 37: 447. (a)
- Vannice M.A. 1975. "The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the group VIII metals : I. The specific activities and product distributions of supported metals" Journal of catalysis. 37: 463. (b)
- Vannice M.A. 1976. "The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from Carbon Monoxide and Hydrogen" Catal. Rev.14 (2). 153.
- Wei Zhou, Jian-Gang Chen, Ke-Gong Fang, Yu-Han Sun. 2006. The deactivation of Co/SiO₂ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis at different ratios of H₂ to CO Fuel Processing Technology 87. 609-616
- Wojciechowski B. W. 1988. "The Kinetics of the Fischer-Tropsch Synthesis" Catal. Rev.-Sci. Eng.30. 629.
- Xiang-Lan Xu, Zhan-Hong Chen, Yi Li, Wen-Kai Chen, Jun-Qian Li. 2009. Bulk and surface properties of spinel Co₃O₄ by density functional calculations. Surface Science. Volume 603, Issue 4, Pages 653-658.
- Yu-Ping Li, Tie-Jun Wang, Chuang-Zhi Wua, Xin-Xin Qin , Noritatsu Tsubaki. 2009. Effect of Ru addition to Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts on Fischer-Tropsch synthesis of gasoline-range hydrocarbons. Catalysis Communications 10 1868-1874.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Zhen Yan, Zhoujun Wang, Dragomir B. Buker. 2009. Fischer-Tropsch synthesis on a model Co/SiO₂ catalyst



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

1. การคำนวณเกี่ยวกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่างการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา 1 wt%Ru-20 wt.%Co/SiO₂

ในตัวเร่งปฏิกิริยา 100 กรัม มี Co 20 กรัม Ru 1 กรัม และ SiO₂ 79 กรัม

เมื่อ SiO₂ 79 กรัม มี Co 20 กรัม และ Ru 1 กรัม

แต่ถ้าใช้ SiO₂ 5 กรัม มี Co $(5 \times 20) / 79 = 1.2658$ กรัม

มี Ru $(5 \times 1) / 79 = 0.0633$ กรัม

Co 58.93 กรัม อยู่ใน Co(NO₃)₂•6H₂O 291.04 กรัม

แต่ถ้า Co 1.2658 กรัม อยู่ใน Co(NO₃)₂•6H₂O = **6.2514** กรัม

HN₄O₁₀Ru อยู่ในรูปของสารละลาย เข้มข้น 1.5 wt.%

Ru 1.5 กรัม อยู่ในสารละลาย 100 กรัม

Ru 0.0633 กรัม อยู่ในสารละลาย **4.22** กรัม

สรุปซื้อ Co(NO₃)₂•6H₂O = **6.2514** กรัม และ HN₄O₁₀Ru **4.22** กรัม

2. การคำนวณเกี่ยวกับร้อยละการเปลี่ยนแปลงของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (%CO conversion)

ตัวอย่างการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co/SiO₂

$$\%CO \text{ conversion} = \frac{(n_{CO/Ar,in} - n_{CO/Ar,out})}{n_{CO/Ar,in}} \times 100$$

เมื่อ $n_{CO/Ar,in}$ คืออัตราส่วนโมลของ CO ต่อ Ar ในสารตั้งต้น

$n_{CO/Ar,out}$ คืออัตราส่วนโมลของ CO ต่อ Ar ที่เหลือในสารผลิตภัณฑ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ครั้งที่	Reactant Gas (Inlet)		
	Area		
	Ar	CO	CO/Ar ($n_{CO/Ar,in}$)
1	35545	226733	6.38
2	34122	210224	6.16
3	37984	245876	6.47
เฉลี่ย	35584	227611	6.40

Product gas (Outlet CO)					
Time	Ar	CO	CO/Ar	$(n_{CO/Ar,in} - n_{CO/Ar,out}) / n_{CO/Ar,in}$	%CO con.
1	84289	261164	3.09	0.516	51.6
2	84321	261782	3.10	0.515	51.5
3	84041	265222	3.16	0.507	50.7
4	81424	266342	3.27	0.489	48.9
5	80677	270258	3.35	0.476	47.6
6	75421	258731	3.43	0.464	46.4
				เฉลี่ย	49.45

3. การคำนวณร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (%Selectivity)

ตัวอย่างการคำนวณค่าการเลือกเกิด CH_4 ของตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.%Co/SiO₂

$$\%Selectivity\ CH_4 = \frac{C.\ mol\ CH_4}{C.\ mol\ all\ paraffin} \times 100$$

$$C.\ mol\ CH_4 = c.\ mol\ CO_{out} * Area\ CH_4 * \left(\frac{STD\ gas\ (CH_4 = 5.18\%)}{Area\ of\ STD\ gas} \right)$$

$$\text{แทนค่า } c.\ mol\ CH_4 = 0.093 \cdot 11816572 \cdot ((5.18/100) \cdot 283870) = 0.20042451$$

$$\%Selectivity = (0.20042451/2.64310162) \cdot 100 = 7.58\%$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. การคำนวณ Ruducibility ratio

ตัวอย่างการคำนวณ 1st Peak reducibility ratio, 2nd Peak reducibility ratio และ Reducibility ratio of TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1 wt%Ru-20 wt.%Co/SiO₂

$$1^{\text{st}} \text{ Peak reducibility ratio} = \frac{1^{\text{st}} \text{ Peak Area}}{1^{\text{st}} \text{ Peak Area of 20wt.\%Co/SiO}_2}$$

$$2^{\text{nd}} \text{ Peak reducibility ratio} = \frac{2^{\text{nd}} \text{ Peak Area}}{2^{\text{st}} \text{ Peak Area of 20wt.\%Co/SiO}_2}$$

$$\text{Reducibility ratio of TPR} = \frac{1^{\text{st}} \text{ Peak Area} + 2^{\text{nd}} \text{ Peak Area}}{1^{\text{st}} \text{ Peak Area} + 2^{\text{nd}} \text{ Peak Area of 20wt.\%Co/SiO}_2}$$

แทนค่า $1^{\text{st}} \text{ Peak reducibility ratio} = \frac{199204.35}{130128.95} = 1.53$

$$2^{\text{nd}} \text{ Peak reducibility ratio} = \frac{654076.35}{214031.35} = 3.06$$

$$\text{Reducibility ratio of TPR} = \frac{199204.35 + 654076.35}{130128.95 + 214031.35} = 2.48$$

5. การคำนวณขนาดผลึกและการกระจายตัวของโคบอลต์ออกไซด์

ตัวอย่างการคำนวณขนาดผลึกโดยใช้ Scherrer's equation แสดงในสมการที่ 1 โดยใช้พีค $2\theta = 36.9^\circ$ ในการคำนวณ และการกระจายตัวใช้สมการที่ 2 และ 3 ตามลำดับ ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 wt.%-20 wt.%Co/SiO₂

$$d(\text{Co}_3\text{O}_4) = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \times \frac{180}{\pi} \quad (1)$$

เมื่อ λ คือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

θ คือมุมของการเลี้ยวเบน

β คือความกว้างของฐานที่กราฟสูงเพียงครึ่งหนึ่ง (full width at half maximum, FWHM)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$d(\text{Co}^0) = 0.75 \cdot d(\text{Co}_3\text{O}_4) \quad (2)$$

เมื่อ $d(\text{Co}^0)$ คือขนาดของโลหะโคบอลต์ที่คำนวณได้

$$D = \frac{96}{d(\text{Co}^0)} \quad (3)$$

เมื่อ D คือ การกระจายตัวของโลหะโคบอลต์

แทนค่า

$$d(\text{Co}_3\text{O}_4) = \frac{0.94 \times 1.54}{0.9278 \times \cos \frac{36.73}{2}} = 9.43 \text{ nm}$$

$$d(\text{Co}^0) = 0.75 \cdot 9.43 = 7.05$$

$$D = \frac{96}{7.05} = 13.57$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

1. การคำนวณส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของผลการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุ ด้วยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์

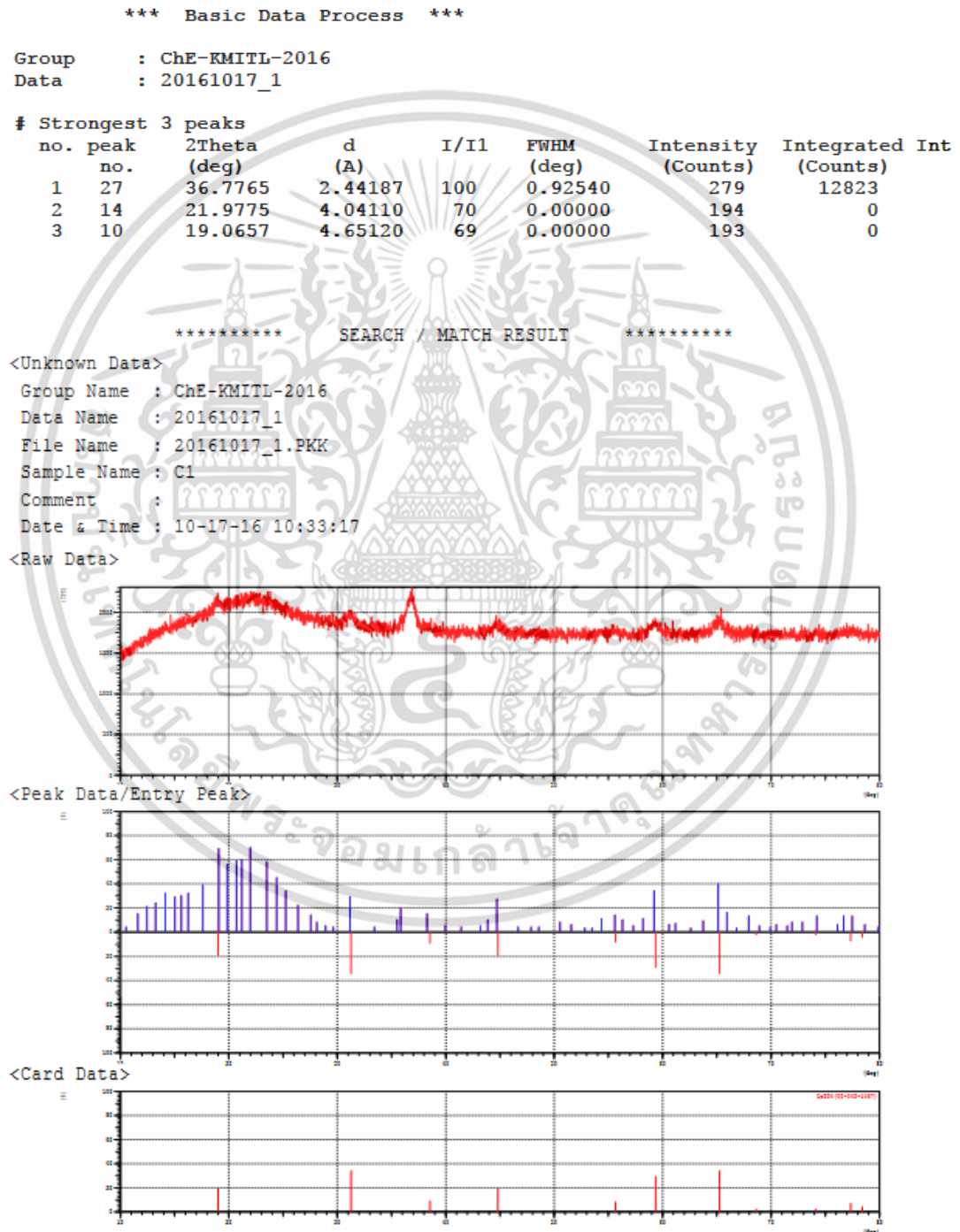
Catalyst	XRF (wt.%)							
	Co				Ru			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	ค่า SD	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	ค่า SD
20Co/SiO ₂	19.69	19.75	19.72	0.0424	-	-	-	-
0.25Ru-20Co/SiO ₂	19.68	19.70	19.69	0.0141	0.19	0.25	0.22	0.0424
0.50Ru-20Co/SiO ₂	19.30	19.80	19.55	0.3535	0.45	0.49	0.47	0.0282
0.75Ru-20Co/SiO ₂	19.87	19.61	19.74	0.1838	0.71	0.73	0.72	0.0141
1.00Ru-20Co/SiO ₂	19.72	19.42	19.57	0.2121	0.95	0.97	0.96	0.0141

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค

1 แสดงข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ XRD

20Co/SiO₂



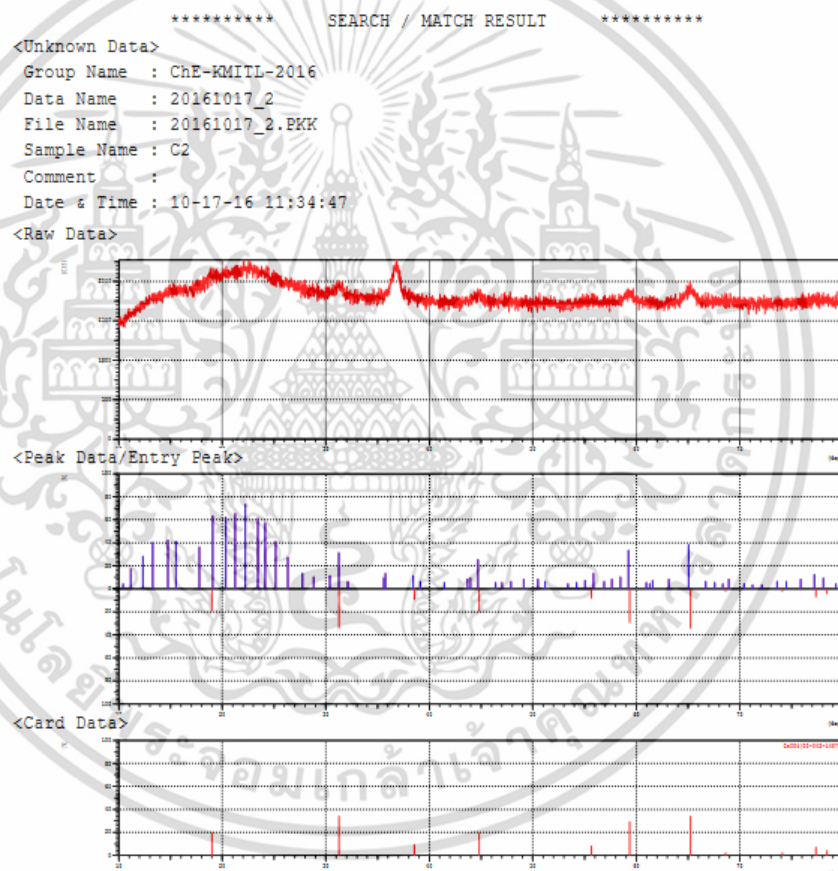
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```

***** SEARCH / MATCH RESULT *****
Group Name : ChE-KMITL-2016
Data Name : 20161017_1
File Name : 20161017_1.PKK
Sample Name : C1
Comment :
<Entry Card>
No. Card Chemical Formula S L d I R
Chemical Name (Mineral Name) Dx WT% S.G.
1 00-042-1467 Co3O4 0.981 1.000 (12/21) 0.714 0.698 0.498
Cobalt Oxide 6.06 Fd-3m

```

0.25Ru-20Co/SiO₂



```

***** SEARCH / MATCH RESULT *****
Group Name : ChE-KMITL-2016
Data Name : 20161017_2
File Name : 20161017_2.PKK
Sample Name : C2
Comment :
<Entry Card>
No. Card Chemical Formula S L d I R
Chemical Name (Mineral Name) Dx WT% S.G.
1 00-042-1467 Co3O4 0.989 1.000 (12/21) 0.662 0.752 0.498
Cobalt Oxide 6.06 Fd-3m

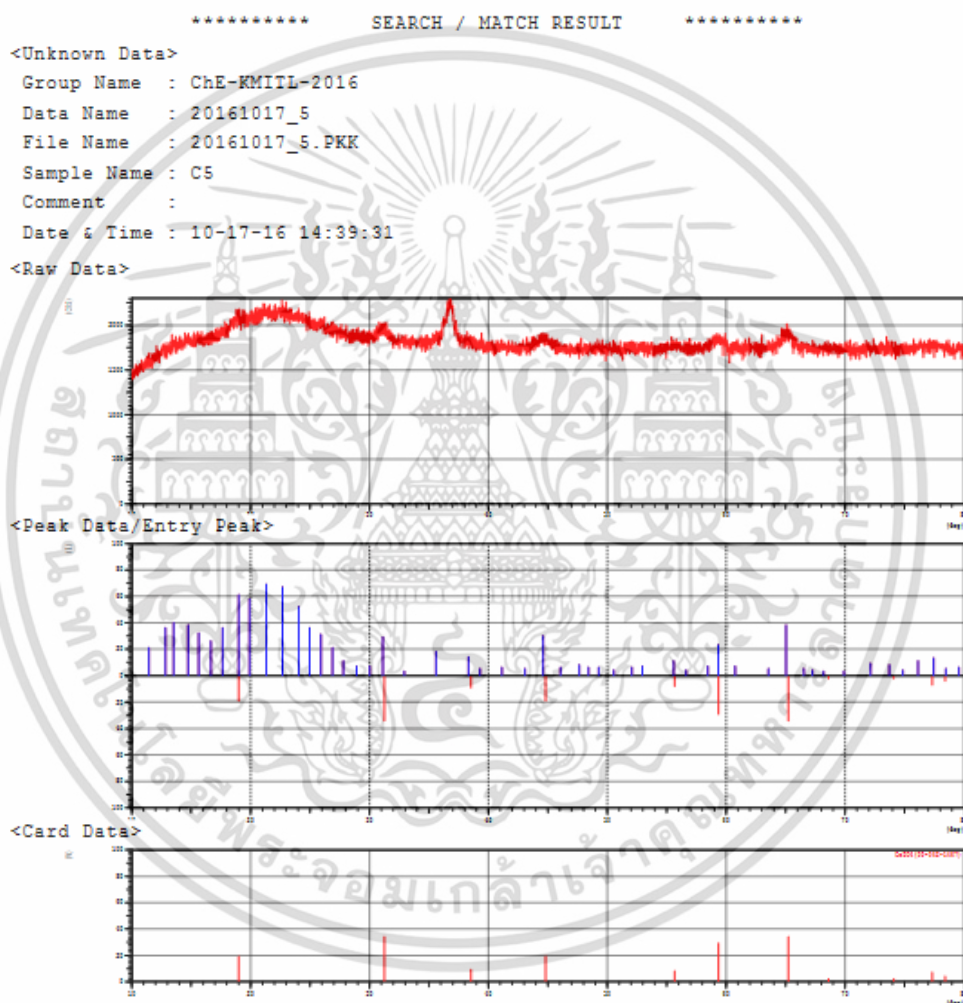
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

*** Basic Data Process ***

Group : ChE-KMITL-2016
Data : 20161017_2

#	Strongest	3 peaks					
no.	peak	2Theta	d	I/I1	FWHM	Intensity	Integrated Int
	no.	(deg)	(A)		(deg)	(Counts)	(Counts)
1	23	36.7534	2.44336	100	0.92570	279	14467
2	11	22.2169	3.99810	73	0.00000	203	0
3	10	21.2394	4.17984	65	0.00000	182	0

0.5Ru-20Co/SiO₂

***** SEARCH / MATCH RESULT *****

Group Name : ChE-KMITL-2016
Data Name : 20161017_5
File Name : 20161017_5.PKK
Sample Name : C5
Comment :

<Entry Card>

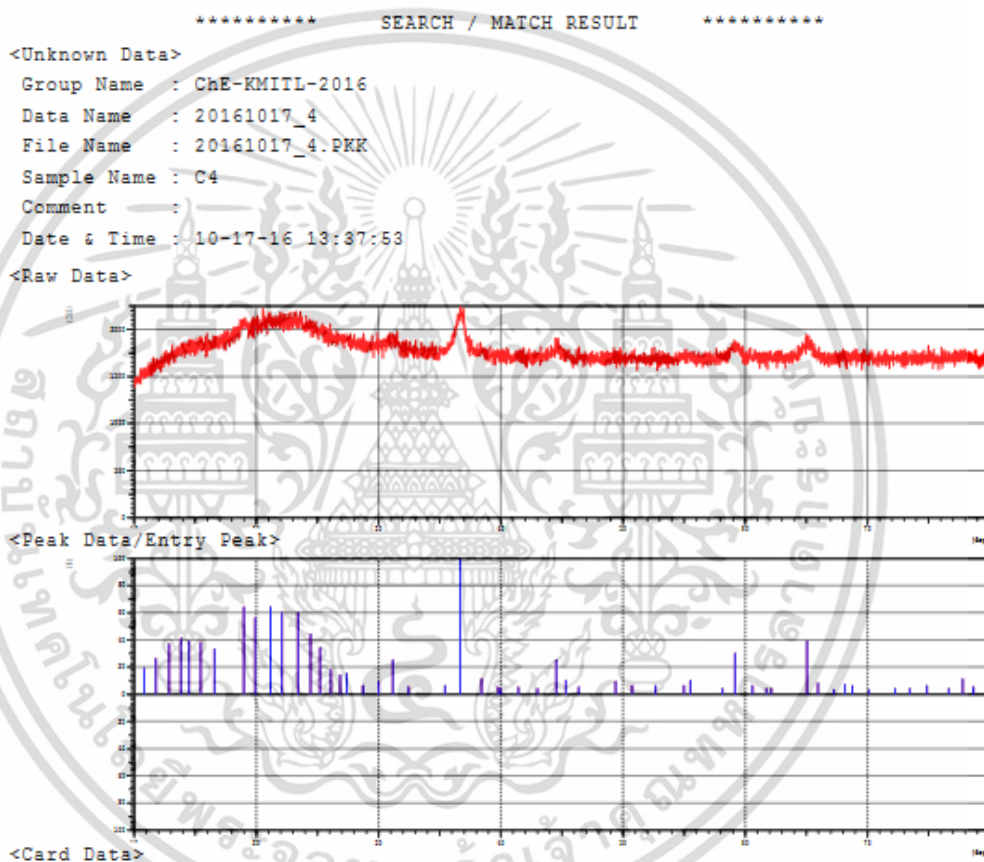
No.	Card	Chemical Formula	S	L	d	I	R
		Chemical Name (Mineral Name)		Dx	WT%	S.G.	
1	00-042-1467	Co3O4	0.959	1.000(12/21)	0.668	0.721	0.481
		Cobalt Oxide		6.06		Fd-3m	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

*** Basic Data Process ***

Group : ChE-KMITL-2016
Data : 20161017_5

# Strongest 3 peaks							
no.	peak no.	2Theta (deg)	d (Å)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)
1	22	36.7289	2.44493	100	0.92780	291	13656
2	10	21.3192	4.16438	69	0.00000	202	0
3	11	22.6758	3.91821	67	0.00000	195	0

0.75Ru-20Co/SiO₂

***** SEARCH / MATCH RESULT *****

Group Name : ChE-KMITL-2016
Data Name : 20161017_4
File Name : 20161017_4.PKK
Sample Name : C4
Comment :

<Entry Card>

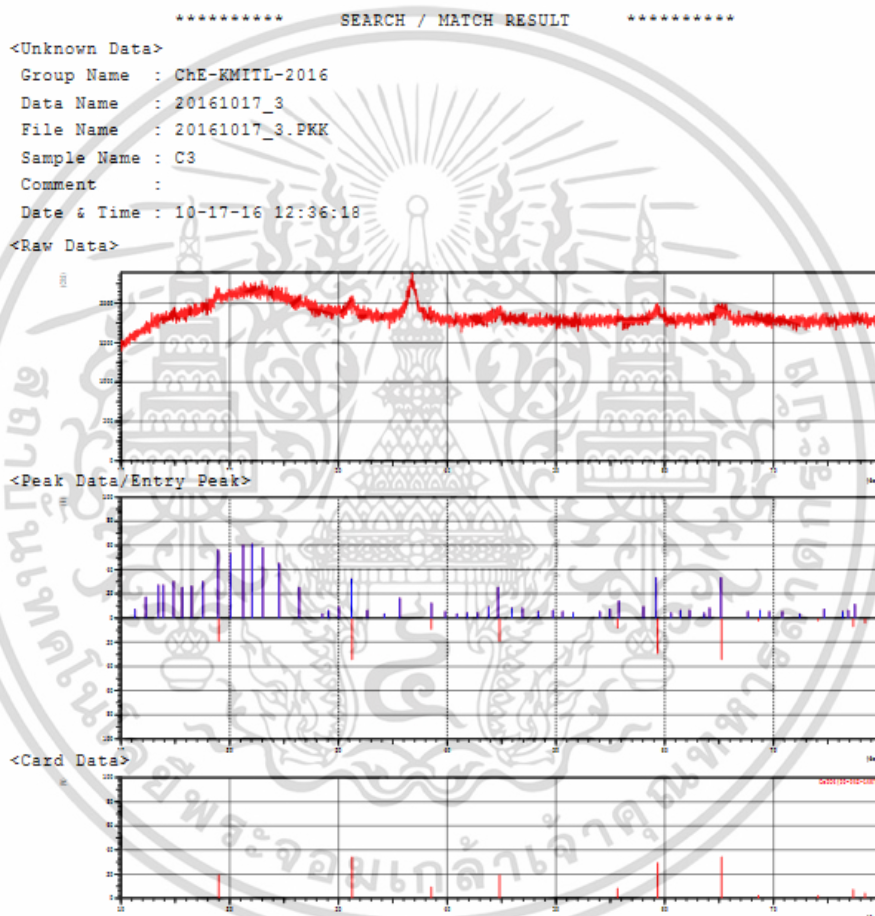
No.	Card	Chemical Formula	S	L	d	I	R
		Chemical Name (Mineral Name)		Dx	WT%	S.G.	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

*** Basic Data Process ***

Group : ChE-KMITL-2016
Data : 20161017_4

# Strongest 3 peaks							
no.	peak no.	2Theta (deg)	d (Å)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)
1	23	36.6878	2.44757	100	0.93710	293	15717
2	10	21.1596	4.19542	64	0.00000	188	0
3	8	18.9860	4.67055	64	2.61000	188	21220

1Ru-20Co/SiO₂

***** SEARCH / MATCH RESULT *****

Group Name : ChE-KMITL-2016
Data Name : 20161017_3
File Name : 20161017_3.PKK
Sample Name : C3
Comment :

<Entry Card>

No.	Card	Chemical Formula	S	L	d	I	R
		Chemical Name (Mineral Name)	Dx	WT%	S.G.		
1	00-042-1467	Co3O4	0.989	0.833 (10/21)	0.801	0.789	0.527
		Cobalt Oxide	6.06		Fd-3m		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

*** Basic Data Process ***

Group : ChE-KMITL-2016
Data : 20161017_3

# Strongest 3 peaks							
no.	peak no.	2Theta (deg)	d (Å)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)
1	23	36.7534	2.44336	100	0.96230	302	14917
2	12	22.0573	4.02666	61	0.00000	184	0
3	11	21.2394	4.17984	60	0.00000	181	0

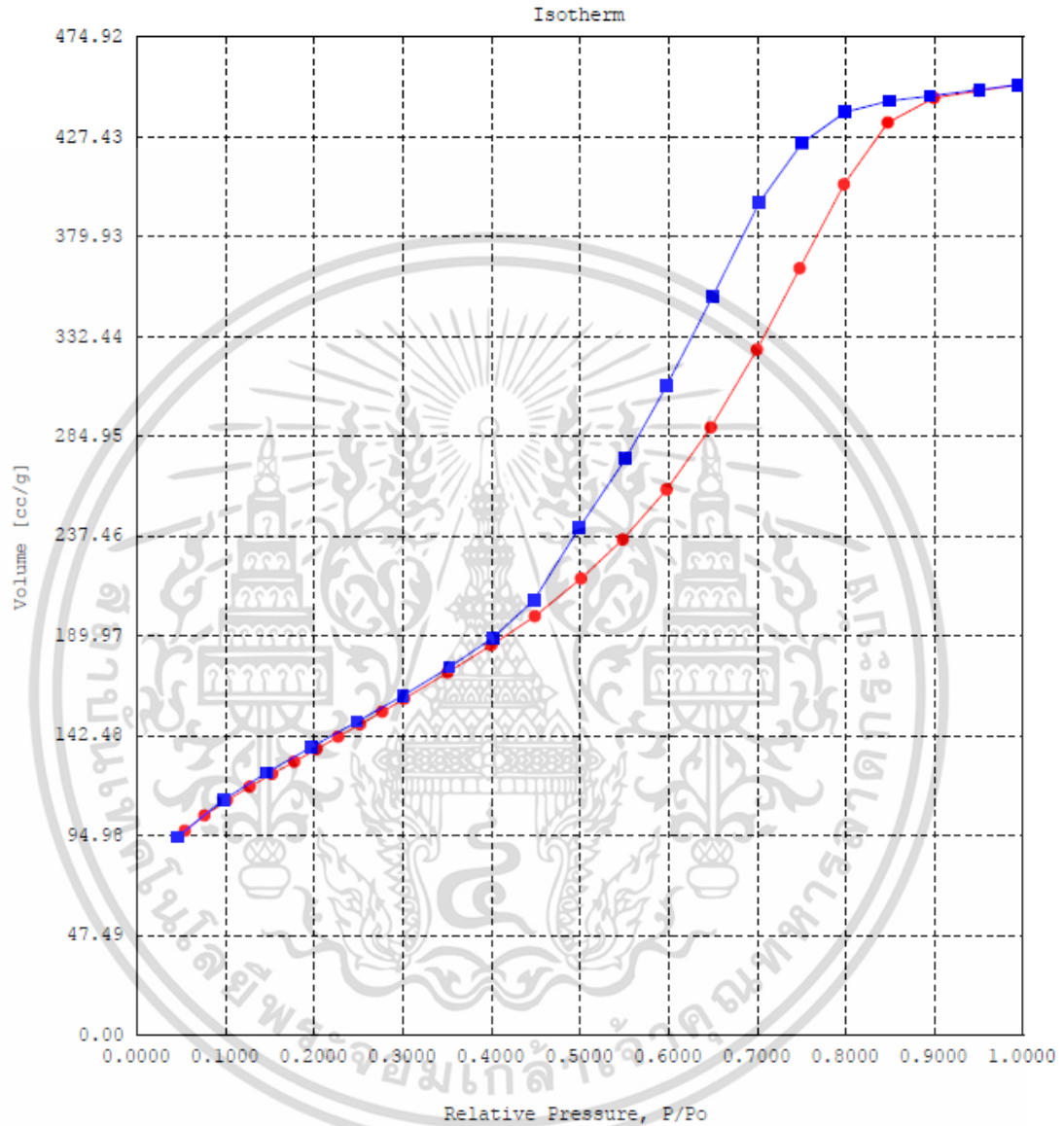
2. ผลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุน

20Co/SiO₂

SURFACE AREA DATA		
Multipoint BET	5.048E+02	m ² /g
Langmuir Surface Area	8.168E+02	m ² /g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area	5.904E+02	m ² /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area	6.513E+02	m ² /g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area	5.963E+02	m ² /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area	6.600E+02	m ² /g
t-Method External Surface Area	4.719E+02	m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area	3.288E+01	m ² /g
DR Method Micro Pore Area	1.293E+03	m ² /g
PORE VOLUME DATA		
Total Pore Volume for pores with Diameter less than 3680.7 Å at P/Po = 0.99480	6.953E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	7.209E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume	7.400E-01	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Adsorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter	7.209E-01	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Desorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter	7.400E-01	cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	7.149E-01	cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume	7.350E-01	cc/g
t-Method Micro Pore Volume	4.097E-02	cc/g
DR Method Micro Pore Volume	4.567E-01	cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume	1.909E-01	cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume	1.962E-01	cc/g
PORE SIZE DATA		
Average Pore Diameter	5.510E+01	Å
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	5.558E+01	Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	3.798E+01	Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	5.558E+01	Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	3.798E+01	Å
DR Method Micro Pore Width	6.695E+01	Å
DA Method Pore Diameter (Mode)	2.520E+01	Å
HK Method Pore Width (Mode)	1.427E+01	Å
SF Method Pore Diameter (Mode)	2.685E+01	Å

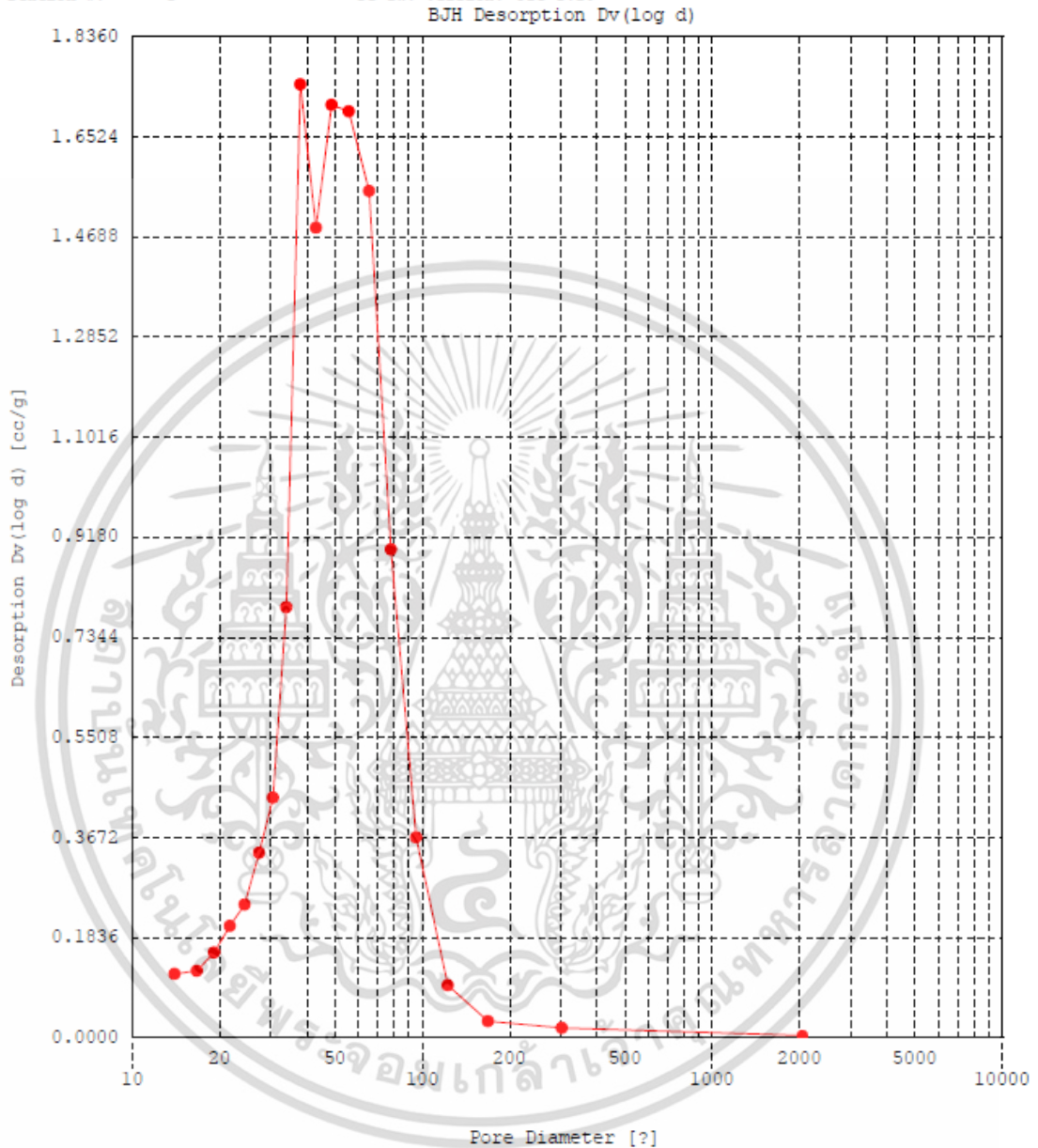
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

File name: D:\%A BET\7\570718_1.RAW
 Sample ID: SiO2 Description: Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts
 Comments:
 Operator: Best Sample weight: 0.0712 g
 Analysis gas: NITROGEN X sect. area: 16.2 Å²/molec Non-ideality: 6.58e-05
 Adsorbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.35
 Outgas Temp: 300.0 °C Outgas Time: 16.2 hrs Analysis Time: 661.8 min
 P/Po tolerance: 2 Equil. time: 2 End of run: 07/15/2014 20:21
 Station #: 1 PC sw. version: Pre-1.20



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

File name: D:\%A BET\7\570715_1.RAW
 Sample ID: SiO2 Description: Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts
 Comments:
 Operator: Best Sample weight: 0.0712 g
 Analysis gas: NITROGEN X sect. area: 16.2 Å²/molec Non-ideality: 6.58e-05
 Adsbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.35
 Outgas Temp: 300.0 °C Outgas Time: 16.2 hrs Analysis Time: 661.8 min
 P/Po tolerance: 2 Equil. time: 2 End of run: 07/15/2014 20:31
 Station #: 1 PC sw. version: Pre-1.20



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0.25Ru-20Co/SiO₂

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	4.622E+02	m ² /g
Langmuir Surface Area	7.413E+02	m ² /g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area	5.407E+02	m ² /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area	5.826E+02	m ² /g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area	5.473E+02	m ² /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area	5.911E+02	m ² /g
t-Method External Surface Area	4.130E+02	m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area	4.917E+01	m ² /g
DR Method Micro Pore Area	1.163E+03	m ² /g

PORE VOLUME DATA

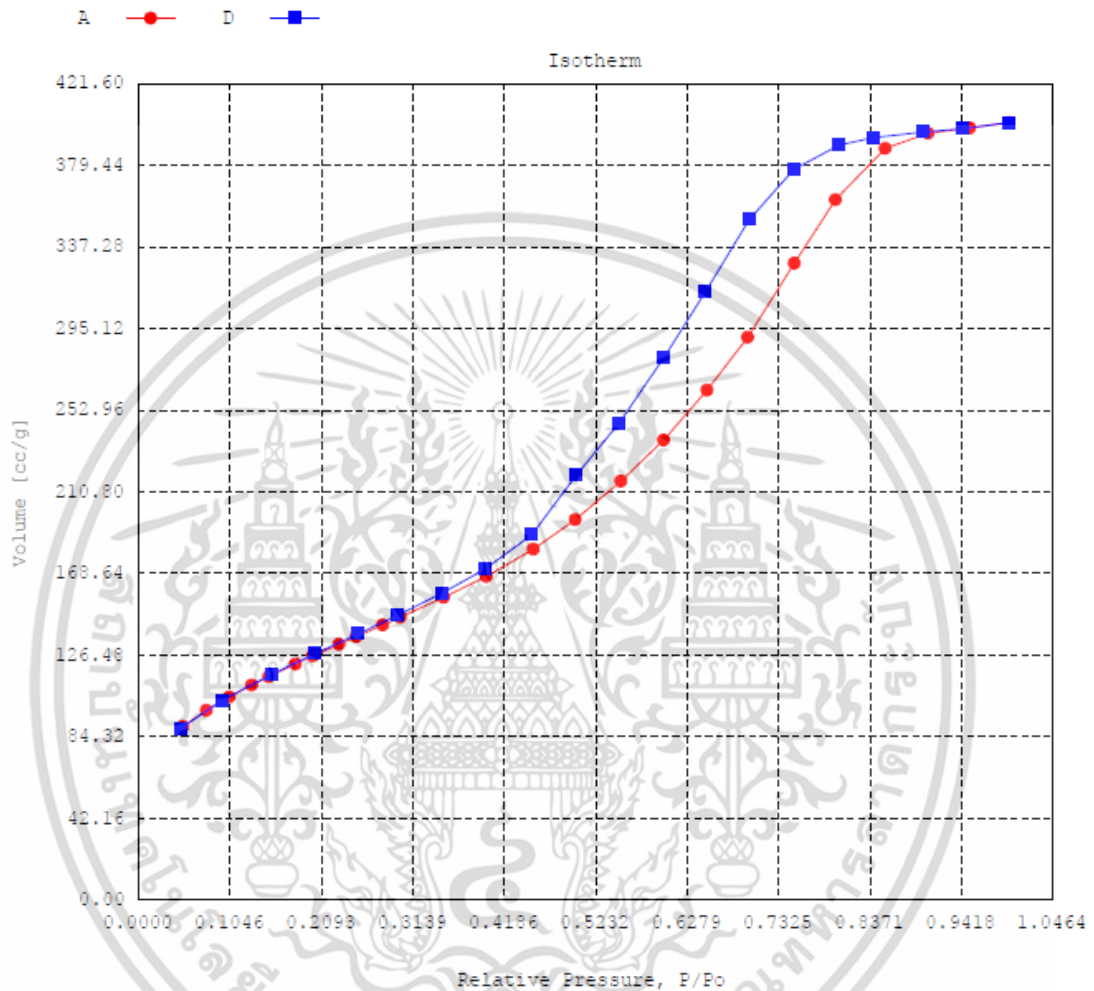
Total Pore Volume for pores with Diameter less than 5626.0 Å at P/P ₀ = 0.99659	6.211E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	6.403E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume	6.543E-01	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Adsorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter	6.403E-01	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Desorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter	6.543E-01	cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	6.276E-01	cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume	6.421E-01	cc/g
t-Method Micro Pore Volume	4.807E-02	cc/g
DR Method Micro Pore Volume	4.136E-01	cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume	1.786E-01	cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume	1.846E-01	cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter (Mode)	5.375E+01	Å
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	4.324E+01	Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	3.832E+01	Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	4.324E+01	Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	3.832E+01	Å
DR Method Micro Pore Width	2.090E+02	Å
DA Method Pore Diameter (Mode)	1.840E+01	Å
HK Method Pore Width (Mode)	1.412E+01	Å
SF Method Pore Diameter (Mode)	2.657E+01	Å

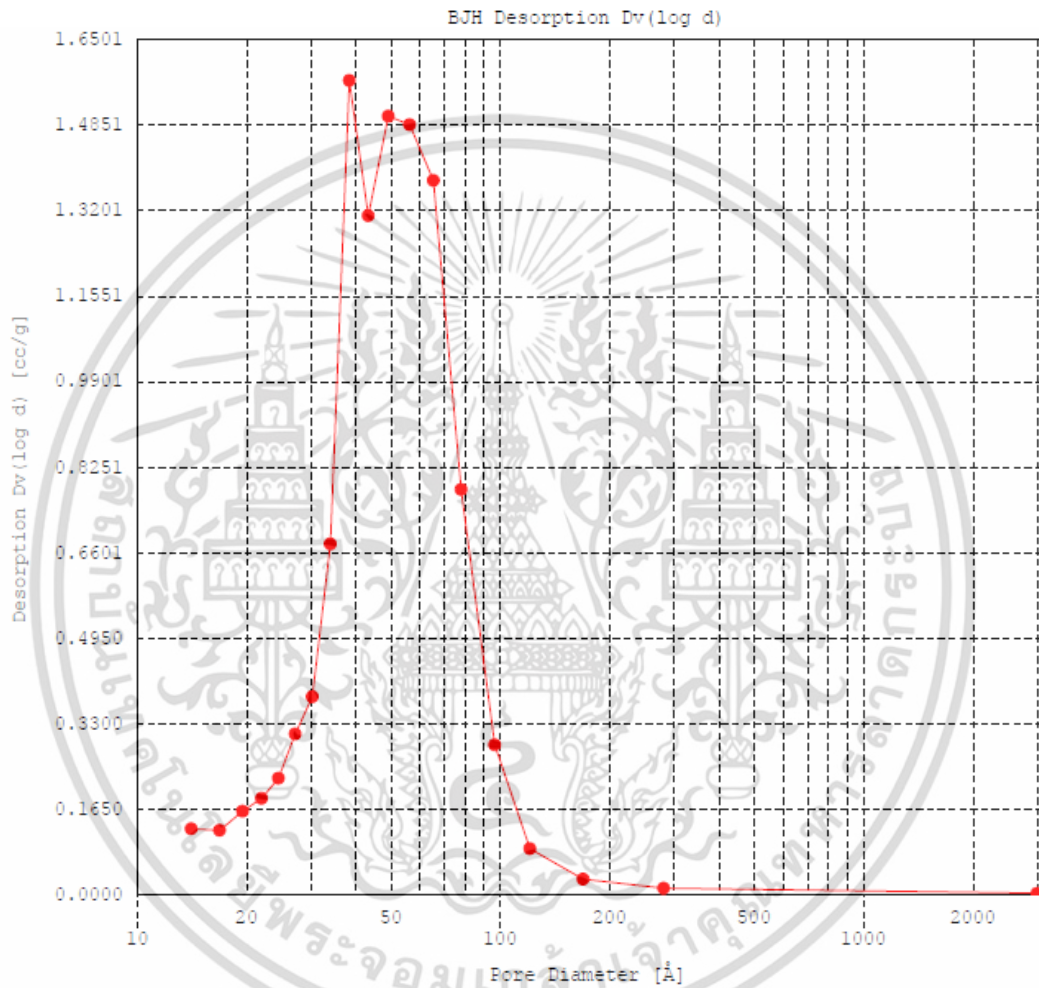
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Sample ID	0.5%Ru + 10%Co			Operator	BomB
Description	Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts			Analysis Time	548.9 min
Comments					
Sample Weight	0.0586 g	Outgas Temp	300.0 °C	End of Run	01/29/2014 01:14
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Time	6.7 hrs	File Name	570128_2.RAW
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecule	P/Po Toler	2		
NonIdeality	6.580E-05	Equil Time	2		
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp.	77.35		
Station #	1				



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Sample ID	0.5%Ru + 10%Co			Operator	BomB
Description	Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts			Analysis Time	548.9 min
Comments					
Sample Weight	0.0586 g	Outgas Temp	300.0 °C	End of Run	01/29/2014 01:14
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Time	6.7 hrs	File Name	570128_2.RAW
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecule	P/Po Toler	2		
NonIdeality	6.580E-05	Equil Time	2		
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp.	77.35		
Station #	1				



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0.5Ru-20Co/SiO₂

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	4.533E+02	m ² /g
Langmuir Surface Area	7.353E+02	m ² /g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area	5.340E+02	m ² /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area	6.094E+02	m ² /g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area	5.396E+02	m ² /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area	6.180E+02	m ² /g
t-Method External Surface Area	4.272E+02	m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area	2.611E+01	m ² /g
DR Method Micro Pore Area	1.172E+03	m ² /g

PORE VOLUME DATA

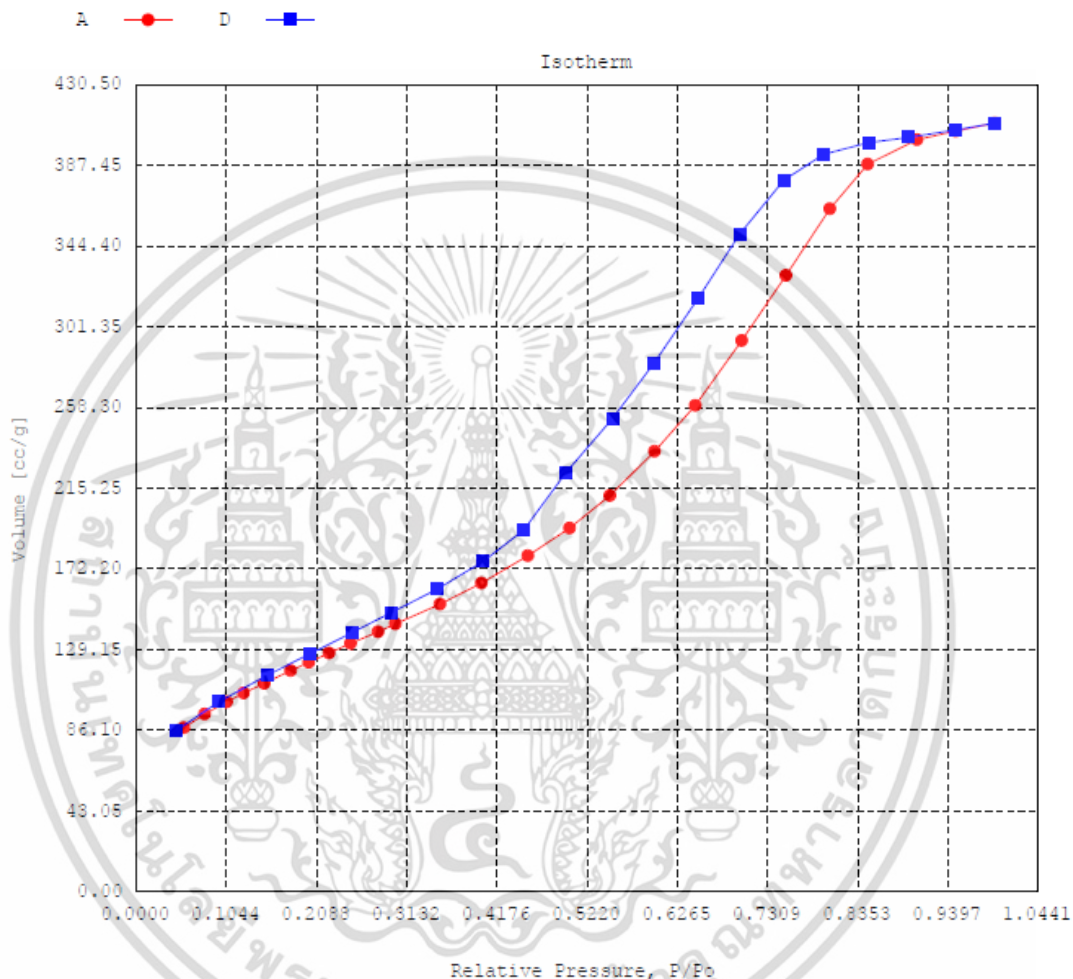
Total Pore Volume for pores with Diameter less than 3420.3 Å at P/P ₀ = 0.98437	6.342E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	6.372E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume	6.793E-01	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Adsorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter	6.572E-01	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Desorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter	6.783E-01	cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	6.436E-01	cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume	6.655E-01	cc/g
t-Method Micro Pore Volume	3.842E-02	cc/g
DR Method Micro Pore Volume	4.166E-01	cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume	1.794E-01	cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume	1.765E-01	cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	5.596E+01	nm
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	4.890E+01	nm
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	3.810E+01	nm
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	4.890E+01	nm
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	3.810E+01	nm
DR Method Micro Pore Width	2.133E+02	nm
DA Method Pore Diameter (Mode)	1.690E+01	nm
HK Method Pore Width (Mode)	1.427E+01	nm
SF Method Pore Diameter (Mode)	2.676E+01	nm

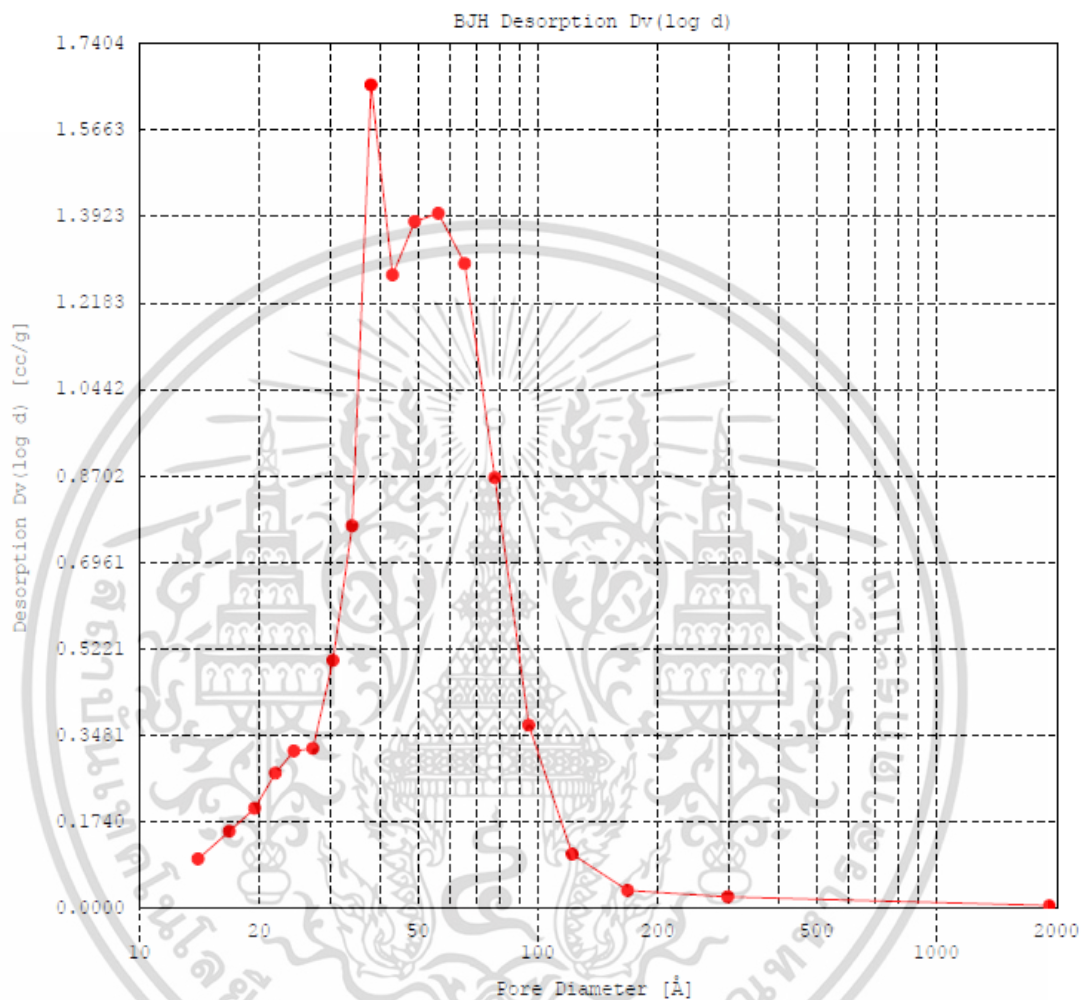
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Sample ID	10% Co				
Description	Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts				
Comments					
Sample Weight	0.0523 g				
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Temp	300.0 °C	Operator	Best
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecule	Outgas Time	12.3 hrs	Analysis Time	557.5 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	2	End of Run	01/30/2014 18:5
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	2	File Name	570130_1.RAW
Station #	1	Bath Temp.	77.35		



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Sample ID	10% Co				
Description	Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts				
Comments					
Sample Weight	0.0523 g				
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Temp	300.0 °C	Operator	Best
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecule	Outgas Time	12.3 hrs	Analysis Time	557.5 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	2	End of Run	01/30/2014 18:8
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	2	File Name	570130_1.RAW
Station #	1	Bath Temp.	77.35		



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0.75Ru-20Co/SiO₂

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	4.296E+02	m ² /g
Langmuir Surface Area	6.931E+02	m ² /g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area	4.998E+02	m ² /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area	5.699E+02	m ² /g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area	5.054E+02	m ² /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area	5.783E+02	m ² /g
t-Method External Surface Area	3.852E+02	m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area	4.449E+01	m ² /g
DR Method Micro Pore Area	1.106E+03	m ² /g

PORE VOLUME DATA

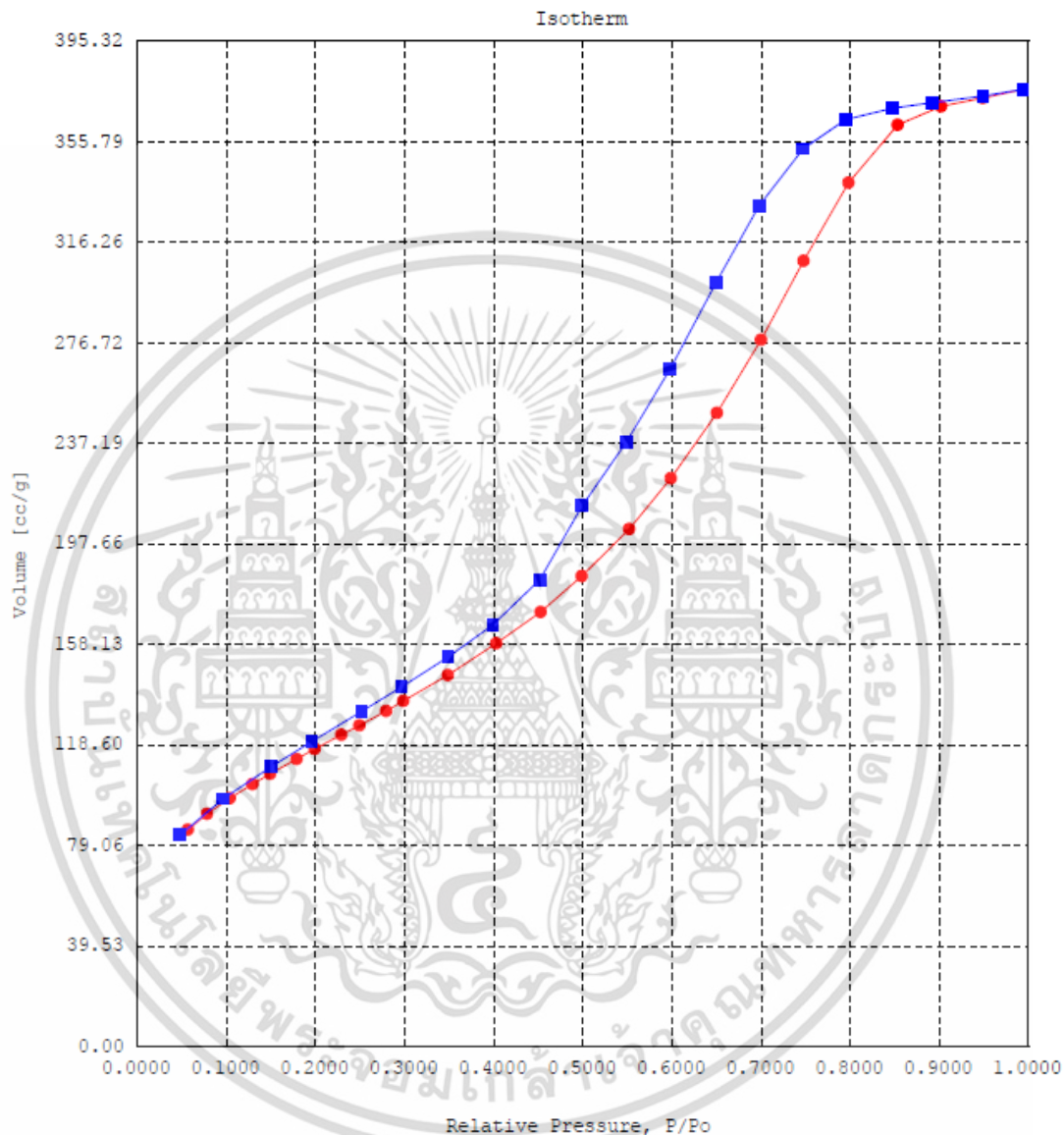
Total Pore Volume for pores with Diameter less than 4034.6 Å at P/Po = 0.99526	5.788E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	5.967E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume	6.172E-01	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Adsorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter	5.967E-01	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Desorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter	6.172E-01	cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	5.919E-01	cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume	6.132E-01	cc/g
t-Method Micro Pore Volume	4.651E-02	cc/g
DR Method Micro Pore Volume	3.905E-01	cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume	1.658E-01	cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume	1.703E-01	cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	5.388E+01	Å
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	4.879E+01	Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	3.813E+01	Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	4.879E+01	Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	3.813E+01	Å
DR Method Micro Pore Width	6.704E+01	Å
DA Method Pore Diameter (Mode)	2.520E+01	Å
HK Method Pore Width (Mode)	1.417E+01	Å
SF Method Pore Diameter (Mode)	2.667E+01	Å

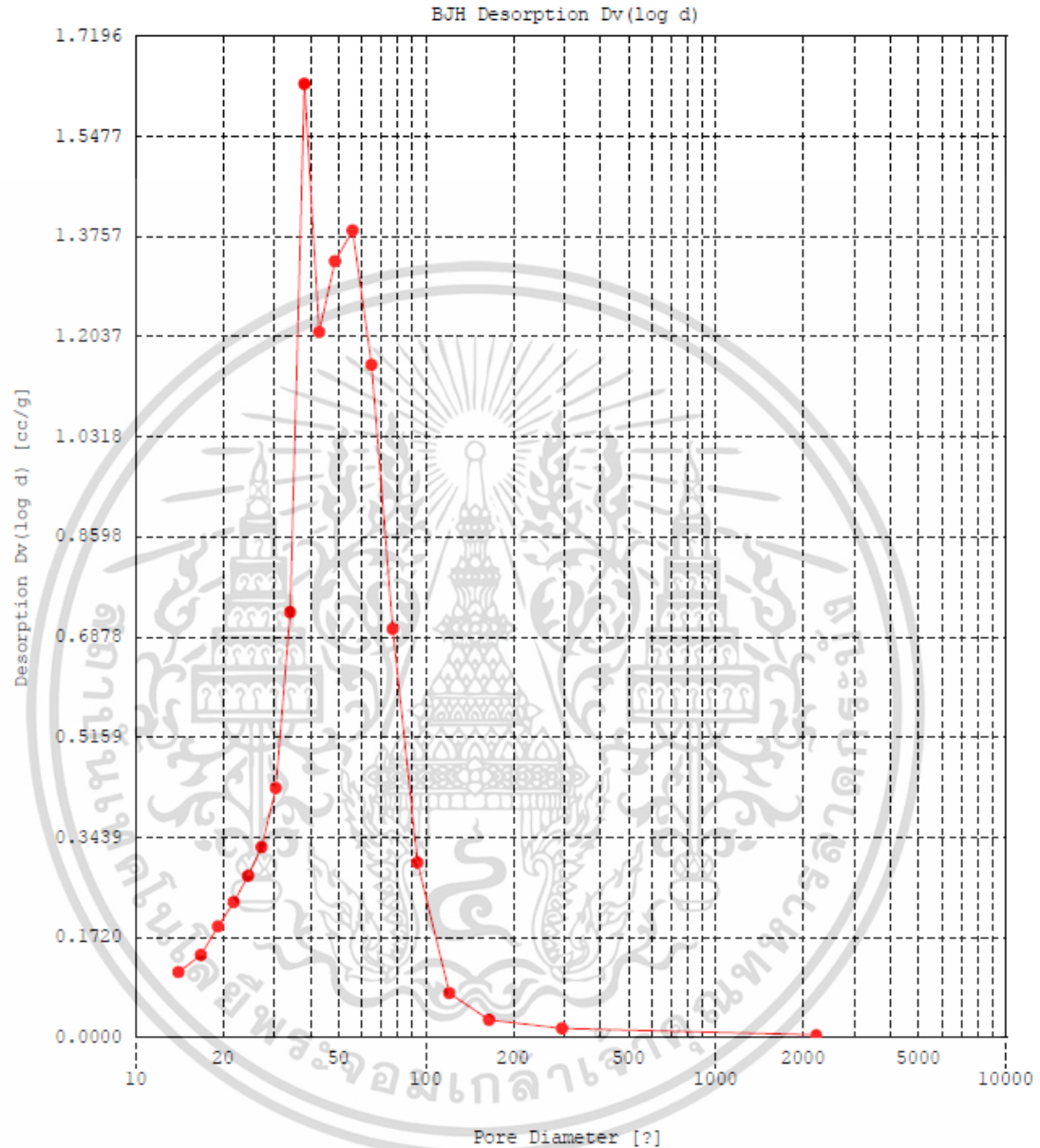
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

File name: D:\ร่ำ BET\7\870712_1.RAW
 Sample ID: C2 Description: Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts
 Comments:
 Operator: BomB Sample weight: 0.0631 g
 Analysis gas: NITROGEN X sect. area: 16.2 Å²/molec Non-ideality: 6.58e-05
 Adsbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.35
 Outgas Temp: 300.0 °C Outgas Time: 28.7 hrs Analysis Time: 558.7 min
 P/Po tolerance: 2 Equil. time: 2 End of run: 07/13/2014 03:01
 Station #: 1 PC sw. version: Pre-1.20



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

File name: D:\%A BET\7\570712_1.RAW
 Sample ID: C2 Description: Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts
 Comments:
 Operator: BomB Sample weight: 0.0631 g
 Analysis gas: NITROGEN X sect. area: 16.2 Å²/molec Non-ideality: 6.88e-05
 Adsorbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.35
 Outgas Temp: 300.0 °C Outgas Time: 28.7 hrs Analysis Time: 558.7 min
 P/Po tolerance: 2 Equil. time: 2 End of run: 07/13/2014 03:01
 Station #: 1 PC sw. version: Pre-1.20



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0.75Ru-20Co/SiO₂

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET	4.207E+02	m ² /g
Langmuir Surface Area	6.711E+02	m ² /g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area	4.838E+02	m ² /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area	5.264E+02	m ² /g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area	4.896E+02	m ² /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area	5.343E+02	m ² /g
t-Method External Surface Area	3.613E+02	m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area	5.947E+01	m ² /g
DR Method Micro Pore Area	1.058E+03	m ² /g

PORE VOLUME DATA

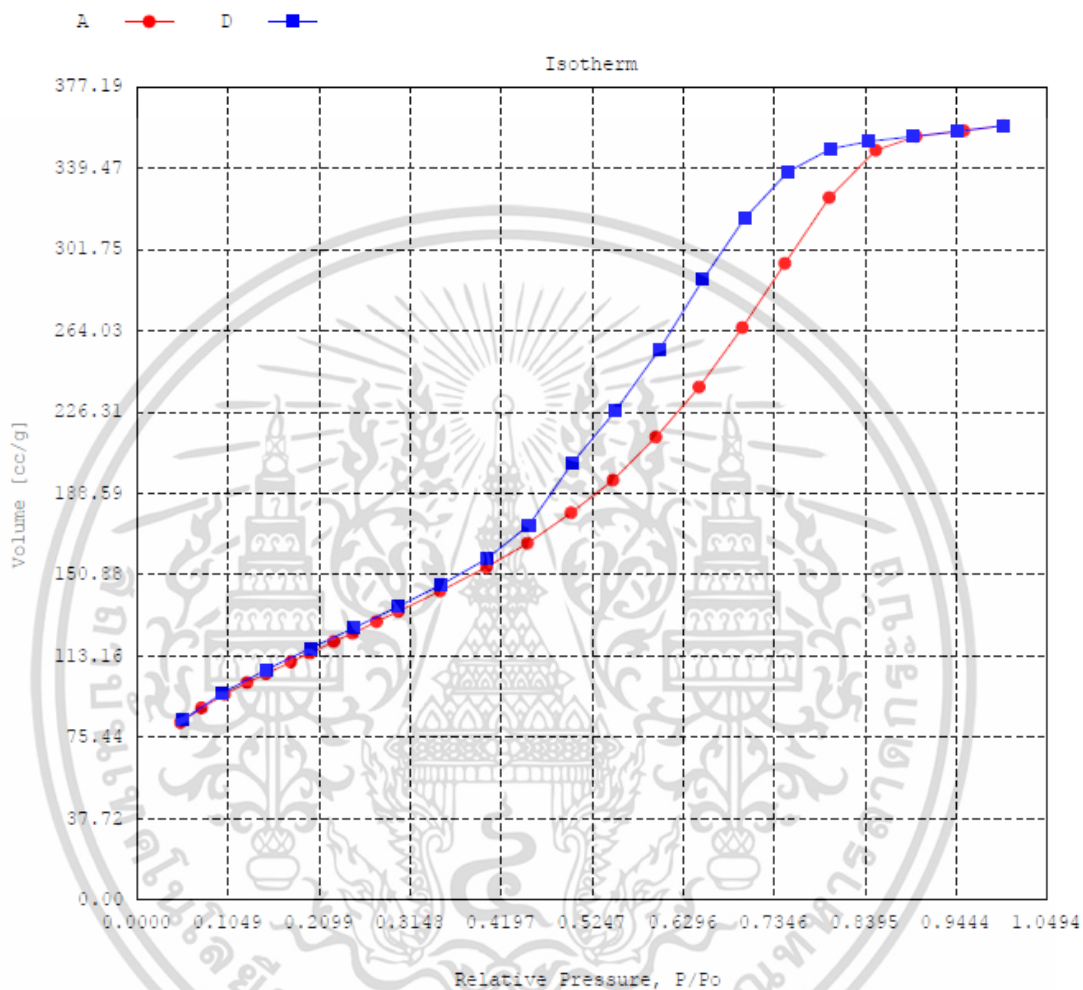
Total Pore Volume for pores with Diameter less than 31653.6 Å at P/Po = 0.99940	5.557E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	5.694E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume	5.822E-01	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Adsorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter	5.668E-01	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Desorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter	5.793E-01	cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume	5.579E-01	cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume	5.713E-01	cc/g
t-Method Micro Pore Volume	5.281E-02	cc/g
DR Method Micro Pore Volume	3.758E-01	cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume	1.636E-01	cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume	1.679E-01	cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter	5.263E+01	nm
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	4.877E+01	nm
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	3.843E+01	nm
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)	4.877E+01	nm
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)	3.843E+01	nm
DR Method Micro Pore Width	2.085E+02	nm
DA Method Pore Diameter (Mode)	1.640E+01	nm
HK Method Pore Width (Mode)	1.398E+01	nm
SF Method Pore Diameter (Mode)	2.611E+01	nm

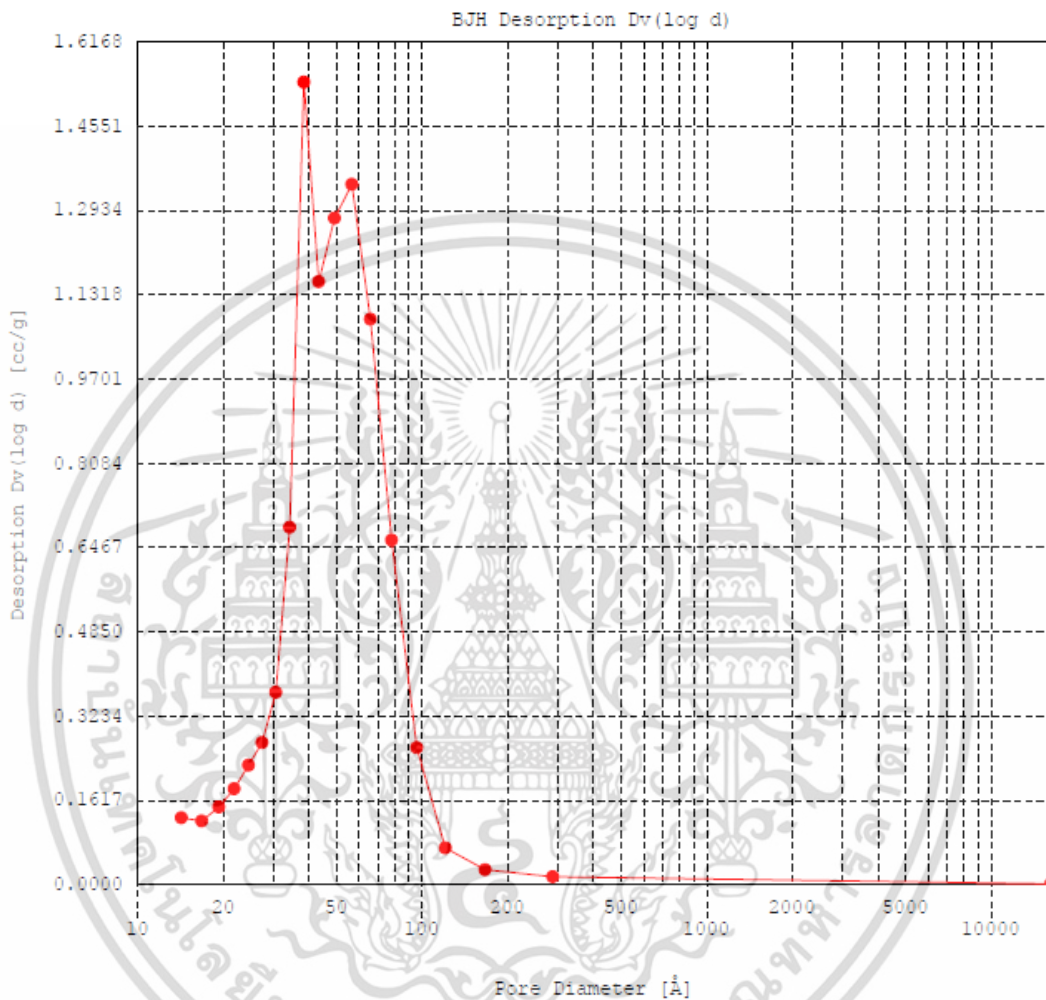
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Sample ID 0.75% Ru - 10% Co/SiO2
 Description Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts
 Comments
 Sample Weight 0.1508 g
 Adsorbate NITROGEN Outgas Temp 300.0 °C Operator Best
 Cross-Sec Area 16.2 Å²/molecule Outgas Time 24.0 hrs Analysis Time 791.9 min
 NonIdeality 6.580E-05 P/Po Toler 2 End of Run 05/21/2014 22:14
 Molecular Wt 28.0134 g/mol Equil Time 2 File Name 570521_1.RAW
 Station # 1 Bath Temp. 77.35



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Sample ID	0.75% Ru - 10% Co/SiO ₂				
Description	Ads 22 Pts Des 22 Pts BET 11 pts				
Comments					
Sample Weight	0.1508 g				
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Temp	300.0 °C	Operator	Best
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecule	Outgas Time	24.0 hrs	Analysis Time	791.9 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	2	End of Run	05/21/2014 22:1
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	2	File Name	570521_1.RAW
Station #	1	Bath Temp.	77.35		



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นายณพพร สิริสายพิรุณ
วัน เดือน ปีเกิด	9 เดือนเมษายน พ.ศ. 2533
ที่อยู่ปัจจุบัน	312/2 ถนนหมากแข้ง ตำบลหมากแข้ง อำเภอเมือง จังหวัดอุดรธานี 41000
ประวัติการศึกษา	(2555) วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์ เกรดเฉลี่ย 3.35 (เกียรตินิยมอันดับสอง) สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (2560) วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและเคมีของไฮโดรคาร์บอน เกรดเฉลี่ย 3.37 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ผลงานทางวิชาการ	นำเสนอผลงานในการประชุมวิชาการในระดับนานาชาติ จัดขึ้นที่กรุงเทพมหานคร ประเทศไทย
ชื่อบทความวิจัย	: Fischer-Tropsch synthesis in Fixed – bed reactor over Ru-promoted Co/SiO ₂ catalysts
ชื่อการประชุมวิชาการ	: Pure and Applied Chemistry International Conference 2017 (PACCON 2017)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้