



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี
สาขา

วิศวกรรมเคมี
ภาควิชา

เรื่อง ผลของโปรโมเตอร์แมงกานีสที่มีต่อการสังเคราะห์เชื้อเพลิงฟิชเชอร์-โทรปส์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาซีโรเจล

Effect of Manganese Promoter on the Synthesis of Fischer-Tropsch Fuels using Silica Xerogel Supported Iron-Cobalt Catalysts

นามผู้วิจัย นางสาวธีรพร สวัสดิ์

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์กานติส สุดสาคร, Ph.D.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(รองศาสตราจารย์เมตตา เจริญพานิช, D.Eng.)

รักษาราชการแทน

หัวหน้าภาควิชา

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์อรรถศักดิ์ จารีย์, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญญา ธีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

ผลของโปรโมเตอร์แมงกานีสที่มีต่อการสังเคราะห์เชื้อเพลิงฟิชเชอร์-โทรปส์
ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาซีโรเจล

Effect of Manganese Promoter on the Synthesis of Fischer -Tropsch Fuels
using Silica Xerogel Supported Iron-Cobalt Catalysts

โดย

นางสาวธีรพร สวีล

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2554

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ธีรพร สวัสดิ์ 2554: ผลของโปรโมเตอร์แมงกานีสที่มีต่อการสังเคราะห์เชื้อเพลิงฟิชเชอร์-โทรปส์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์บนตัวรองรับซัลฟาซีโรเจล วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์หลัก: ผู้ช่วยศาสตราจารย์กานติส สุคสาคร, Ph.D. 153 หน้า

งานวิจัยนี้ศึกษาการใช้โปรโมเตอร์แมงกานีสในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์บนตัวรองรับซัลฟาซีโรเจล สำหรับการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนเหลวจำพวกก๊าซโซลีนและดีเซลผ่านปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ ตัวเร่งปฏิกิริยา $10\text{Fe}:10\text{Co}/\text{SiO}_2$ ถูกเตรียมขึ้นเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสในปริมาณ 1, 2 และ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจากการทดสอบสมบัติทางกายภาพ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีค่าพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง 326-363 ตารางเมตรต่อกรัมและมีขนาดรูพรุน 7.8-8.0 นาโนเมตร ซึ่งอยู่ในช่วงที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์เชื้อเพลิงเหลว ผลจาก XRD แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เติมโปรโมเตอร์แมงกานีสมีองค์ประกอบเป็น Fe_2O_3 และ Co_3O_4 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสนั้นไม่พบแมงกานีสออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยาแล้วจะพบโลหะเหล็ก-โคบอลต์ อัลลอย และเหล็ก-คาร์ไบด์เกิดขึ้น อิทธิพลของการเติมแมงกานีสจะทำให้ Fe_2O_3 มีการกระจายตัวดี และมีขนาดผลึกเล็กลง ส่วน Co_3O_4 มีขนาดใหญ่ขึ้นเล็กน้อย ผลการวิเคราะห์ด้วย TPR พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $10\text{Fe}:10\text{Co}-2\text{Mn}/\text{SiO}_2$ สามารถรีดิวซ์ง่ายที่สุด ซึ่งส่งผลถึงความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา และพบว่าสามารถใช้สังเคราะห์เชื้อเพลิงเหลวได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงคือ มีค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มสูงขึ้นเป็น ร้อยละ 86.23 ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ และผลได้ของไฮโดรคาร์บอนเหลวสูงที่สุด คือร้อยละ 50.62 และ 44.62 ตามลำดับภายใต้สภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 280 °C ความดัน 5 บาร์ และอัตราส่วน H_2/CO เท่ากับ 2:1

Theeraporn Savin 2011: Effect of Manganese Promoter on the Synthesis of Fischer - Tropsch Fuels using Silica Xerogel Supported Iron-Cobalt Catalysts. Master degree of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Assistant Professor Kandis Sudsakorn, Ph.D. 153 pages.

Manganese (Mn) promoter was investigated as an improvement of iron-cobalt bimetallic catalysts on silica support prepared by sol-gel technique for the synthesis of liquid hydrocarbons such as gasoline and diesel via Fischer-Tropsch reaction. The 10Fe:10Co/SiO₂ catalyst was prepared as a base comparing to the catalysts with Mn additions of 1, 2 and 3 wt% in terms of physical properties and catalytic performance. It was found that the surface areas were in a range of 326-363 m²/g and pore size were 7.8-8.0 nm which of suitable for liquid hydrocarbon synthesis. From XRD analysis, Fe₂O₃ and Co₃O₄ were found in both Mn-promoted and unpromoted catalysts. However, Manganese oxide was not noticeable with the Mn-promoted catalysts. Mn addition was found to decrease the crystal size of Fe₂O₃ but slightly increase that of Co₃O₄. After reaction, Fe-Co alloy and iron carbides were found on the surface of spent catalysts. From TPR, the 10Fe:10Co-2Mn/SiO₂ catalyst possessed the highest reducibility possibly relating to catalytic activity. Under the reaction condition of 280 °C, 5 bar, and 2:1 H₂/CO ratio, this catalyst was found to be highly efficient for the synthesis of liquid fuels giving the CO conversion of 86.23%, C₅₊ selectivity and yield of 50.62% and 44.62%, respectively.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

ผู้จัดทำขอขอบคุณผู้ที่ให้คำปรึกษาและคำแนะนำ รวมทั้งให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆ แก่ผู้จัดทำจนทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอกราบขอบพระคุณ ผศ. ดร. กานดิส สุธสาคร ประธานกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รศ. ดร. เมตตา เจริญพานิช กรรมการวิชาเอกที่ให้คำปรึกษาในเรื่องการเรียน การค้นคว้าวิจัย และการทำวิทยานิพนธ์ ตลอดจนให้คำแนะนำในการแก้ปัญหาต่างๆที่เกิดขึ้นระหว่างการทำวิทยานิพนธ์นี้จนเสร็จสมบูรณ์ และขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่าน ที่ได้อบรมสั่งสอนและมอบความรู้อันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการนำไปใช้ประโยชน์ต่อไป

ขอขอบคุณทุกหน่วยงานที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่าน ที่ให้ความช่วยเหลือและให้คำแนะนำต่างๆตลอดจนมีส่วนช่วยเหลือให้งานวิจัยนี้สำเร็จ

วิทยานิพนธ์นี้ได้รับเงินทุนสนับสนุนการวิจัยจาก สถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (KURDI) ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง (PPAM) ของภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สุดท้ายนี้ผู้จัดทำ ขอขอบพระคุณบิดามารดา ทุกคนในครอบครัวและเพื่อนภาควิชาวิศวกรรมเคมี ทุกคนที่ให้คำแนะนำช่วยเหลือ ให้กำลังใจ รวมถึงอำนวยความสะดวกในทุกๆด้าน จนทำให้วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จไปได้ด้วยดี

ธีรพร สวีล
มิถุนายน 2554

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	(7)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	5
การตรวจเอกสาร	7
อุปกรณ์และวิธีการ	53
อุปกรณ์	53
วิธีการ	55
ผลและวิจารณ์	60
สรุปและข้อเสนอแนะ	86
สรุป	86
ข้อเสนอแนะ	87
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	89
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก การคำนวณปริมาณการใช้สารตั้งต้น	99
ภาคผนวก ข โครมาโตแกรมจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซ โครมาโตกราฟี	102
ภาคผนวก ค ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาพื้นที่แบบ BET	137
ภาคผนวก ง การคำนวณหาปริมาณของสารจากปฏิกิริยา	144
ภาคผนวก จ วิธีการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	147
ประวัติการศึกษาและการทำงาน	153

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	ลักษณะสำคัญของพลังงานทดแทน GTL, BTL และ CTL	8
2	การเปรียบเทียบคุณสมบัติต่างๆระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและโคบอลต์	18
3	คุณสมบัติของโปรโมเตอร์ต่างๆต่อปฏิกิริยารีดักชันและความว่องไวในการทำปฏิกิริยาเมื่อใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา	31
4	อิทธิพลของสภาวะในการทำปฏิกิริยาต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์สำหรับกระบวนการฟิชเชอร์-โทรปส์	33
5	การเปรียบเทียบการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบผิวและการตกตะกอน	38
6	สัดส่วนโลหะเหล็ก-โคบอลต์	57
7	สัดส่วนในการทำปฏิกิริยาของก๊าซสังเคราะห์	57
8	ค่าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา	57
9	ค่าความดันในการทำปฏิกิริยา	57
10	คุณสมบัติทางกายภาพของตัวรองรับซิลิกาซีโรเจล, ตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO ₂ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโปรโมเตอร์ 10Fe:10Co-Mn/SiO ₂ ในปริมาณต่างๆ	60
11	ค่าอุณหภูมิที่สูงสุดและค่าพื้นที่ผิวที่ได้จากรูปแบบ TPR สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO ₂ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโปรโมเตอร์ 10Fe:10Co-Mn/SiO ₂ ในปริมาณต่างๆซึ่งผ่านการรีดิวซ์ด้วยก๊าซไฮโดรเจน	67
12	ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (Selectivity %) การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon distribution) โดยโมลที่สภาวะคงที่ในช่วงเวลาที่ 18 และชั่วโมงที่ 22	80
13	ร้อยละผลได้ (Yield %) ของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon distribution) โดยโมลที่สภาวะคงที่ในช่วงเวลาที่ 18 และชั่วโมงที่ 22	82

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	กระบวนการที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์	9
2	การดูดซับทางเคมีในการกระบวนการฟิชเชอร์-โทรปส์	10
3	ขั้นเริ่มต้นปฏิกิริยาของกลไกอัลคิลและขั้นเติบโตของสายโซ่ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์	11
4	กลไกขั้นสิ้นสุดของสายโซ่ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์	12
5	กลไกที่มักเกิดเป็นสายโซ่เมทิล (Methyl chains) ในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์	13
6	กลไกที่มักเกิดเป็นสารออกซิเจนเนต (Oxygenates) ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์	14
7	กลไกอัลคิลนิล (Alkenyl mechanism) ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์	15
8	การเชื่อมต่อของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon chains) ในกลไกอัลคิลนิล (Alkenyl mechanism)	16
9	แผนภาพพีริออดิก (Periodic table) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถใช้ในการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปส์	17
10	อิทธิพลของตัวรองรับชนิดต่างๆที่ส่งผลต่อค่าความว่องไวและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ในการเกิดปฏิกิริยา	20
11	อัตราของการรวมตัวเป็นเจลสัมพันธ์ซึ่งกันกับฟังก์ชันของ pH	24
12	ผลของ pH ที่มีต่อลักษณะของเจลที่ได้	24
13	ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการสูญเสียน้ำต่อพื้นที่ผิวกับปริมาณน้ำที่เหลืออยู่ในเจลและแสดงการแบ่งการทำแห้งทั้งสามช่วง	26
14	แผนภาพแสดงขั้นตอนของกระบวนการโซล-เจล	27
15	อิทธิพลของโปรโมเตอร์ต่างๆต่อการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์	29
16	อิทธิพลของโปรโมเตอร์ต่อการกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนที่ 20% การแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์	29
17	อิทธิพลของตัวโปรโมเตอร์ชนิดต่างๆต่อความว่องไวและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาตะกอนเหล็ก-โคบอลต์ร่วม	30

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
18	ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นฟังก์ชันของความน่าจะเป็นในการเกิดสายโซ่ในการกระจายของ Anderson-Schultz-Flory	32
19	สภาวะการ Pretreatment ที่มีต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/Cu/K/SiO ₂	35
20	ชนิดเครื่องปฏิกรณ์ที่เกิดขึ้นสำหรับปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์	40
21	ขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับซิลิกาซีโรเจล	58
22	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ หรือแมงกานีสโปรโมเตอร์ บนตัวรองรับด้วย เทคนิค Dry Impregnation	58
23	แผนภาพแสดงชุดปฏิกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เชื้อเพลิงสำหรับปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์	59
24	การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (pore size distribution) ของตัวรองรับซิลิกาซีโรเจล, ตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO ₂ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโปรโมเตอร์ 10Fe:10Co-Mn/SiO ₂ ในปริมาณต่างๆ	61
25	การดูดซับไนโตรเจน (การดูดซับ-คายซับแบบ Isotherms) ของมีโซพอร์สซิลิกาที่ได้จากการเตรียมแบบโซลเจล, ตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO ₂ และตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co-Mn/SiO ₂ ที่มีการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสในปริมาณต่างๆ	62
26	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO ₂ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโปรโมเตอร์ 10Fe:10Co-Mn/SiO ₂ ในปริมาณต่างๆซึ่งผ่านการเผาผนึกแล้ว	63
27	รูปแบบ TPR สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO ₂ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโปรโมเตอร์ 10Fe:10Co-Mn/SiO ₂ ในปริมาณต่างๆซึ่งผ่านการรีดิวซ์ด้วยก๊าซไฮโดรเจน	65
28	a) ลักษณะการกระจายตัวโดยทั่วไปของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ในปริมาณ 10:10 wt% บนตัวรองรับซิลิกาซีโรเจล (10Fe:10Co/SiO ₂) ที่มีโครงสร้างเกาะกันเป็นร่างแหที่กำลังขยาย 300,000 เท่า	68

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
29	69
30	71
31	74
32	75
33	78

b) ลักษณะการกระจายตัวของตัวบางส่วนที่สามารถประมาณขนาดผลึกโลหะโดยเฉลี่ยในช่วง 5-13 nm ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ในปริมาณ 10:10 wt% บนตัวรองรับซิลิกาซีโรเจล (10Fe:10Co/SiO₂) ที่กำลังขยาย 300,000 เท่า

การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ที่มีการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสปริมาณ 2 wt% บนตัวรองรับซิลิกา (10Fe:10Co-Mn/SiO₂) ที่กำลังขยาย 300,000 เท่า (a) และกำลังขยาย 400,000 เท่า (b)

อิทธิพลของอุณหภูมิที่ส่งผลถึงค่าร้อยละการแปลงผันคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ ที่อุณหภูมิ 220, 250, 280 และ 310 °C ที่ความดัน 5 บาร์ อัตราส่วน H₂/CO เท่ากับ 2:1 อัตราการไหลรวมเท่ากับ 30 ml/min จนกระทั่งสถานะคงที่ในชั่วโมงที่ 18

อิทธิพลของอุณหภูมิที่ส่งผลถึงค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์กับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ ที่อุณหภูมิ 220, 250, 280 และ 310°C ที่ความดัน 5 บาร์ อัตราส่วน H₂/CO เท่ากับ 2:1 อัตราการไหลรวมเท่ากับ 30 ml/min จนกระทั่งสถานะคงที่ในชั่วโมงที่ 18

อิทธิพลของปริมาณการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีส ที่ส่งผลถึงค่าร้อยละการแปลงผันคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ จนกระทั่งสถานะคงที่ในชั่วโมงที่ 18 10Fe:10Co-1Mn/SiO₂, 10Fe:10Co-2Mn/SiO₂ และ 10Fe:10Co-3Mn/SiO₂ จนกระทั่งสถานะคงที่ในชั่วโมงที่ 22 ที่อุณหภูมิ 280, ความดัน 5 บาร์ อัตราส่วน H₂/CO เท่ากับ 2:1 และอัตราการไหลรวมเท่ากับ 30 ml/min

อิทธิพลของปริมาณการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสที่ส่งผลถึงค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์กับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co-1Mn/SiO₂, 10Fe:10Co-2Mn/SiO₂ และ 10Fe:10Co-3Mn/SiO₂ ที่อุณหภูมิ 280°C ที่ความดัน 5 บาร์ อัตราส่วน H₂/CO เท่ากับ 2:1 อัตราการไหลรวมเท่ากับ 30 ml/min จนกระทั่งสถานะคงที่ในชั่วโมงที่ 22

สารบัญภาพ (ต่อ)

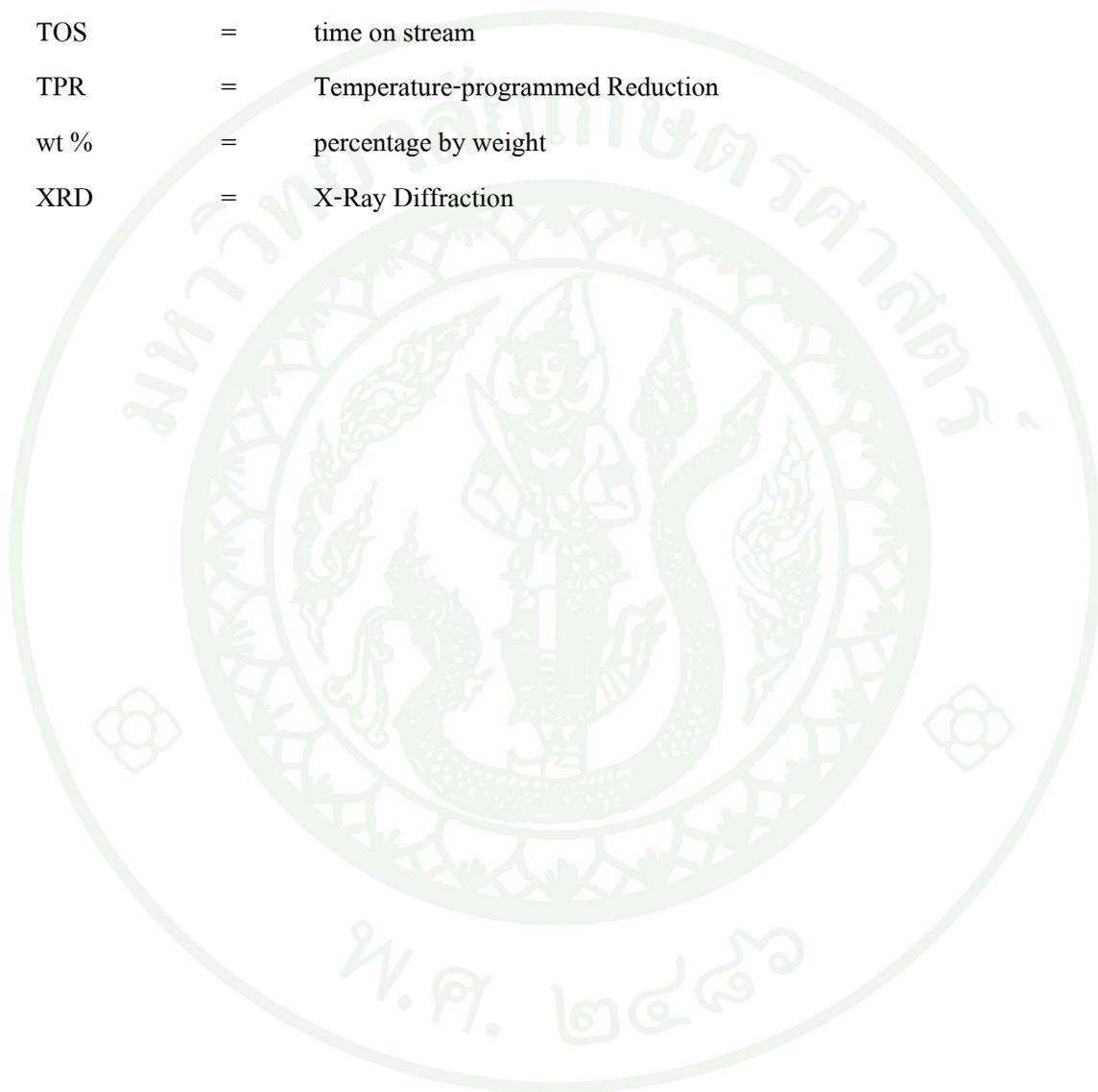
ภาพที่		หน้า
34	เปรียบเทียบค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาแบบฟิชเชอร์-โทรปส์ ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา $10\text{Fe}:10\text{Co}/\text{SiO}_2$ ที่อุณหภูมิ 220, 250, 280, 310°C จนกระทั่งสภาวะคงที่ในชั่วโมงที่ 18 กับตัวเร่งปฏิกิริยา $10\text{Fe}:10\text{Co}-\text{Mn}/\text{SiO}_2$ สัดส่วนต่างๆ อุณหภูมิ 280°C ความดัน 5 บาร์ อัตราส่วน H_2/CO เท่ากับ 2:1 อัตราการไหลรวมเท่ากับ 30 ml/min จนกระทั่งสภาวะคงที่ในชั่วโมงที่ 22	79
35	เปรียบเทียบค่าร้อยละผลได้ในปฏิกิริยาแบบฟิชเชอร์-โทรปส์ ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา $10\text{Fe}:10\text{Co}/\text{SiO}_2$ ที่อุณหภูมิ 220, 250, 280 และ 310°C จนกระทั่งสภาวะคงที่ในชั่วโมงที่ 18 กับตัวเร่งปฏิกิริยา $10\text{Fe}:10\text{Co}-\text{Mn}/\text{SiO}_2$ สัดส่วนต่างๆ อุณหภูมิ 280°C ความดัน 5 บาร์ อัตราส่วน H_2/CO เท่ากับ 2:1 อัตราการไหลรวมเท่ากับ 30 ml/min จนกระทั่งสภาวะคงที่ในชั่วโมงที่ 22	81
36	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $10\text{Fe}:10\text{Co}/\text{SiO}_2$ ซึ่งผ่านการทำปฏิกิริยาที่สภาวะอุณหภูมิ 220 - 310°C ความดัน 5 บาร์ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เดิมโปรโมเตอร์ $10\text{Fe}:10\text{Co}-\text{Mn}/\text{SiO}_2$ ในปริมาณต่างๆภายหลังการทำปฏิกิริยาที่สภาวะอุณหภูมิ 280°C ความดัน 5 บาร์	83
37	ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ในปริมาณ 10:10 wt% บนตัวรองรับรับซิลิกาซีโรเจล ($10\text{Fe}:10\text{Co}/\text{SiO}_2$) ภายหลังการทำปฏิกิริยาที่สภาวะอุณหภูมิ 280°C ความดัน 5 บาร์ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า (a) และกำลังขยาย 300,000 เท่า (b)	85

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

BET	=	Brunauer-Emmett-Teller
°C	=	degree celsius
CO	=	Carbonmonoxide
CoO	=	cobalt (II) oxide
Co ₃ O ₄	=	cobalt (III) oxide
Co(NO ₃) 6H ₂ O	=	Cobalt nitrate
Cu	=	copper
Fe ₂ (NO ₃) 9H ₂ O	=	Iron nitrate
Fe ₂ O ₃	=	Iron (II) oxide
Fe ₃ O ₄	=	Iron (III) oxide
FT	=	Fischer-Tropsch
FTS	=	Fischer-Tropsch Synthesis
GC	=	gas chromatography
GTL	=	Gas to Liquid
h	=	hour
H ₂	=	Hydrogen
He	=	Helium
H ₂ O	=	water
HCl	=	hydrochloric acid
ml/min	=	milliliter per minute
Mn	=	manganese
Mn(NO ₃) 4H ₂ O	=	Manganese nitrate
MnO	=	Manganese oxide
Na ₂ Si ₃ O ₇	=	Sodium silicate
N ₂	=	nitrogen gas
nm	=	nanometer
s	=	second
SiO ₂	=	Silica

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

TCD	=	Thermal Conductivity Detector
TEM	=	Transmission Electron Microscopy
TOS	=	time on stream
TPR	=	Temperature-programmed Reduction
wt %	=	percentage by weight
XRD	=	X-Ray Diffraction



ผลของโปรโมเตอร์แมงกานีสที่มีต่อการสังเคราะห์เชื้อเพลิงฟิชเชอร์-โทรปส์ ด้วยตัวเร่ง
ปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ บนตัวรองรับซิลิกาซีโรเจล

Effect of Manganese Promoter on the Synthesis of Fischer-Tropsch Fuels using
Silica Xerogel Supported Iron-Cobalt Catalysts

คำนำ

การพัฒนาเชื้อเพลิงทางเลือกที่กำลังได้รับความสนใจในปัจจุบัน ได้แก่ การเปลี่ยนจากก๊าซธรรมชาติให้อยู่ในรูปของเหลว (GTL) การเปลี่ยนชีวมวลเป็นของเหลว (BTL) และการเปลี่ยนถ่านหินเป็นของเหลว (CTL) แล้วจะได้สารที่มีคุณสมบัติคล้ายกับน้ำมันเบนซิน (Gasoline) และน้ำมันดีเซล (Diesel) ซึ่งต้องแปรสารตั้งต้นให้เป็นก๊าซสังเคราะห์ (Synthesis gas) ก่อนที่จะไปผ่านกระบวนการฟิชเชอร์-โทรปส์ (Fischer-Tropsch) บนตัวเร่งปฏิกิริยาจนกลายเป็นของเหลวในที่สุด น้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้นำไปใช้กับเครื่องยนต์ได้ และมีความบริสุทธิ์กว่าน้ำมันเชื้อเพลิงการกลั่นปิโตรเลียม เนื่องจากไม่มีกำมะถัน, ไนโตรเจน และอะโรมาติก

การสังเคราะห์เชื้อเพลิงผ่านกระบวนการฟิชเชอร์-โทรปส์ (Fischer-Tropsch) โดยเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อผลิตไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลสูง ซึ่งสามารถนำมาทำการแตกตัวแบบคัดเลือก (Selective hydrocracking) ให้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับยานยนต์ได้ง่ายตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับสำหรับปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปส์-ถูกพัฒนาขึ้นอย่างต่อเนื่อง (González *et al.*, 2009; Adesina *et al.*, 1996) ตัวรองรับที่ช่วยให้เกิดการกระจายตัวของโลหะได้ดีควรเป็นสารที่มีรูพรุนสูง (High porosity) และพื้นที่ผิวมาก (High surface area) โลหะที่นิยมนำมาพัฒนาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตระดับอุตสาหกรรมในปัจจุบันมีสองชนิดด้วยกันคือเหล็ก (Fe) และโคบอลต์ (Co) ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์มีความไวต่อปฏิกิริยาสูง เกิดปฏิกิริยา Water gas shift ก่อนข้างต่ำ ทำปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิไม่สูงมากนัก ใช้กับก๊าซสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วน H_2/CO สูง เช่น ก๊าซธรรมชาติ (Natural gas) ซึ่งโคบอลต์นั้นจะให้ไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ตรงมวลโมเลกุลสูงปริมาณมาก (Lunevet *et al.*, 2002) มีราคาสูงเมื่อเทียบกับเหล็ก สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กนั้นถึงแม้จะมีความไวต่ำกว่าโคบอลต์ แต่ก็มิใช่ข้อได้เปรียบหลายด้านเช่น เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่หาได้ง่าย ราคาถูก สามารถเกิดปฏิกิริยา Water gas shift (WGS) ได้ดี ซึ่งช่วยเพิ่มอัตราส่วน H_2/CO ได้เหมาะสำหรับก๊าซ

ตั้งเคราะห์ที่ได้จากชีวมวล และถ่านหิน (Jageret *et al.*, 1990; Schulz *et al.*, 1999) ซึ่งปกติจะมีอัตราส่วน H_2/CO ต่ำ เกิดก๊าซมีเทน (CH_4) เป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการในปริมาณต่ำและให้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรคาร์บอนพันธะเดียวกับไฮโดรคาร์บอนพันธะคู่ ในช่วงที่มีมวลโมเลกุลต่ำ และมีแนวโน้มเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจำพวกแอลกอฮอล์ปริมาณมากขึ้น เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ภายใต้สภาวะในเบดนิ่ง (Fixed-bed reactor) (Jothimurugesan *et al.*, 1998; Fierro *et al.*, 2007) และทำปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิต่ำถึงอุณหภูมิสูง (Dry, 2002)

การพัฒนาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเหล็ก-โคบอลต์นั้นใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กช่วยเพิ่มอัตราส่วน H_2/CO ด้วยปฏิกิริยา Water gas shift แล้วเพิ่มความว่องไวให้แก่ปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ด้วยโลหะโคบอลต์ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กช่วยลดปัญหาการเสื่อมสภาพของโลหะโคบอลต์ (Bartholomew *et al.*, 2001; Tsakoumis *et al.*, 2010) จากการแตกตัวของก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์บนพื้นผิวโคบอลต์ (Active sites) ที่รวดเร็วเกินไป จนเกิดการ Coking จึงต้องเริ่มต้นปฏิกิริยาอย่างค่อยเป็นค่อยไป (O'Brien *et al.*, 1997) และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก ซึ่งเกิดขึ้นไม่รุนแรงเป็นขั้นที่ควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate-controlling step) ซึ่งเกิดขึ้นไม่รุนแรง นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กยังต้องการคาร์บอนเพื่อรวมเป็นเหล็กคาร์ไบด์ (Iron carbides) ซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการเกิดพื้นผิวว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กสำหรับปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์อีกด้วย (Sudsakornet *et al.*, 2003)

มีการศึกษาการใช้ตัวรองรับกันอย่างหลากหลาย โดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับอะลูมินา (Zhang *et al.*, 2003) พบว่าสภาพความเป็นกรดของตัวรองรับเป็นปัจจัยที่สำคัญต่อการกระจายตัวของโคบอลต์ โดย Hydroxide group ที่ผิวของอะลูมินาจะเกิดอันตรกิริยากับโลหะโคบอลต์เป็น Cobalt aluminate ไปทำให้ลดการกระจายตัวและเป็นเฟสที่ไม่ว่องไว ทำให้เกิดมีเทนและ light hydrocarbon มาก ดังนั้นการใช้อะลูมินาเป็นตัวรองรับ (Li *et al.*, 2007) จึงจำเป็นต้องทำการ Pretreatment เพื่อลดการเกิดอันตรกิริยาของตัวรองรับอะลูมินากับโลหะโคบอลต์นอกจากนี้ยังมีการทดลองใช้สัดส่วนของตัวรองรับ TiO_2/SiO_2 กับโคบอลต์ (Jongsomjit *et al.*, 2006) พบว่าการเพิ่มสัดส่วนของ TiO_2 ทำให้ได้ไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว เช่น C_2-C_5 เพิ่มขึ้น แต่การผสมตัวรองรับ TiO_2/SiO_2 เข้าด้วยกันนี้ทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง แต่การใช้สัดส่วนของตัวรองรับ Al_2O_3/SiO_2 กับโลหะเหล็กโดยวิธีตกตะกอนร่วมใน fixed-bed (Wan *et al.*, 2006) พบว่าการมีสัดส่วน SiO_2 ที่มากขึ้นนั้นก็ทำให้เกิดโอเลฟินมีเทนและ Light hydrocarbon ลดลงด้วย ดังนั้นจึงมีการศึกษาถึงผลกระทบของตัวรองรับได้แก่ SiO_2 , Al_2O_3 และถ่านกัมมันต์กับตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม

Fe/Co แบบฝังตัว ที่สภาวะปฏิกิริยาเป็น 15 บรรยากาศพบว่า SiO_2 นั้นมีความว่องไวในการเกิด สัดส่วนของโอเลฟิน/พาราฟิน $\text{C}_4\text{-C}_5$ มากที่สุด ภายหลัง (Fierro *et al.*, 2007) ได้ศึกษาตัวเร่ง ปฏิกิริยาเหล็กร่วมกับโคบอลต์โดยวิธีฝังตัวบนตัวรองรับ SiO_2 ที่สัดส่วน 5Fe:10Co ให้ค่าการแปลง ผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของปฏิกิริยา และความจำเพาะต่อเลือกเกิดสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน เพิ่มขึ้นช่วยลดการเลือกเกิดแอลกอฮอล์เมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กอย่างเดียว แต่ ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ยังคงให้มีเทนปริมาณสูง เนื่องจากปัญหาการถ่ายเทมวล (Mass transfer) เนื่องจากขนาดรูพรุนของตัวรองรับที่เล็ก ทำให้การเติมโลหะเหล็ก-โคบอลต์ไม่เหมาะสม จึงเกิดข้อจำกัดการถ่ายเทมวลในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (Fierro *et al.*, 2007; Ma *et al.*, 2006; Mirzaei *et al.*, 2006) ดังนั้นจึงแก้ปัญหาโดยใช้ตัวรองรับเป็นซิลิกาแอโรเจล (Silica aerogel) ทำให้ ซิลิกามีพื้นที่ผิวทำปฏิกิริยาสูง และมีรูพรุนขนาดใหญ่ ช่วยเพิ่มการถ่ายเทมวลของก๊าซที่เข้าทำ ปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น (Dunn *et al.*, 2005) รวมทั้งมีงานวิจัย (Liu *et al.*, 2009) ที่ได้ ทดสอบตัวรองรับ SiO_2 สามชนิด ที่มีลักษณะต่างก็นำมาใช้ในปฏิกิริยา พบว่าพื้นที่ผิวของ SiO_2 ประมาณ $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ และขนาดรูพรุนเป็น 10 nm นั้นให้ผลิตภัณฑ์ช่วงที่ต้องการได้ดีที่สุด

มีงานวิจัยเกี่ยวกับโปรโมเตอร์ (Luo *et al.*, 2003) ทำการเปรียบเทียบการเติมโลหะอัล คาไลน์หมู่ II กับ K ในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กแบบตกตะกอน สำหรับ Slurry phase พบว่าโลหะอัล คาไลน์หมู่ II จำพวก Mg และ Ca ให้ผลของความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา และการเกิดปฏิกิริยา Water gas shift แยกว่าการเติม K ซึ่งรวมถึงพื้นที่ผิวและการรีดิวซ์ก็แยกว่าด้วย ซึ่งผลนั้นสอดคล้อง กับการเติม Ca, Mg และ La กับตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/Cu ใน fixed-bed (Pour *et al.*, 2008) พบว่า เมื่อ เติมโลหะหมู่ II นี้ลงไปทำให้ ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวลดลงกว่า แบบไม่ได้เติม และสายโซ่ลดลงเป็นลำดับดังนี้ $\text{La} < \text{Mg} < \text{Ca}$ ภายหลังมีการศึกษาการเติม K หรือ Zr ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม Fe-Co/ SiO_2 ที่เตรียมแบบฝังตัวใน fixed-bed ที่สภาวะ 10 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 230°C ของ (Ma *et al.*, 2009) พบว่า ถ้าเติม K ในปริมาณเกินกว่า 0.1 wt% ขึ้นไป จะ ทำให้รีดิวซ์ยากขึ้นกว่าเติม และทำให้ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงด้วย ส่วน การเติม Zr นั้นสามารถช่วยเพิ่มค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ เมื่อเพิ่มปริมาณ ของ Zr และเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัย (Goodwin *et al.* 2008) เกี่ยวกับการเติมโปรโมเตอร์ Cr, Mn, Mo, Ta, V, W และ Zr ในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กแบบตกตะกอนที่ใช้ SiO_2 ร่วม พบว่าโปรโม เตอร์ทุกตัวทำให้การกระจายตัวของโลหะดีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาดีขึ้นในทุกตัวยกเว้นการ เติม W ทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยานั้นแยกลงโดยเฉพาะเมื่อเติม Mn หรือ Zr แล้วจะทำให้ ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและพื้นที่ผิวดีที่สุด ถึงแม้ว่าค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ดีขึ้นไม่ชัดเจน

นักแต่ในสถานะคงตัวนั้น Mn สามารถให้อัตราการเกิดไฮโดรคาร์บอนช่วง C_1 - C_8 ได้สูงกว่า อย่างคงที่ชัดเจน

งานวิจัยเรื่องนี้จึงทำการปรับปรุงและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ที่สัดส่วนโลหะเท่ากัน แต่ใช้แมงกานีสในปริมาณสัดส่วนต่างกันไปเป็นโปรโมเตอร์ เพื่อศึกษาอิทธิพลของโปรโมเตอร์ที่ช่วยในการกระจายตัว การมีพื้นที่ผิวที่ดีขึ้น และลดอุณหภูมิที่ใช้ในการปรับสภาพ (Pretreatment) เพื่อให้เหมาะสมต่อปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์โดยใช้ตัวรองรับเป็นซิลิกาซีโรเจล (Sierra *et al.*, 2000) ให้เหมาะแก่การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนเหลวและการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ดีขึ้น



วัตถุประสงค์

1. เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเหล็ก-โคบอลต์โดยการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสบนตัวรองรับซิลิกาซีโรเจล ที่มีขนาดรูพรุนและพื้นที่ผิวที่แน่นอนได้ สำหรับการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปส์เพื่อให้ได้เชื้อเพลิงเหลว
2. ศึกษาคุณสมบัติทั้งทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ พร้อมทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์
3. เพื่อหาสถานะที่เหมาะสมในการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ไฮโดรคาร์บอนในสัดส่วนที่เป็นเชื้อเพลิงเหลวมากที่สุด โดยทำการศึกษาถึงอิทธิพลของอุณหภูมิ

ขอบเขตงานวิจัย

1. ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนเหลวในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Tubular Fixed-bed Reactor) ที่เป็นวัสดุสแตนเลส 316 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเท่ากับ 3/8 นิ้ว
2. ศึกษาและเปรียบเทียบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ที่สัดส่วน 10:10 wt% บนซิลิกา ($10\text{Fe}:10\text{Co}/\text{SiO}_2$) และตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ $10\text{Fe}:10\text{Co}/\text{SiO}_2$ ที่มีการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสที่สัดส่วน 1 wt% - 3 wt% ($10\text{Fe}:10\text{Co}-\text{Mn}/\text{SiO}_2$)
3. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์โดยวิธีฝังตัว (Impregnation) บนตัวรองรับที่เตรียมได้แล้วนำมาเตรียมร่วมกับโปรโมเตอร์แมงกานีส 1 wt% - 3 wt%, รวมทั้งศึกษาคุณสมบัติทั้งทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม วิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ อันได้แก่ การวิเคราะห์ความเป็นผลึก (XRD) การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน (BET) ตรวจสอบปริมาณการรวมตัวของอนุภาคและการกระจายตัวของโลหะด้วยเครื่อง Transmission Electron Microscopy (TEM) การวิเคราะห์หาอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ (TPR)

4. ศึกษาโดยใช้อัตราส่วนก๊าซสังเคราะห์ (H_2/CO) เป็น 2:1 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในช่วง 220 - 310°C เพื่อศึกษาถึงอิทธิพลและตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยา

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบคุณสมบัติทั้งทางกายภาพ, ทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ที่เตรียมได้ เพื่อใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีตำแหน่งว่างไวในการเกิดปฏิกิริยา (Active site) สูง
2. สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาศึกษาทำการทดสอบในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ เพื่อหาความดัน และอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนเหลว
3. สามารถพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใหม่สำหรับการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนเหลวที่มีประสิทธิภาพขึ้น ลดความยุ่งยากในการเริ่มเกิดปฏิกิริยา (Start-up) ที่พบในตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์เพียงอย่างเดียว และมีอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยานานขึ้น
4. ได้องค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาใช้กับการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปส์ และสามารถนำไปพัฒนาหาปัจจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้อง เช่น การปรับปรุงคุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับก่อนทำปฏิกิริยา (Pretreatment) และการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ เป็นต้น เพื่อนำมาเป็นแนวทางในการขยายขอบเขตเพื่อพัฒนางานวิจัยทางด้านนี้ต่อไป

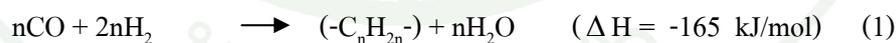
การตรวจเอกสาร

ปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

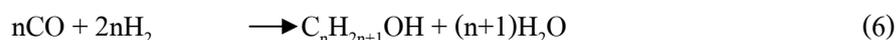
1. กระบวนการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปส์ (Fischer Tropsch Synthesis)

ในปี ค.ศ. 1923 ฟรานส์ ฟิชเชอร์ และฮานส์ โทรปส์ นักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมันได้สังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอน จากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กอัลคาไลด์ (Alkalinized iron) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์นี้ประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอน สารประกอบออกซิเจนเนต (Oxygenated compounds) ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ได้ส่วนใหญ่เป็นพาราฟิน (Paraffins) และโอลิฟิน (Olefins) ทั้งที่เป็นโซ่ตรง (Straight chain) โซ่กิ่ง (Branched chain) และ อะโรมาติก (Aromatics) สารประกอบออกซิเจนเนตส่วนใหญ่เป็นแอลกอฮอล์นอกนั้นเป็นอัลดีไฮด์ คีโตน กรดและเอสเทอร์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์นอกจากจะเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงและก๊าซแล้วยังมีผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่สามารถนำไปเป็นสารตั้งต้นของกระบวนการผลิตเคมีภัณฑ์ชนิดอื่นๆต่อไปได้อีกมากมาย Fischer and Tropsch (1923)

อุณหภูมิศาสตร์ของกระบวนการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปส์ สามารถแทนได้ด้วยสมการต่อไปนี้



ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์นั้น นอกจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนพวกพาราฟินแล้วอาจจะมีสารผลิตภัณฑ์อื่นๆอีก เช่น โอลิฟินและแอลกอฮอล์ ดังสมการทางเคมี



โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีสองแบบ แบบแรกจะได้น้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงและแบบที่สองจะได้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง โดยน้ำที่เกิดขึ้นจากผลิตภัณฑ์ขั้นต้นจะถูกเปลี่ยนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยปฏิกิริยาอวอเตอร์-ก๊าซซิฟท์ (Water gas shift Reaction; WGS)



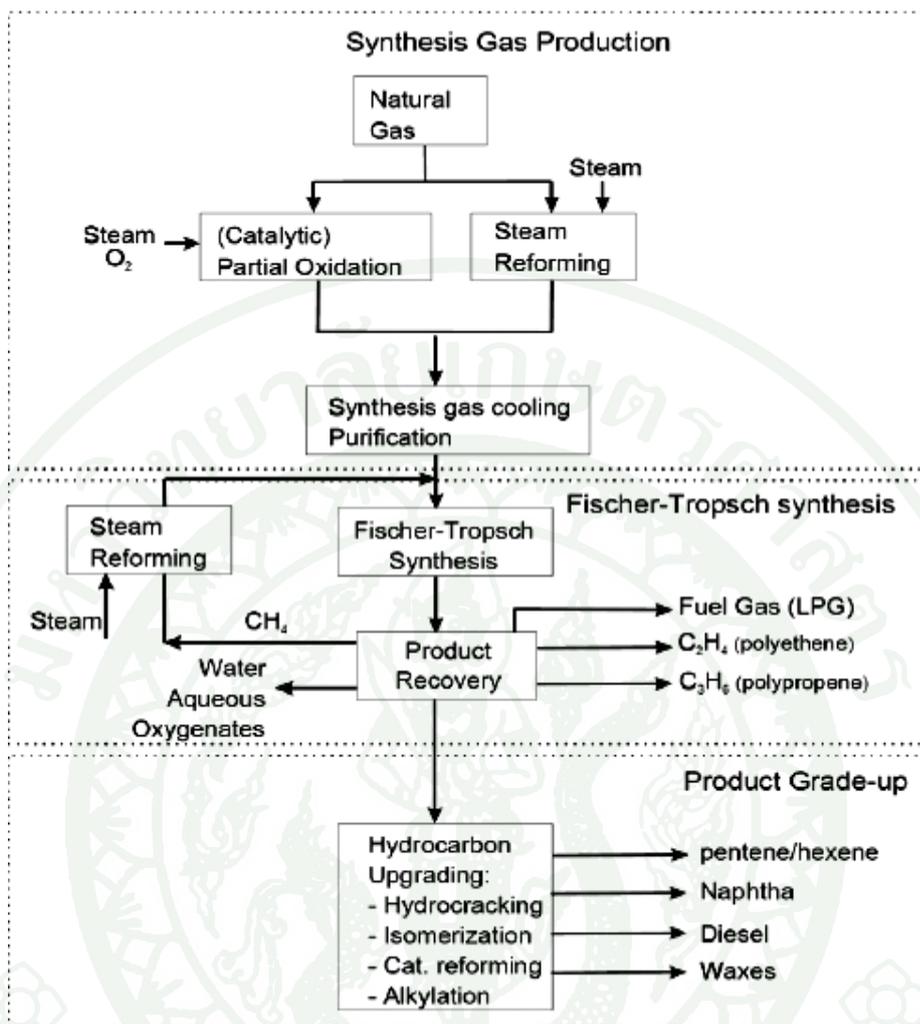
สำหรับพลังงานทดแทนที่สามารถสังเคราะห์โดยกระบวนการฟิชเชอร์-โทรปส์ มี 3 รูปแบบได้แก่การเปลี่ยนจากก๊าซธรรมชาติให้อยู่ในรูปเชื้อเพลิงเหลว (Gas-to-liquid, GTL) การเปลี่ยนชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิงเหลว (Biomass-to-liquid, BTL) และการเปลี่ยนถ่านหินให้เป็นเชื้อเพลิงเหลว (Coal-to-liquid, CTL)

ตารางที่ 1 ลักษณะสำคัญของพลังงานทดแทน GTL, BTL และ CTL

กระบวนการ	GTL	BTL	CTL
วัตถุดิบ	ก๊าซธรรมชาติ	ชีวมวล เช่น ฟืนถ่าน หญ้ากระต๊ากขยะมูล ฝอยแกลบกากอ้อย	ถ่านหิน
ผลิตภัณฑ์ที่ได้	Naphtha น้ำมันดีเซล สารเคมีต่างๆ	น้ำมันดีเซลเมทานอล แอมโมเนียไฮโดรเจน สารเคมีต่างๆ	เชื้อเพลิงเมทานอล แอมโมเนียกำมะถัน สารเคมีต่างๆ

ซึ่งในการแปลงให้เป็นของเหลวนั้นประกอบด้วยสามกระบวนการหลัก คือ

- (1) การทำก๊าซสังเคราะห์จากก๊าซธรรมชาติ
- (2) การนำก๊าซสังเคราะห์ผ่านกระบวนการ Fischer-Tropsch เพื่อแปลงเป็นเชื้อเพลิงเหลว
- (3) การปรับปรุงคุณภาพของเหลวเพื่อให้ได้น้ำมันดิบสังเคราะห์ดังที่แสดงในภาพที่ 1



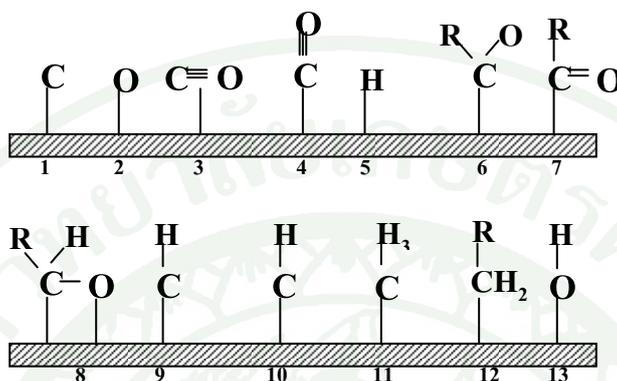
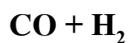
ภาพที่ 1 กระบวนการที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

ที่มา: Behbahani (2002)

2. กลไกการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการฟิชเชอร์-โทรปส์

ขั้นเริ่มต้น (Initiation or compound formation)

ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งโลหะแล้วแตกตัวออกเป็นอะตอมของคาร์บอน ออกซิเจนและไฮโดรเจน จากนั้นเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนจาก $*C$ ไปเป็น $*CH_2$ กลายเป็นสารกลุ่มเมทิลีน (Methylenes) โดยการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนต่างๆ สามารถแสดงได้ในภาพ



หมายเลข 1-5 คือ สารตั้งต้น



หมายเลข 6-8 คือ Oxygen-containing intermediates

หมายเลข 9-12 คือ Hydrocarbon intermediates

Main products: R-CH₃

R-CH=CH₂

R-CH₂-OH

H₂O

R:H or alkyl

ภาพที่ 2 การดูดซับทางเคมีในการกระบวนการฟิชเชอร์-โทรปส์

ที่มา: Schulz .et al. (1988) and Poorter (1981)

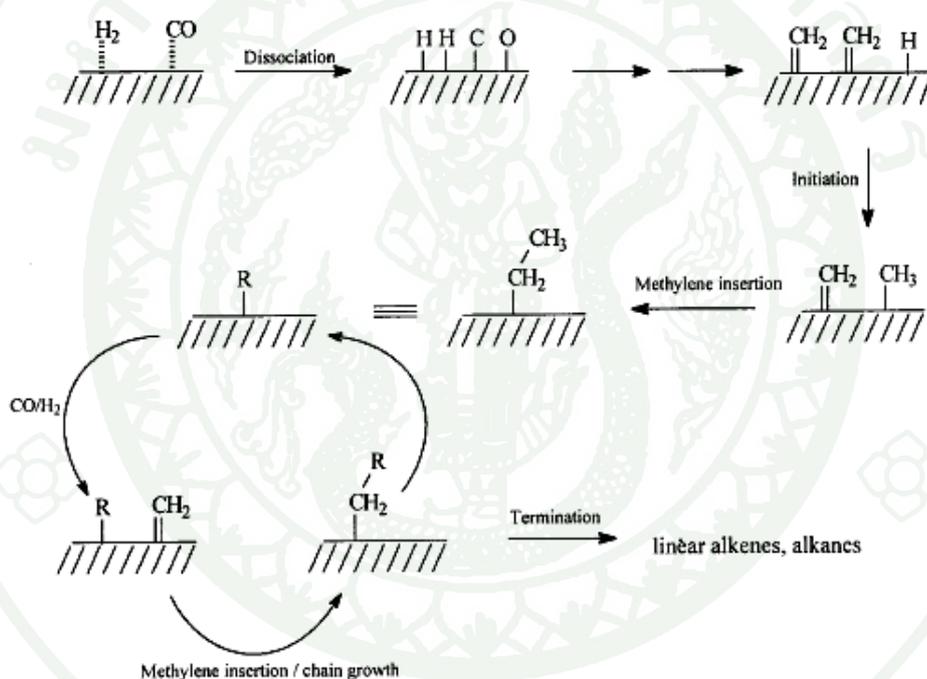
ขั้นเติบโต (Propagation of Hydrocarbon Chain Growth)

ในขั้นนี้เป็นการแทรกหมู่ -CH ลงในกลุ่มของสารที่อยู่ระหว่างปฏิกิริยาต่อกันเป็นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ขึ้นและยาวขึ้นเรื่อยๆ

ขั้นสิ้นสุด (Chain Termination)

เกิดการทำให้ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนกับสารที่อยู่ระหว่างปฏิกิริยาที่เป็น Alkyl chain ทำให้เกิดการรวมตัวเป็น Alkanes และเกิดการคายตัวของสารผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนออกจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.1 ขั้นการเติบโตของสายโซ่ปฏิกิริยา และขั้นสิ้นสุดปฏิกิริยาของกลไกอัลคิล (Alkyl mechanism) ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

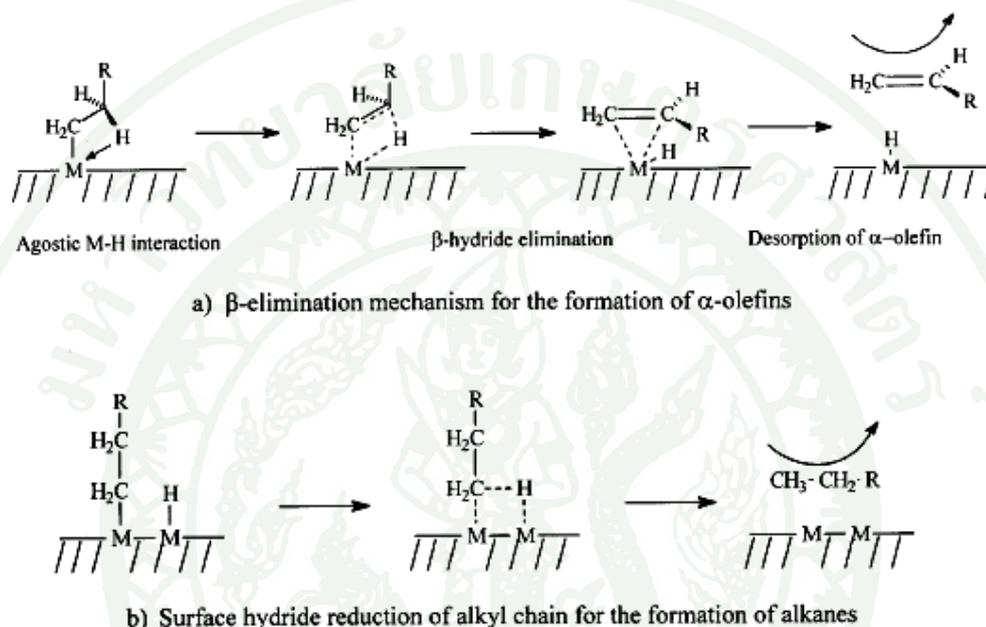


ภาพที่ 3 ขั้นเริ่มต้นปฏิกิริยาของกลไกอัลคิล (Alkyl mechanism) และขั้นเติบโตของสายโซ่ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

ที่มา: Overett *et al.* (2000)

เมื่อ Brady and Pettit (1981) ทำการ Diazomethane ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ Ni, Pd, Fe, Co, Ru หรือ Cu ในภาพที่ 3 โดยที่ H_2 ถูกผสมร่วมกับ Diazomethane และส่งผ่านไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการแตกตัวของโมเลกุลทั้งสองบนตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นเกิดการทำให้ปฏิกิริยาได้

เป็น Methyl ต่อขยายสายโซ่เกิดเป็นสายโซ่ที่ยาวและมีขนาดใหญ่ขึ้น (Chain growth propagation) ได้ผลิตภัณฑ์ตัวแรกก็คือ Ethylene แล้วเกิดการแทรกเข้า (Insertion) ของ Methylene ระหว่าง Methyl-Alkyl และขั้นตอนสุดท้ายของการขยายโซ่จะเกิดการปล่อย β -hydride จากนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็น α -olefins หรือ Alkanes นั้นก็ขึ้นอยู่กับปฏิกิริยารีดักชันของ surface hydrate ดังแสดงในภาพที่ 4



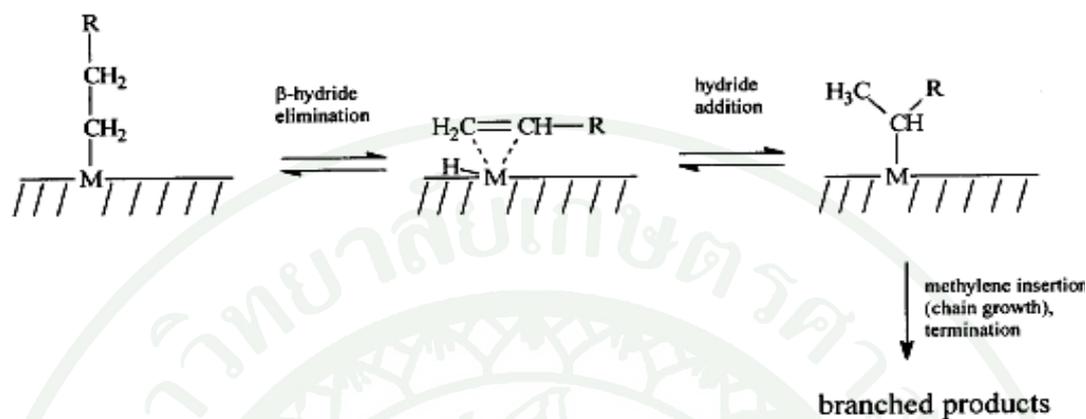
ภาพที่ 4 กลไกขั้นสิ้นสุดของสายโซ่ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

ที่มา: Overett *et al.* (2000)

2.1.1 การเกิดสายของผลิตภัณฑ์ฟิชเชอร์-โทรปส์

นอกเหนือจากผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่เป็น Methyl-branched ผลิตภัณฑ์ที่รองลงมา ยังประกอบไปด้วย Linear olefins, alkanes และ Oxygenates ที่มีอิทธิพลต่อการกระจายตัวของ ผลิตภัณฑ์ด้วย โดยการเกิดปฏิกิริยาเริ่มที่ Methylene เข้าไปแทรกระหว่าง Methyl-Alkyl โดยปกติแล้วในขั้นสิ้นสุดปฏิกิริยาจะมีกลุ่มของ β -hydride จะต้องถูกปล่อยออกจากโมเลกุล Linear surface alkyl species แต่สำหรับกรณีนี้ β -hydride สามารถผันกลับได้จากการเติม Hydride ลงไปในขั้นสิ้นสุดการขยายสายโซ่ ซึ่งอะตอมของไฮโดรเจนจะถูกเปลี่ยนไปอยู่ใน Alkyl chain แทน ทำให้ผลิตภัณฑ์เกิดเป็นพวก Branched products ขณะเดียวกันพวก Methyl-branched species อาจ

เกิดการฟอร์มตัวเป็นผลิตภัณฑ์ที่รองลงมา (Secondary products) โดยการ Re-adsorption ของ α -olefins เป็น 1-Methyl-branched alkyl species ดังแสดงในภาพที่ 5

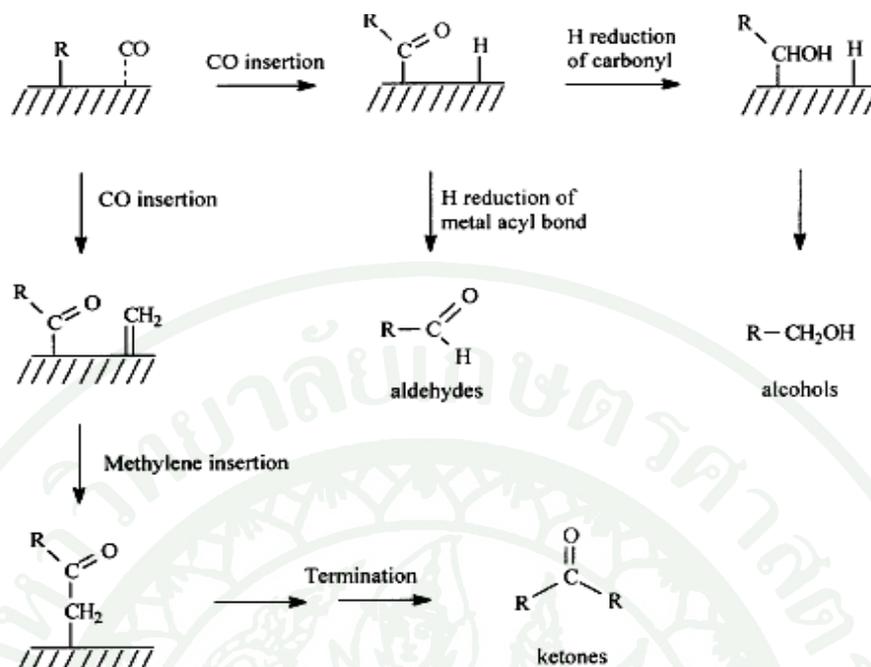


ภาพที่ 5 กลไกที่มักเกิดเป็นสายโซ่เมทิล (Methyl chains) ในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

ที่มา: Overett *et al.* (2000)

2.1.2 การเข้าแทนที่ของคาร์บอนิล (Carbonyl) ในการเกิดเป็นสารออกซิเจนเนต (Oxygenates)

การเกิด Oxygenates ประกอบไปด้วย Alcohols, Aldehydes, Acids และ Ketones ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยา Carbonyl จากนั้นไฮโดรเจนอะตอมจะทำปฏิกิริยารีดักชันกับพันธะ Metal-acyl species โดยผลิตภัณฑ์ที่เกิดโดยตรงก็คือ Alcohols และ Aldehydes แสดงในภาพที่ 6 ในการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์อะไรมากกว่ากันขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและสถานะในการทำปฏิกิริยา ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กมักจะเกิดเป็น Ethanol, methanol, *n*-propanol, acetic acid ตามลำดับ Dry (1996)

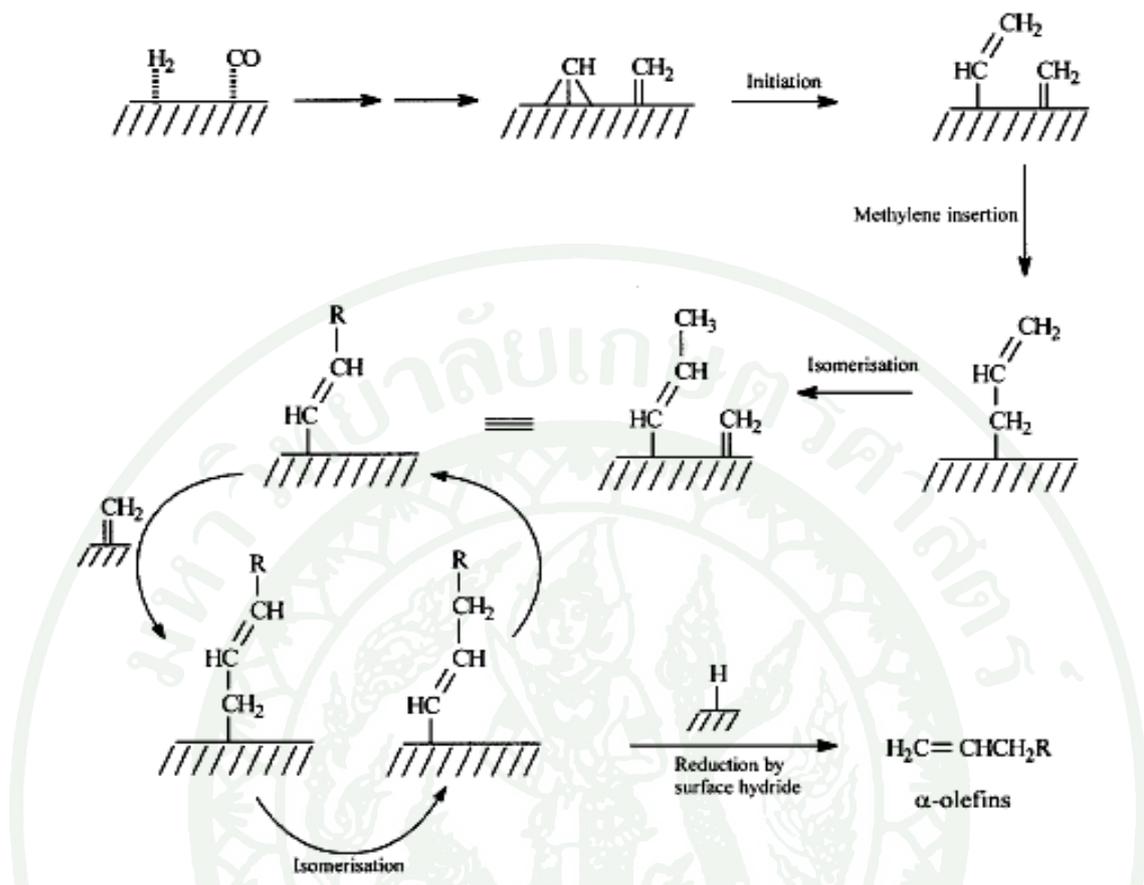


ภาพที่ 6 กลไกที่มักเกิดเป็นสารออกซิเจนเนต (Oxygenates) ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

ที่มา: Overett *et al.* (2000)

2.2 ขั้นตอนการเติบโตของสายโซ่ปฏิกิริยาและขั้นตอนสิ้นสุดปฏิกิริยาของกลไกอัลคิลินิล (Alkenyl mechanism) ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

การเกิดปฏิกิริยาของพวก Alkenyl คล้ายกับของ Alkyl แต่ซับซ้อนและยุ่งยากกว่าในขั้นเริ่มต้น Surface methyne ($\equiv CH$) และ Surface methylene ($=CH_2$) เกิดการรวมตัวกัน จากนั้น Vinyl species ก็เข้ามาทำปฏิกิริยากับ Surface methylene ได้เป็น Linear η^1 -allyl intermediates ($-CH_2CH=CH_2$) และเกิดการขยายตัวของสายโซ่โดย Allyl species จะเกิดปฏิกิริยา Isomerisation ได้เป็น Alkenyl (vinylic) species ($-CH=CHCH_3$) ในขั้นสิ้นสุดปฏิกิริยา Surface alkenyl species ถูกกำจัดด้วย Surface hydrogen เกิดเป็น free alkene ดังแสดงในภาพที่ 7, Maitlis (2004)

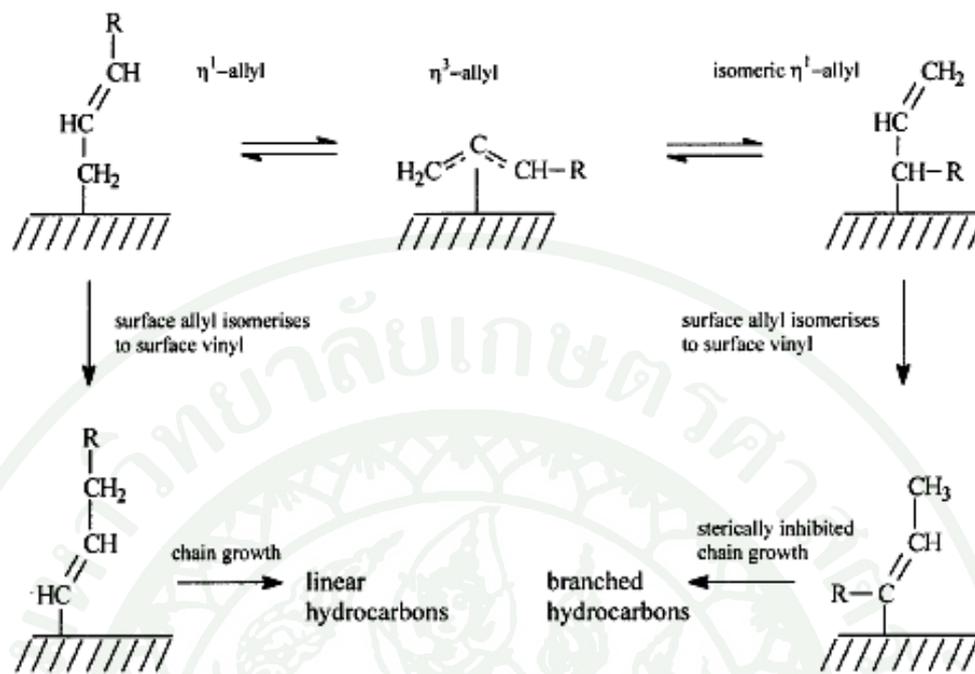


ภาพที่ 7 กลไกอัลคิไนต์ (Alkenyl mechanism) ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

ที่มา: Overett *et al.* (2000)

2.2.1 การเกิดของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon chains)

Linear η^1 -allyl intermediates ($-CH_2CH=CH_2$) สามารถที่จะเกิดเป็น Isomer branched η^1 -allyl ($-CH(R)CH=CH_2$) species โดยเกิดผ่าน η^3 -species ได้ดังแสดงในภาพที่ 8 จากนั้น Surface alkylisomerizes จะเข้ามาทำปฏิกิริยาแล้วเกิดการเปลี่ยนไปเป็น Surface alkenyl สายโซ่ขยายตัวออกไปเรื่อยๆจนกระทั่งเกิดเป็นโมเลกุลตัวยับยั้งที่เรียกว่า Steric hindrance of the alkyl เข้าไปจับยังตำแหน่ง α -chain แล้วเกิดการสิ้นสุดได้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดเป็น Branched hydrocarbons แต่ถ้า Surface alkenyl ที่เข้ามาทำปฏิกิริยาแล้วไม่เกิดลักษณะข้างต้นก็จะได้เป็น Linear hydrocarbons แทน



ภาพที่ 8 การเชื่อมต่อของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon chains) ในกลไกอัลคินิล (Alkenyl mechanism)

ที่มา: Overett *et al.* (2000)

2.2.2 การเกิดเป็นอัลเคน (Alkanes) และสารออกซิเจนเนต (Oxygenates)

การเกิด Alkanes นั้นจะเกิดผ่าน Alkenyl intermediates ให้ผลิตภัณฑ์เป็น Primary คือพวก α -oleffins ก่อน จากนั้นเกิดการเข้าร่วมของไฮโดรเจนโดยผลิตภัณฑ์ α -oleffins จะถูกเปลี่ยนไปเป็น Alkanes ซึ่งถ้ามีการให้อัตราการส่งผ่านก๊าซสูง การเกิดเป็น Alkanes ก็จะมีค่าต่ำ และการเกิดผลิตภัณฑ์เป็น α -oleffins จะเพิ่มสูงขึ้นแทน มีการอ้างอิงและสรุปได้ว่า การเกิดเป็นสารประกอบ Oxygenates ขึ้นอยู่กับการเข้าไปแทรกที่ตำแหน่ง Surface hydrocarbon species ของโมเลกุลคาร์บอนมอนอกไซด์

3. ตัวเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ (Catalysts)

3.1 โลหะว่องไว (Active metals)

ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ ที่นิยมใช้ได้แก่ Fe, Co, Ni และ Ru โดยเมื่อพิจารณาราคาองค์ประกอบทั้งในด้านราคาและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์พบว่า Ru เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวที่สุดในบรรดาตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดแต่เนื่องจากมีราคาแพงและให้ผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนสูงที่อุณหภูมิความดันสูงนอกจากนี้ยังมีแนวโน้มการเลือกเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลสูงที่มีลักษณะเป็นไข (High molecular waxes) ในขณะที่ Ni แม้ราคาจะไม่แพงเท่ากับ Ru แต่ความจำเพาะเจาะจงในการเกิดเป็นมีเทนนั้นมีปริมาณสูงเช่นกัน

III IV V VI VII VIIIa VIIIb VIIIc Ib

					Fe	Co	Ni	
					Ru	Rh		
				Re	Os			

ภาพที่ 9 แผนภาพพีริออดิก (Periodic table) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถใช้ในการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปส์

ที่มา: Ponce (1984)

3.1 อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและโคบอลต์ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

ในปัจจุบันตัวเร่งปฏิกิริยาที่พบว่ามีการใช้กันมากในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ คือ Fe และ Co โดยโคบอลต์นั้นถึงแม้ว่ามีราคาแพงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก แต่มีระยะเวลาการใช้งานสูงกว่าอีกทั้งยังสามารถเกิดผลิตภัณฑ์ปริมาณมากที่สุดส่วนของก๊าซสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วน H_2/CO สูงต่างจากเหล็กที่เกิดปฏิกิริยาและให้ผลิตภัณฑ์ปริมาณมากที่สุดส่วน H_2/CO ต่ำนอกจากนี้ยังเลือกเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนพันธะเดี่ยวที่เป็นโซ่ตรงต่างจากเหล็กที่ถึงแม้ว่ามีความว่องไวน้อยกว่าโคบอลต์และให้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรคาร์บอนและไฮโดรคาร์บอนพันธะคู่ที่มีมวลโมเลกุลต่ำ นอกจากนี้ยังมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนไปเป็นสารจำพวกแอลกอฮอล์ มากกว่าโคบอลต์ แต่เหล็กก็มีข้อได้เปรียบหลายอย่างเช่น มีราคาถูกกว่า เกิดผลิตภัณฑ์มีเทน (CH_4) ปริมาณน้อย เร่งการเกิดปฏิกิริยา

วอเตอร์แก๊สชิฟ (Water-gas-shift reaction) เกิดแก๊สไฮโดรเจนที่ช่วยเพิ่มอัตราส่วนแก๊สสังเคราะห์ H_2/CO ในการทำปฏิกิริยาอีกด้วย อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กสามารถเกิดเฟสเหล็กคาร์ไบด์ (Iron carbides) โดยการรวมตัวกับคาร์บอนที่ได้จากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งนับได้ว่าเป็นส่วนหนึ่งที่เป็นพื้นผิวว่างไว (Active site) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กอีกชนิด Hayakawa (2006)

ตารางที่ 2 การเปรียบเทียบคุณสมบัติต่างๆ ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและโคบอลต์

ลักษณะ	เหล็ก (Fe)	โคบอลต์ (Co)
การสังเคราะห์	การตกตะกอนที่รวมกัน	การตกตะกอน
ตัวรองรับ	-	$TiO_2 > Al_2O_3 > SiO_2 > MgO$
การเกิดอันตรายกิริยา	Weak	Better
สัดส่วน H_2/CO	เกิดปฏิกิริยา W.G.S. มาก	เกิดปฏิกิริยา W.G.S. น้อย
เฟสว่างไว	$Fe \rightarrow Fe_3C \rightarrow Fe_5C_2$	โลหะ Co
อิทธิพลของน้ำ	$Fe_5C_2 \rightarrow Fe_3C$	-
ความว่างไวในปฏิกิริยา	น้อย	มาก
ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์	โอเลฟิน	พาราฟิน
การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ (α)	α น้อย	α มาก
ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง	คาร์บอนไดออกไซด์	น้ำ
ความว่างไว	มีความว่างไวต่อซัลเฟอร์	มีความว่างไวต่อซัลเฟอร์สูงกว่า
ช่วงสภาวะการใช้งาน	ช่วงสภาวะปฏิกิริยากว้าง	ช่วงสภาวะปฏิกิริยาจำกัด
ราคา	ต่ำ	สูง (250 เท่า)
ช่วงอายุการใช้งาน	สั้น (หลายอาทิตย์)	ยาวกว่า (หลายปี)
การนำกลับมาใช้ใหม่	ง่าย	ยาก

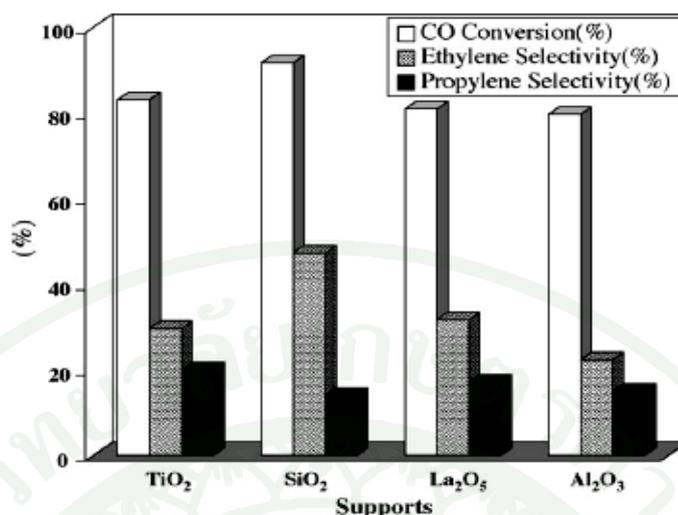
ที่มา: Williams (2002)

4. ตัวรองรับ (Support)

ตัวรองรับจัดเป็นองค์ประกอบหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากตัวรองรับจะทำหน้าที่ช่วยในเรื่องของโครงสร้างแล้วยังช่วยในเรื่องการกระจายตัวของโลหะด้วยเพราะถ้าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโลหะกับตัวรองรับมีค่าสูงจะทำให้การกระจายตัวของโลหะเกิดขึ้นได้ดี ตลอดจนการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ดังนั้นก็จริงต้องคำนึงถึงคุณสมบัติต่างๆของตัวรองรับเช่น พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากถ้าพื้นที่ผิวทั้งหมดเป็นตำแหน่งว่างไว้ในกาเกิดปฏิกิริยาจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้รวดเร็วและดีกว่า ในขณะที่เดียวกันเรื่องของรูปร่างและขนาดของรูพรุนก็สำคัญเนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปแบ่งได้หลายขั้นตอนซึ่งถ้าขั้นกำหนดปฏิกิริยา (Rate limiting step) เกิดภายในรูพรุนดังนั้นขนาดและรูปร่างของรูพรุนจะเป็นตัวกำหนดการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆและขนาดของรูพรุนยังเป็นตัวควบคุมขนาดของโลหะที่กระจายตัวบนตัวรองรับ ตลอดจนลดการเกิดสถานะที่อนุภาคของโลหะหลอมรวมตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ที่อุณหภูมิสูงเรียกว่า ซินเทอริง (Sintering) โดยปกติทั่วไปตัวรองรับที่นิยมใช้ได้แก่ Al_2O_3 , SiO_2 , Zeolites, TiO_2 และ Activated carbon เป็นต้น

4.1 อิทธิพลของรองรับในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

เกิดงานวิจัยที่ทำการศึกษเกี่ยวกับตัวรองรับ พบว่าสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนตัวรองรับอะลูมินาในถึงกวนแบบต่อเนื่องให้ค่าการเลือกเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนพันธะคู่สูงกว่าเมื่อเทียบกับบนตัวรองรับซิลิกา Bukur and Sivaraj (2002) ในทางตรงกันข้ามตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ พบว่าตัวรองรับที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาในถึงกวน คือ อะลูมินาเนื่องด้วยเรื่องของการเสถียรที่อุณหภูมิไม่ถูกรีดิวซ์ได้ง่ายและเสียพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงต่ำกว่าตัวรองรับซิลิกาและไทเทเนียมและยังคงความว่างไว้ในการทำปฏิกิริยาได้ดีกว่าด้วย (Jacobset *al.*, 2002) ต่อจากนั้นจึงเกิดงานวิจัยตามมาภายหลังเพื่อทำการศึกษถึงตัวรองรับที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาตกตะกอนโลหะโคบอลต์-เหล็ก (Mirzaei *et al.*, 2005) ร่วมโดยตัวรองรับที่ใช้ได้แก่ TiO_2 , SiO_2 , La_2O_3 และ Al_2O_3 พบว่าตัวรองรับที่เหมาะสมสำหรับโลหะร่วมโคบอลต์-เหล็กคือ SiO_2 โดยพิจารณาจากค่าการแปลงผันของก๊าซและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์แสดงดังภาพที่ 10



ภาพที่ 10 อิทธิพลของตัวรองรับชนิดต่างๆ ที่ส่งผลต่อค่าความว่องไวและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ในการเกิดปฏิกิริยา

ที่มา: Mirzaei *et al.* (2005)

4.2 การเตรียมตัวรองรับซิลิกาโดยวิธีโซล-เจล (Sol-Gel method Preparation)

กระบวนการโซล-เจล เป็นกระบวนการเตรียมวัสดุที่ต้องการความบริสุทธิ์สูง โดยทั่วไปกระบวนการโซล-เจลเป็นกระบวนการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่าโซล (sol) ซึ่งส่วนมากอยู่ในรูปของสารแขวนลอยที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1.0 ไมครอนไปเป็นของแข็งที่เรียกว่าเจล (gel) ปฏิกิริยาที่สำคัญในกระบวนการโซล-เจลมี 3 ปฏิกิริยาคือปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ปฏิกิริยาการควบแน่นน้ำ (water condensation) และปฏิกิริยาการควบแน่นแอลกอฮอล์ (alcohol condensation) ขั้นตอนการเตรียมโซล-เจลโดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 5 ขั้นตอนดังนี้

1. การเกิดโซล (formation of sol)
2. การเกิดเจล (formation of gel)
3. การบ่ม (aging)
4. การทำแห้ง (drying)
5. การให้ความร้อน (heat treatment)

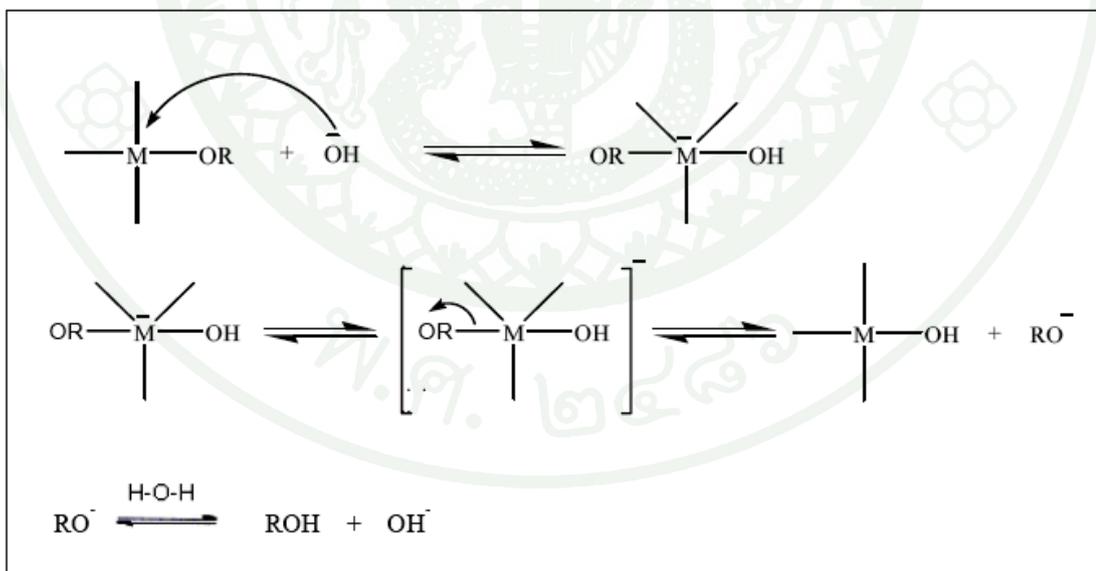
4.2.1 การเกิดโซล (formation of sol)

ขั้นตอนแรกของการทำโซลคือการผสมสารตั้งต้นกับน้ำสารตั้งต้นที่นิยมใช้มักเป็นสารประกอบของโลหะหรือถึงโลหะที่ล้อมรอบด้วยลิแกนด์ที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเช่น โลหะอัลคอกไซด์ $M(OR)_n$ เมื่อ $R = CH_3-, C_2H_5-, C_3H_7-$ เป็นต้นและ $M =$ โลหะเช่น Si, Zr, Ti, Al, Sn, Ce ปกติในการทำโซล-เจลมักจะนิยมใช้โลหะอัลคอกไซด์ เป็นสารตั้งต้นเนื่องจากสารประเภทนี้ทำปฏิกิริยากับน้ำได้ดีโดยเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสอย่างช้าๆแล้วเกิดเป็นสาร $M-OH$ ปฏิกิริยาในขั้นนี้อาจเกิดได้เร็วขึ้นถ้าเติมกรดหรือเบสลงไปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายดังหัวข้อต่อไป

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งเกิดขึ้นดังนี้

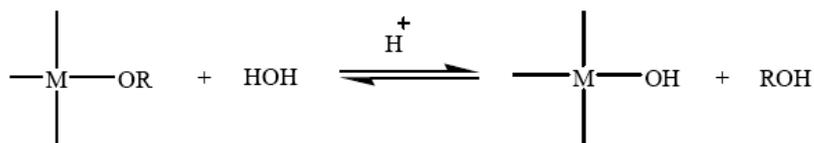


กลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นดังนี้

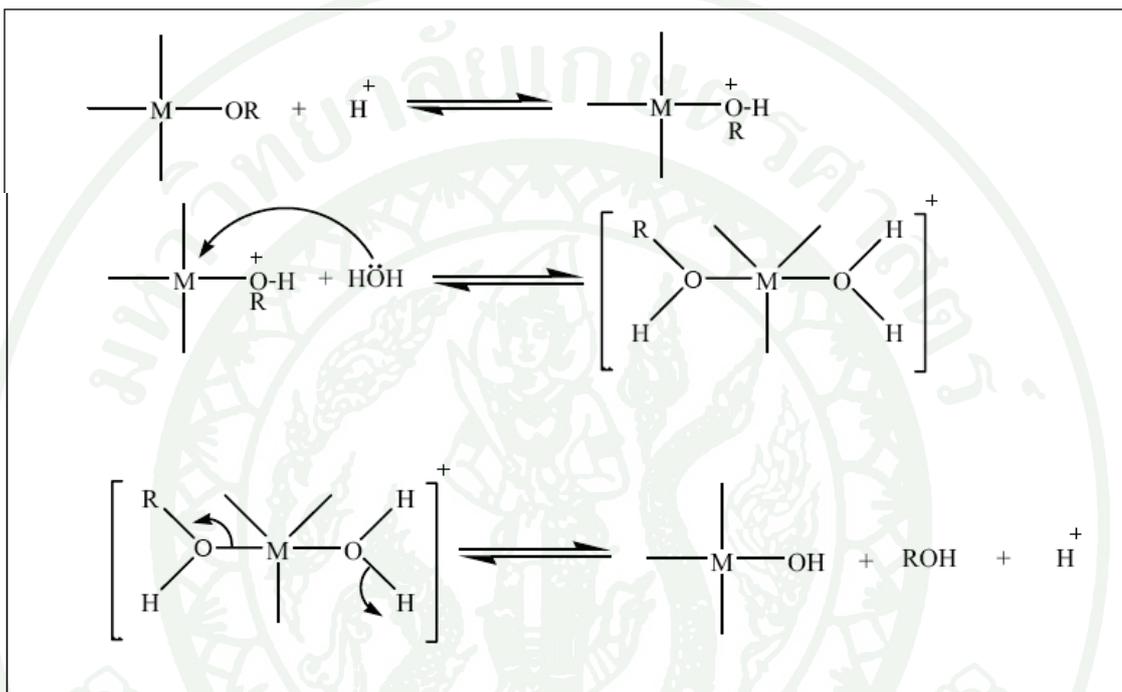


ผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ $-M-OH$, แอลกอฮอล์ (ROH) และได้ตัวเร่งปฏิกิริยา OH^- กลับคืนมา

ไฮโดรไลซิส:



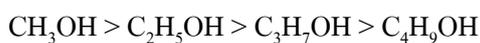
กลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นดังนี้



ผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ $-M-OH$ แอลกอฮอล์ (ROH) และได้ตัวเร่งปฏิกิริยา H^+ กลับคืนมา ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะเกิดได้ดีถ้าส่วนผสมเป็นเนื้อเดียวกันกับโลหะอัลคอกไซด์ ในกรณีที่ไม่ผสมเป็นเนื้อเดียวกันการเติมสารบางชนิดจะช่วยให้รวมเป็นเนื้อเดียวกันได้ เช่นการเติมแอลกอฮอล์จะช่วยให้ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเกิดได้ดีขึ้นเกิดหมู่ $-M-OH$ เป็นจำนวนมากแต่การเติมแอลกอฮอล์อาจเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงคือแอลกอฮอล์อาจเข้าไปแทนที่หมู่ $-OR$ ในโลหะอัลคอกไซด์ เช่นปฏิกิริยาการแทนที่ของสารตั้งต้นโลหะเอทอริกไซด์ ($M(OEt)_n$) กับแอลกอฮอล์ (ROH) ชนิดต่างๆ โดย $R = CH_3-, C_2H_5-, C_3H_7-, C_4H_9-$ เป็นดังนี้



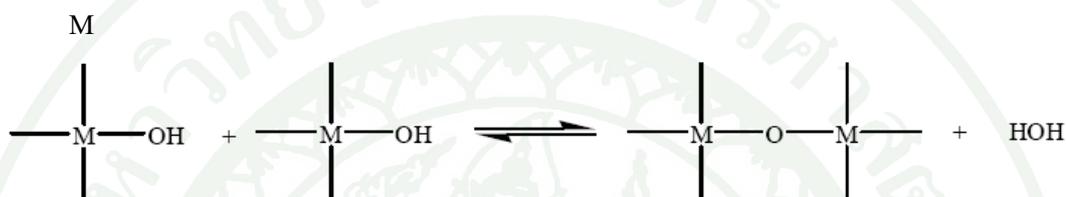
ลำดับความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์จากมากไปน้อยเป็นดังนี้



4.2.2 การเกิดเจล (formation of gel)

เจลเกิดจากปฏิกิริยาการควบแน่นของ $-M-OH$ ที่เป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสหลังการควบแน่นจะเกิดหมู่ $-M-O-M-$ ขึ้นซึ่งการควบแน่นนั้นแบ่งออกเป็น 2 แบบคือการควบแน่นน้ำและการควบแน่นแอลกอฮอล์

1. การควบแน่นน้ำ (water condensation) หลังการควบแน่นจะได้ H_2O และ $-M-O-$



2. การควบแน่นแอลกอฮอล์ (alcohol condensation) หลังการควบแน่นจะได้ ROH และหมู่ $-M-O-M-$



ภายใต้สภาวะต่างๆ ไปการควบแน่นจะเกิดควบคู่ไปกับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสซึ่งจะเกิดขึ้นมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับจำนวน โมลของน้ำต่อจำนวน โมลของสารตั้งต้นซึ่งเรียกว่าอัตราส่วนไฮโดรไลซิส (hydrolysis ratio, h)

$$h = \text{จำนวนโมลของน้ำ} / \text{จำนวนโมลของสารตั้งต้น}$$

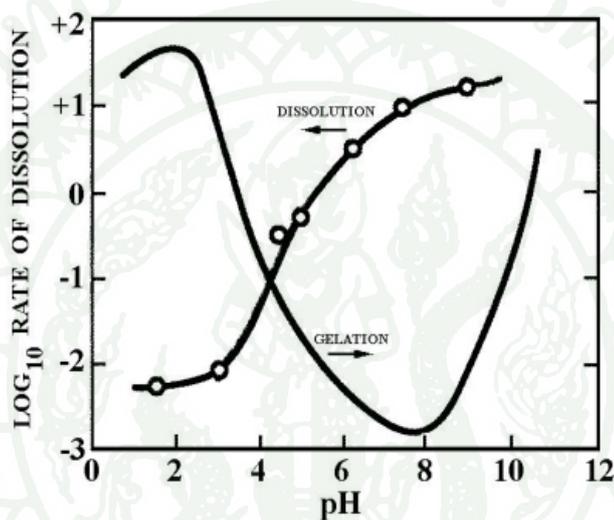
ผลของค่า h ต่อการเกิดเจลแบ่งออกเป็น 3 กรณีดังนี้

กรณีที่ 1; $h < 1$ แสดงว่ามีจำนวน โมลของน้ำน้อยกว่าจำนวน โมลของสารตั้งต้นทำให้หมู่ $-M-OH$ เกิดได้น้อยดังนั้นจึงเกิดหมู่ $-M-O-M-$ น้อย

กรณีที่ 2; $1 < h < \text{จำนวนหมู่ของอัลคอกไซด์ในสารตั้งต้น}$ กรณีนี้จำนวน โมลของน้ำมากกว่าจำนวน โมลของสารตั้งต้นแต่น้อยกว่าจำนวนหมู่ของอัลคอกไซด์ในสารตั้งต้นจึงทำให้

หมู่อัลคอกไซด์ (M-OR) ในสารตั้งต้นเพียงบางหมู่เท่านั้นที่เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำแล้วกลายเป็นหมู่ -M-OH- ส่งผลให้ควมแน่นเป็น -M-O-M- ได้น้อยโอกาสเกิดการเชื่อมขวางเป็นพอลิเมอร์จึงเกิดได้น้อยด้วย

กรณีที่ 3; $h >$ จำนวนหมู่ของอัลคอกไซด์ในสารตั้งต้นกรณีนี้จำนวนโมลของน้ำมากกว่าจำนวนหมู่อัลคอกไซด์ ทำให้เกิดหมู่ -M-OH- ได้มาก จึงเกิด -M-O-M- ได้มากขึ้นด้วยและมีโอกาสเกิดการเชื่อมขวางเป็นพอลิเมอร์ได้มาก



ภาพที่ 11 อัตราของการรวมตัวเป็นเจลสัมพันธ์ซึ่งกันกับฟังก์ชันของ pH

- Acid-catalyzed

— yield primarily linear or randomly branched polymer



- Base-catalyzed

— yield highly branched clusters



ภาพที่ 12 ผลของ pH ที่มีต่อลักษณะของเจลที่ได้

ที่มา: Brinker and Scherer (1990)

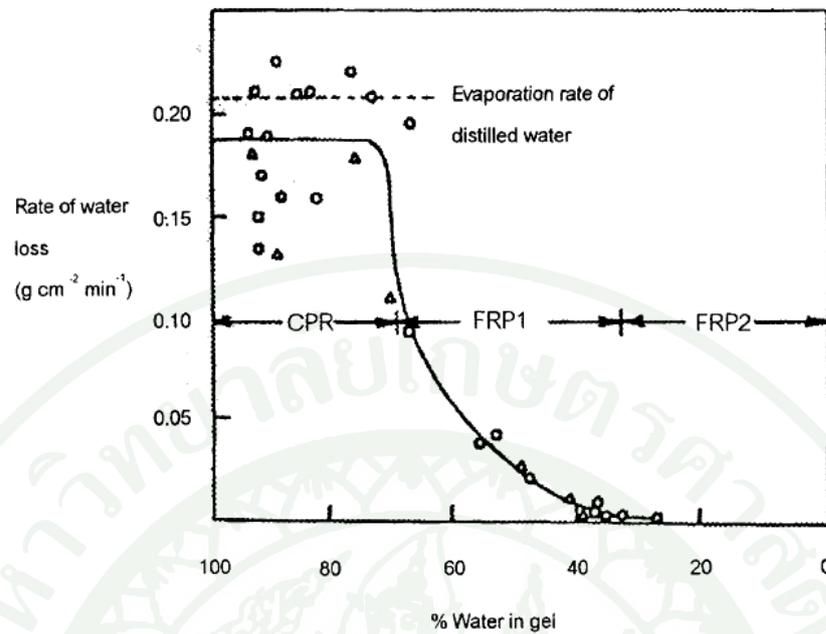
4.2.3 การบ่ม (aging)

การบ่ม หมายถึงช่วงระยะเวลาในการทำให้เกิดเจลอย่างสมบูรณ์ ซึ่งในช่วงระยะเวลาที่ปฏิกิริยาการควบแน่นจะเกิดขึ้นมากมายความแข็งแรงของพันธะ -M-O-M- เพิ่มขึ้นเจลเหนียวขึ้นและตัวทำละลายระเหยออกจากโครงสร้างด้วยดังนั้นอุณหภูมิจึงมีผลต่อการบ่ม นอกจากนี้ยังมีอิทธิพลของออสโมซิส (osmosis) เข้ามาเกี่ยวข้องด้วยเช่นในระบบที่เป็นสารละลายผสมระหว่างแอลกอฮอล์กับน้ำเนื่องจากแอลกอฮอล์ระเหยได้ง่ายกว่าน้ำทำให้มีความเข้มข้นของสารละลายแตกต่างกันในบางบริเวณจึงเกิดการแพร่ของสารจากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงไปสู่บริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำกว่าส่งผลให้เจลเกิดการหดตัวและมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น

4.2.4 การทำแห้ง (drying)

การทำแห้งคือการไล่ของเหลวในรูพรุนออกจากโครงตาข่ายของเจล โดยในช่วงแรกอัตราการระเหยของของเหลวภายในรูพรุนมีค่าคงที่ซึ่งงานจะหดตัวในปริมาตรเท่ากับปริมาตรของของเหลวที่ถูกระเหยออกไปจากนั้นการระเหยจะเริ่มยากขึ้นส่งผลให้เกิดการหดตัวของเจล นอกจากนี้การไล่ของเหลวออกจากรูพรุนที่มีขนาดเล็กจะทำให้ยากกว่ารูพรุนที่มีขนาดใหญ่เนื่องจากมีอิทธิพลของความดันคาпилลารี (capillary pressure) เข้ามาเกี่ยวข้อง โดยค่าความดันคาพิลลารีจะสูงเมื่อรูพรุนมีขนาดเล็กและจะมีค่าต่ำเมื่อรูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้นซึ่งถ้าหากขนาดรูพรุนในเจลมีความแตกต่างกันมากก็จะทำให้ความดันคาพิลลารีของรูพรุนที่อยู่ติดกันมีค่าต่างกันมากส่วนของผนังรูพรุนต้องรับภาระแรงดันนี้นำไปสู่การยุบตัวของโครงสร้างรูพรุนได้ วิธีที่จะทำให้เป็นโครงตาข่ายไว้ได้คือการทำให้มีความแตกต่างของความดันนี้น้อยที่สุด

บางกรณีอาจทำแห้งที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตด้วยการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นของไหล (กึ่งของเหลวกึ่งไอ) แล้วจึงค่อยๆเปลี่ยนเป็นไอ เพื่อหลีกเลี่ยงการแตกหักและยุบตัวของโครงสร้างรูพรุน เจลที่ผ่านกระบวนการทำแห้งที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตนี้เรียกว่า แอโรเจล (Aerogel) ซึ่งกระบวนการนี้จะใช้ต้นทุนที่สูง ส่วนเจลที่ได้จากกระบวนการทำแห้งที่สภาวะปกติเป็นการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นก๊าซโดยตรงจะเรียกว่า ซีโรเจล (Xerogel) ซึ่งเราสามารถควบคุมอัตราปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการควบแน่นเพื่อให้เจลมีขนาดรูพรุนสม่ำเสมอ ตลอดจนมีการกระจายตัวของรูพรุนมากขึ้นร่วมกับการทำแห้งที่สภาวะปกติได้



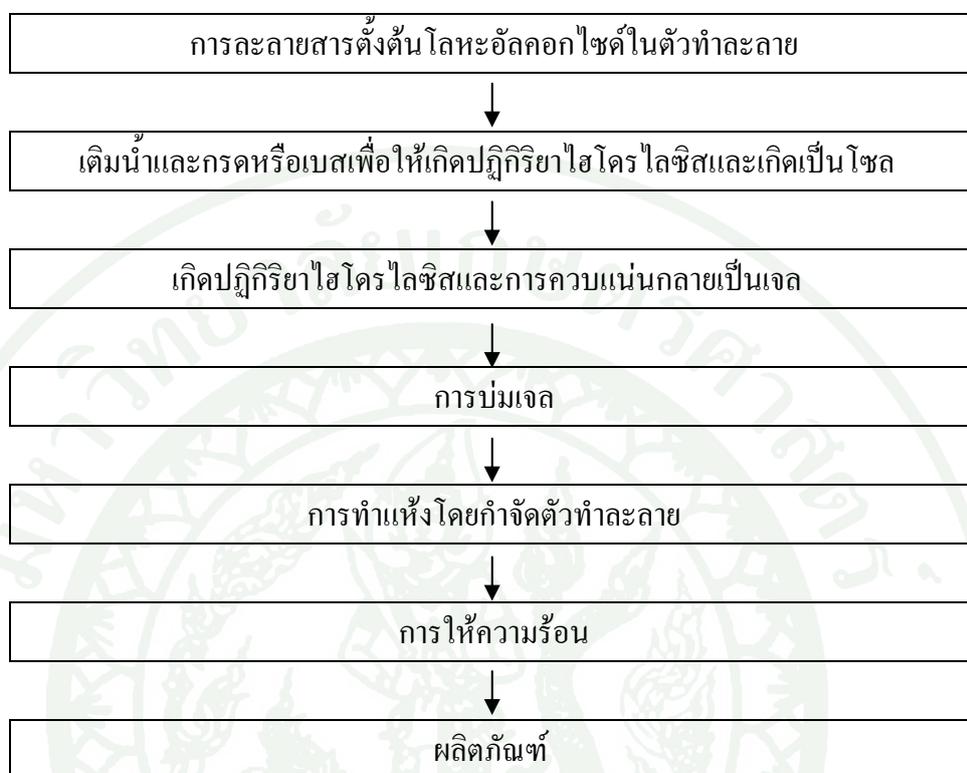
ภาพที่ 13 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการสูญเสียน้ำต่อพื้นที่ผิวกับปริมาณน้ำที่เหลืออยู่ในเจล และแสดงการแบ่งการทำแห้งทั้งสามช่วง

ที่มา: Brinker and Scherer (1990)

4.2.5 การให้ความร้อน (heat treatment)

การให้ความร้อนเป็นขั้นตอนการนำเจลมาเผาในสภาวะที่มีก๊าซที่ว่องไวเช่นการเผาในบรรยากาศของอากาศในบรรยากาศออกซิเจนโดยการเพิ่มความร้อนมากขึ้นเรื่อยๆเพื่อเป็นการกำจัดสารอินทรีย์ที่ยังอยู่ในโครงสร้างออกไปเหลือไว้เฉพาะวัฏภาคของแข็งในรูปของสารประกอบออกไซด์ที่เกิดการหลอมรวมกันเป็นผลึกของแข็งที่มีโครงสร้างต่างๆกันปัจจัยที่สำคัญสำหรับการเผาได้แก่ อุณหภูมิที่เผาอัตราการให้ความร้อนระยะเวลาในการให้ความร้อนและสภาวะบรรยากาศการเผา

ขั้นตอนกระบวนการเกิดโซล-เจลสามารถสรุปเป็นแผนภาพได้ดังนี้



ภาพที่ 14 แผนภาพแสดงขั้นตอนของกระบวนการโซล-เจล

5. โพรโมเตอร์ (Promoters)

โพรโมเตอร์เป็นสารที่เติมลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไว การเลือกเกิด และสร้างความเสถียรให้กับตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น ในบางกรณีโพรโมเตอร์อาจมีการเติมเข้าไปในสารตั้งต้นในปริมาณเล็กน้อย ซึ่งจะช่วยให้ทำหน้าที่ในการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา โพรโมเตอร์นั้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ

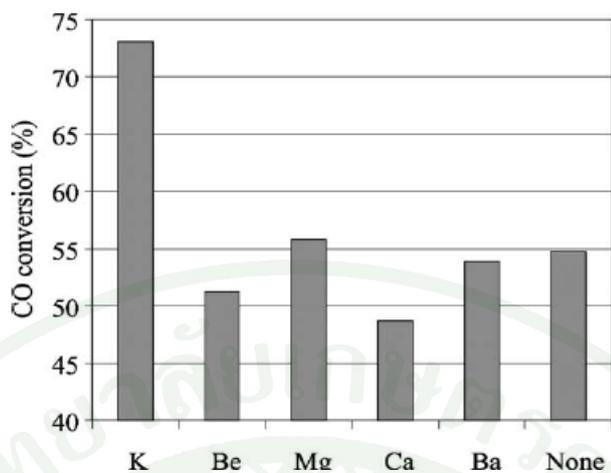
1) เท็กซ์เจอร์โปรโมเตอร์ (Textural promoter) ส่วนมากเป็นสารเนื้อที่ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อป้องกันการรวมตัวของผลึกที่เกิดเนื่องจากความร้อนโดยอยู่ในภาพที่เป็นอนุภาคขนาดเล็กที่ช่วยแยกอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริงจากการเข้ามาสัมผัสซึ่งกันและกันทำให้ไม่เกิดการรวมตัวซึ่งเป็นการช่วยป้องกันและลดการสูญเสียพื้นที่ผิวที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการใช้งาน อนุภาคของเท็กซ์เจอร์โปรโมเตอร์จะต้องมีขนาดเล็กกว่าขนาดของสปีชีส์ที่ว่องไว ต้องมีการ

กระจายตัวที่ดี และต้องไม่เกิดปฏิกิริยาหรือเกิดเป็นสารละลายของแข็งกับตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับเต็กเจอร์ลโปรโมเตอร์ที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์ทรอปซ์ เช่น ทองแดง (Cu) และ อลูมินา (Alumina)

2) สตรักเจอร์ลโปรโมเตอร์ (Structural promoter) จะมีผลทางด้านเคมีมากกว่าเต็กเจอร์ลโปรโมเตอร์โดยเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งโปรโมเตอร์ประเภทนี้จะมีผลต่อปริมาณการเกิดของผลิตภัณฑ์โปรโมเตอร์ประเภทนี้ ส่วนใหญ่จะเป็นโลหะที่อยู่ในหมู่ 1 เช่น Li, Na และ K เป็นต้น

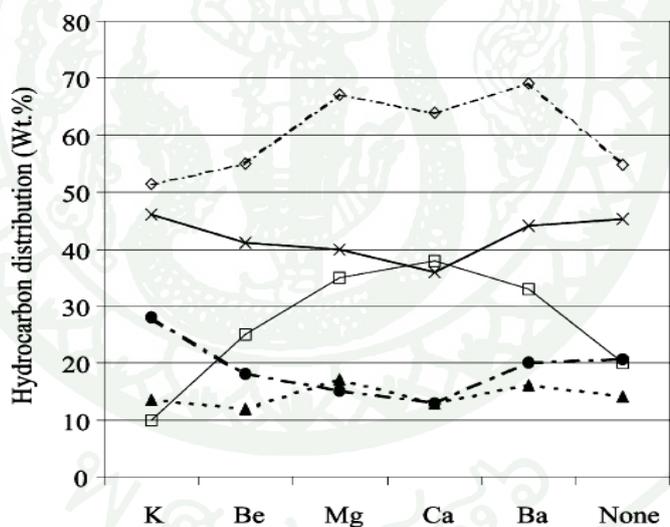
5.1 อิทธิพลของตัวโปรโมเตอร์ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

เมื่อทำการพิจารณาคุณสมบัติของโลหะที่เหมาะสมกับการใช้เป็นโปรโมเตอร์ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กพบว่าโลหะหมู่ 2 ได้แก่ Be, Mg, Ca, Ba ให้ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำกว่าโลหะ K แต่ยังคงให้ค่าสูงกว่าการไม่ได้เติมโปรโมเตอร์เลยดังแสดงในภาพที่ 15 จึงเกิดการประเมินผลที่เกิดขึ้นว่าการเติมโปรโมเตอร์เป็นการช่วยเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาแต่โลหะที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กก็คือ K แต่อย่างไรก็ดีโลหะหมู่ 2 นี้ โดยเฉพาะ Ba จะให้ค่า Water gas shift activity สูงกว่า K แต่ Mg และ Ca มีการเกิดค่าดังกล่าวต่ำมากและยังต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีโปรโมเตอร์ โดยธรรมชาติของโลหะหมู่ 1 มักจะให้อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นไฮโดรคาร์บอนเหลวสูงในขณะที่โลหะหมู่ 2 แต่ K กลับให้ค่าอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็น C_5-C_{11} ต่ำแต่ในขณะเดียวกันก็ให้ค่าการเกิด C_1-C_4 สูง เมื่อเทียบกับโลหะหมู่ 2 และการที่ไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ แสดงได้ดังภาพที่ 16



ภาพที่ 15 อิทธิพลของโปรโมเตอร์ต่างๆต่อค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

ที่มา: Luo and Davis (2003)



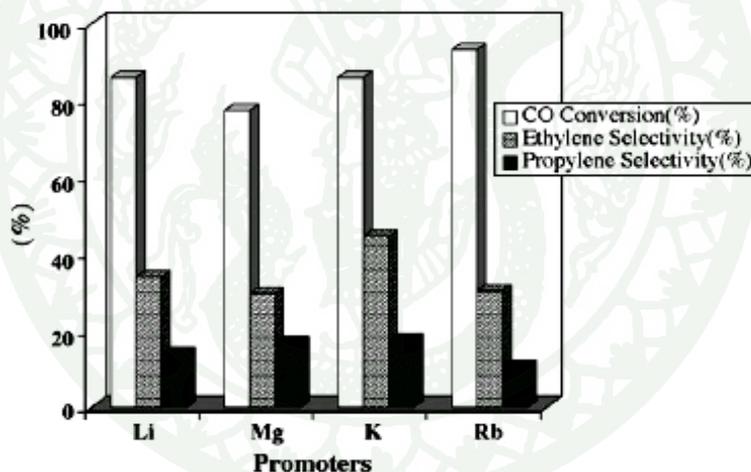
ภาพที่ 16 แสดงอิทธิพลของโปรโมเตอร์ต่อการกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนที่ 20% การแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (x; C₁-C₄, □; C₅-C₁₁, ▲; C₁₂-C₁₈, ●; C₁₉⁺, ◇; C₅⁺)

ที่มา: Luo and Davis (2003)

นอกจากนี้ Storch *et al.* พบว่าในการเติมคอปเปอร์โปรโมเตอร์นั้นค่อนข้างช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก หรือโคบอลต์มีความว่องไวขึ้น ยกเว้นนิกเกิล ซึ่งคอปเปอร์นั้นช่วยให้ทำการ

Reduce ที่อุณหภูมิต่ำลงได้ง่าย และไม่ก่อให้เกิดมีเทน แต่ไม่สามารถปรับปรุง Selectivity ของ Hydrocarbon ให้ดีขึ้นได้มากนัก

ภายหลังมีการทดสอบกับปฏิกิริยาที่มีโลหะโคบอลต์ร่วมกับเหล็ก (Mirzaei *et al.*, 2005) โดยโปรโมเตอร์ที่ใช้ในการทดสอบได้แก่ Li, K, Mg และ Rb พบว่าที่เหมาะสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร่วมกับเหล็กคือ K โดยให้ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงถึง 90 % และยังเพิ่มการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนและพอลิเอทิลีนสูงกว่าโปรโมเตอร์ตัวอื่นและเมื่อพิจารณาถึงโลหะหมู่เดียวกันแบบ Li และ Rb ก็พบว่าให้ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่า Li แต่ต่ำกว่า Rb แต่ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ทั้งสองชนิดสูงกว่าโลหะทั้งสองชนิด นอกจากนี้ถ้าทำการเปรียบเทียบกับโลหะหมู่ 2 อย่าง Mg จะพบว่าค่าการแปลงผันของก๊าซตลอดจนค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ทั้งสองมีค่าต่ำกว่าดังแสดงในภาพที่ 17.



ภาพที่ 17 แสดงอิทธิพลของตัวโปรโมเตอร์ชนิดต่างๆต่อความว่องไวและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาตะกั่ว-โคบอลต์ร่วม

ที่มา: Mirzaei *et al.* (2005)

จึงเกิดการสรุปเปรียบเทียบชนิดของโปรโมเตอร์ที่พบบ่อยดังแสดงในตารางที่ 3

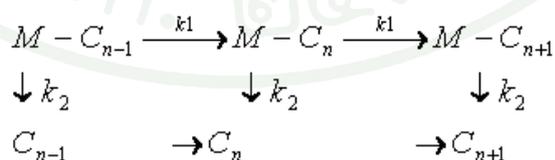
ตารางที่ 3 คุณสมบัติของโปรโมเตอร์ต่างๆต่อปฏิกิริยารีดักชันและความว่องไวในการทำปฏิกิริยาเมื่อใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา

Promoter		
	Catalyst Reduction	Activity/Selectivity
↑ Reactivity	Ru	Li
	Pd	Na
	Pt	K (Optimal)
	Re	Rb
	Cu	Zr

ที่มา: Bukur *et al.* (2002)

6. การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (Selectivity)

ในการเกิดผลิตภัณฑ์ (Selectivity) นอกจากจะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วยังขึ้นอยู่กับความชอบในการต่อสายโซ่โดยความน่าจะเป็นในขั้น Terminal step ที่เรียกว่า “Chain growth probability parameter; α ” ได้จากการทดลอง เมื่อทำการพลอตค่าระหว่าง $\log W_n / n$ กับ n เมื่อ n คือ Carbon number W_n คือ Mass particular product ได้ความสัมพันธ์ดังสมการ $\log(W_n / n) = n \log \alpha + \log((1 - \alpha)^2 / \alpha)$ จะเห็นว่า ค่า $k_1 / (k_1 + k_2)$ จะเท่ากับค่า α

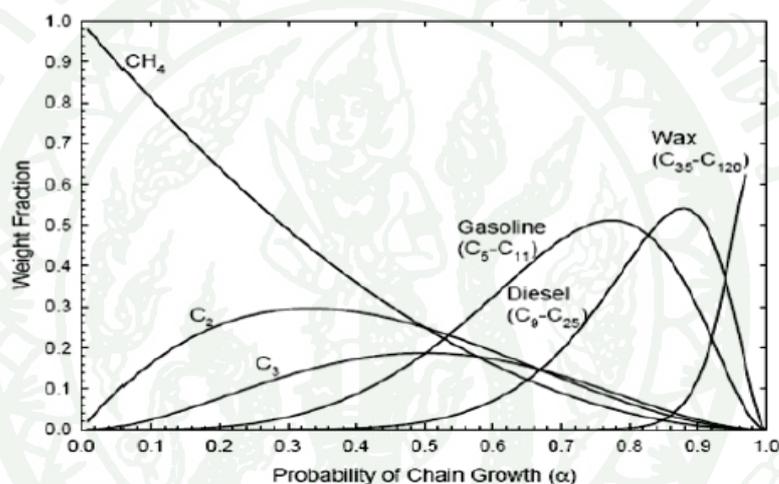


โดยที่ ถ้า $k_1 \ll k_2$, $\alpha \rightarrow 0$

ดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจะเป็นพวก Low molecular weight product เช่น C_1 หรือ C_2-C_4

ถ้า $k_1 \approx k_2$, $\alpha \rightarrow 1/2$ ผลิตรัณฑ์ที่เกิดจะเป็นการต่อสายโมเลกุลให้มีขนาดใหญ่ขึ้นโดยการรวมตัวของ Monomer ช่วงการกระจายตัวจะกว้างเช่น $C_1 \dots C_{15}$

ถ้า $k_2 \ll k_1$, $\alpha \rightarrow 1$ ผลิตรัณฑ์ที่เกิดจะเป็นพวก High molecular weight product เช่น wax ค่าพารามิเตอร์ดังกล่าวสามารถทำนายได้ว่าผลิตรัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะเป็นพวกใดและจะมีปริมาณมากน้อยเท่าไร คำนวณหาค่าโดยใช้ Anderson-Schultz-Flory Distribution



ภาพที่ 18 ค่าการเลือกเกิดผลิตรัณฑ์ที่เป็นฟังก์ชันของความน่าจะเป็นในการเกิดสายโซ่ (Probability of chain growth) ในการกระจายของ Anderson-Schultz-Flory

ที่มา: Van der Laan (1999)

จากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าสถานะในการทำปฏิกิริยามีอิทธิพลอย่างมากต่อการเลือกเกิดผลิตรัณฑ์ ซึ่งรายละเอียดสามารถสรุปได้ดังนี้

ตารางที่ 4 อิทธิพลของสภาวะในการทำปฏิกิริยาต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์สำหรับกระบวนการ
ฟิชเชอร์-โทรปส์

Parameter	Chain length	Chain branching	Olefin selectivity	Alcohol selectivity	Carbon deposition	Methane selectivity
Temperature	↓	↑	-	↓	↑	↑
Pressure	↑	↓	-	↑	-	↓
H ₂ /CO	↓	↑	↓	↓	↓	↑
Conversion	-	-	↓	↓	↑	↑
Alkali content iron catalyst	↑	↓	↑	↑	↑	↓

อิทธิพลของสภาวะในการทำปฏิกิริยาต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ได้แก่

6.1 อุณหภูมิ (Temperature)

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ (Co) เหล็ก (Fe) เมื่ออุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นมีผลต่อการต่อสายโซ่และการหลุดออกของ Alkenes จะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่มีจำนวนคาร์บอนต่ำลงอีกทั้งทำให้เกิดโอเลฟินลดลง (Satterfiel *et al.*, 1989; Anderson, 1956; Bell *et al.*, 1986)

6.2 ความดันของ H₂ และ CO (Partial Pressure of H₂ and CO)

งานวิจัยส่วนใหญ่แสดงให้เห็นว่าการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนหนักและ Oxygenate เพิ่มขึ้นเมื่อความดันรวม (Total Pressure) เพิ่มขึ้น (Dry, 1981) และการเพิ่มอัตราส่วน

H_2/CO ในเครื่องปฏิกรณ์ทำให้ได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเบามากขึ้นและได้โอเลฟินลดลง (Donnelly, 1989) โดยอัตราส่วนโอเลฟินต่อพาราฟินลดลงจาก 6 เป็น 1 เมื่ออัตราส่วน H_2/CO เพิ่มขึ้นจาก 0.3 เป็น 4.0 นอกจากนี้ยังพบว่า ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ที่เกิดขึ้นก็มีความสำคัญโดยเมื่อความดันของ CO_2 เพิ่มขึ้นทำให้เกิดมีเทน (CH_4) ลดลง

6.3 Time-on-Stream

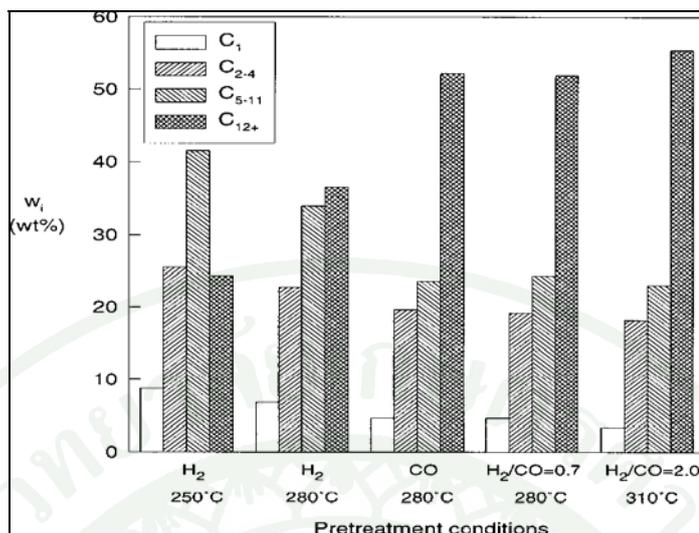
การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการเกิดปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์มีผลให้ความว่องไวและการเกิดไฮโดรคาร์บอนลดลงโดยพบว่าการเลือกเกิด Oxygenate เพิ่มขึ้นหลังจากทำปฏิกิริยา 1,300 ชั่วโมงและจากทำการปฏิกิริยานานอีกทั้งใช้อุณหภูมิสูงทำให้เกิดการสะสมตัวของโค้ก (Coke) บนตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้พื้นที่ผิวลดลงมีผลให้ความว่องไวและการเกิดไฮโดรคาร์บอนลดลงแต่สามารถกำจัดโค้กได้โดยการทำ Hydrogen treatment ที่อุณหภูมิสูงกว่า $350\text{ }^{\circ}C$ (Satterfield and Donnelly, 1989; Bukur *et al.*, 1996)

6.4 Gas Space Velocity

Ji *et al.* (2001) พบว่าที่ค่า Space velocity มีค่าสูงจะทำให้ Diffusion resistance มีค่าต่ำ การ Re-adsorption เกิดได้น้อย ดังนั้นเกิดการหลุดออก กลายเป็นผลิตภัณฑ์จำพวก Alkenes เป็นส่วนใหญ่

6.5 การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

Bukur *et al.* (1996) ได้ทำการศึกษาผลของสภาวะในการ Pretreatment ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่มีการเติมตัวกระตุ้นลงไปต่อความว่องไวและการเกิดไฮโดรคาร์บอน ผลที่ได้สรุปดังภาพที่ 19 แสดงให้เห็นว่า ผลของการรีดิวซ์ด้วยก๊าซไฮโดรเจนที่ $280\text{ }^{\circ}C$ ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีจำนวนคาร์บอนมากกว่าที่อุณหภูมิ $250\text{ }^{\circ}C$ และการเกิดโอเลฟินลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการรีดิวซ์ด้วยก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์และก๊าซสังเคราะห์ (Synthesis gas)



ภาพที่ 19 สภาวะการ Pretreatment ที่มีต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/Cu/K/SiO₂

ที่มา: Bukur *et al.* (1996)

แต่เมื่ออุณหภูมิสูงเกินไป อาจเกิดการที่ตัวรองรับเข้ามาคลุมโลหะ แล้วหลอมรวมอนุภาคให้มีขนาดใหญ่ขึ้น ทำให้สูญเสียตำแหน่งว่างไว้ในการทำปฏิกิริยา (Strong metal-support interactions; SMSI) อย่างไรก็ตามแม้จะมีการศึกษาสภาวะในการทำปฏิกิริยา การเลือกใช้โลหะและตัวรองรับที่ดีแล้ว ก็ไม่ได้หมายความว่าผลที่ได้จะดีเสมอ ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการเตรียมมีประสิทธิภาพไม่ดีตามต้องการ ซึ่งเป็นผลมาจากการเลือกใช้วิธีในการเตรียมที่ผิดหรือไม่เหมาะสม ดังนั้นจึงควรคำนึงถึงวิธีในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย

7. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Preparation)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ถือเป็นเรื่องสำคัญในการศึกษาที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยา วิธีพันซ์ตัวเร่งปฏิกิริยามีวิธีพันซ์ที่ใช้ต้องมีความอ่อนไหวในเชิงปฏิกิริยาสูงและสามารถบังคับไม่ให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ซึ่งสิ่งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในทางอุตสาหกรรมมีหลายวิธีแต่วิธีที่ใช้ทั่วไปมีดังนี้

7.1 วิธีการตกตะกอน (Precipitation method)

เป็นการผสมสารละลาย 2 ชนิดหรือมากกว่าทำให้เกิดการตกตะกอนแล้วตามด้วยการกรอง การล้าง การทำให้แห้ง การจัดรูปร่างและการให้ความร้อนเพื่อทำให้เกิดเป็นสารเนื้อเดียวกัน และเกิดเป็นสารประกอบขึ้นโดยการแพร่กระจายของความร้อนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการแบบตกตะกอน สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธีคือ

7.1.1 การตกตะกอนแบบธรรมดาเป็นการเติมสารละลายที่เป็นเกลือของโลหะลงในสารละลายพวกอัลคาไลน์ไฮดรอกไซด์ (Alkaline Hydroxide) หรือแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium Hydroxide) หรือแอมโมเนียมคาร์บอเนต (Ammonium Carbonate) จะทำให้เกิดการตกตะกอนในรูปของโลหะไฮดรอกไซด์ และให้ความร้อนเปลี่ยนตะกอนให้อยู่ในรูปโลหะออกไซด์ (Metal Oxide)

7.1.2 การตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) เป็นการเตรียมสารละลายของเกลือโลหะ 2 ชนิด เช่น การเตรียมโลหะบนตัวรองรับแมกนีเซียมออกไซด์ต้องเตรียมสารละลายของเกลือโลหะและเกลือแมกนีเซียมก่อน จากนั้นเติมสารที่ทำให้เกิดการตกตะกอน (Precipitation agent) เช่น โลหะอัลคาไลน์คาร์บอเนต ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งต้น (Catalyst precursor) และให้ความร้อนเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งต้นสลายตัวได้โลหะออกไซด์บนตัวรองรับที่ต้องการเช่นแมกนีเซียมออกไซด์และอะลูมินา เป็นต้น

ข้อควรระวังในการเตรียม

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

ข) การเลือกเกลือโลหะเริ่มต้นจะต้องเป็นประเภทที่หาง่ายและละลายน้ำได้ดี บางกรณีต้องหลีกเลี่ยงการใช้ธาตุที่เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น คลอไรด์ เนื่องจากกรดที่มาจากการเผาคลอไรด์ที่อุณหภูมิสูงมีฤทธิ์กัดกร่อนหรือโซเดียม ซึ่งสารประกอบโซเดียมจะทำให้เกิดการรวมตัวที่อุณหภูมิสูงได้

7.2 วิธีการเคลือบผิว (Impregnation method)

วิธีการเคลือบผิว เป็นวิธีที่ง่าย และใช้กันมากที่สุด ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ทำได้ โดยการเติมตัวรองรับ เช่น อะลูมินาในสารละลายของเกลือ โลหะ เช่นเกลือไนเตรท เกลือโลหะจะแพร่กระจายสู่ตัวรองรับ จากนั้นทำให้เกลือโลหะร้อนเพื่อให้เกลือโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัว ให้เกลือโลหะออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ ซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการเคลือบผิวสามารถแบ่งได้เป็น 2 วิธีคือ

7.2.1 วิธีการเคลือบผิวชนิดเปียก (Wet impregnation) วิธีการนี้จะเติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือ โลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ ดังนั้นจะทราบปริมาณของเกลือ โลหะที่เกาะบนตัวรองรับได้เมื่อทราบปริมาณของเกลือ โลหะก่อนและหลังเตรียมผลต่างของปริมาณเกลือ โลหะก่อนและหลังการเตรียมคือปริมาณของเกลือ โลหะที่เกาะบนตัวรองรับซึ่งไม่สะดวกสำหรับการเตรียมในห้องปฏิบัติการ

7.2.2 วิธีการเคลือบผิวชนิดแห้ง (Dry impregnation or impregnation to incipient wetness) เป็นวิธีที่สะดวกที่สุดในการเตรียมในห้องปฏิบัติการเพราะต้องเตรียมสารละลายของเกลือ โลหะให้มีปริมาณพอดีที่จะเกาะบนตัวรองรับ ซึ่งสามารถควบคุมปริมาณขององค์ประกอบที่ว่องไวที่เกาะบนตัวรองรับได้อย่างถูกต้อง หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้แห้งและเผาที่อุณหภูมิสูง

ปริมาณและการกระจายตัวของเกลือ โลหะบนพื้นที่ผิวภายในของตัวรองรับมีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นปริมาณและการแลกเปลี่ยนขึ้นอยู่กับลักษณะของการดูดซับของเกลือเข้าไปอยู่ในรูพรุนของตัวรองรับในขั้นตอนแรกการกระจายตัวของเกลือ โลหะยังไม่สม่ำเสมอ ดังนั้น จึงต้องปล่อยให้แห้งในภาชนะปิดที่มีความชื้นสัมพัทธ์อ้อมตัวอย่างน้อย 1 ชั่วโมง จะทำให้การกระจายตัวของเกลือ โลหะเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งในขั้นตอนแรกปริมาณการดูดซับจะขึ้นอยู่กับปริมาณความเข้มข้นของสารละลาย และเมื่อการดูดซับถึงจุดอิ่มตัวแล้วความเข้มข้นจะไม่มีผลต่อการดูดซับ เมื่อการดูดซับอิ่มตัวแล้วจะนำตัวเร่งปฏิกิริยามาอบแห้ง เพื่อเป็นการกำจัดตัวทำละลาย การอบแห้งจะมีการให้ความร้อนอย่างช้า เพื่อให้การระเหยเป็นไปอย่างช้า (เนื่องจากตัวรองรับมีขนาดรูพรุนต่างกันเมื่อทำการระเหยสารละลายที่อยู่ในรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่าจะระเหยไปเนื่องจากความดันจะดันสารละลายไปอยู่ในรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า

ตารางที่ 5 การเปรียบเทียบการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบผิวและการตกตะกอน

แบบเคลือบผิว	แบบตกตะกอน
<p>1. เตรียมง่าย สะดวกและสามารถควบคุมสถานะ การทดลองได้ง่าย</p> <p>2. เตรียมปริมาณโลหะบนตัวรองรับได้จำกัด ขึ้นอยู่กับปริมาณของรูพรุนของตัวรองรับ</p> <p>3. คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมากถูกควบคุมโดยคุณสมบัติของตัวรองรับเช่น พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของตัวรองรับ</p>	<p>1. เตรียมยาก ควบคุมสถานะการทดลองที่ยากกว่า</p> <p>2. เตรียมปริมาณโลหะบนตัวรองรับได้ตามต้องการ</p> <p>3. คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้อยู่ที่การควบคุมสถานะระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา</p>

ที่มา: วิทยา (2534)

7.2.3 ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น โลหะบนตัวรองรับมีดังต่อไปนี้ (วิทยา, 2534)

ก) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจัดหาหรือเตรียมขึ้นได้ง่ายปลอดภัย และราคาถูก

ข) สามารถใช้ได้กับเครื่องปฏิกรณ์หลายชนิดและในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ตัวกลางเป็นของเหลวสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ได้โดยการกรอง

ค) อนุภาคที่เป็นโลหะอยู่แยกกันอย่างเป็นอิสระเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูงจึงไม่ทำให้อนุภาค โลหะรวมตัวกันเป็นอนุภาคใหญ่

ง) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ตัวรองรับอาจเป็นตัวโปรโมเตอร์ (Promoter) ได้ด้วยส่วนข้อดีอื่นๆขึ้นกับสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้นๆและระบบของปฏิกิริยาได้แก่ธรรมชาติของโลหะชนิดของโปรโมเตอร์และตัวรองรับเป็นต้น

7.3 กรรมวิธีหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

7.3.1 การล้าง (Washing) ต้องทำการล้างด้วยน้ำหรือสารอื่นที่ไม่ใช้น้ำเพื่อกำจัดส่วนประกอบหรือสารมลทินอื่นที่ไม่ต้องการออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา

7.3.2 การทำให้แห้ง (Drying) เป็นการอบเพื่อไล่ตัวทำละลายต่างๆออกสามารถทำได้ทั้งในเตาอบหรือทิ้งไว้ในอากาศ โดยอาจจะทำที่อุณหภูมิ 80-300 °C แต่ก็อาจทำให้เกิดความไม่สม่ำเสมอในการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ ดังนั้นเพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าวควรทำการอบที่อุณหภูมิต่ำแต่ใช้เวลานานขึ้น โดยมากนิยมทำให้แห้งในตู้อบอุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมงขึ้นไป ทั้งนี้เพื่อให้แน่ใจว่าน้ำได้ออกจากโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาจนหมดแล้ว

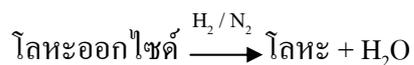
7.3.3 การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination) มีเหตุผลหลายประการ ดังนี้คือ

เพื่อกำจัดสิ่งแปลกปลอมที่ไม่ต้องการเช่น ตัวประสาน (Binder) สารหล่อลื่นของคานาไอออนบวก/ไอออนลบที่ไม่เสถียร และสารที่ระเหยได้ง่ายที่เติมลงไปในช่วงขั้นตอนต้น

อุณหภูมิที่ใช้ควรสูงพอเพื่อทำให้เกิดสภาวะการเริ่มต้น ของการรวมตัวของผลึก (Incipient sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมตัวของผลึกของความร้อนที่มากเกินไป (Excessive sintering) ซึ่งถ้าเกิดการรวมตัวจะทำให้พื้นที่ผิวลดลง มีผลทำให้ตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดลงและอาจเป็นสาเหตุของการจำกัดการแพร่ (Diffusional limitation) เพราะขนาดของรูพรุนที่เล็กลง

การเปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์ โดยการเลือกใช้อุณหภูมิขึ้นกับโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) ปัญหาที่พบในระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูง คืออาจเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับกับโลหะออกไซด์ เช่น โลหะออกไซด์กับอะลูมินาได้โลหะอะลูมินेट (MA_2O_4) โลหะออกไซด์กับซิลิกาได้โลหะซิลิเกต เป็นต้น

7.3.4 การรีดิวซ์เป็นโลหะ (Reduction to the Metal) การรีดิวซ์สามารถทำได้ทั้งในเครื่องปฏิกรณ์ และเตาเผาที่อุณหภูมิสูงทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความว่องไวของโลหะหลังการรีดิวซ์ โดยบางชนิดสามารถถูกติดไฟได้เอง จึงควรทำในเครื่องปฏิกรณ์อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์โลหะหมู่ VIII B ประมาณ 300-400 °C



8. เครื่องปฏิกรณ์สำหรับปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ (Reactor for Fischer-Tropsch Synthesis)

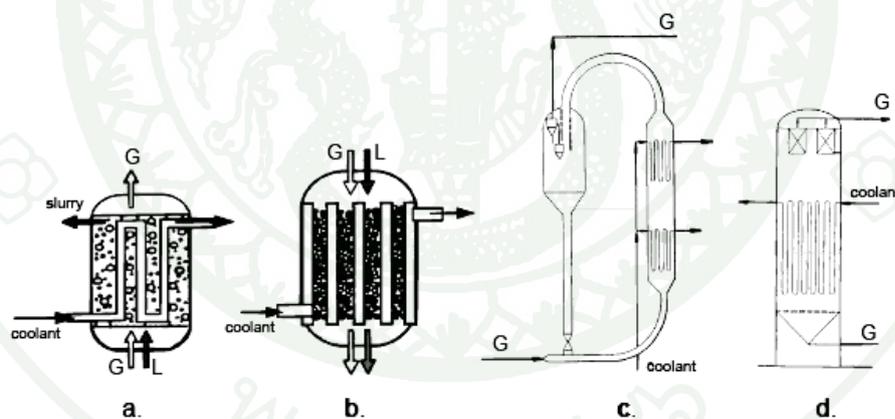
แบ่งออกเป็น 4 ประเภทแสดงดังภาพที่ 20 ได้แก่ (Sie 1998; Jaber *et al.*, 1990)

8.1 Three-phase fluidized bed reactors or slurry bubble column reactors Fig. a

8.2 Multitubular fixed bed reactor with internal cooling Fig. b

8.3 Circulating fluidized bed reactor with circulating solids, gas recycle and cooling in the gas/solid recirculation loop Fig. c

8.4 Fluidized bed reactors with internal cooling Fig. d



ภาพที่ 20 ชนิดเครื่องปฏิกรณ์ที่เกิดขึ้นสำหรับปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

ที่มา: Sie (1998)

Sie (1998) ได้ทำการเปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของเครื่องปฏิกรณ์แบบ Slurry bubble column กับ Multitubular fixed bed reactor พบว่าข้อดีของ fixed bed คือ

1. เกิด Pressure drop ภายในท่อต่ำ
2. แลกเปลี่ยนความร้อนได้ดี (Excellent heat transfer)
3. ไม่มีข้อจำกัดในเรื่องการแพร่ผ่านของก๊าซ (No diffusion limitation)
4. สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้อย่างต่อเนื่อง

ส่วนข้อเสียคือเรื่องถ้าขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่ทำให้เกิดปัญหาในเรื่องของการกระจายตัวระหว่างก๊าซและของเหลวภายในท่อที่ไม่เหมาะสม ทำให้ท่อต้องมีขนาดใหญ่ขึ้นเพื่อให้เหมาะสมกับพื้นที่ในการถ่ายเทความร้อน เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ต้องคำนึงถึงสำหรับการลงทุน ภายหลัมีงานวิจัยเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและโคบอลต์ภายในสถานะที่เป็น Slurry และ Fixed bed reactor พบว่า (Fierro *et al.*, 2007) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กจะถูก Deactivated ง่ายและเร็วมากใน Slurry reactor และตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ใน Slurry reactor จะให้ค่า CO conversion สูงกว่าใน Fixed bed reactor และถูก Deactivated ได้ง่ายกว่าที่ความดันสูง ส่วนในเรื่องของการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จำพวกแอลกอฮอล์พบว่าในเกิดขึ้นของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแอลกอฮอล์ใน Slurry reactor จะต่ำมาเนื่องจากการเกิดการแตกตัวของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เรียกว่าการเกิด CO Dissociation มีค่าสูงและเกิดการชนกันของโมเลกุลภายในท่อปฏิกิริยาตลอดเวลาและเป็นระยะเวลาานเมื่อเทียบกับ Fixed bed reactor แต่ชอบที่จะเกิดเป็นสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนพวกที่เป็นพันธะเดี่ยวมากกว่า แต่เมื่อเปรียบเทียบกับเกิดการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็นพวกไฮโดรคาร์บอนพันธะเดี่ยวและคู่แล้วในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กใน fixed bed reactor ให้ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ดีกว่า

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Hayakawa *et al.* (2006) ศึกษาถึงผลของการเติมซิลิกาลงในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนในสภาวะที่มีการกระตุ้นต่างกัน ใน Gas-phase และ Slurry-phase เพื่อทำการศึกษาถึงประสิทธิภาพและความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ ซึ่งมีการเติมโลหะคอปเปอร์ลงไปสำหรับศึกษาปฏิกิริยารีดักชันของปฏิกิริยา พบว่าการเติมซิลิกาทำให้การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่เป็น C_{5+} เพิ่มขึ้น 73% มากกว่าการไม่เติมซิลิกาและเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่มีการเติมซิลิกามาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD สิ่งที่น่าประหลาดใจคือไม่พบเฟสของ Fe_2O_3 ต่างจากกรณีที่ไม่เติมซิลิกาด้วยเพราะซิลิกายับยั้งการเกิดเป็น Fe_2O_3 เมื่อพิจารณาภายหลังการกระตุ้นในสภาวะที่เป็น Gas-phase พบว่าเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เติมซิลิกามาทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ ทำให้ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าสูงถึง 85% และคงที่ตลอดการทดลอง จากนั้นทำการทดสอบซ้ำแต่เปลี่ยนการกระตุ้นเป็นกระตุ้นใน Slurry-phase ในสภาวะนี้เมื่อนำไปตรวจด้วยเทคนิค XRD พบว่าเกิดเฟสของคาร์ไบด์ภายหลังปฏิกิริยารีดักชันแทนแล้ว และเมื่อทำการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมทั้งซิลิกาและคอปเปอร์ พบว่าหลังปฏิกิริยารีดักชันพบเฟสของ Fe_2O_3 และเฟสของคาร์ไบด์ เนื่องจากการที่มีซิลิการ่วมทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างพันธะของ Fe-SiO₂ มีค่าสูงจึงยากต่อการรีดิวซ์ให้อยู่ในเฟส Fe_2O_3 ทั้งหมดและเมื่อนำไปทำปฏิกิริยาก็คพบว่าค่าการแปลงผันของก๊าซ พบว่ามีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นตามเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นแต่เมื่อเปรียบเทียบกับใน Gas-phase ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมทั้งซิลิกาและโลหะคอปเปอร์จะให้ค่าการแปลงผันของก๊าซต่ำกว่ากว่าใน Gas-phase ประมาณ 20% ที่ทุกๆเวลาในการทำปฏิกิริยาแต่ให้ค่าการเกิดผลิตภัณฑ์เป็น C_{5+} สูงกว่า จากนั้นจึงเกิดการทดลองเกี่ยวกับการเพิ่มขึ้นของปริมาณคอปเปอร์ซึ่งจากการทดลองผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าจะพบเฟสของ Fe_2O_3 , Fe_3O_4 และเฟสคาร์ไบด์ ทั้งยังเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิที่ลดต่ำลงด้วยคือที่ 565 °C จากเดิมที่ต้องรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 650-610 °C และก็พบว่าเกิดผลิตภัณฑ์ C_{5+} เพิ่มขึ้นถึง 86 % ตามปริมาณคอปเปอร์ที่เพิ่มขึ้นเช่นกัน

Hayakawa *et al.* (2007) ทำการศึกษาเกี่ยวกับคุณสมบัติต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กเปรียบเทียบกับ ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กตกตะกอนร่วมกับซิลิกา โดยทดสอบกับปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่ไม่มีซิลิกายจะมีค่าความว่องไวการเกิดปฏิกิริยาดีแต่ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาเป็น C_{5+} จะต่ำ และเมื่อพิจารณาที่การเกิดผลิตภัณฑ์มีเทนจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซิลิกาเข้าร่วมจะให้ค่าการเกิดมีเทนน้อยกว่าเช่นเดียวกัน นอกจากนี้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยายังได้มี

การเติมโพแทสเซียมเพื่อทำการศึกษาดังกล่าวถึงอิทธิพลต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เช่นกันพบว่าที่ปริมาณของ K/SiO_2 เท่ากับ 0.30 เป็นค่าที่ให้ผลการทดสอบของปฏิริยามีค่าสูงสุดและเป็นค่าที่เรียกได้ว่าเป็น Optimal for catalytic performance โดยที่ค่าสัดส่วนระหว่างโพแทสเซียมกับซิลิกามากกว่านี้จะทำให้เกิดสภาวะที่เป็นการยับยั้งปฏิริยาเนื่องจากจะไปลดปริมาณโลหะเหล็กทั้งที่โดยปกติโพแทสเซียมจะเป็นตัวเพิ่มค่าการต่อสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน และเมื่อพิจารณา Olefin selectivity พบว่าตัวเร่งปฏิริยาเหล็กที่มีซิลิการ่วมจะให้ค่าสูงสุดถึง 75.6% และเมื่อพิจารณาที่ความดันในการทำปฏิริยา พบว่าเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่เป็น C_{5+} จะแปรตามด้วยต่างจากอิทธิพลของอุณหภูมิที่เมื่อเพิ่มสูงขึ้นตัวเร่งปฏิริยาที่มีซิลิการ่วมจะให้ค่าต่ำลง

Wan *et al.* (2006) ทำการทดลองศึกษาถึงอิทธิพลของสัดส่วน Al_2O_3/SiO_2 บนตัวเร่งปฏิริยาเหล็กที่มีโปรโมเตอร์เป็นคอปเปอร์และโพแทสเซียมที่เตรียมโดยเทคนิคการตกตะกอนเพื่อศึกษาผลกระทบต่อกระบวนการรีดักชันการผลิตสารไฮโดรคาร์บอนและพฤติกรรมของตัวเร่งปฏิริยาเหล็กในการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปส์โดยมีการตรวจสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิริยา ซึ่งผลที่ได้พบว่าเมื่อทำการทดสอบด้วยวิธีการศึกษาด้วยเทคนิค TPR ที่สัดส่วนของ Al_2O_3/SiO_2 ที่มีค่าต่ำๆเกิดการเปลี่ยนเฟสครั้งแรกจากเฟส Fe_2O_3 ไปเป็น Fe_3O_4 โดยลักษณะการเกิดดังกล่าวเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับสัดส่วนที่เพิ่มขึ้นของ Al_2O_3/SiO_2 เนื่องจากที่ค่าสัดส่วน Al_2O_3/SiO_2 สูงๆ พบว่าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของ Fe-Si มีความแข็งแรงมาก ดังนั้นในการสลายพันธะจึงต้องใช้พลังงานสูงเพื่อทำการการสลายแรงระหว่างพันธะดังกล่าวการเปลี่ยนเฟสจึงเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้การเปลี่ยนเฟสครั้งที่สองจากเฟส Fe_3O_4 ไปเป็น Fe^0 จึงสามารถอธิบายได้ด้วยเหตุผลเดียวกันที่สัดส่วนต่ำๆ และที่สัดส่วนของ Al_2O_3/SiO_2 สูงๆอธิบายได้ว่าสาเหตุดังกล่าวเกิดจาก แรงระหว่างพันธะของ Fe-SiO₂ ที่แข็งแรงมากทำให้เกิดการระงับการเปลี่ยนเฟสจาก Fe_3O_4 ไปเป็น Fe^0 จากนั้นจึงสรุปได้ว่าสัดส่วน Al_2O_3/SiO_2 ในการเตรียมตัวเร่งปฏิริยาที่เหมาะสมคือ 5/20 wt% ที่ได้รับการยืนยันจากผลการทดลองได้ว่าให้ค่าเกิดการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุด และเมื่อพิจารณาที่ผลิตภัณฑ์ที่ได้พบว่าการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนของ Al_2O_3/SiO_2 จะทำให้สัดส่วนของการเกิดไฮโดรคาร์บอนที่เป็นโอลิฟินส์ต่อพาราฟินมีค่าลดลงนั่นคือพวกไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะเพิ่มมากขึ้นนอกจากนี้สารประกอบพวกออกซิเจนเนดก็เพิ่มขึ้นตามสัดส่วน Al_2O_3/SiO_2 ที่เพิ่มขึ้นด้วยโดยตัวเร่งปฏิริยาที่เตรียมได้นี้คือ 100Fe/6Cu/5K/5Al₂O₃/20SiO₂

González *et al.* (2009) ทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ 20 wt% ด้วยวิธีฝังตัวบนเมโซพอร์รัสซิลิกา (SBA-15, Al-MCM-41, INT-MM1) กับซิลิกาอสัณฐานเกรดการค้าทั่วไปโดยทำปฏิกิริยาที่สภาวะอุณหภูมิ 523 K, ความดัน 10 bar และอัตราส่วนก๊าซ H_2/CO คือพบว่าเมโซพอร์รัสซิลิกานั้นมีความเป็นรูพรุนดี, มีความสามารถในการรีดิวซ์ได้ดี นอกจากนั้นยังพบอีกว่าขนาดของโคบอลต์ออกไซด์หลังผ่านการเผาผนึกแล้วจะใหญ่ขึ้น ประกอบกับรูพรุนของซิลิกาที่ใหญ่จึงทำให้การรีดิวซ์เป็นไปได้ง่ายกว่า, มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาดีกว่า และให้การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็นดีเซลได้ค่อนข้างมาก สำหรับ Co/SBA-15 จะให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาดีที่สุดในชุด ซึ่งมีการแปลงผันก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็น 63% รวมทั้งยังให้ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็น C_{5+} ได้ดีกว่า 80% และค่าความน่าจะเป็นในการเกิดสายโซ่เป็น 0.76 ตลอดจนได้มีเทนในปริมาณน้อยคือ 15% อีกด้วย CH_4 ในทางกลับกันพบว่า Al-MCM-41 และ INT-MM1 นั้นให้ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็น C_{5+} ต่ำกว่า และค่าการแปลงผันก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดเพียง 20% ซึ่งค่าของขนาดของโคบอลต์ออกไซด์และความสามารถในการรีดิวซ์ก็ต่ำลงด้วย

Liu *et al.* (2006) ทำการทดลองเพื่อศึกษาถึงอิทธิพลของตัวทำละลายที่มีผลต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจำพวก อัลฟา-โอเลฟินส์ของปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt% Co/SiO₂ ที่เตรียมโดยวิธีการฝังตัว จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 513 K ความดัน 4.5 MPa และอัตราส่วน H_2/CO เท่ากับ 2 เมื่อใช้ตัวทำละลายที่ประกอบด้วย n-hexane, n-octane, n-decane, n-dodecane, n-hexadecane, iso-octane และ Decahydronaphthalene ตามลำดับพบว่าเมื่อโมเลกุลของตัวทำละลายเพิ่มมากขึ้นจะทำให้ปริมาณคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลสูงลดลง และเมื่อพิจารณาการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็น C_{6+} ถึง 60% โดยตัวทำละลาย n-decane ให้ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็น C_{6+} สูงสุดเมื่อเทียบกับตัวทำละลายอื่น อันมีสาเหตุมาจากการถ่ายเทมวลอย่างรวดเร็วบนตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ถ้าพิจารณาในการเกิดผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เป็นโอเลฟินส์ มากกว่าจะเกิดเป็นสารประกอบจำพวก พาราฟินที่เป็นโซ่กิ่งหรือโซ่วงพบว่า ตัวทำละลายที่เป็น n-paraffin จะให้ค่าการเลือกเกิดสูงกว่าตัวทำละลายอื่นเมื่อเทียบกับตำแหน่งไฮโดรคาร์บอนเดียวกัน

Duvenhage *et al.* (2005) ทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ด้วยวิธีฝังตัวบนเมโซพอร์รัสไททานี (Fe:Co/TiO₂) ด้วยปริมาณการเติม Fe:Co ที่สัดส่วนต่างกันคือ 1:1–5:5 (ปริมาณโลหะรวมทั้งหมด 10 wt%) การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมี 2 แบบคือแบบฝังตัวร่วม (co-impregnation) และผสมกันแบบกายภาพ (physical mixing) พบว่าการ co-impregnated ที่

สัดส่วน Fe:Co เป็น 5:5 นั้นให้ค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่า 2.5:7.5 หรือ 7.5:2.5 สำหรับการผสม Fe/TiO₂ กับ Co/TiO₂ แบบกายภาพนั้นจะให้การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ดีกว่าแบบฝังตัวร่วมแต่อย่างไรก็ตามความสามารถในการรีดิวซ์ของ Fe:Co นั้นมีความเกี่ยวข้องกับค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ซึ่งความสามารถในการรีดิวซ์นั้นจะขึ้นอยู่กับเฟสของโคบอลต์โดยถ้าเตรียมแบบฝังตัวร่วมจะทำให้เกิดเฟส Fe-Co alloy ที่มีโคบอลต์รวมอยู่และส่งผลต่อการรีดิวซ์ด้วยการที่มีเฟสโลหะอยู่ร่วมกันซึ่งเป็น bimetallic นั้นจะให้การเกิดปฏิกิริยามีความเสถียรดีและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์นั้นจะไม่ค่อยมีการเปลี่ยนแปลงไปตามเวลาระยะยาว

Chu *et al.* (1997) ทำการเตรียม Microporous silica gel โดยมี Alkylsilicates ทำหน้าที่เป็น Precursor จากผลการวิเคราะห์พบว่าลักษณะโครงสร้างของรูพรุนจะขึ้นอยู่กับขนาดและการเรียงตัวกันของอนุภาค Si โดยทำการทดลองที่สภาวะทั้งกรด (Nitric acid) และเบส (Ammonium hydroxide) ที่สภาวะที่เป็นกรดขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยจะอยู่ที่ 6 nm ที่ pH เท่ากับ 10 และจะไม่เกิดการเพิ่มขนาดขึ้นอีกเลยและที่ pH เท่ากับ 3 ขนาดของอนุภาคจะมีค่าเท่ากับ 4 nm อัตราเกิดปฏิกิริยา Hydrolysis และอัตราการละลายของสารมีค่าต่ำ เมื่อพิจารณาในเรื่องการละลายจะพบว่าซิลิกาที่เป็น Silicic acid จะละลายได้ดีขึ้นเมื่อ pH เพิ่มขึ้นในสภาวะของเบสและในสภาวะนี้เองลักษณะของ pore size จะเกิดเป็น Microporosity ต่างจากสภาวะกรดที่จะได้ขนาดของอนุภาคและขนาดรูพรุนเล็กกว่าเนื่องจากค่า Condensation rate และ Solubility มีค่าต่ำนอกจากนี้ยังถูก Sintering ได้ง่ายที่อุณหภูมิ 400 °C ต่างจากสภาวะที่เป็นเบสจะคงความเสถียรได้ดี เมื่อพิจารณาถึงขนาดของอนุภาคก็พบว่าที่ pH เท่ากับ 3 การรวมตัวของอนุภาคจะเป็นแบบ Cluster-cluster ส่วนลักษณะ Surface ที่ได้จะขรุขระในทางตรงข้ามที่สภาวะเบส pH มากกว่า 10 การรวมตัวของอนุภาคจะเป็นแบบ Ostwald ripening ทำให้ลักษณะของอนุภาคที่ได้จะเกิดเป็นรูปทรงกลมเรียบนอกจากนี้เมื่อพิจารณาอัตราการรวมตัวกันของอนุภาคที่สภาวะกรดจะเกิดได้เร็วกว่า

Sierra *et al.* (2000) เตรียม Mesoporous Silica โดยใช้โซเดียมซิลิเกตร่วมกับ Non-Ionic surfactant ที่ pH ประมาณ 2 - 6 พบว่าเมื่อ pH มีค่าเพิ่มขึ้น จะทำให้ขนาดอนุภาคมีขนาดเล็กลงจาก 10 µm จนถึง 1 µm ที่ pH ประมาณ 1.85 - 6 และที่ pH มีค่าต่ำกว่าช่วง 3.2 - 3.5 จะส่งผลต่อการรวมตัวกันของอนุภาคทำให้มีลักษณะการรวมตัวคล้ายกับการเกิด Cement นอกจากนี้ยังพบว่า นอกจาก pH ยังส่งผลต่อรูปร่างของซิลิกาแล้วอุณหภูมิในการเตรียมยังมีผลร่วมด้วยคือที่สภาวะ pH มีค่าต่ำแต่อุณหภูมิสูงลักษณะที่ได้ของอนุภาคจะเป็น Spheroidal เนื่องจากอัตราการเกิดในช่วงระยะเวลาการเป็น Micelles ต่อการเติบโตของผนังซิลิกาจะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างแต่ในกรณีนี้

อัตราของ Lifetime of the micelle / Growth time of silica wall มีค่าต่ำ ทำให้การรวมตัวของซิลิกา เกิดได้ช้าที่ pH น้อยกว่า 3 ในทางตรงกันข้ามจากการศึกษาเมื่ออุณหภูมิมีค่าต่ำจะให้ลักษณะอนุภาค เป็น Polyhedral ทุกๆค่าของ pH นอกจากนี้ค่า pH ยังเป็นตัวควบคุมการเกิดเป็น micelles พบว่าที่ pH มากกว่า 5 การเกิดเป็น Micelles จะเกิดได้นาน ทำให้อัตราการเกิดเป็น Polycondensation เกิดได้เร็ว ที่อุณหภูมิสูง การฟอร์มตัวเป็น Mesoporous จะเกิดได้ดีนอกจากนี้ลักษณะของอนุภาคที่ได้มักจะเป็น Polyhedral crystalline มากกว่าการเกิดเป็น Amorphous ที่เกิดได้ดีในสภาวะที่เป็นเบส

Knoblich and Gerber (2001) ศึกษาเรื่องการรวมตัวเป็น SiO_2 เนื่องจากอิทธิพลของ pH ที่ส่งผลต่อการเกิด โดยเตรียมจากสารตั้งต้นที่เป็น Sodium silicate solution ด้วยวิธีการเตรียมแบบ โซลเจล ผลการทดลองพบว่าเริ่มแรกซิลิกาจะทำปฏิกิริยาเกิดเป็น โซล แล้วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะเกิดการรวมตัวเป็นลักษณะของเจล ในสภาวะที่ป็นเจลนี้เอง pH จะส่งอย่างมากต่อรูปร่างของการรวมตัว ขนาดของอนุภาคเริ่มต้นตลอดจนการกระจายตัวของโมเลกุล โดยที่ pH ประมาณ 2 - 5.8 เวลาที่ใช้ในการเกิดเป็นเจลจะลดลงในขณะที่เดียวกันขนาดอนุภาคที่รวมตัวกันเป็น Cluster จะมีค่า Fractal dimension คงที่ที่ 2.2 ในกรณีที่ pH มากกว่า 5.8 เวลาที่ใช้ของเกิดเป็นเจลจะเพิ่มขึ้นแต่ค่า Fractal dimension กลับมีค่าลดลงจนมีค่าประมาณ 1.7 อันเนื่องมาจากที่ pH เท่ากับ 2 เป็นจุดที่ เรียกว่า Isoelectric point ของ SiO_2 ณ จุดนี้พื้นที่ผิวของ SiO_2 ที่เป็นตัวเริ่มต้นจะถูกควบคุมโดย $\text{Si}_{\text{surface}}\text{OH}$ ที่ชอบจะฟอร์มพันธะกับ SiO_2 ตัวอื่นเมื่อ pH มีค่าเพิ่มขึ้นจากจุดที่เป็น Isoelectric point โมเลกุล SiO_2 ที่เป็นโซลจะเกิดการชนกันได้ง่ายทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของ Surface เกิดพันธะ โควาเลนซ์ระหว่าง โมเลกุลแต่ ณ pH 5.8 ที่ค่า gelation time มีค่าต่ำทำให้บางส่วนของ Surface เกิด มี $\text{Si}_{\text{surface}}\text{O}^-$ ขึ้นที่ตำแหน่งนี้เองจะเป็นจุดควบคุมการแพร่ขยายของการรวมตัวกันของโมเลกุลที่ เรียกว่า Diffusion-limited aggregation จึงทำให้ที่ pH มีค่าสูงจึงมีขนาด Fractal dimension ต่ำลง

Ma *et al.* (2006) ทำการทดลองเพื่อศึกษาเกี่ยวกับตัวรองรับที่ส่งผลต่อ Activity และ Selectivity บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กโคบอลต์รวมที่สัดส่วน 9%Fe:9%Co สำหรับปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์โดยได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบฝังตัวบนตัวรองรับได้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดที่จะทำการเปรียบเทียบ 4 ชนิดคือ Fe-Co/AC1, Fe-Co/AC2, Fe-Co/ γ -alumina และ Fe-Co/silica gel จากนั้นทำการทดสอบที่สภาวะในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 493 K ความดัน 1.5 MPa และ H_2/CO เท่ากับ 1.6 พบว่าตัวรองรับที่เป็น Silica ให้ค่า CO conversion สูงสุดคือ 50.3% นอกจากนี้ยังให้ค่าการเกิดเป็นมีเทนต่ำถึง 7.4% แม้ว่า Al_2O_3 จะให้ค่าการเกิดมีเทนต่ำกว่าก็ตามแต่เมื่อพิจารณาที่ค่าการแปลงผันของก๊าซแล้วจะพบว่ามีค่าต่ำมากเมื่อเปรียบเทียบกับตัวรองรับที่เป็น Activated carbon

และ Silica เมื่อพิจารณาที่การเกิดผลิตภัณฑ์เป็น C_{5+} ก็พบว่าตัวรองรับซิลิกาให้ค่ามากที่สุดถึง 83.1% จากนั้นนำไปหาคุณสมบัติในเรื่องพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาและขนาดของรูพรุนพบว่าตัวรองรับที่เป็นซิลิกาจะมีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาต่ำกว่าตัวรองรับชนิดอื่นคือมีค่าเท่ากับ $198 \text{ m}^2/\text{g}$ และ 9.6 nm ตามลำดับซึ่งต่างจากตัวรองรับชนิดอื่นค่อนข้างมากที่จะให้ค่าพื้นที่ผิวของการทำปฏิกิริยาสูงถึง $208 - 385 \text{ m}^2/\text{g}$ และขนาดของรูพรุน $25.7 - 19.4 \text{ nm}$

Fierro *et al.* (2007) ทำการศึกษาเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด คือ เหล็ก, โคบอลต์ และ เหล็ก-โคบอลต์ร่วมกันในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ในสภาวะ Fixed-bed และ Slurry bed โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการเตรียมแบบฝังตัวบนตัวรองรับซิลิกา ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณเหล็ก 10%Fe โคบอลต์ 10%Co และเหล็ก-โคบอลต์รวม 10Co/1Fe และ 10Co/5Fe เมื่อทำการทดสอบใน Fixed-bed reactor พบว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 K ตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe ให้ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นคือ 20% แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 530 K ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นนั้นจะให้ค่าการแปลงผันของก๊าซดีกว่าตามลำดับคือ $10\text{Co}/5\text{Fe} > 10\text{Fe} > 10\text{Co}/1\text{Fe} > 10\text{Co}$ โดยเฉพาะที่ 10Co/5Fe จะให้ค่าสูงถึง 65% และไม่ว่าอย่างไรก็ตามพบว่าที่อุณหภูมิเดียวกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น 10Co จะให้ค่าการแปลงผันต่ำที่สุดประมาณ 35% สำหรับปฏิกิริยาใน Fixed-bed reactor นอกจากนี้เมื่อทำการศึกษาถึงความจำเพาะเจาะจงในการเกิดผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรคาร์บอน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe มีค่าสูงกว่า 10Co และเมื่อเทียบกับ 10Co/1Fe และ 10Co/5Fe ที่ชอบที่จะเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอน C_1-C_4 ค่อนข้างสูง แต่มีแนวโน้มที่จะเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวมากขึ้นเนื่องมาจากมีค่าการต่อสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน (Chain growth probability parameter) ซึ่งตรงข้ามกับ 10Fe และ 10Co ชอบที่จะเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนสายสั้นๆ มากกว่าแต่เมื่อพิจารณาถึงปฏิกิริยาใน Slurry-bed reactor พบว่า 10Co ให้ค่าการแปลงผันสูงสุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นและในสภาวะนี้เหล็กจะเกิดการเสียความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายเมื่อเวลาผ่านไปไม่ถึง 5 ชั่วโมง และเมื่อพิจารณาถึงความจำเพาะเจาะจงต่อการเกิดชนิดของผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรคาร์บอนจำพวกโอเลฟินส์ พบว่า ความว่องไวและความจำเพาะในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นดังนี้คือ $10\text{Co} > 10\text{Co}/1\text{Fe} > 10\text{Co}/5\text{Fe}$ นั่นคือปริมาณเหล็กที่เพิ่มขึ้นจะทำให้การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรคาร์บอนพวกพาราฟินมวลดโมเลกุลต่ำๆมากกว่าที่จะต่อสายไฮโดรคาร์บอนให้มีมวลดโมเลกุลสูง

Ma *et al.* (2009) ทำการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยา bimetallic ด้วยวิธีฝังตัวร่วม (incipient wetness impregnation) Fe:Co/SiO₂ ด้วยสัดส่วนที่ต่างกันคือ 10%Fe:0%Co/SiO₂, 10%Fe:6%Co/SiO₂,

10%Fe:2%Co/SiO₂, 10%Fe:10%Co/SiO₂, 6%Fe:10%Co/SiO₂, 2%Fe:10%Co/SiO₂ และ 0%Fe:10%Co/SiO₂ โดยนำหนักแล้วทำปฏิกิริยาด้วยเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งในสภาวะอุณหภูมิ 523 K พบว่าปริมาณของเหล็กที่สูงขึ้นจะทำให้ความว่องไวของปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นน้อยในขณะที่การเพิ่มปริมาณโคบอลต์จะส่งผลให้ความว่องไวของปฏิกิริยาเกิดขึ้นแต่ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ C₅₊ จะลดลงที่ปริมาณสัดส่วนเป็น 10%Fe:6%Co/SiO₂, 10%Fe:10%Co/SiO₂, 6%Fe:10%Co/SiO₂ และ 2%Fe:10%Co/SiO₂ จะได้ C₅₊ ลดลงจาก 75.75% เป็น 57.63% ตามลำดับแต่จะได้ C₂-C₄ เพิ่มขึ้นจาก 10.65% จนถึง 26.78% สำหรับความสามารถในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Co/SiO₂ นั้นจะทำให้ได้ดีเมื่อมีอิทธิพลของโคบอลต์มาเกี่ยวข้องนอกจากนี้การพบเฟส Fe-Co alloy ในรูปแบบของ XRD นั้นจะพบในตัวเร่งปฏิกิริยาสัดส่วน 2%Fe:10%Co/SiO₂, 6%Fe:10%Co/SiO₂, 10%Fe:10%Co/SiO₂, 10%Fe:6%Co/SiO₂

Mirzaei *et al.* (2006) ทำการเตรียมและศึกษาถึงอิทธิพลของตัวรองรับ โปรโมเตอร์ และ สัดส่วนของโลหะเหล็ก-โคบอลต์โดยวิธีการตกตะกอนที่สัดส่วนต่างๆ แล้วทำการทดลองปฏิกิริยาปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ ภายใต้สภาวะเหมาะสมคือ H₂/CO = 4/1, อุณหภูมิ 450 °C และความดัน 1 บาร์ ซึ่งได้ทำการศึกษาแล้วว่าเป็นค่าที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยาพบว่าที่ 40%Fe-60%Co ให้ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ถึง 85% และการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนถึง 35% ซึ่งสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สัดส่วนอื่น จากนั้นจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาทำการศึกษาถึงชนิดและค่าที่เหมาะสมของตัวรองรับ TiO₂, La₂O₃, Al₂O₃ และ SiO₂ จากการตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพด้วยเทคนิค XRD และ SEM แล้วพบว่าตัวรองรับ SiO₂ เป็นตัวรองรับที่เหมาะสมโดยปริมาณที่ใช้คือ 15 wt% ให้ค่าการแปลงผันคาร์บอนมอนอกไซด์เป็น 90 % การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนถึง 50 % นอกจากนี้สำหรับตัวโปรโมเตอร์ที่ทำการทดสอบอันประกอบไปด้วย Li, K, Rb และ Mg โดยจากการทดลองสรุปได้ว่า K ที่ปริมาณ 1.5 wt% ให้ค่าการแปลงผันคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนสูงกว่าโปรโมเตอร์ชนิดอื่นส่วนเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแล้วให้ผลของการแปลงผันก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ มากที่สุดคือ 2 ชั่วโมง โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะคงมีเสถียรภาพได้นานถึง 72 ชั่วโมงจึงจะเกิดการเสื่อมสภาพในขณะที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดคือที่ 450 °C

Mirzaei *et al.* (2010) ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเหล็ก-โคบอลต์ 40%Fe:60%Co/15 wt% SiO₂/1.5 wt% K ด้วยเทคนิค โซล-เจล เพื่อจะเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด และสัดส่วนเดียวกันที่เตรียมด้วยเทคนิคตกตะกอนแบบวิธีข้างต้น ซึ่งจะทำการศึกษาอิทธิพลของความดัน,

อุณหภูมิ และสัดส่วนก๊าซทำปฏิกิริยา H_2/CO ที่มีผลต่อค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา และค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็น Light olefin พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจลนั้นให้ปริมาณ Light olefin ที่สูง ได้ค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่ดีกว่า และเกิดมีเทนน้อยกว่าการเตรียมแบบตกตะกอน ซึ่งสภาวะที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจลนี้คือ สัดส่วนก๊าซทำปฏิกิริยา H_2/CO เป็น 2/1, อุณหภูมิ 350 °C และความดัน 3 บาร์ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยการตกตะกอนนั้นมีสภาวะที่เหมาะสม คือสัดส่วนก๊าซทำปฏิกิริยา H_2/CO เป็น 4/1, อุณหภูมิ 450 °C และความดัน 1 บาร์ โดยถือว่าเทคนิคการเตรียมแบบโซล-เจลนั้นดีกว่าแบบตกตะกอนเพราะมีการทำปฏิกิริยาในสภาวะที่ดีกว่า เนื่องจากใช้อุณหภูมิการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ต่ำกว่า

Jacobs *et al.* (2002) ทำการทดลองเกี่ยวกับอิทธิพลของตัวรองรับและโปรโมเตอร์ที่ส่งผลต่อความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่เตรียมด้วยเทคนิคการฝังตัวและมีตัวรองรับเป็น Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 และ ZrO_2 และมีโปรโมเตอร์เป็น Pt, Ru, Re, La, B, Zr และ K เมื่อนำมาทดสอบคุณสมบัติด้วยเทคนิค TPR, BET และ H_2 -TPD พบว่า Al_2O_3 ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโคบอลต์จาก Co_3O_4 ไปเป็น CoO ได้ที่อุณหภูมิสูงกว่าตัวรองรับอื่นและหลังจากการทำปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิ 350 °C พบว่าพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยายังคงสภาพมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 และ SiO_2 ตามลำดับ ในขณะที่พิจารณาเกี่ยวกับโปรโมเตอร์สรุปได้ว่าโปรโมเตอร์ที่เป็นโลหะเฉื่อย (Pt, Ru, Re) จะช่วยเพิ่มตำแหน่งว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยาและโปรโมเตอร์ที่เป็นโลหะออกไซด์ (B, La, K, Zr) จะลดความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ต้องใช้อุณหภูมิสูงขึ้นในการทำปฏิกิริยาโดยมีสาเหตุเนื่องจากขนาดและการกระจายตัวของอนุภาค

Okabe *et al.* (2004) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Co-SiO₂ ด้วยเทคนิคโซล-เจลแล้วทำการศึกษาถึงอิทธิพลของโปรโมเตอร์ Re, Ru, Rh, Ir และ Pd พบว่า Ir ให้ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดเมื่อเทียบกับโปรโมเตอร์อื่น จากนั้นนำโลหะเฉื่อย (Ir) ปริมาณ 0.01 - 1 wt% มาเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดังนี้คือ 20 wt% Co/SiO₂ (Imp), 20 wt% Co - 0.1 wt% Ir - SiO₂ (SG), 20 wt% Co - SiO₂ (SG), 0.1 wt% Ir/SiO₂ (SG) แล้วนำไปทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ที่ความดัน 1 MPa อุณหภูมิ 230 °C พบว่า 20% Co - SiO₂ (SG) และ 0.1% Ir/SiO₂ (SG) จะให้ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำมากเมื่อเทียบกับ 20% Co/SiO₂ (Imp) และ 20% Co - 0.1% Ir - SiO₂ (SG) ที่ให้ค่าสูงสุดถึง 75 % ตลอดการทดลองนาน 60 ชั่วโมงต่างจาก Co/SiO₂ ที่ช่วง 5 ชั่วโมงแรกให้ค่าการแปลงผันสูงถึง 80 % หลังจากนั้นจะลดลงต่ำกว่า Co - Ir - SiO₂ แต่ยังสูงกว่า Co-SiO₂

และ Ir/SiO₂ จากนั้นทำการทดลองเพิ่มปริมาณ Ir แล้วทำการศึกษา จากผลที่ได้สรุปว่า Ir ที่เติมลงไปและปริมาณที่เพิ่มขึ้นช่วยเพิ่มความสามารถในการรีดิวซ์ของโลหะโคบอลต์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดของโลหะและช่วยเพิ่มการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ C₅₊ มากขึ้นตามปริมาณ Ir ที่เพิ่มขึ้นเหมือนกันกับค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ จากนั้นทำการศึกษาถึงการเพิ่มขนาดของรูพรุน โดยการเติมสารจำพวก Additive ได้แก่ Polyethylene glycol, Formamide และ *N,N* - dimethylformamide ซึ่งจากการวิเคราะห์พบว่าขนาดของรูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยเฉพาะเมื่อใช้ Formamide ซึ่งการเพิ่มขึ้นของขนาดของรูพรุน ทำให้ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และการเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงแต่ในทางตรงกันข้ามกลับเพิ่มสัดส่วนการเกิดเป็น C₂-C₄ มากขึ้นตามขนาดรูพรุนที่เพิ่มขึ้น

พงศภัทร (2005) ได้ทำการการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปส์ เป็นปฏิกิริยาเคมีระหว่างก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจนเพื่อสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนจำพวกพาราฟินและโอเลฟินส์ทั้งโซ่ตรงและโซ่กิ่งสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงยานยนต์งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงในช่วงเบนซินและดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (Fe) บนตัวรองรับ ZSM-5 และศึกษาการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ คอปเปอร์ (Cu) และโพแทสเซียม (K) สำหรับเป็นตัวโปรโมเตอร์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนและองค์ประกอบต่างกันถูกเตรียมขึ้นอย่างเป็นระบบและทำการตรวจสอบโดยใช้เทคนิค XRD, BET, SEM การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำโดยการวัดและเปรียบเทียบค่าทางจลนพลศาสตร์ เช่นอัตราการเกิดปฏิกิริยาการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยก๊าซไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ถูกทดสอบโดยใช้ปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งในช่วงอุณหภูมิ 300 - 500 °C ภายใต้สภาวะความดันบรรยากาศเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาและใช้อัตราส่วนของสารตั้งต้น H₂/CO เป็น 2:3 ที่อัตราการไหลของก๊าซผสม 30 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/ZSM-5 ที่ปริมาณเหล็กต่างๆกันคือร้อยละ 6, 18 และ 30 wt% พบว่าค่าแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นและที่ปริมาณเหล็กร้อยละ 18 ให้ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มากที่สุดที่อุณหภูมิ 400 °C โดยเกิดผลิตภัณฑ์จำพวก C₁, C₂, C₃ และ C₄₊ ในปริมาณร้อยละ 8.75, 1.09, 0.44 และ 0.11 ตามลำดับ

Ning *et al.* (2006) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กด้วยวิธีการตกตะกอนแล้วนำมาศึกษาถึงผลกระทบของการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นกราไฟต์และศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยา

ที่เติมและไม่เติมตัวโปรโมเตอร์ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ที่ความดัน 1.6 MPa อุณหภูมิ 230 °C ในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งซึ่งโปรโมเตอร์ดังกล่าวประกอบด้วย K, Zn และ Cu ผลจากการทดลองพบว่าในกรณีที่เติมโปรโมเตอร์ ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาไม่เกิน 8 ชั่วโมงจะให้ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดแต่จะค่อยๆลดลง เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นในทางตรงข้ามการเติมโปรโมเตอร์ลงไปจะช่วยเพิ่มค่าการแปลงผันสูงขึ้นและคงสภาพการทำปฏิกิริยาได้นานขึ้นถึง 29 ชั่วโมง นอกจากนี้เมื่อนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิค X-Ray พบว่าการเติมโปรโมเตอร์ทำให้เกิดเป็นเฟสคาร์ไบด์ดำหรือไประงับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กคาร์ไบด์ซึ่งตรงข้ามกับการไม่เติมโปรโมเตอร์ที่ขอบที่จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กคาร์ไบด์เปลี่ยนเฟสไปเป็น Fe_2O_3 และเวลาที่ 29 ชั่วโมงของการทำปฏิกิริยาจะพบการเกิดเป็นแกรไฟต์ ซึ่งแกรไฟต์นี้ถูกจัดให้เป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

An *et al.* (2007) ทำการวิเคราะห์ถึงการเหลืออยู่ของโซเดียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนที่ส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ในเครื่องปฏิกรณ์ถึงกวนแบบต่อเนื่องโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้คือ 100 Fe/5.8 Cu/5 K/25 SiO_2 โดยปริมาณโซเดียมจะเพิ่มขึ้นจาก 0.05, 0.085, 2.98 และ 9.49 ตามลำดับโดยจากทดลองและตรวจสอบผลด้วยการดูดซับด้วยก๊าซไนโตรเจน พบว่าโซเดียมทำหน้าที่เป็นโครงสร้างที่เป็นตัวยับยั้งหรือขัดขวางในตัวเร่งปฏิกิริยาดังนั้นขนาดอนุภาคของเฟสของเหล็กจึงมีขนาดใหญ่ทำให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาน้อย จากนั้นได้ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR ซึ่งเป็นตัวบ่งชี้ได้ว่าโซเดียมที่เหลืออยู่ไประงับการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจนและปฏิกิริยาการเกิดเป็นสารประกอบคาร์บอนด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อนำไปทดสอบด้วยปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ พบว่าการคงเหลืออยู่มากของโซเดียมทำให้ค่าการแปลงผันของก๊าซมีค่าลดลงและการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่ไฮโดรคาร์บอนจะเกิดในช่วงที่เป็นพวกโมเลกุลต่ำๆเพิ่มขึ้น

Xu *et al.* (1998) พบว่า การเติมสารโปรโมเตอร์ 2 ชนิด คือ MnO และ K_2O ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/silicalite (Fe/Si-2) ที่ใช้ในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นการปรับปรุงความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาและความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์โอเลฟินเบา ได้แก่ เอทิลีน (C_2H_4) และ โพรพิลีน (C_3H_6) ซึ่งทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์ชนิด Fixed-bed ที่อุณหภูมิ 350 °C ความดัน 20 atm อัตราการไหลของก๊าซ $1000 h^{-1}$ และอัตราส่วนโดยโมลของ CO/H_2 เท่ากับ 1/3 การเติม MnO จะเป็นการเพิ่มค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์โอเลฟินเบาโดยตรง ในขณะที่ปริมาณผลิตภัณฑ์มีเทนและการเกิด CO ไม่ได้รับผลกระทบจากการเติม MnO

รวมทั้งค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วย สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Fe-Mn/Silicate พบว่า ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าแปลงผันโดยประมาณเป็น 40-45% ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและสารประกอบโอเลฟินอยู่ในช่วง 70-75% และ 35-55% ตามลำดับ ส่วนการเติม K_2O ในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Fe-Mn/Silicate มีผลทำให้ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์สารประกอบโอเลฟินเบา (C_2-C_4) และค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น แต่การเกิดมีเทนจะถูกยับยั้ง โดยค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้โดยประมาณคือ 45 - 50% ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอน 75 - 80% และค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์สารประกอบโอเลฟินเบา 55 - 70%

Goodwin *et al.* (2008) ได้ศึกษาการเติมโปรโมเตอร์ที่เป็นธาตุทรานซิชัน (Transition) ต่างๆ ได้แก่ Cr, Mn, Mo, Ta, V, W, และ Zr ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กแบบตกตะกอนพบว่าโลหะทั้งหมดทำให้การกระจายตัวของโลหะดีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและการเกิด water-gas shift (WGS) ดีขึ้นมากในทุกตัวยกเว้น W นอกจากนี้การเติมโปรโมเตอร์ Mn หรือ Zr ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กจะได้ค่าของความว่องไวการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุดแต่จะได้ค่าของการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เกิดดีกว่าไม่มากนักแต่ในสภาวะคงตัวนั้น Mn สามารถให้อัตราการเกิดไฮโดรคาร์บอนช่วง C_1-C_8 ได้สูงกว่าอย่างคงที่ชัดเจน

Tao *et al.* (2007) ทำการศึกษาอิทธิพลของแมงกานีส (Mn) ที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่เตรียมแบบตกตะกอนเมื่อมี Mn จะทำให้พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นทำให้ $\alpha-Fe_2O_3$ มีขนาดผลึกเล็กลงการกระจายตัวของโลหะเหล็กจึงเป็นไปได้ดีขึ้นจึงเกิดอัตรากิริยาระหว่าง Fe-Mn ซึ่งจะทำให้การรีดิวซ์จาก $\alpha-Fe_2O_3$ ไปเป็น Fe_3O_4 ทำได้ยากขึ้นและเฟส FeO เสถียรขึ้นตลอดจนการ carburization ก็ลดลงด้วยการเติม Mn นั้นในตอนแรกจะทำให้ความว่องไวน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กเพียงอย่างเดียวแต่ก็ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีความเสถียรขึ้นเพราะ Mn จะขัดขวางการ reoxidation ของเฟสเหล็ก-คาร์ไบด์กลับไปเป็น Fe_3O_4 ทำให้การ carburization ดำเนินต่อไปได้ดีขึ้นการที่มี Mn นั้นจะช่วยลดการเกิดมีเทนได้และช่วยเพิ่มการเกิด light olefins (C_{2-4}) แต่จะมีอิทธิพลน้อยต่อการเกิด C_{5+} ที่เป็นผลเนื่องมาจากอันตรกิริยาของ Fe-Mn ที่ไปขัดขวางการดูดซับทางเคมีซึ่ง Mn จะทำหน้าที่เป็น electronic promoter ในระบบของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Mn ที่เตรียมแบบตกตะกอน

อุปกรณ์และวิธีการ

สารเคมี

1. สำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

- 1.1 กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นร้อยละ 37.5 โดยน้ำหนัก (37.5 wt% conc. HCl)
- 1.2 น้ำกลั่น
- 1.3 เหล็กไนเตรต $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ผลิตโดยบริษัท Ajax Finechem Pty. Ltd. ความบริสุทธิ์ 98%
- 1.4 โคบอลต์ไนเตรต $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ผลิตโดยบริษัท QR&C ความบริสุทธิ์ 99%
- 1.5 แมงกานีสไนเตรต $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ผลิตโดยบริษัท Panreac Quimica SAU ความบริสุทธิ์ 97%
- 1.6 โซเดียมซิลิเกต $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ (27 wt% SiO_2)

2. สำหรับการทำปฏิกิริยา

- 2.1 ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) บริสุทธิ์ 99.99% จากบริษัทไทยอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด (มหาชน)
- 2.2 ก๊าซไฮโดรเจน (H_2) บริสุทธิ์ 99.99% จากบริษัทไทยอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด (มหาชน)
- 2.3 ก๊าซไนโตรเจนปราศจากออกซิเจน (Oxygen free nitrogen; OFN) บริสุทธิ์ 99.99% จากบริษัทไทยอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด (มหาชน)

อุปกรณ์

1. สำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

- 1.1 ขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร (Round Bottle flask 250 ml)
- 1.2 บีกเกอร์ขนาด 50, 100, 500 มิลลิลิตร (Beaker 50, 100, 500 ml)

- 1.3 แท่งแก้วคนสาร
- 1.4 แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (Magnetic Bar)
- 1.5 เครื่องให้ความร้อนและกวนแบบแม่เหล็ก (Hot Plate and Magnetic Stirrer)
- 1.6 เครื่องชั่งน้ำหนัก ผลิตโดย Mettler Toledo รุ่น PR 503
- 1.7 เตาอบ ผลิตโดย WTB binder รุ่น 7200 Tuttlingen
- 1.8 เตาเผา ผลิตโดย Sciencetific Promotion รุ่น Carbolite
- 1.9 ท่ออุปกรณ์แบบบรรจุ (Packed bed reactor) เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกและภายในเท่ากับ 3/8 และ 1/4 นิ้ว ตามลำดับ
- 1.10 เตาให้ความร้อนควบคุมอุณหภูมิอัตโนมัติ
- 1.11 แถบให้ความร้อน (Heating Tape)
- 1.12 เทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple)
- 1.13 เครื่องวัดอัตราการไหลของก๊าซรวมโดยใช้ฟองอากาศ (Bubble Flow Meter)
- 1.14 เครื่องควบคุมอัตราการไหลเชิงขงมวลของก๊าซ (Mass Flow Controller)
- 1.15 เครื่องควบคุมความดันระบบ (Back pressure regulator)
- 1.16 พีเอชมิเตอร์ (pH Meter) ผลิตโดย iSTEK รุ่น 720 P
- 1.17 ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump)

2. สำหรับงานวิเคราะห์

- 2.1 เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography; GC) บริษัท Shimadzu รุ่น 8A ที่มีดีเทคเตอร์ชนิด TCD คอลัมน์ Molecular sieve และ Porapak Q
- 2.2 เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography; GC) บริษัท Agilent Technologies รุ่น 6820 ที่มีดีเทคเตอร์ชนิด FID และคอลัมน์ Zebron-1
- 2.3 เครื่อง Nitrogen Physisorption บริษัท Quantachrome Autosorb C-1 และโปรแกรมวิเคราะห์ผล Quantachrome Corporation
- 2.4 เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) บริษัท Bruker Advance X-ray Solutions รุ่น 8D Discover Series 2 X-ray Diffractometer
- 2.5 เครื่อง Transmission Electron Microscopy (TEM) บริษัท JEOL รุ่น TEM 1230
- 2.6 เครื่อง Temperature Programmed Reduction (TPR) บริษัท Thermofinnigan รุ่น

Model 11

วิธีการ

1. สังเคราะห์ตัวรองรับซิลิกาซีโรเจลจากโซเดียมซิลิเกต (Withoon *et al.*, 2008)

1.1 เตรียมโซเดียมซิลิเกต 3.7 กรัม (27 wt% SiO₂) เติลงในบีกเกอร์ขนาด 50 ml. จากนั้นเติมน้ำกลั่นปริมาตร 10 ml. ลงไปพร้อมกันให้เข้ากัน

1.2 หยดสารละลายในข้อ 1.1 ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 ml ที่บรรจุน้ำกลั่น ปริมาตร 60 ml และให้ความเร็วรอบในการกวนประมาณ 200 rpm ตั้งทิ้งไว้สักครู่

1.3 ทำการปรับ pH ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นให้สารละลายมี pH เท่ากับ 4

1.4 เติสารละลายในข้อ 1.3 ลงในขวดก้นกลมเพื่อทำปฏิกิริยา Hydrolysis condensation โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 40°C และความเร็วในการกวน 600 rpm นาน 10 นาทีแล้วทำการปรับให้เป็น 300 rpm จนครบ 24 ชั่วโมง

1.5 ทำปฏิกิริยา Hydrothermal Treatment โดยนำสารละลายจากข้อ 1.4 มาเทใส่ Autoclave จากนั้นนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120°C นาน 20 ชั่วโมง

1.6 นำตัวรองรับที่เตรียมได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

1.7 จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 450 °C ที่อัตราการให้ความร้อน 4 °C /min นาน 5 ชั่วโมง

2. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ และตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ ที่เติมแมงกานีสโปรมอเตอร์ในปริมาณต่างๆเป็น 1%, 2% และ 3% ลงบนตัวรองรับที่เตรียมในข้อ 1. โดยใช้สารละลาย Fe(NO₃)₃·9H₂O, สารละลาย Co(NO₃)₂·6H₂O ให้มีปริมาณสัดส่วนของเหล็ก-โคบอลต์รวมคิดเป็น 20 wt% ต่อตัวรองรับ 1 กรัม และโปรมอเตอร์ด้วยสารละลาย Mn(NO₃)₂·4H₂O ดังตารางที่ 6

2.1 ทำการหยดสารละลายให้เกิดการ Impregnation ลงบนตัวรองรับ

2.2 จากนั้นทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 °C นาน 12 ชั่วโมง

2.3 เผาด้วยอุณหภูมิสูงที่ 550 °C นาน 5 ชั่วโมง

3. ออกแบบชุดการทดลองสำหรับการทดลองปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

3.1 นำตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Co/SiO₂ 0.5 กรัม (Ma *et al.*, 2006) บรรจุในปฏิกรณ์แบบ Packed-bed (แอสตันเลส 316) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเท่ากับ 3/8 นิ้ว โดยให้เบด ของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ระหว่างชั้นใยแก้ว (Glass Wool) ที่บรรจุไว้เพื่อป้องกันไม่ให้เบด ของตัวเร่งปฏิกิริยาเคลื่อนที่ ประกอบเข้ากับชุดอุปกรณ์การสังเคราะห์

3.2 ทำการปรับสภาพด้วยก๊าซไฮโดรเจน โดยมีอัตราเร็วเท่ากับ 30 มิลลิลิตรต่อนาที นาน 12 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 420 °C ความดัน 5 bar ที่อัตราการให้ความร้อน 2°C ต่อนาที หลังจากปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ลดอุณหภูมิจนกระทั่งถึงอุณหภูมิ 100 °C ในสถานะที่มีก๊าซไนโตรเจน และปล่อยก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่อัตราส่วน 2:1 อัตราการไหลรวมเท่ากับ 30 มิลลิลิตรต่อนาทีปรับความดันก๊าซให้เท่ากับที่กำหนด (5 บาร์) พร้อมทั้งเพิ่มอุณหภูมิทำปฏิกิริยาในช่วงที่กำหนด (210 - 310 °C) หลังจากนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟีทุกๆ 2 ชั่วโมงจนผลิตภัณฑ์เกิดในสถานะคงที่โดยใช้ (Agilent 6820 ที่มีดีเทคเตอร์ชนิด FID) วัดปริมาณ C₅₊ และใช้ (Shimadzu รุ่น 8A ที่มีดีเทคเตอร์ชนิด TCD) คอลัมน์ Porapak Q วัดปริมาณ H₂, CO, C₁-C₄ และคอลัมน์ Molecular sieve วัดปริมาณ CO₂ เพื่อคำนวณค่าการแปลงผันก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

4. วิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพเช่น

ศึกษาพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน (BET) ด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption, ทำการวิเคราะห์โครงสร้างและเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Powder X-Ray diffraction (XRD), การวิเคราะห์หาอุณหภูมิที่ใช้ในการ reduce ตัวเร่งปฏิกิริยาเทคนิค Temperature Programmed Reduction (TPR), และตรวจสอบปริมาณการรวมตัวของอนุภาคและการกระจายตัวของโลหะด้วยเครื่อง Transmission Electron Microscopy (TEM) เป็นต้น

5. วิเคราะห์ สรุปผลการวิจัย และเขียนรายงาน

ตารางที่ 6 สัดส่วนโลหะเหล็ก-โคบอลต์ (20 wt% ใน SiO₂ 1 กรัม)

Fe:Co-Mn/SiO ₂ (wt%)	ปริมาณ Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (กรัม)	ปริมาณ Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (กรัม)	ปริมาณ Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (กรัม)
10Fe:10Co	0.703	0.507	-
10Fe:10Co-1Mn	0.19	0.15	0.0913
10Fe:10Co-2Mn	0.19	0.15	0.1826
10Fe:10Co-3Mn	0.19	0.15	0.2739

ตารางที่ 7 สัดส่วนในการทำปฏิกิริยาของก๊าซสังเคราะห์

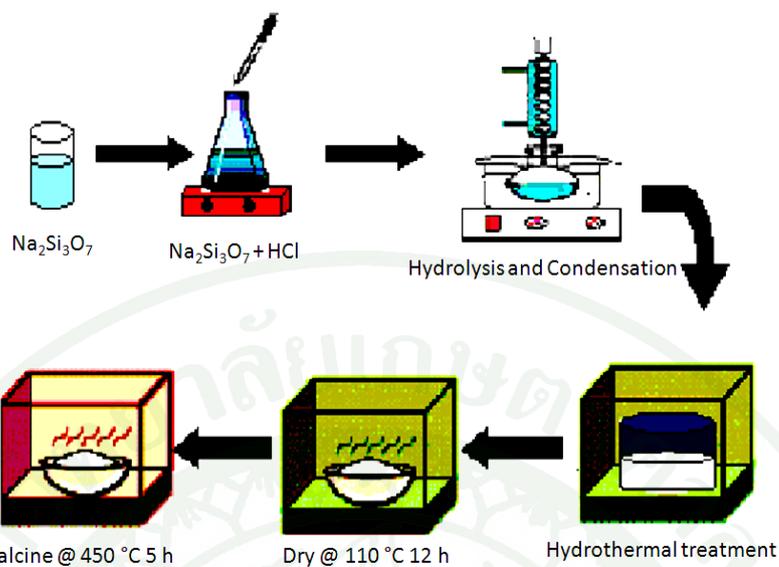
สัดส่วน H ₂ :CO
2:1

ตารางที่ 8 ค่าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

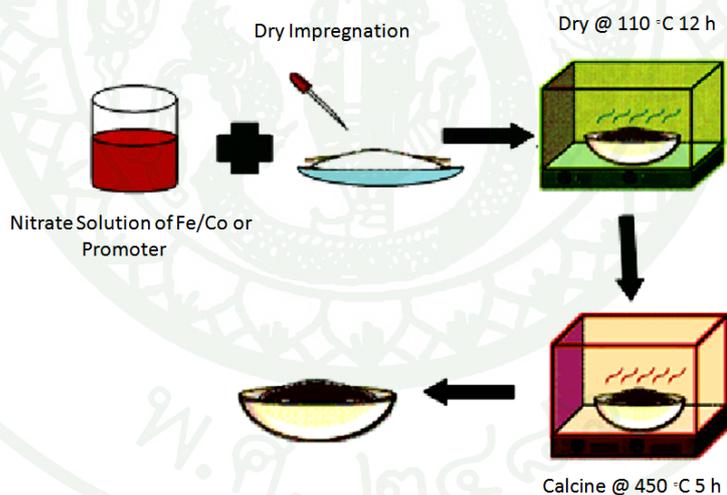
อุณหภูมิ°C
210
250
280
310

ตารางที่ 9 ค่าความดันในการทำปฏิกิริยา

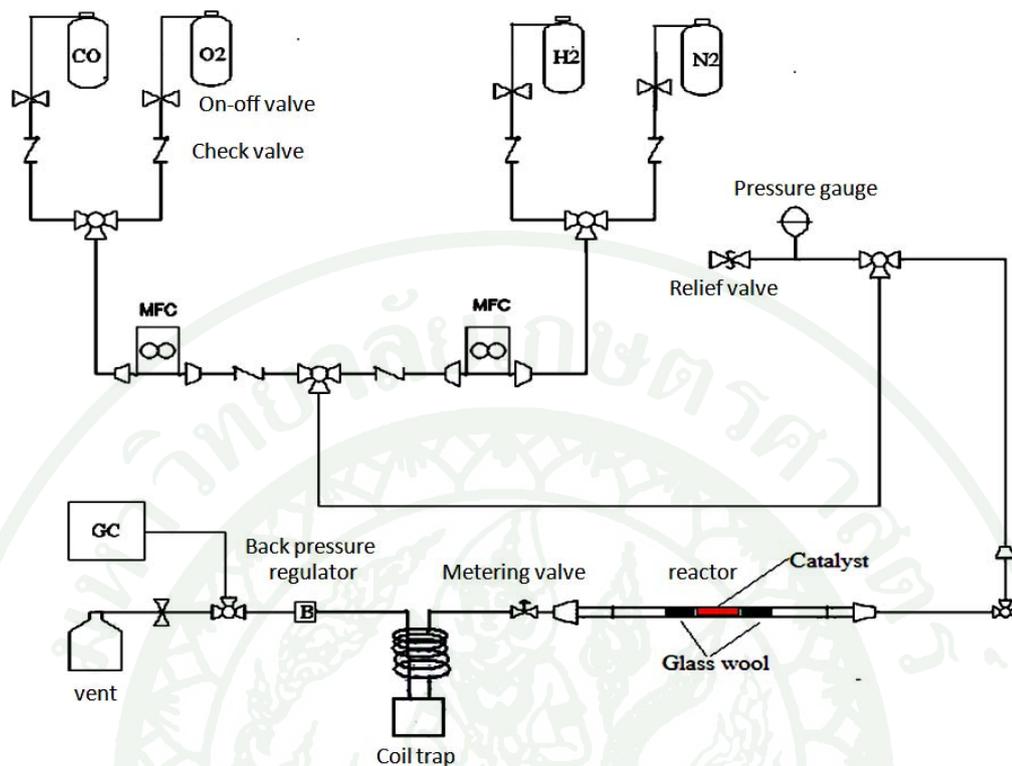
ความดัน(บาร์)
5



ภาพที่ 21 ขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับซิลิกาซีโรเจล



ภาพที่ 22 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ หรือแมงกานีสโปรโมเตอร์ บนตัวรองรับด้วยเทคนิค Incipient wetness impregnation



MFC = เครื่องควบคุมอัตราการไหลเชิงมวลของก๊าซ (mass flow controller)

B = เครื่องควบคุมความดันย้อนกลับ (Back pressure regulator)

ภาพที่ 23 แผนภาพแสดงชุดอุปกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เชื้อเพลิงสำหรับปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

ผลและวิจารณ์

ผลการทดลองสามารถแบ่งออกเป็น 4 ส่วน คือการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเหล็ก-โคบอลต์, อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-ทรอปส์, อิทธิพลในการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสในตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเหล็ก-โคบอลต์ที่สัดส่วนต่างๆและการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาภายหลังการทำปฏิกิริยา

การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

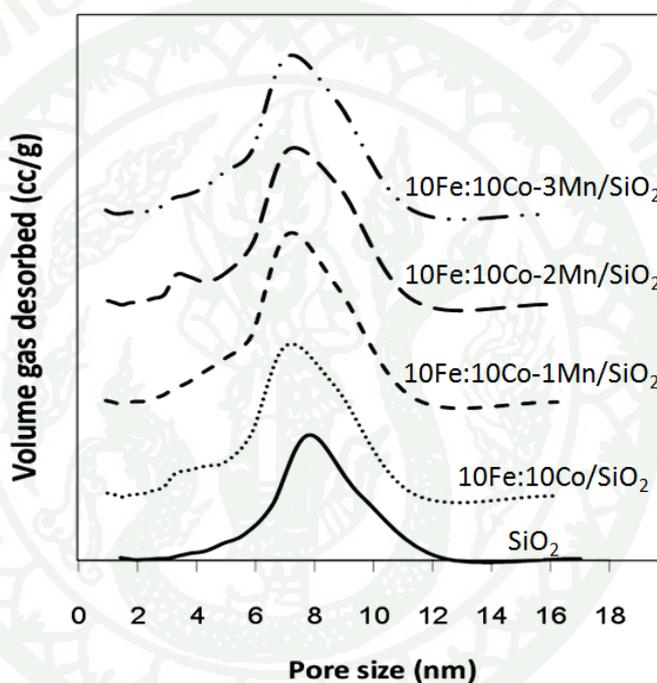
1. ศึกษาสมบัติของพื้นที่ผิวและรูพรุนโดยใช้เทคนิคการดูดซับ N_2 -physisorption ด้วยเครื่อง Autosorb-1

ค่าพื้นที่ผิวปริมาตรของรูพรุนและขนาดของรูพรุนของตัวรองรับซิลิกาซีโรเจล, ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเหล็ก-โคบอลต์ ($10Fe:10Co/SiO_2$) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโปรโมเตอร์แมงกานีสรวม ($10Fe:10Co-Mn/SiO_2$) ในสัดส่วนต่างๆ บนตัวรองรับซิลิกาหลังทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ $500\text{ }^{\circ}C$ นาน 5 ชั่วโมงแสดงในตารางที่ 10

ตารางที่ 10 คุณสมบัติทางกายภาพของตัวรองรับซิลิกาซีโรเจล, ตัวเร่งปฏิกิริยา $10Fe:10Co/SiO_2$ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโปรโมเตอร์ $10Fe:10Co-Mn/SiO_2$ ในปริมาณต่างๆ

Catalysts	BET surface area (m^2/g)	Pore diameter (nm)	Total pore volume (cc/g)
SiO_2	543	8.17	1.11
$10Fe:10Co/SiO_2$	363	7.77	0.71
$10Fe:10Co-1Mn/SiO_2$	338	8.05	0.68
$10Fe:10Co-2Mn/SiO_2$	349	7.56	0.66
$10Fe:10Co-3Mn/SiO_2$	326	7.86	0.64

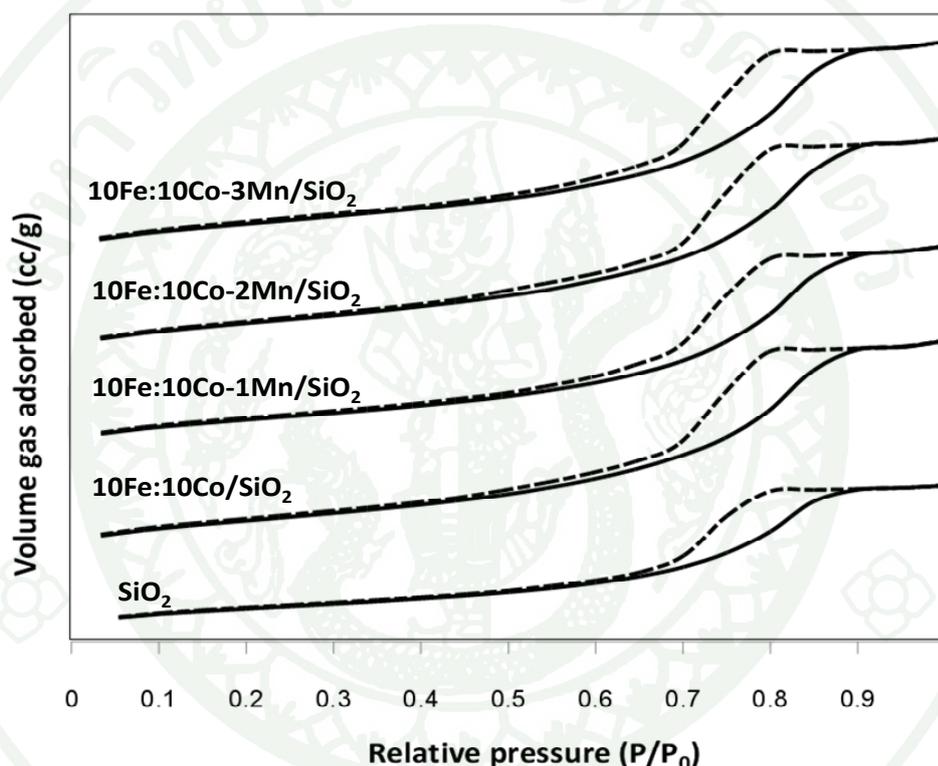
จากตารางที่ 10 พบว่าตัวรองรับซิลิกาซีโรเจลที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิวเท่ากับ $543 \text{ m}^2/\text{g}$ และขนาดรูพรุนเป็น 8.17 nm ซึ่งถือเป็นโครงสร้างรูพรุนแบบ Meso porous และหลังจากที่มีการเติมโลหะเหล็ก-โคบอลต์ หรือ โพรโมเตอร์แมงกานีสลงไปในส่วน 1-3 wt% แล้วทำให้ค่าพื้นที่ผิวสัมผัส ขนาดของรูพรุน และปริมาตรของรูพรุนลดลงกว่าของตัวรองรับซิลิกาซีโรเจลอาจเนื่องมาจากโลหะที่เติมไปอุดในรูพรุนอย่างไรก็ตามในการเติมโลหะเหล็ก-โคบอลต์หรือการเติมโพรโมเตอร์แมงกานีสลงในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์นั้นจะทำให้พื้นที่ผิว และขนาดของรูพรุนลดลงไปจากเดิมเพียงเล็กน้อย



ภาพที่ 24 การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (pore size distribution) ของตัวรองรับซิลิกาซีโรเจล, ตัวเร่งปฏิกิริยา $10\text{Fe}:10\text{Co}/\text{SiO}_2$ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโพรโมเตอร์ $10\text{Fe}:10\text{Co}-\text{Mn}/\text{SiO}_2$ ในปริมาณต่างๆ

ภาพที่ 24 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวรองรับ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษา ซึ่งพบว่า pore diameter มีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนช่วงเดียว และเมื่อเติมโพรโมเตอร์แมงกานีสลงไป ทำให้ขนาดของรูพรุนนั้นไม่ค่อยมีการเปลี่ยนแปลงไปจากตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์มากนัก คือประมาณ $7.56 - 8.05 \text{ nm}$ จากงานวิจัยของ Song and Li (2006) รวมทั้ง Liu *et al.* (2009) พบว่าขนาดรูพรุนในช่วง $6-10 \text{ nm}$ จะให้ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน C_{5+} ได้ดีสำหรับกระบวนการฟิชเชอร์-ทรอปส์ ซึ่งเห็นได้ว่าการใช้เทคนิคโซล-เจลเข้ามาช่วยเตรียมซิลิกานั้นสามารถ

สังเคราะห์ซิลิกาที่มีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนเหลวได้ และนอกจากจะได้ขนาดรูพรุนในช่วงดังกล่าวแล้ว ยังได้พื้นที่ผิวที่มีค่าสูงกว่าซิลิกาที่เคยมีมาในงานวิจัยของ Song and Li (2006) และ Liu *et al.* (2009) ที่มีขนาดรูพรุนใกล้เคียงกันนอกจากอิทธิพลของขนาดรูพรุนที่จะทำให้เกิดการดูดซับของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO adsorption) ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ปริมาณพอเหมาะแล้ว การที่มีพื้นที่ผิวที่มากกว่าก็เป็นปัจจัยสำคัญช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้ว่องไวมากขึ้นและให้ค่าการแปลงผันที่สูงด้วย

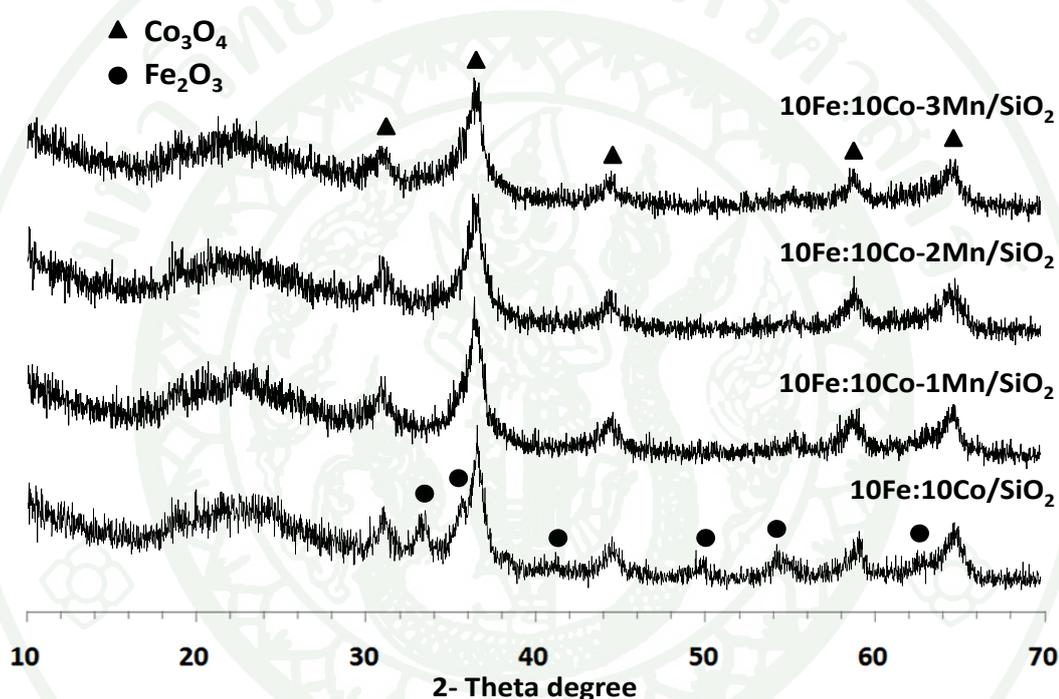


ภาพที่ 25 การดูดซับไนโตรเจน (การดูดซับ-คายซับแบบ Isotherms) ของมีโซพอร์ซิลิกาที่ได้จากการเตรียมแบบโซลเจล, ตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ และตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co-Mn/SiO₂ ที่มีการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสในปริมาณต่างๆ

สำหรับการดูดซับและคายซับไนโตรเจนแบบ Isotherms ในภาพที่ 25 พบว่าตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีการดูดซับเป็นแบบชนิดที่ 4 (Type IV) ซึ่งเป็นไปตาม IUPAC (Bruanauer, 1938) มักจะพบในวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous) คือมีรูพรุนระหว่าง 2 ถึง 50 nm ซึ่งในช่วงแรกการดูดซับจะค่อยๆ เริ่ม ทำให้อัตราส่วน P/P₀ มีค่าน้อย แต่หลังจากนั้นอัตราส่วน P/P₀ จะสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว เพราะเกิดจากการดูดซับจนเต็มรูพรุนแล้วควบแน่นบริเวณปากรูพรุนที่มี

ลักษณะเป็นคอคอดหลังจากนั้นจะคายซับก๊าซไนโตรเจนออกมา ทำให้เกิดเป็นเส้นกราฟฮีสเทอรีซิส ซึ่งเส้นกราฟของการดูดซับและเส้นกราฟของการคายซับจะไม่ทับกันเนื่องการคายซับที่เป็นเส้นกราฟล่างนั้นเกิดได้ยากกว่าเพราะต้องเอาชนะแรงคะปิลารีที่ปากของรูพรุนโดยการดูดซับในรูพรุนขนาดต่างๆ สามารถนำมาคำนวณการกระจายของขนาดรูพรุน (Pore-size distribution) ได้

2. ศึกษาองค์ประกอบของผลึก และขนาดของผลึกด้วยเทคนิค Powder X-Ray Diffraction (XRD)



ภาพที่ 26 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโปรโมเตอร์ 10Fe:10Co-Mn/SiO₂ ในปริมาณต่างๆซึ่งผ่านการเผาผนึกแล้ว

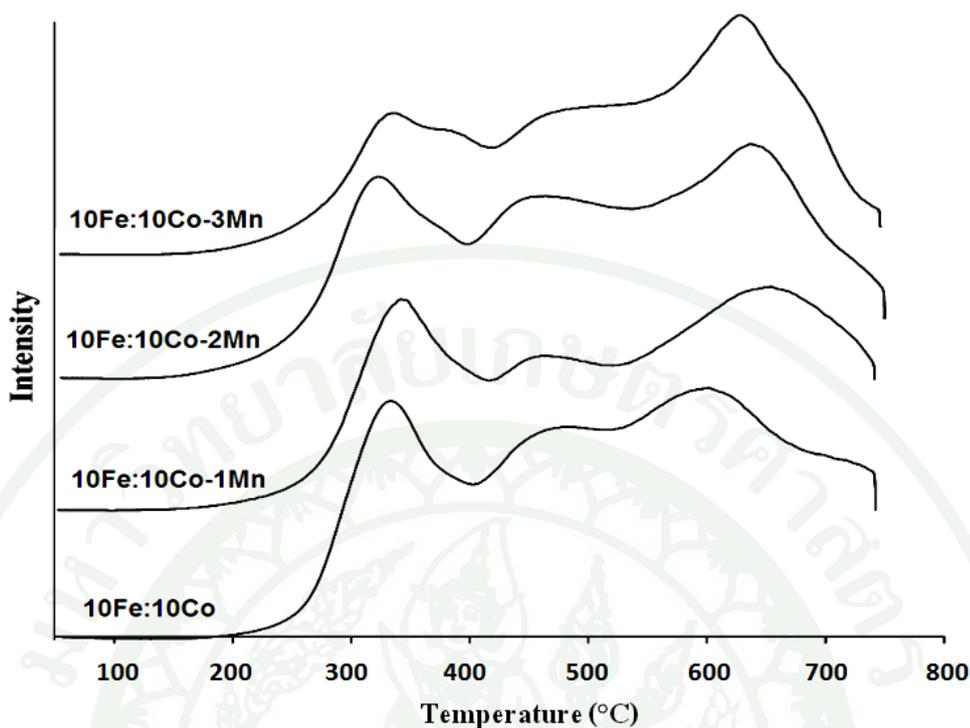
ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ และตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ที่เติมโปรโมเตอร์แมงกานีสในสัดส่วนต่างๆด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction เพื่อหาคุณลักษณะเฉพาะของผลึกพบว่า 10Fe:10Co แสดงองค์ประกอบเป็นทั้ง Hematite (Fe₂O₃) ที่มีลักษณะผลึกเป็น Rhombohedral ที่มีมุม 2θ เท่ากับ 33.15, 35.60, 40.83, 49.43 และ 54.04 ตามลำดับ รวมทั้งพบผลึกของ Co₃O₄ ที่ลักษณะผลึกเป็น Cubic ที่มีมุม 2θ เป็น 31.27, 36.85, 44.81, 59.36, และ 65.24 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นี้จะไม่พบฟิสิกของสารประกอบระหว่างเหล็ก-โคบอลต์ อัลลอย (Fe-Co

alloy) นอกจากนี้ยังพบว่า การเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสทุกสัดส่วนลงในตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม 10Fe:10Co ทำให้เหล็กมีการกระจายตัวได้ดีมากขึ้น จนมีขนาดผลึกที่เล็ก ซึ่งทำให้การตรวจวัดด้วย XRD นี้พบเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) ไม่ชัดเจน (Das *et al.*, 1997; Tao *et al.*, 2007) ในขณะที่เดียวกัน การเติมแมงกานีสนั้น มีผลต่อการกระจายตัวของโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) น้อยกว่าเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) เพราะยังคงพบพีกของ Co_3O_4 อย่างชัดเจน

เมื่อพิจารณารูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะทั้งสองชนิดรวมกัน ก็พบว่าทั้ง Fe_2O_3 และ Co_3O_4 อยู่ปะปนกัน โดยไม่เกิดสารประกอบใหม่ระหว่างโลหะเหล็ก-โคบอลต์ซึ่งนำค่า Full Width at Half Maximum (FWHM) มาคำนวณด้วยสมการ Debye-Scherrer (1918) เพื่อหาขนาดของผลึกที่เปลี่ยนแปลงไปตามการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสพบว่าเมื่อมีการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสลงไปแล้วจะทำให้ขนาดผลึก Co_3O_4 ไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจน และเมื่อเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสในทุกสัดส่วนก็ยังสามารถพบผลึกของ Co_3O_4 ได้อย่างเด่นชัด แต่สำหรับผลึกนั้น Fe_2O_3 จะพบไม่ชัดเจนและไม่สามารถวัดขนาดผลึกได้ ดังแสดงในภาพที่ 26 แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสลงไป (10Fe:10Co-Mn/SiO₂) อาจช่วยทำให้ผลึกของเหล็กมีขนาดผลึกที่เล็กลงกว่าเดิมมาก จึงกระจายตัวได้ดีไม่จับตัวกัน ในขณะเดียวกันอิทธิพลการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสนั้นไม่ทำให้ขนาดของ Co_3O_4 เปลี่ยนแปลงไปมากนัก โดยขนาดของผลึกของเหล็กที่เล็กลงมากอาจทำให้การกระจายตัวของโลหะมีมากขึ้น ตลอดจนเกิดอันตรกิริยากับตัวรองรับได้มาก ซึ่งอาจส่งผลต่อการรีดิวซ์ของโลหะเหล็กได้

3. ศึกษาความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยเทคนิค Temperature Programmed Reduction (TPR)

รูปแบบ TPR แสดงถึงอิทธิพลของการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสที่มีต่อความสามารถในการรีดิวซ์ด้วยก๊าซไฮโดรเจนเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ จากงานวิจัยของ Ma *et al.*, 2009 กล่าวถึงการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/SiO₂ เพียงอย่างเดียวเห็นว่า จะพบพีกอุณหภูมิของการรีดิวซ์ 2 พีก คือ 298°C และ 444°C ซึ่งต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/SiO₂ ที่มีพีกของอุณหภูมิ 3 พีก เป็น 406 °C, 583 °C และ 720 °C ตามลำดับ

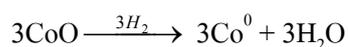


ภาพที่ 27 รูปแบบ TPR สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโปรโมเตอร์ 10Fe:10Co-Mn/SiO₂ ในปริมาณต่างๆซึ่งผ่านการรีดิวซ์ด้วยก๊าซไฮโดรเจน

ดังนั้นในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ จึงมีแนวโน้มของอุณหภูมิรีดิวซ์อยู่ในช่วงกึ่งกลาง เนื่องจากอิทธิพลการมีโคบอลต์และเหล็กร่วมกันจากผลการทดลองที่ได้นี้เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Ma *et al.* (2009) และ Mirzaei *et al.* (2010) พบว่าการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเหล็ก-โคบอลต์นี้มีขั้นตอนที่คล้ายคลึงกันคือในช่วงพิคแรกที่อุณหภูมิประมาณ 300 °C จะมีการรีดิวซ์ของ 2 เฟส ได้แก่



นอกจากนี้ในพิคที่ 2 โลหะโคบอลต์ออกไซด์และเหล็กออกไซด์ยังรีดิวซ์ต่อไปจนถึงขั้นตอน



บริเวณช่วงอุณหภูมิ 447 °C ถึง 597 °C (Viswanathan and Gopalakrishnan, 1986; Mirzaei *et al.*, 2010)

สำหรับช่วงพิกัดสุดท้ายที่อุณหภูมิประมาณ 625 °C เป็นต้นไปนั้นจะเป็นการรีดิวซ์เหล็ก ออกไซด์อีกครั้งจาก $\text{FeO} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{Fe}^0 + \text{H}_2\text{O}$ (Lögberg *et al.*, 2009; Mirzaei *et al.*, 2010) ซึ่งใน ภายหลังเมื่อผ่านการทำปฏิกิริยาแล้วจะเกิดเป็นเหล็ก-คาร์ไบด์

เมื่อพิจารณาจากผลการทดลองพบว่ามีความใกล้เคียงกับงานวิจัยข้างต้น คือ 10Fe:10Co/SiO₂ ที่ไม่มีการเติม โปรโมเตอร์แมงกานีสนั้นจะมีพิกัดในการรีดิวซ์ปรากฏที่ อุณหภูมิประมาณ 332 °C เคยมีรายงานการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสที่สามารถช่วยลดอุณหภูมิที่ ใช้รีดิวซ์ Co₃O₄ ในขั้นแรกให้เป็นไปง่ายขึ้น (Das *et al.*, 1995; Das *et al.*, 1997) จากภาพที่ 27 พบว่า การเติมโปรโมเตอร์แมงกานีส 2% ใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์ Co₃O₄ ลดลง แต่สำหรับผลการ เติมโปรโมเตอร์แมงกานีสในสัดส่วนอื่นนั้นพบแนวโน้มไม่ค่อยชัดเจนนัก อย่างไรก็ตามการเติม แมงกานีสยังอิทธิพลกับเหล็กด้วย ซึ่งจะทำให้พิกัดสุดท้ายที่เป็นของโลหะเหล็กนั้นใช้อุณหภูมิใน การรีดิวซ์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เติมโปรโมเตอร์แมงกานีสเล็กน้อยเนื่องจากอิทธิพลจาก แมงกานีสนั้นทำให้ผลึกของโลหะเหล็กมีขนาดเล็กลง โลหะกระจายตัวบนตัวรองรับดี และเกิด อันตรกิริยากับตัวรองรับ ในการรีดิวซ์พิกัดสุดท้ายจึงใช้อุณหภูมิที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ (Tao *et al.*, 2007)

อย่างไรก็ตามสำหรับสัดส่วนการเติม 1%Mn นั้นจะมีช่วงพิกัดอุณหภูมิในการรีดิวซ์เป็น 343 °C, 462 °C และ 641 °C ตามลำดับ และที่สัดส่วน 3%Mn จะมีช่วงอุณหภูมิเป็น 331 °C, 470 °C และ 628 °C ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ ที่ไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ แมงกานีส จากรูปจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการรีดิวซ์ได้ง่ายที่สุดคือ 10Fe:10Co-2Mn เพราะ จะใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์น้อยที่สุด คือ 322 °C, 454 °C และ 636 °C ตามลำดับเมื่อเปรียบเทียบกับ ตารางที่ 11 ซึ่งแสดงค่าอุณหภูมิที่สูงสุด และค่าพื้นที่ที่ได้พิกเป็นปริมาณของ H₂ ที่ใช้ในแต่ละพิก นับว่าผลที่ได้มีความสอดคล้องกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการรีดิวซ์ (Reducibility) ได้ดีจะพบว่าพื้นที่ที่ได้พิกที่มาก

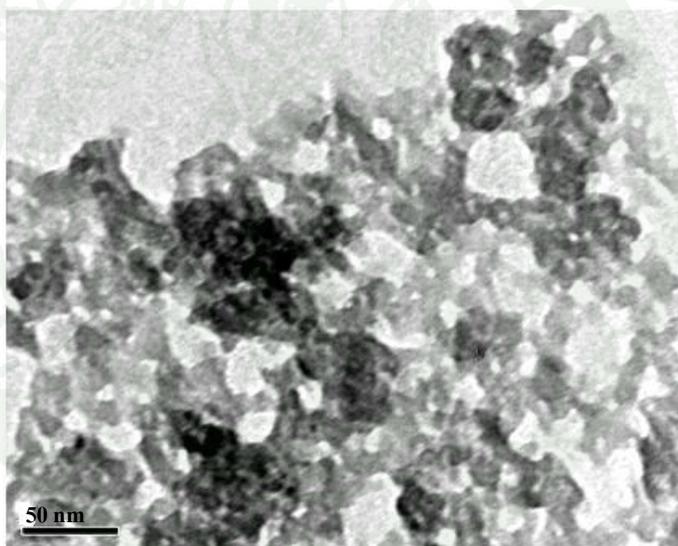
ตารางที่ 11 ค่าอุณหภูมิที่สูงสุดและค่าพื้นที่ได้ฟีดที่ได้จากรูปแบบ TPR สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโปรโมเตอร์ 10Fe:10Co-Mn/SiO₂ ในปริมาณต่างๆซึ่งผ่านการรีดิวซ์ด้วยก๊าซไฮโดรเจน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ฟีด	อุณหภูมิสูงสุดของฟีด	พื้นที่ได้ฟีด	น้ำหนัก
10Fe:10Co/SiO ₂	1	331.8	1.35048	
	2	471.4	1.09159	0.1679
	3	593.5	1.87948	
10Fe:10Co-1Mn/SiO ₂	1	343.0	1.26133	
	2	461.6	0.60288	0.1655
	3	640.8	1.52427	
10Fe:10Co-2Mn/SiO ₂	1	322.2	1.87923	
	2	454.2	1.81732	0.1644
	3	635.9	2.67442	
10Fe:10Co-3Mn/SiO ₂	1	331.3	1.26548	
	2	-	-	0.1616
	3	627.8	7.51543	

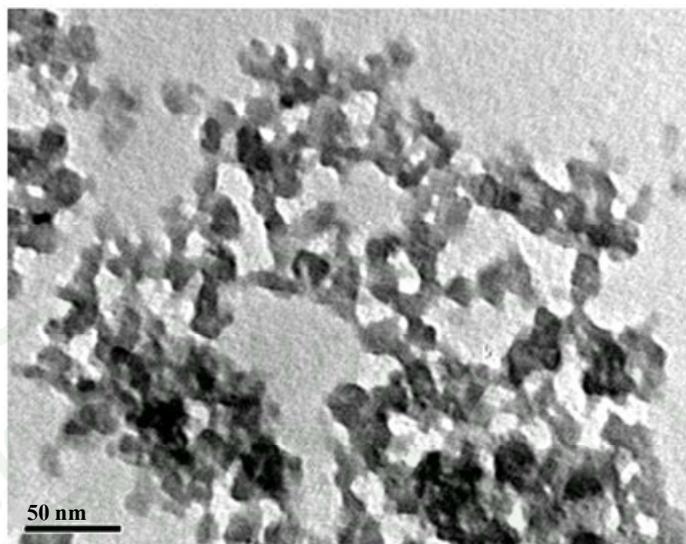
การเพิ่มปริมาณโปรโมเตอร์แมงกานีสเป็น 2% นั้นอาจช่วยในการรีดิวซ์ฟีดแรกซึ่งเป็นฟีดของการรีดิวซ์โคบอลต์ออกไซด์ให้เป็นไปได้ดี เนื่องมาจากการเติมแมงกานีสนั้นไม่ส่งผลต่อการกระจายตัวของโคบอลต์ออกไซด์จึงไม่ค่อยมีการเกิดอันตรกิริยากับตัวรองรับมากนัก และยังทำให้รีดิวซ์ได้ง่ายขึ้น (Das et al., 1997; González et al., 2009) แต่เมื่อเพิ่มปริมาณโปรโมเตอร์แมงกานีสถึง 3% ก็ยังส่งผลต่อขนาดของผลึกเหล็กออกไซด์ด้วย เพราะการเติมแมงกานีสนั้นทำให้ผลึกเหล็กออกไซด์มีขนาดเล็กลง มีการกระจายตัวของโลหะดี และเกิดอันตรกิริยากับตัวรองรับได้มากขึ้น จึงใช้อุณหภูมิของการรีดิวซ์เหล็กออกไซด์ที่มากกว่าโดยอาจส่งผลให้ต้องใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ ที่ไม่มีการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสเลย

4. ศึกษาการกระจายตัวของโลหะและการรวมตัวของโลหะด้วยเครื่อง Transmission Electron Microscopy (TEM)

การกระจายตัวของโลหะเหล็ก และโคบอลต์ในสัดส่วน 10Fe:10Co wt% บนตัวรองรับซิลิกาซีโรเจล (10Fe:10Co/SiO₂) ก่อนการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ จะแสดงในภาพที่ 28 a) และ 28 b) โดยพบว่าลักษณะของตัวรองรับซิลิกาซีโรเจลที่เตรียมได้นี้เกาะกันและคล้ายร่างแห (Brinker and Scherrer, 1990) โดยเมื่อทำการฝังตัวโลหะลงไปแล้ว ทำให้โลหะเหล็กและโคบอลต์ที่กระจายตัวอยู่โดยทั่วไปจะเกาะอยู่บนตัวรองรับซิลิกาซีโรเจลจึงมีลักษณะเป็นร่างแห และมีบางส่วนที่เกาะกลุ่มกันเป็น Cluster ดังภาพที่ 28 a) ซึ่งถือว่าลักษณะการกระจายตัวของโลหะนั้นเป็นไปได้ดี เพราะลักษณะโลหะไม่ได้เกาะกันเป็นก้อนใหญ่ และยังคงเห็นโครงสร้างของตัวรองรับอยู่ชัดเจน



ภาพที่ 28 a) ลักษณะการกระจายตัวโดยทั่วไปของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ในปริมาณ 10:10 wt% บนตัวรองรับซิลิกาซีโรเจล (10Fe:10Co/SiO₂) ที่มีโครงสร้างเกาะกันเป็นร่างแหที่กำลังขยาย 300,000 เท่า

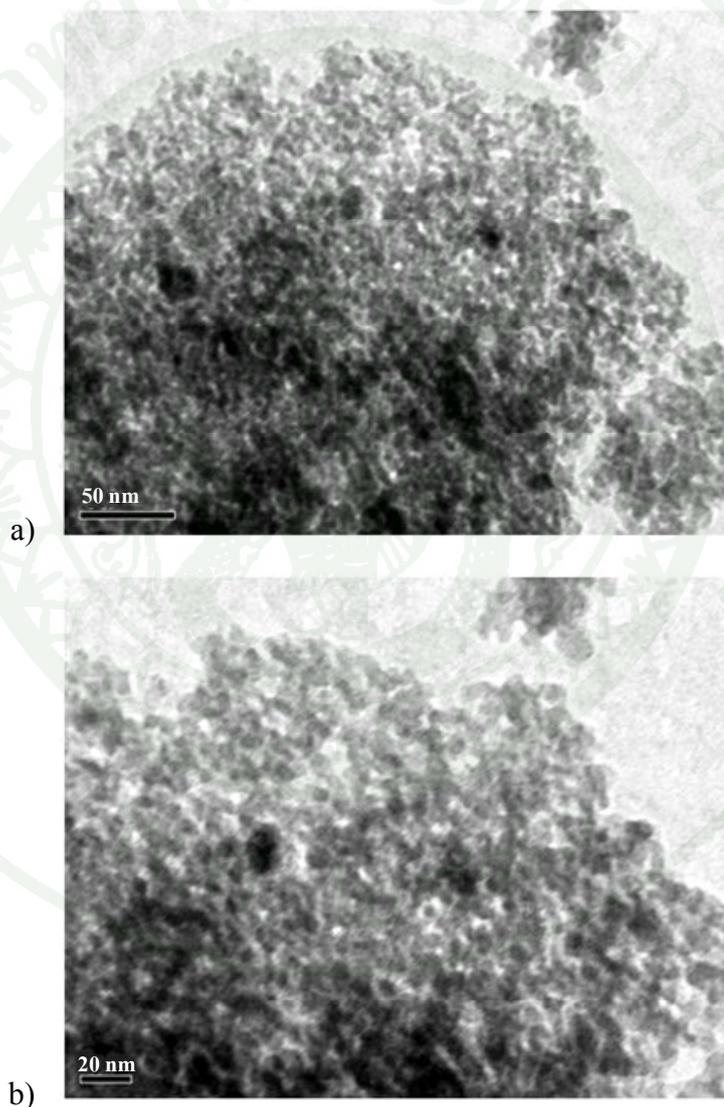


ภาพที่ 28 b) ลักษณะการกระจายตัวของส่วนที่สามารถประมาณขนาดผลึกโลหะโดยเฉลี่ยในช่วง 5-13 nm ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ในปริมาณ 10:10 wt% บนตัวรองรับซิลิกาซีโรเจล ($10\text{Fe}:10\text{Co}/\text{SiO}_2$) ที่กำลังขยาย 300,000 เท่า

เมื่อใช้วิธีพิจารณาข้อมูลภาพถ่าย TEM ร่วมกับขนาดผลึกโลหะจาก XRD ที่คำนวณด้วยสมการ Scherrer ตามงานวิจัยของ Tie *et al.* (2007) ซึ่งใช้การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์แบบฝังตัวบนซิลิกา (Co/SiO_2) ที่มีค่าพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนใกล้เคียงกับซิลิกาซีโรเจลที่เราเตรียมได้ โดยข้อมูลสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เราเตรียมได้นี้จะแสดงในภาพที่ 28 b) ซึ่งพบว่า ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีขนาดใกล้เคียงกัน โดยอยู่ในช่วงประมาณ 5-13 nm ดังนั้นจะมีโลหะส่วนใหญ่ไปอุดหรือเกาะอยู่บนรูพรุนของตัวรองรับ เมื่อเปรียบเทียบขนาดผลึกกับข้อมูลของ Nitrogen adsorption ในตารางที่ 10 ประกอบกันแล้วจะพบว่า ผลึกโลหะเหล่านี้จะมีบางส่วนที่สามารถเข้าอยู่ในรูพรุนได้ และผลึกบางส่วนที่มีขนาดใหญ่กว่ารูพรุนตัวรองรับก็จะเกาะอยู่บนตัวรองรับ ทำให้ปริมาตรของรูพรุนโดยเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อมีการเติมโลหะลงไปนั้นลดลงน้อยกว่าของตัวรองรับซิลิกาซีโรเจลเล็กน้อย จาก 1.11 cc/g เป็น 0.71 cc/g

ในภาพ 29 a) และ b) ที่ได้จากภาพถ่าย TEM แสดงถึงอิทธิพลของการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสในปริมาณ 2 wt% โดยเติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยา $10\text{Fe}:10\text{Co}/\text{SiO}_2$ ส่งผลทำให้มีลักษณะความเป็นร่างแหน้อยลง รวมทั้งส่งผลให้ขนาดผลึกของโลหะเล็กลงมากอย่างเห็นได้ชัดเจน (Das *et al.*, 1994; Tao *et al.*, 2007) โลหะมีการกระจายตัวมากขึ้น ซึ่งผลที่ได้ทั้งหมดนี้มีความสอดคล้องกับข้อมูลของลักษณะรูพรุนจากการวิเคราะห์ Nitrogen adsorption ดังตารางที่ 10 โดยเมื่อเติมโปรโม

เตอร์แมงกานีสแล้วทำให้ผลึกที่ขนาดเล็กลงเข้าไปอยู่ในรูพรุนได้มากกว่า ปริมาตรรูพรุนจึงลดลงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เติม โพรโมเตอร์ (10Fe:10Co/SiO₂) เล็กน้อย จาก 0.71 cc/g ไปเป็น 0.64 - 0.68 cc/g รูปแบบพีคของผลึกจากข้อมูล XRD ที่ตรวจพบผลึกเหล็กออกไซด์ (Fe₂O₃) ได้ไม่ชัดเจน เนื่องจากผลึกนั้นมีขนาดเล็กลงมาก ตลอดจนคุณลักษณะการรีดิวซ์โดยเทคนิค TPR ที่พบว่า การเติมแมงกานีสนั้นทำให้ผลึกเหล็กออกไซด์มีขนาดเล็กลงมีการกระจายตัวของโลหะดีและเกิดอันตรกิริยากับตัวรองรับได้มากขึ้นจึงใช้อุณหภูมิของการรีดิวซ์เหล็กออกไซด์ที่มากกว่า

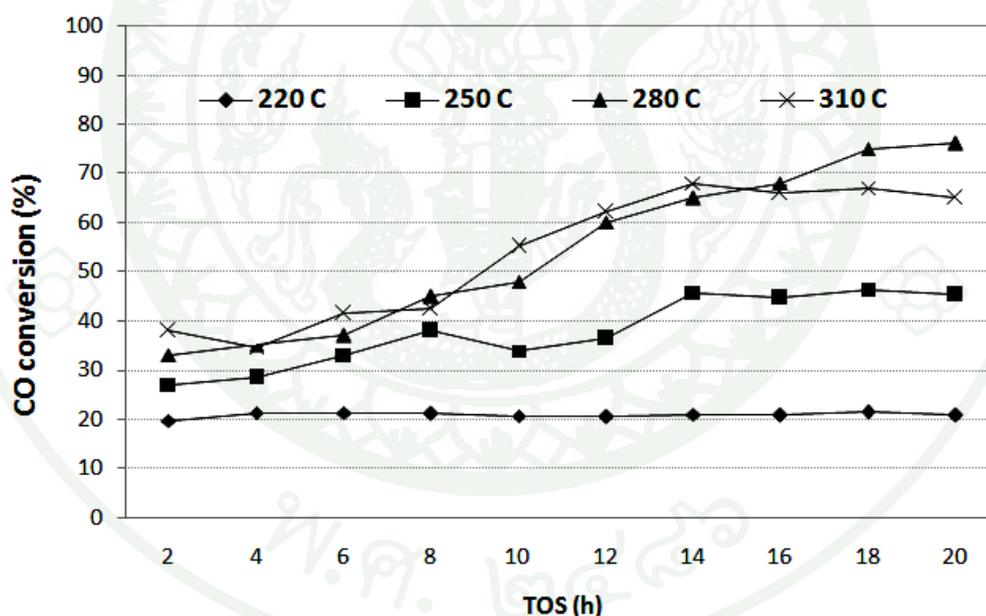


ภาพที่ 29 การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ ที่มีการเติม โพรโมเตอร์แมงกานีส ปริมาณ 2 wt% บนตัวรองรับซิลิกา (10Fe:10Co-Mn/SiO₂) ที่กำลังขยาย 300,000 เท่า (a) และกำลังขยาย 400,000 เท่า (b)

อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปส์

ผลการทำปฏิกิริยาประกอบด้วย 2 ส่วน คืออิทธิพลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาและอิทธิพลของปริมาณการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสโดยแต่ละส่วนจะแสดงในรูปของค่าร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO conversion, %) ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา, ค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (Selectivity, %) และค่าร้อยละผลได้ (Yield, %) ที่จะแสดงในรูปแบบการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้น (Hydrocarbon distribution) เพื่อเปรียบเทียบหาสภาวะของอุณหภูมิทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม และเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในสัดส่วนของโปรเตอร์แมงกานีสในแต่ละปริมาณ

1. ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Activity)



ภาพที่ 30 อิทธิพลของอุณหภูมิที่ส่งผลถึงค่าร้อยละการแปลงผันคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลา ของตัวเร่งปฏิกิริยา $10\text{Fe}:10\text{Co}/\text{SiO}_2$ ที่อุณหภูมิ 220, 250, 280 และ 310 °C ที่ความดัน 5 บาร์ อัตราส่วน H_2/CO เท่ากับ 2:1 อัตราการไหลรวมเท่ากับ 30 ml/min จนกระทั่งสภาวะคงที่ในชั่วโมงที่ 18

ในการทดลองจะศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยา และจะใช้ อุณหภูมิที่เหมาะสมนี้มาศึกษาผลของการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีส ($10\text{Fe}:10\text{Co}-\text{Mn}/\text{SiO}_2$) ใน ปริมาณต่างๆ เพื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเหล็ก-โคบอลต์ที่ไม่ได้เติมโปรโมเตอร์ แมงกานีส ($10\text{Fe}:10\text{Co}/\text{SiO}_2$) โดยพิจารณาจากค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งผล ของการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $10\text{Fe}:10\text{Co}/\text{SiO}_2$ ที่สภาวะอุณหภูมิต่างๆ จะแสดงในภาพที่ 30

จากภาพที่ 30 เป็นการเปรียบเทียบค่าร้อยละการแปลงผันคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลา หลังจากนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับสภาพด้วยก๊าซไฮโดรเจนมาทำปฏิกิริยาแบบฟิชเชอร์- โทรปส์ที่อุณหภูมิ 220, 250, 280 และ 310 °C ความดัน 5 บรรยากาศอัตราส่วน H_2/CO เท่ากับ 2:1 อัตราการไหลโดยรวมของก๊าซ 30 มิลลิลิตรต่อนาที พบว่าค่าการแปลงผันคาร์บอนมอนอกไซด์ สูงขึ้นตามอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาในช่วง 250 และ 280 °C โดยที่อุณหภูมิ 250 และ 280 °C ค่า การแปลงผันคาร์บอนมอนอกไซด์คงที่ที่เวลาชั่วโมงที่ 18 ซึ่งวัดค่าได้ร้อยละ 45.74 และร้อยละ 76.69 ตามลำดับในขณะที่อุณหภูมิ 220 °C วัดได้เพียงร้อยละ 20.83 เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิหรือ ให้ความร้อนแก่ในปฏิกิริยานุภาคก๊าซจะมีพลังงานจลน์เพิ่มขึ้นเคลื่อนที่ชนกันได้มากขึ้นดังนั้น โอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาก็จะมีมากขึ้น ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นแต่ที่อุณหภูมิ 310°C นั้น พบว่าในช่วงแรกจะมีค่าการแปลงผันคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงกว่าจากนั้นเริ่มลดลงเล็กน้อยเป็น ร้อยละ 65.21 และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาจากท่อปฏิกิริยาภายหลังทำปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่ง ปฏิกิริยานั้นมีลักษณะเป็นก้อนแข็งคล้ายถ่าน อาจเนื่องมาจากที่อุณหภูมิสูงอีกทั้งระยะเวลาในการ ทำปฏิกิริยาที่นาน ทำให้เริ่มมีการสะสมเป็น coke เกิดขึ้นและโดยทั่วไปการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โคบอลต์ร่วมด้วยนั้นมักจะทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ (Ma *et al.*, 2009) เพื่อ หลีกเลี่ยงการตัดสายโซ่เนื่องมาจากอุณหภูมิที่สูง แล้วเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลต่ำ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการรวมทั้งทำให้น้ำไปสู่การเกิด coke ได้ (Mizaei *et al.*, 2006; Mizaei *et al.*, 2010)

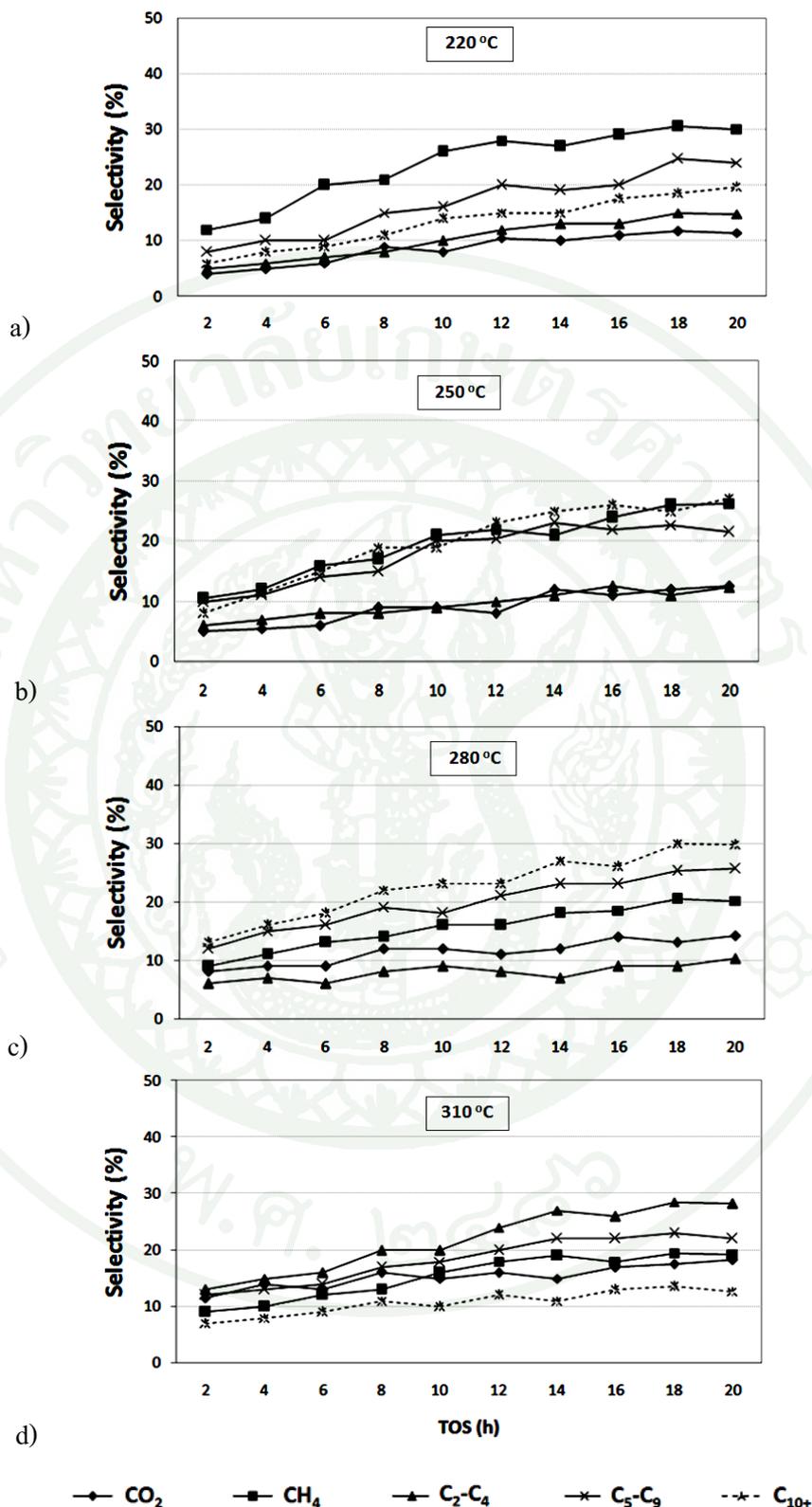
2. การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (Selectivity)

การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา $10\text{Fe}:10\text{Co}/\text{SiO}_2$ ที่สภาวะความ ดัน 5 บาร์ อุณหภูมิ 220 °C และ 250 °C จะแสดงดังภาพที่ 31 a) และภาพที่ 31 b) ตามลำดับ ผลิตภัณฑ์ที่ตรวจวัดแบ่งออกเป็นกลุ่มต่างๆ คือ CH_4 , C_2-C_4 , C_5-C_9 , C_{10+} และ CO_2 โดยที่อุณหภูมิ

220 °C นั้นจะเกิดผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็น CH₄ สูงกว่าปริมาณสารอื่นคือ ร้อยละ 30 ซึ่งปริมาณการเกิด CH₄ จะเกิดมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิต่ำ (Barrault *et al.*, 1983; Mirzaei *et al.*, 2010) อาจเพราะอิทธิพลจากโลหะเหล็กที่มีคุณสมบัติช่วยลดการเกิด CH₄ ได้ และทำงานได้ดีเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น (Weckhuysen and Morales, 2006) และเนื่องจากการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กทำงานได้ดีที่อุณหภูมิสูงขึ้นแล้ว ปัจจัยของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นก็ยังมีผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาอวเทอร์-ก๊าซ-ชิฟ (Water-Gas-Shift) ที่จะเกิดได้ในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กได้ ผลิตภัณฑ์เป็น CO₂ มากขึ้น แต่สำหรับ C₅-C₉ และ C₁₀₊ ก็จะเกิดน้อยลงที่อุณหภูมิสูงเกินไปแต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้อยู่ในช่วงที่เหมาะสมเป็น 250°C และ 280°C แล้ว จะทำให้เริ่มมีการเกิด C₅-C₉ และ C₁₀₊ มากขึ้น เพราะการที่มีโลหะ โคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีโอกาสทำให้เกิดการรวมตัวเป็นสารไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลใหญ่ C₅-C₉ และ C₁₀₊ ได้ดีกว่าเมื่ออุณหภูมิเหมาะสมอยู่ในช่วงการเกิดผลิตภัณฑ์ (Ma *et al.*, 2009) อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นจาก 220 °C, 250 °C และ 280 °C ตามลำดับนั้น ก็ยังคงเกิด C₂-C₄ ในปริมาณน้อยมาก แต่เมื่อใช้อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 310 °C จะเริ่มเกิด C₂-C₄ สูงขึ้น และเกิด C₁₀₊ ในปริมาณต่ำ เนื่องจากการใช้อุณหภูมิที่สูงทำให้เกิดการตัดสายโซ่ทำให้ได้ไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลเล็ก (Mirzaei *et al.*, 2010) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการได้

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ ที่อุณหภูมิ 250°C ทำให้การเกิด C₅-C₉ และ C₁₀₊ เริ่มเป็นไปได้ดีขึ้น ดังภาพที่ 31 b) และเกิด CH₄ ลดลงในขณะที่เกิด CO₂ สูงขึ้น แต่เมื่อพิจารณาจากภาพที่ 30 และภาพที่ 31 c) พบว่าอุณหภูมิเหมาะสมที่ทำให้ค่าการแปลงผันคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ได้ดีที่สุด คือ 280°C โดยจะเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็น C₅-C₉ และ C₁₀₊ ได้สูงที่สุด คือร้อยละ 25.67 และร้อยละ 30.36 ตามลำดับ ซึ่งทำให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นไฮโดรคาร์บอนเหลว (ตั้งแต่ C₅ ขึ้นไป) หรือ C₅₊ เป็นร้อยละ 56.03 แต่ C₂-C₄ นั้นยังคงเกิดน้อยเพียงร้อยละ 10

อุณหภูมิเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญต่อความว่องไวของปฏิกิริยา และเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ให้อยู่ในช่วงที่ต้องการ สำหรับการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ เมื่อใช้อุณหภูมิเป็น 310 °C ดังภาพที่ 31 d) จะได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นพวกไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลต่ำ (Light hydrocarbon) และมีปริมาณ C₁₀₊ ลดลงต่ำมาก แต่ปริมาณของ C₂-C₄ จะมีค่าการเลือกเกิดสูงถึงร้อยละ 28.23 (Mizaei *et al.*, 2006; Mizaei *et al.*, 2010)

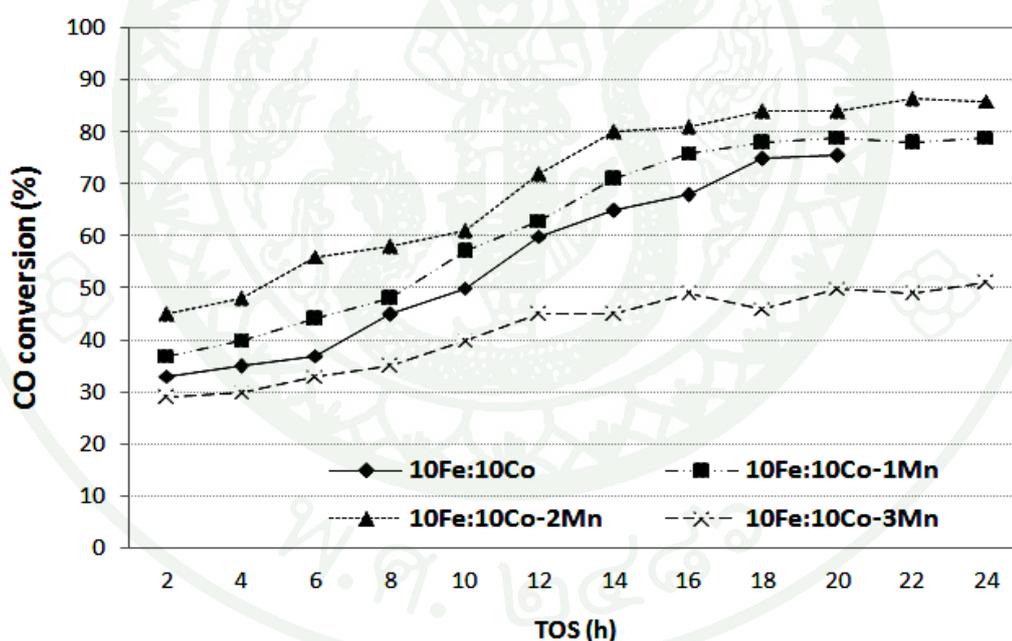


ภาพที่ 31 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์กับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ ที่อุณหภูมิ 220, 250, 280 และ 310°C ความดัน 5 บาร์ อัตราส่วน H₂/CO เท่ากับ 2:1 อัตราการไหลรวมเท่ากับ 30 ml/min จนกระทั่งสภาวะคงที่ในชั่วโมงที่ 18

อิทธิพลในการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสในตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเหล็ก-โคบอลต์ที่สัดส่วนต่างๆ

อิทธิพลของปริมาณโปรโมเตอร์แมงกานีสจะแสดงในรูปของค่าร้อยละการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกี่ยวข้องกับค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์และค่าของผลได้เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในสัดส่วนของโปรโมเตอร์แมงกานีสในแต่ละปริมาณดังนั้นจึงนำสภาวะที่ดีที่สุดคืออุณหภูมิ 280 °C ความดัน 5 บาร์ ซึ่งเป็นสภาวะที่ได้ค่าการแปลงผันคาร์บอนมอนอกไซด์ หรือมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุดเกิดผลได้ผลิตภัณฑ์ในช่วงที่ต้องการมากที่สุดมา ใช้กับตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเหล็ก-โคบอลต์ที่เติมโปรโมเตอร์แมงกานีสในปริมาณสัดส่วนต่างๆต่อไป

1. ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Activity)



ภาพที่ 32 อิทธิพลของปริมาณการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีส ที่ส่งผลถึงค่าร้อยละการแปลงผันคาร์บอนมอนอกไซด์กับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ จนกระทั่งสภาวะคงที่ในชั่วโมงที่ 18 10Fe:10Co-1Mn/SiO₂, 10Fe:10Co-2Mn/SiO₂ และ 10Fe:10Co-3Mn/SiO₂ จนกระทั่งสภาวะคงที่ในชั่วโมงที่ 22 ที่อุณหภูมิ 280 °C, ความดัน 5 บาร์, อัตราส่วน H₂/CO เท่ากับ 2:1 และอัตราการไหลรวมเท่ากับ 30 ml/min

ภาพที่ 32 แสดงผลจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโปรโมเตอร์แมงกานีส มาทำปฏิกิริยาในสภาวะ 280 °C ความดัน 5 บาร์อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะคงที่พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ที่มีการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีส 1% (10Fe:10Co-1Mn/SiO₂) ได้การแปลงผันก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ค่อยๆเพิ่มขึ้นและสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเติมโปรโมเตอร์ (10Fe:10Co/SiO₂) จนกระทั่งตั้งแต่ชั่วโมงที่ 18 อยู่ที่ร้อยละ 79.11 โดยประมาณสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมแมงกานีส 2% (10Fe:10Co-2Mn/SiO₂) จะมีค่าการแปลงผันคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นสูงมากกว่าในชั่วโมงที่ 22 ได้ค่าเป็นร้อยละ 86.23 โดยประมาณ เนื่องจากการเติมแมงกานีสในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กจะช่วยการกระจายตัวของโลหะเหล็ก และเกิดอันตรกิริยาระหว่าง Fe-Mn มากขึ้น โดยแมงกานีสนั้นจะเป็นโปรโมเตอร์ที่ให้อิเล็กตรอน (Electron donating) ทำให้เกิด CO Dissociation ได้ดี และมีความเสถียรในการดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์ได้มาก ส่งผลให้เกิดการ Carburization มากขึ้น จึงเกิดเหล็ก-คาร์ไบด์ (χ -Fe₅C₂) ที่ช่วยให้ปฏิกิริยานั้นเกิดได้ว่องไวมากขึ้น ซึ่งเกิดในช่วงอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยา (Weckhuysen and Smit, 2008; Goldwasser *et al.*, 2003; Goodwin *et al.*, 2008) ตลอดจนการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่มีตัวรองรับซิลิกาด้วยปริมาณที่เหมาะสมจะช่วยลดอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ Co₃O₄ ได้ อีกทั้งแมงกานีสยังทำหน้าที่เป็น Oxophilic metal แทนโลหะโคบอลต์ คือ มีคุณสมบัติชอบเกาะกับออกซิเจนมากกว่า จึงช่วยลดปริมาณของออกซิเจนที่เกาะกับโลหะโคบอลต์ลงได้ ดังนั้นระหว่างการทำปฏิกิริยาโลหะโคบอลต์จึงยังคงอยู่ในรูปที่เสถียรและว่องไวต่อปฏิกิริยาอยู่จึงทำให้เกิดความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น (Das *et al.*, 1997; González *et al.*, 2009; Klabunde *et al.*, 1998) แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมแมงกานีส 3% (10Fe:10Co-3Mn/SiO₂) จะมีค่าการแปลงผันคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ไม่ค่อยสูงนัก ประมาณร้อยละ 51.34 อาจเป็นผลเนื่องมาจากเมื่อเติมโปรโมเตอร์ในปริมาณที่มากขึ้นอาจทำให้ความว่องไวนั้นเกิดขึ้นก็จริง แต่ในการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสสูงถึง 3% นั้นอาจทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับตัวรองรับที่มากการรีดิวซ์จึงเกิดได้ไม่ดีนักดังผลในภาพที่ 28 จากพีคของ Temperature Programmed Reduction

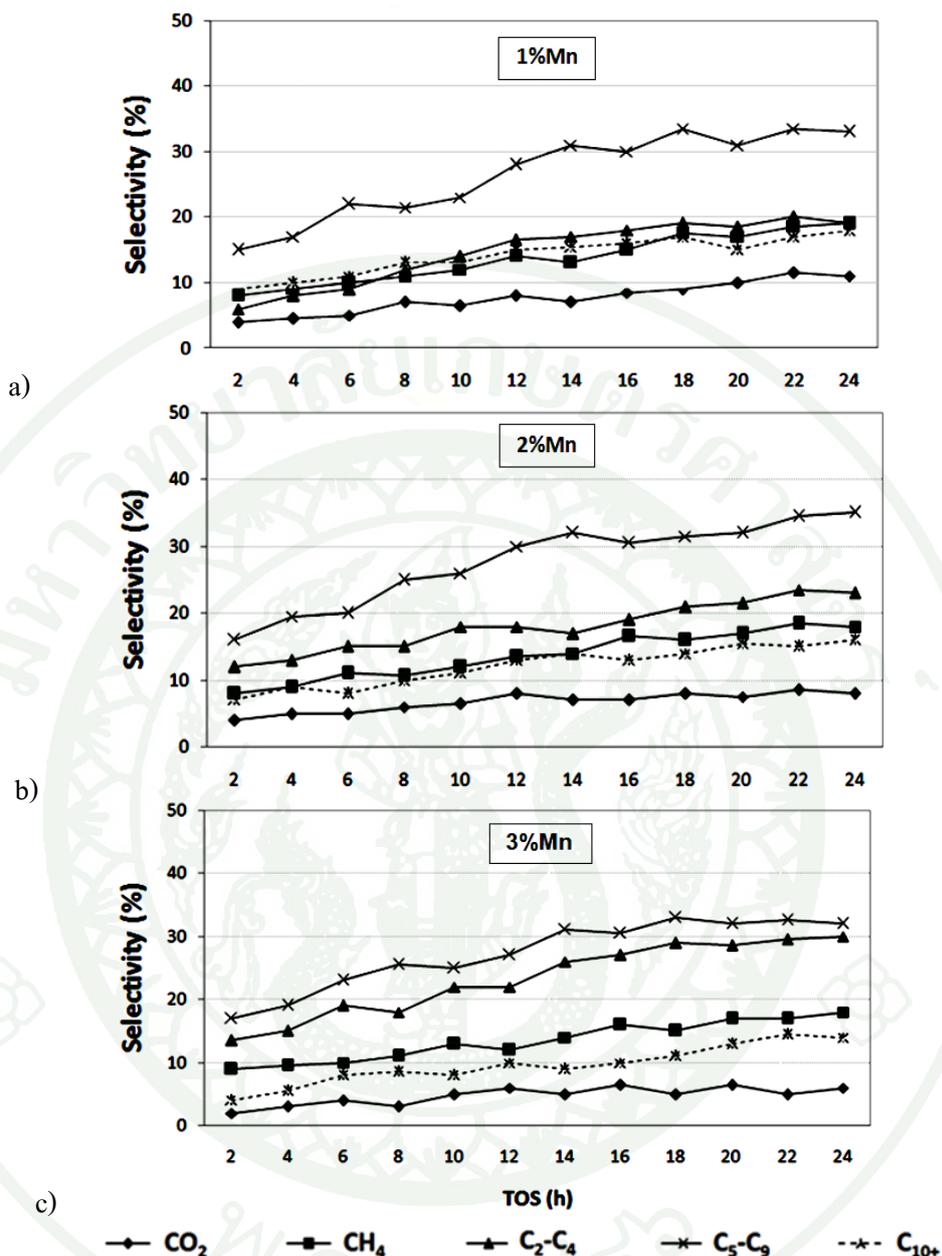
2. การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (Selectivity)

การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co-1Mn/SiO₂ ที่อุณหภูมิ 280°C ที่ความดัน 5 บาร์ แสดงในภาพที่ 33 a) พบว่าในชั่วโมงที่ 22 ผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่จะเกิดเป็น hydrocarbon ในช่วงของ C₅-C₉ เป็นร้อยละ 33.16 แต่ C₁₀₊ ที่เกิดขึ้นจะมีการเลือกเกิดลดต่ำลงเป็นร้อยละ 18.04 โดยประมาณ ซึ่ง C₁₀₊ นี้จะเกิดน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ โดยตัวเร่ง

ปฏิกิริยาที่เติมโปรโมเตอร์แมงกานีสจะเกิดเป็น C_2-C_4 ในปริมาณมากขึ้น (Goldwasser *et al.*, 2003; Yang *et al.*, 2005; Tao *et al.*, 2007) ซึ่งเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 280 °C จะมี Selectivity, % ของ C_2-C_4 เพียงร้อยละ 9.65 แต่เมื่อมีการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีส 1% แล้วจะทำให้ได้ C_2-C_4 เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 18.21 นอกจากนี้การเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสในปริมาณมากขึ้นจาก 1%, 2% และ 3% จะส่งผลให้การเลือกเกิด CO₂ ลดลง โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเติมแมงกานีสจะได้ค่าการเลือกเกิด CO₂ จากร้อยละ 14.14 ลดลงเป็นร้อยละ 11.36, ร้อยละ 8.01 และร้อยละ 6.33 ตามลำดับ ซึ่งการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กจะช่วยให้เกิด CO dissociate ดีขึ้น มีการแตกตัวของสารตั้งต้น C=O ได้ดี จึงมี Free carbon เกาะกับโลหะเหล็กและเกิดเป็นเหล็ก-คาร์ไบด์ที่เป็นพื้นผิวว่างไว (Active sites) ของการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน โดยไม่ได้เป็นพื้นผิวว่างไวของปฏิกิริยา Water-Gas-Shift ทำให้มีโอกาสเกิดเป็น CO₂ น้อยลง ตลอดจนการทำปฏิกิริยาในสภาวะอัตราส่วน H₂/CO สูง ซึ่งเป็น 2/1 จะทำให้เกิด CO₂ น้อยลง เพราะเมื่อพิจารณาจากสมการปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ ($H_2 + CO \leftrightarrow Hydrocarbon + H_2O$) และต่อเนื่องไปถึงปฏิกิริยา Water-Gas-Shift ($H_2O + CO \leftrightarrow H_2 + CO_2$) พบว่าทำให้ปริมาณ H₂ มีมากกว่า CO จึงเกิดเป็นปฏิกิริยาผันกลับของ Water-Gas-shift (Reverse WGS) ทำให้มีผลิตภัณฑ์ CO₂ เกิดขึ้นน้อยอย่างไรก็ตาม การเติมแมงกานีสนั้นไม่ค่อยมีอิทธิพลในการลดปริมาณ CH₄ ได้เท่าใดนัก (Xu *et al.*, 1998) ซึ่งยังคงได้ค่าของ CH₄ อยู่ร้อยละ 19.23 - ร้อยละ 18.10

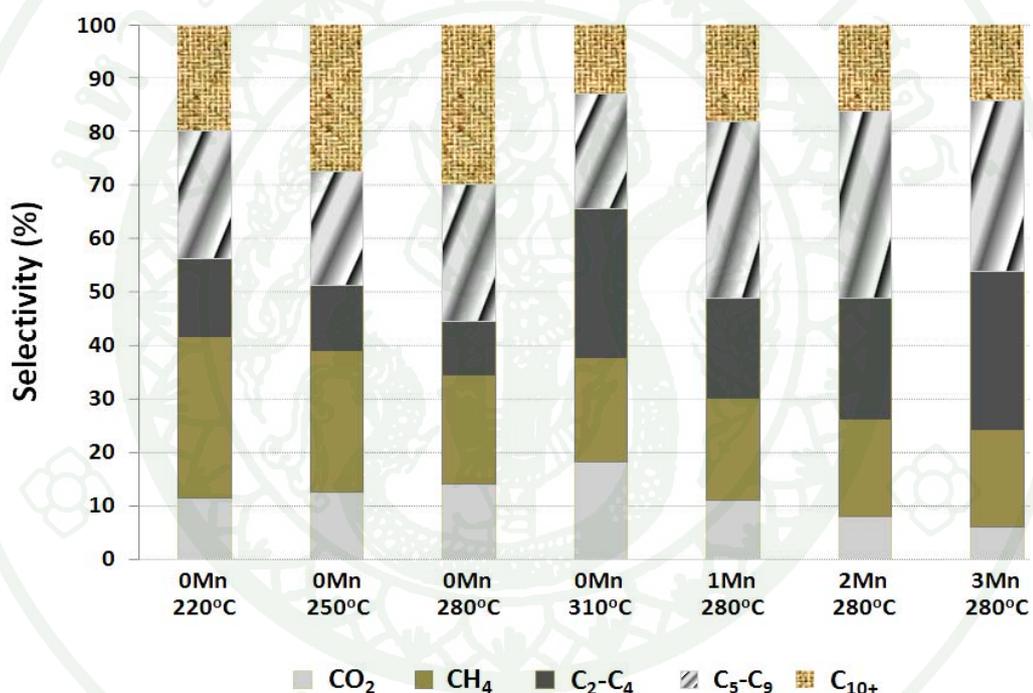
อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co-2Mn/SiO₂ สภาวะอุณหภูมิ 280 °C ที่ความดัน 5 บาร์ เมื่อเปรียบเทียบกับ 10Fe:10Co-1Mn/SiO₂ ที่สภาวะเดียวกัน พบว่าเมื่อเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสเพิ่มเป็น 2% จะได้ C_5-C_9 เพิ่มขึ้นเล็กน้อยจากร้อยละ 33.16 เป็นร้อยละ 35.09 และมีการเกิด C_2-C_4 จากร้อยละ 18.21 เป็นร้อยละ 23.20 ตามลำดับ

การเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสเพิ่มเป็น 2% และ 3% (10Fe:10Co-2Mn/SiO₂ และ 10Fe:10Co-3Mn/SiO₂) เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 280°C ความดัน 5 บาร์ พบว่าผลของความแตกต่างจะแสดงผลในภาพที่ 33 b) และภาพที่ 33 c) จะทำให้การเกิด C_5-C_9 จะลดลงเล็กน้อย โดยจะไปเกิดเป็น C_2-C_4 เพิ่มสูงขึ้นไปอีกจากร้อยละ 23.20 เป็นร้อยละ 30.36 และการเพิ่มปริมาณแมงกานีสก็ช่วยลดการเกิด CO₂ ได้ อย่างไรก็ตามการเติมแมงกานีสก็ไม่ส่งผลต่อการเกิด CH₄ ให้เปลี่ยนแปลงมากนัก



ภาพที่ 33 อิทธิพลของปริมาณการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสที่ส่งผลถึงค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์กับเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co-1Mn/SiO₂, 10Fe:10Co-2Mn/SiO₂ และ 10Fe:10Co-3Mn/SiO₂ ที่อุณหภูมิ 280°C ที่ความดัน 5 บาร์ อัตราส่วน H₂/CO เท่ากับ 2:1 อัตราการไหลรวมเท่ากับ 30 ml/min จนกระทั่งสภาวะคงที่ในชั่วโมงที่ 22

การเปรียบเทียบค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาโดยรวมที่สภาวะคงที่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ ที่อุณหภูมิ 220, 250, 280, 310 °C กับตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co-Mn/SiO₂ สัดส่วนต่างๆ ณ อุณหภูมิ 280 °C ความดัน 5 บาร์ จะแสดงในภาพที่ 31 พบว่า อิทธิพลการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสนั้นจะทำให้เกิดสารไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลใหญ่จำพวก C₁₀₊ ลดลง ซึ่งส่วนใหญ่จะได้สารไฮโดรคาร์บอนเกิดขึ้นในช่วง C₅-C₉ และเกิดเป็น C₂-C₄ เพิ่มมากขึ้นกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เติมโปรโมเตอร์แมงกานีส (10Fe:10Co/SiO₂) อย่างเห็นได้ชัด นอกจากนี้พบว่าแมงกานีสนั้นสามารถเป็นโปรโมเตอร์ที่ช่วยลดปฏิกิริยา Water-Gas-Shift ที่จะเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ CO₂ ได้ (Das *et al.*, 1997; Weckhuysen and Morales, 2006)



ภาพที่ 34 เปรียบเทียบค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาแบบฟิชเชอร์-โทรปส์ ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ ที่อุณหภูมิ 220, 250, 280, 310 °C จนกระทั่งสภาวะคงที่ในช่วงเวลาที่ 18 กับตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co-Mn/SiO₂ สัดส่วนต่างๆ ณ อุณหภูมิ 280 °C ความดัน 5 บาร์ อัตราส่วน H₂/CO เท่ากับ 2:1 อัตราการไหลรวมเท่ากับ 30 ml/min จนกระทั่งสภาวะคงที่ในช่วงเวลาที่ 22

ค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ที่สภาวะคงที่ คือ ชั่วโมงที่ 18 และ ชั่วโมงที่ 22 สามารถสรุปเป็นตารางที่ 12 จากตารางจะเห็นได้ชัดเจนว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ สามารถผลิตไฮโดรคาร์บอนเหลว (C₅₊) ได้สูงที่สุดถึงร้อยละ 56.03 ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยาเป็น 280°C และในการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีส พบว่าปริมาณการเติมแมงกานีสที่เหมาะสมคือ 2% (10Fe:10Co-2Mn/SiO₂) ซึ่งเมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ และสภาวะเดียวกันจะให้ค่าไฮโดรคาร์บอนเหลว (C₅₊) ลดลงเป็นร้อยละ 50.62 ซึ่งสามารถชดเชยด้วยค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (CO conversion) ที่สูงได้ มีผลทำให้ได้ Yield มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีโปรโมเตอร์แมงกานีส

ตารางที่ 12 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (Selectivity, %) การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์

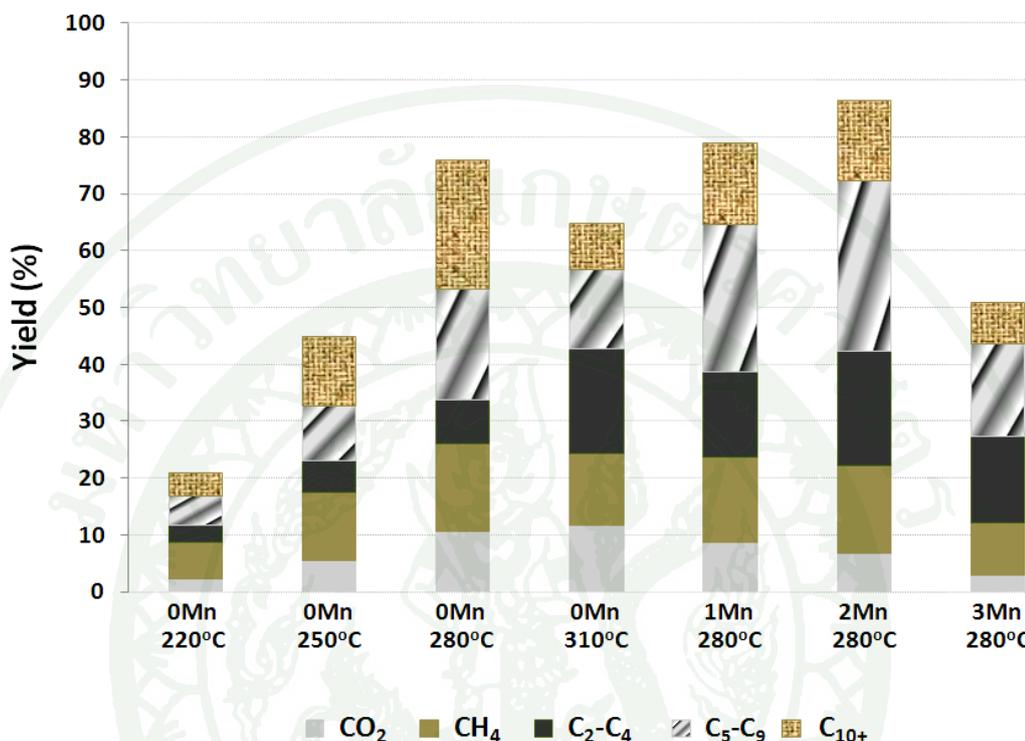
ไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon distribution) โดยโมลที่สภาวะคงที่ในชั่วโมงที่ 18 และ ชั่วโมงที่ 22

Catalyst	Temperature (°C)	CO conversion	Selectivity to Hydrocarbon (%)					
			CO ₂	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₉	C ₁₀₊	C _{5+total}
10Fe:10Co	220	20.83	11.44	30.05	14.42	24.07	20.02	44.09
	250	45.74	12.56	26.32	11.95	21.52	27.65	49.17
	280	76.69	14.14	20.18	9.65	25.67	30.36	56.03
	310	65.21	18.28	19.27	28.23	21.48	12.74	34.22
10Fe:10Co-1Mn	280	79.11	11.36	19.23	18.21	33.16	18.04	51.20
10Fe:10Co-2Mn	280	86.23	8.01	18.17	23.20	35.09	15.53	50.62
10Fe:10Co-3Mn	280	51.34	6.33	18.10	30.36	32.05	13.16	45.21

3. ค่าผลได้ (Yield)

เมื่อทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ (10Fe:10Co/SiO₂) โดยพิจารณาจากค่าการแปลงผันคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงสุดของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 280°C ซึ่งเป็นร้อยละ 76.69 (ในภาพที่ 30) ร่วมกับค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 280°C (ในภาพที่ 31 c)) พบว่าจะทำให้มีค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน C₅-C₉ และ C₁₀₊ เป็น

ร้อยละ 19.68 และร้อยละ 23.28 ตามลำดับ ดังนั้นจะมีค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนเหลวรวม (C_{5+}) เป็นร้อยละ 42.96 โดยค่าผลได้นี้จะสูงที่สุดเมื่อเทียบกับทุกอุณหภูมิ



ภาพที่ 35 เปรียบเทียบค่าร้อยละผลได้ในปฏิกิริยาแบบฟิชเชอร์-โทรปส์ ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ ที่อุณหภูมิ 220, 250, 280 และ 310 °C จนกระทั่งสภาวะคงที่ในช่วงเวลาที่ 18 กับตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co-Mn/SiO₂ สัดส่วนต่างๆ ณ อุณหภูมิ 280 °C ความดัน 5 บาร์ อัตราส่วน H₂/CO เท่ากับ 2:1 อัตราการไหลรวมเท่ากับ 30 ml/min จนกระทั่งสภาวะคงที่ในช่วงเวลาที่ 22

เมื่อมีการเติมแมงกานีส 2% (10Fe:10Co-2Mn/SiO₂) จะพบว่า ด้วยค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สูงถึงร้อยละ 86.23 จะทำให้ค่าผลได้ของ C₂-C₄ และ C₅-C₉ สูงที่สุด (Goodwin *et al.*, 2008) เป็นร้อยละ 20.23 และร้อยละ 30.16 ตามลำดับ แต่ได้ค่าผลได้ของ C₁₀₊ ลดลงเป็นร้อยละ 14.46 ดังนั้นการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนเหลวรวม (C₅₊) สำหรับ 10Fe:10Co-2Mn/SiO₂ จึงเป็นร้อยละ 44.62 ซึ่งอาจถือได้ว่าการเติมแมงกานีส 2% เป็นปริมาณการเติมแมงกานีสที่ดีที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับ การเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสในปริมาณอื่น

จากการแสดงร้อยละผลได้ในตารางที่ 13 สามารถสรุปได้ว่าควมเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสที่ปริมาณ 2% (10Fe:10Co-2Mn/SiO₂) เพื่อที่จะช่วยการเกิดผลได้ของ C₅₊ ให้เพิ่มขึ้นได้ ตลอดจนเพิ่มการเกิดผลได้ของ C₂-C₄ ได้สูงขึ้น และลดการเกิด CO₂ ซึ่งเป็นปัจจัยหนึ่งที่ทำให้เกิดภาวะเรือนกระจกได้ เมื่อใช้สภาวะของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 280 °C, ความดัน 5 บาร์, อัตราส่วน H₂/CO เท่ากับ 2:1 อัตราการไหลรวมเท่ากับ 30 ml/min

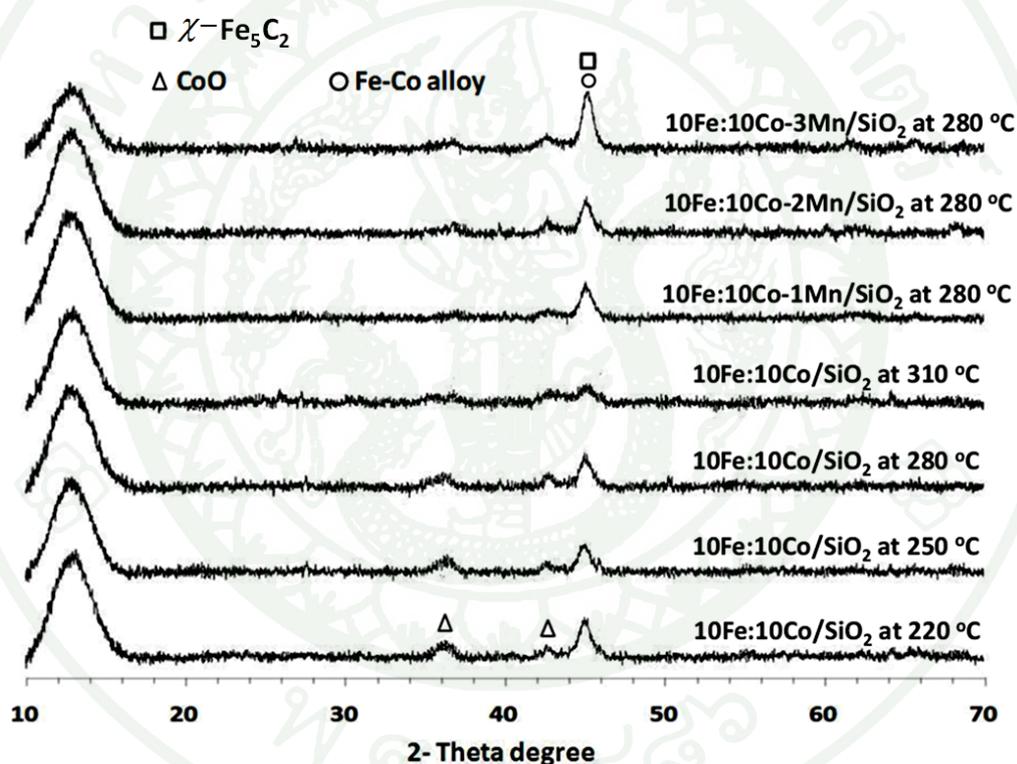
ตารางที่ 13 ร้อยละผลได้ (Yield, %) ของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon distribution) โดยโมลที่สภาวะคงที่ในชั่วโมงที่ 18 และชั่วโมงที่ 22

Catalyst	Temperature (°C)	CO conversion	Yield to Hydrocarbon (%)					
			CO ₂	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₉	C ₁₀₊	C _{5+total}
10Fe:10Co	220	20.83	2.40	6.31	3.00	5.01	4.17	9.18
	250	45.74	5.65	11.84	5.46	9.84	12.65	22.49
	280	76.69	10.75	15.33	7.40	19.68	23.28	42.96
	310	65.21	11.88	12.52	18.34	13.96	8.28	22.24
10Fe:10Co-1Mn	280	79.11	8.69	15.01	15.42	26.12	14.20	40.32
10Fe:10Co-2Mn	280	86.23	6.88	15.48	20.22	30.16	14.46	44.62
10Fe:10Co-3Mn	280	51.34	3.01	9.18	15.31	16.33	7.14	23.47

การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาภายหลังการทำปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยาแล้ว นำมาตรวจวัดหาองค์ประกอบของสารใหม่ที่เกิดขึ้น และผลึกที่ยังคงอยู่ภายหลังจากทำปฏิกิริยา ตลอดจนภาพลักษณะผลึกของสารใหม่ที่เกิดขึ้น ดังนี้

1. ศึกษาองค์ประกอบของผลึกและขนาดของผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยา ด้วยเทคนิค Powder X-Ray Diffraction (XRD)



ภาพที่ 36 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ ซึ่งผ่านการทำปฏิกิริยาที่สภาวะอุณหภูมิ 220 - 310 °C ความดัน 5 บาร์ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโปรโมเตอร์ 10Fe:10Co-Mn/SiO₂ ในปริมาณต่างๆ ภายหลังจากทำปฏิกิริยาที่สภาวะอุณหภูมิ 280 °C ความดัน 5 บาร์

จากการทดสอบและวิเคราะห์องค์ประกอบและขนาดของผลึกตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ พบว่าก่อนทำปฏิกิริยาจะประกอบด้วย Fe₂O₃ และ Co₃O₄ โดยอิทธิพลจากการเติม

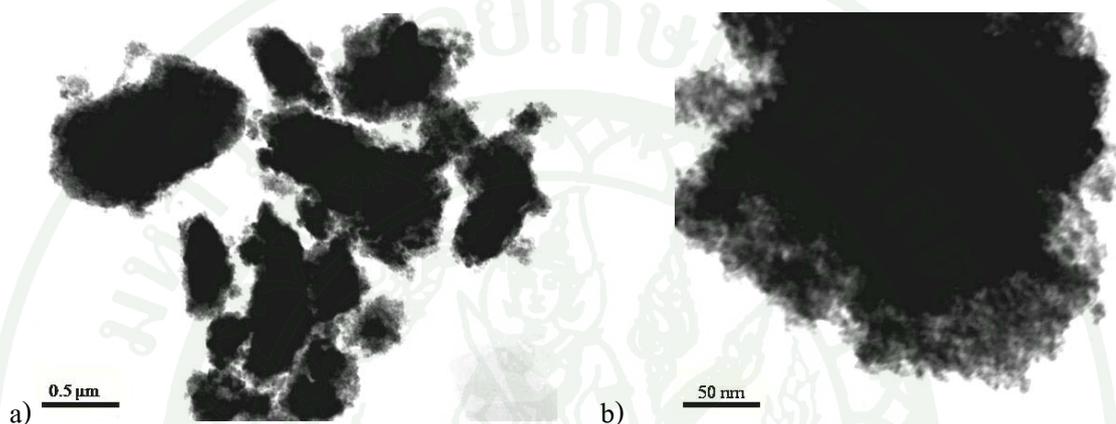
โปรโมเตอร์แมงกานีสจะทำให้ผลึก Fe_2O_3 มีขนาดเล็กลงมากและไม่สามารถตรวจพบได้ตลอดจนไม่พบพีคของสารประกอบระหว่างเหล็ก-โคบอลต์อัลลอยในทุกตัวเร่งปฏิกิริยาแต่เมื่อผ่านการใช้ทำปฏิกิริยาแล้วจะต้องประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาดังภาพที่ 36 ซึ่งแสดงผลึกที่เกิดขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยาในสภาวะอุณหภูมิ 220 - 310 °C ความดัน 5 บาร์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีองค์ประกอบของเป็นเหล็ก-โคบอลต์กลายเป็นโลหะอัลลอย (Fe-Co alloy) และเหล็ก-คาร์ไบด์ ($\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$) (Tao *et al.*, 2007) ที่ตำแหน่งมุม 2θ เท่ากับ 44.97 และ 45.02 ตามลำดับ (Ma *et al.*, 2010) ซึ่งการเกิด Carburization ขณะทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์แล้วกลายเป็น $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ นี้จะเกิดได้ในช่วงอุณหภูมิ 250 - 300 °C (Weckhuysen and Smit, 2008) โดยจากงานวิจัยของ Goldwasser *et al.* (2003) และ Goodwin *et al.* (2008) พบว่าการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กช่วยเพิ่มการ Carburization และเกิดเป็น Carbonaceous species ในเหล็กซึ่งจะเป็นพื้นผิวที่ว่องไวสำหรับปฏิกิริยาดังนั้นในการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสนั้นจึงมีแนวโน้มทำให้เกิดเหล็ก-คาร์ไบด์มากขึ้นดังภาพที่ 27 อย่างไรก็ตามการเกิดโคบอลต์-คาร์ไบด์จะพบไม่ชัดเจน (Shroff *et al.*, 1995 และ Tihay *et al.*, 2001) เพราะโดยส่วนใหญ่เหล็กจะเกิดเป็นเหล็ก-คาร์ไบด์ได้ง่ายกว่าและสามารถเกิดได้หลายเฟส (Weckhuysen and Smit, 2008)

เฟสที่ได้จากกระบวนการรีดิวซ์แล้วผ่านการทำปฏิกิริยาทำให้ได้ CoO ที่มุม 2θ เท่ากับ 36.23 แต่อย่างไรก็ตามภายหลังจากการ Pretreatment ที่สมบูรณ์แล้วนั้นจะมี Co^0 เกิดขึ้นแต่เนื่องจากการเก็บตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยาเมื่อเย็นลงแล้วจะมีการสัมผัสและออกซิไดซ์กับอากาศจึงอาจเกิดในรูป CoO เป็นส่วนใหญ่ทำให้ไม่พบ Co^0 ชัดเจน

2. ศึกษาการกระจายตัวของโลหะและการรวมตัวของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Transmission Electron Microscopy (TEM)

ภายหลังจากการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ ที่สภาวะอุณหภูมิ 280 °C ความดัน 5 บาร์ และอัตราส่วน H_2/CO เป็น 2/1 จะปรากฏองค์ประกอบของเหล็กคาร์ไบด์ ($\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$) ชัดเจนขึ้นดังแสดงในรูปแบบของ XRD ภาพที่ 36 ซึ่งการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสมากขึ้นยิ่งทำให้เกิดเหล็กคาร์ไบด์ที่เกิดขึ้นมาจากการแตกตัวของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO dissociation) ได้ดีและเกิดเป็นพื้นผิวเหล็ก-คาร์ไบด์ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา สำหรับภาพที่ 37 จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ ที่ผ่านการใช้งาน ณ สภาวะความดัน 5 บาร์อุณหภูมิ 280 °C เป็นเวลากว่า 20 ชั่วโมงโดยภาพ TEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีส 2% (10Fe:10Co-2Mn/SiO₂) ที่ผ่านการทำปฏิกิริยา

แล้วก็จะมียุทธศาสตร์ภาพ TEM เช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ที่ไม่ได้เติมโปรโมเตอร์ ดังแสดงในภาพที่ 37 เช่นกัน เมื่อผ่านการทำปฏิกิริยาจะทำให้โลหะของตัวเร่งปฏิกิริยารวมตัวกับสารตั้งต้นคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นสารประกอบเหล็ก-คาร์ไบด์ (χ -Fe₃C₂) ปกคลุมพื้นผิว ซึ่งเมื่อมีการส่องผ่านของอิเล็กตรอนจากเครื่อง TEM แล้ว จะปรากฏภาพผลึกของโลหะคาร์ไบด์ที่มีความทึบแสง และมีสีดำเข้มในบริเวณกว้าง และแตกต่างจากภาพของโลหะออกไซด์ก่อนการใช้ในปฏิกิริยา



ภาพที่ 37 ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ในปริมาณ 10:10 wt% บนตัวรองรับซิลิกาซีโรเจล (10Fe:10Co/SiO₂) ภายหลังจากการทำปฏิกิริยาที่สภาวะอุณหภูมิ 280 °C ความดัน 5 บาร์ ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า (a) และกำลังขยาย 300,000 เท่า (b)

ดังนั้นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีส (10Fe:10Co-Mn/SiO₂) ในสัดส่วน 1 wt% - 3 wt% มาทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 280 °C ความดัน 5 บาร์พบว่าโปรโมเตอร์แมงกานีสนั้นช่วยการรีดิวซ์ของโลหะโคบอลต์ได้และช่วยในการกระจายตัวของโลหะเหล็กได้ดีซึ่งควรเป็นการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสในปริมาณที่เหมาะสมจึงทำให้เกิดเหล็กคาร์ไบด์ที่เป็นว่องไวต่อปฏิกิริยาดีขึ้นและได้ค่าการแปลงผันคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีที่สุดเป็นร้อยละ 86.23 ซึ่งปริมาณการเติมแมงกานีสที่เหมาะสมจากการทดลองคือ 2 wt% ทำให้มีค่าผลได้เป็นไฮโดรคาร์บอนเหลว (Yield C₅₊) ที่สูงขึ้น

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

จากการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์เพื่อผลิตไฮโดรคาร์บอนเหลวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ และตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co-Mn/SiO₂ สามารถสรุปได้ดังนี้

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET พบว่าตัวรองรับซิลิกาซีโรเจลที่สังเคราะห์ได้พื้นที่ผิวที่สูง และสังเคราะห์ได้ขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงที่ต้องการ ทำให้การถ่ายเทมวลของสารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของเหลวเข้าทำปฏิกิริยาได้ดีในรูพรุน และเกิดความว่องไวของปฏิกิริยาได้ดีเหมาะสมต่อเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนเหลว (C₅₊) องค์ประกอบและขนาดของผลึกตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ พบว่าก่อนทำปฏิกิริยาจะประกอบด้วย Fe₂O₃ และ Co₃O₄ โดยอิทธิพลจากการเติม โปรโมเตอร์แมงกานีสจะทำให้ผลึก Fe₂O₃ มีขนาดเล็กลงมากดังแสดงในภาพ TEM ซึ่งไม่สามารถตรวจพบด้วย XRD ได้ และไม่พบฟิสิกของสารประกอบระหว่างเหล็ก-โคบอลต์ อัลลอยในทุกตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการใช้สำหรับหลังการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ ที่สภาวะอุณหภูมิ 280 °C ความดัน 5 บาร์ และอัตราส่วน H₂/CO เป็น 2/1 จะปรากฏองค์ประกอบของเหล็ก-โคบอลต์ อัลลอย (Fe-Co alloy) และเหล็ก-คาร์ไบด์ (χ -Fe₃C₂) เป็นส่วนใหญ่ ซึ่งการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสมากขึ้นยังทำให้เกิดเหล็ก-โคบอลต์ อัลลอย และเหล็ก-คาร์ไบด์ชัดเจนขึ้น ในการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสในปริมาณ 2 wt% นั้นสามารถช่วยลดอุณหภูมิในการรีดิวซ์ของโคบอลต์ได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ที่ไม่ได้เติมแมงกานีสเล็กน้อย ซึ่งส่งผลต่อความว่องไวของปฏิกิริยาให้เกิดขึ้นได้ดีขึ้น แต่การเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสในปริมาณอื่นนั้นไม่ค่อยมีอิทธิพลในการช่วยลดอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ได้มากนัก

2. การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

จากการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ ที่อุณหภูมิ 220, 250, 280 และ 310 °C และตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co-Mn/SiO₂ สัดส่วนต่างๆ ที่สภาวะอุณหภูมิ 280 °C ความดัน 5 บาร์อัตราส่วน H₂/CO เท่ากับ 2:1 อัตราการไหลรวมเท่ากับ 30 ml/min พบว่าอิทธิพลของอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาส่งผลต่อค่าการแปลงผันของก๊าซ

คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO conversion, %) ที่สูง และสถานะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์สูงสุดที่อุณหภูมิ 280 °C ที่จะทำให้ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นร้อยละ 76 และมีค่าผลได้เป็นไฮโดรคาร์บอนเหลว (Yield C_{5+}) สูงที่สุดคือร้อยละ 42.96 ซึ่งอาจเป็นผลเนื่องมาจากการที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดรูพรุนที่เหมาะสม และมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาที่สูง

การนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีส (10Fe:10Co-Mn/SiO₂) ในสัดส่วน 1 wt% - 3 wt% มาทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 280 °C ความดัน 5 บาร์ พบว่าจากการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสนั้นช่วยการรีดิวซ์ของโลหะโคบอลต์ได้ และช่วยในการกระจายตัวของโลหะเหล็กได้ดี ซึ่งควรเป็นการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสในปริมาณที่เหมาะสม จึงทำให้เกิดเหล็กคาร์ไบด์ที่เป็นว่องไวต่อปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์และได้ค่าการแปลงผันคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ดีที่สุดเป็นร้อยละ 86.23 ซึ่งปริมาณการเติมแมงกานีสที่เหมาะสมจากการทดลอง คือ 2 wt% ทำให้มีค่าผลได้เป็นไฮโดรคาร์บอนเหลว (Yield C_{5+}) เป็นร้อยละ 44.62 และทำให้การเกิด CO₂ ลดลง แต่เพิ่มปริมาณการเกิดเป็น C₂-C₄ ได้สูงขึ้นมากอย่างไรก็ตามค่า การเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรคาร์บอนเหลว (Selectivity C_{5+}) ที่น้อยกว่านั้นสามารถชดเชยด้วยค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (CO conversion) ที่สูงมีผลทำให้ได้ค่า Yield มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเติมโปรโมเตอร์แมงกานีสได้ โดย Yield ทั้งหมดของ C_{5+} สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe:10Co-2Mn/SiO₂ จึงมีค่ามากกว่า 10Fe:10Co/SiO₂ จากร้อยละ 42.96 เพิ่มเป็นร้อยละ 44.62 สามารถสรุปได้ว่าควรเติมโปรโมเตอร์แมงกานีส 2 wt% ในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ บนตัวรองรับซิลิกา (10Fe:10Co-Mn/SiO₂) สามารถเพิ่มค่าผลได้ของ C_{5+} ให้มากขึ้นได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งจะให้ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ในช่วงก๊าซไฮโดรคาร์บอน C₅-C₉ ได้มากที่สุดเท่ากับร้อยละ 35.09

ข้อเสนอแนะ

สำหรับการใช้เครื่องมือ TEM ในกรณีการตรวจวัดตัวเร่งปฏิกิริยาให้เห็นชัดถึงระดับผลึก ควรใช้เครื่องในระดับ 120 kV ขึ้นไป ดังมีตามรายงานของงานวิจัยตัวเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ต่างๆ ที่เกี่ยวข้อง จึงจะได้กำลังขยายที่ทำให้ภาพเห็นได้ชัดเจนขึ้นซึ่งเกิดข้อจำกัดในการใช้คือ ขาดแคลนเครื่องมือและมีผู้ต้องการใช้เครื่องมือจำนวนมาก

ในการทดลองจะมีความสะดวกและแม่นยำมากขึ้น ถ้าหากว่ามีเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีที่มี 2 ดีเทกเตอร์ และ 2 คอลัมน์ที่มีระบบต่อออนไลน์ จะทำให้ไม่ต้องมีการเก็บก๊าซเพื่อแยกไปวิเคราะห์ที่เครื่องอื่น และทำให้ปริมาตรของสารที่จะวิเคราะห์นั้นมีความคงที่

สำหรับงานวิจัยต่อเนื่องในอนาคตสามารถศึกษาเพิ่มเติมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานี้ในเรื่องการรีดิวซ์ด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์, ก๊าซไฮโดรเจน และก๊าซสังเคราะห์ (Syngas) รวมทั้งปริมาณน้ำที่ใส่เข้าไป รวมทั้งความดันไอของน้ำ (Partial pressure) ในระบบด้วย



เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- พงศ์ภัทร ทองมาก. 2548. การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนตัวรองรับ ZSM-5. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- วิทยา เรืองพรวิสุทธิ. 2547. การเร่งปฏิกิริยาพื้นฐานและการประยุกต์. โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, กรุงเทพฯ.
- สุจารีย์ แก้วกุล. 2547. ผลของสารตั้งต้นของโคบอลต์ต่อคุณลักษณะและสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับ MCM-41 สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- สำนักนโยบายและแผนยุทธศาสตร์. 2550. โครงการจัดทำระบบฐานข้อมูล พลังงานเพื่อการวิเคราะห์ และวางแผนยุทธศาสตร์พลังงานของประเทศ. สำนักปลัดกระทรวงพลังงานกระทรวงพลังงาน สถานจัดการ และอนุรักษ์พลังงาน, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- Adesina A. A. 1996. Hydrocarbon Synthesis via Fischer-Tropsch Reaction-Travails and Triumphs. **Applied Catalysis A: General** 138: 345 – 367.
- An, X., B.S. Wu, H.J. Wan, T.Z. Li, Z.C. Tao, H.W. Xiang and Y.W. Li. 2007. Comparative study of iron-based Fischer–Tropsch synthesis catalyst promoted with potassium or sodium. **Catalysis Communications**. 8: 1957–1962.
- An, X., B. Wu, W. Hou, H. Wan, Z. Tao, T. Li, Z. Zhang, H. Xiang, Y. Li, B. Xu and F. Ying. 2007. The negative effect of residual sodium on iron-based catalyst for Fischer–Tropsch synthesis. **Journal of Molecular. Catalysis A: Chemical**. 263: 266–272.
- Anderson, R.B., 1956. Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis. **Van Nostrand Reinhold** Vol 4, New York.

- Barrault, J., C. Forquy and V. Perrichon. 1983. **Applied Catalysis A: General**. 5: 119.
- Bartholomew, C.H. 2001. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A**: 212: 17-60.
- Bell, A.T. and R.A. Dictor. 1986. Effects of Process Conditions on Production of Olefins from Synthesis Gas over a Cobalt Nanocatalyst. **Journal of Catalysts**. 97: 121-136.
- Brinker, C.J. and G.W. Scherer. 1990. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. **Academic Press, Inc.:** New York.
- Bruanauer. 1938. Method of Bruanauer, Emmet, and Teller. **Journal of American Chemical Society**. 60: 309.
- Bukur, D.B., L. Nowiki, and S.A. Patel. 1996. Activation studies with an iron Fischer-Tropsch catalyst in fixed bed and stirred tank slurry reactors. **Journal Chemical Engineering**. 74: 399-404.
- Bukur, D.B. and C. Sivaraj. 2002. Supported iron catalysts for slurry phase Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**. 231: 201-214.
- Chu, L., M.I. Tejedor and M.A. Anderson. 1997. Particular sol-gel route or microporous silica gel. **Microporous Material**. 8: 207-213.
- Das, D., G. Ravichandran, D. K. Chakrabarty. 1995. Synthesis of light alkenes from syngas on silicalite-1 supported cobalt and cobalt-manganese catalysts. **Applied Catalysis A: General**. 131: 235-245.

- Das, D., G. Ravichandran, D. K. Chakrabarty. 1997. Conversion of syngas to light olefins over silicalite-1 supported iron and cobalt catalysts: Effect of manganese addition. **Catalyst Today**. 36: 285-293.
- Donnelly, T.J and C.N. Satterfield. 1989. Product distributions of the Fischer-Tropsch synthesis on precipitated iron catalysts. **Applied Catalysis A**. 52 : 93-114.
- Dry, M.E. 2002. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. **Catalyst Today**. 71: 227-241.
- Dunn B.C., D.J. Covington, P.C., R.J. Pugmire, H.L.C. Meuzelaar, R.D. Ernst, E.C. Heider, and E. M. Eyring. 2005. Silica aerogel supported catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**. 278: 233-238.
- Duvenhage, D.J. and N.J. Coville. 2005. Fe:Co/TiO₂ bimetallic catalysts for the Fischer-Tropsch reaction. Part 3: The effect of Fe:Co ratio, mixing and loading on FT product selectivity. **Applied Catalysis A: General**. 289: 231-239.
- Fierro, J.L.G., V.A. de la Pena O'Shea, M.C. Alvarez-Galvan and J.M. Campos-Martin. 2007. Fischer-Tropsch synthesis on mono and bimetallic Co and Fe catalysts in fixed-bed and slurry reactors. **Applied Catalysis A: General**. 326: 65-73.
- Goldwasser, M.R., V.E. Dorantes, M.J. Perez-Zurita, P.R. Sojo, M.L. Cubeiro, E. Pietri, F. González-Jimenez, Y.N. Lee and D. Moronta. 2003. Modified iron perovskites as catalysts precursors for the conversion of syngas to low molecular weight alkenes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. 193: 227-236.
- Gonzalez, O., Perez H., Navarro P. 2009. Use of different mesostructured materials based on silica as cobalt supports for the Fischer-Tropsch synthesis. **Catalyst Today**. 148: 140-147.

- Goodwin, J. G. Jr., Lohitharn N., E. Lotero. 2008. Fe-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts containing carbide-forming transition metal promoters. **Journal of Catalyst**. 255: 104-113.
- Hayakawa, H., H. Tanaka and K. Fujimoto. 2006. Studies on Precipitated Iron Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis. **Applied Catalysis A**. 310: 24–30.
- Hayakawa, H., H. Tanaka and K. Fujimoto. 2007. Studies on catalytic performance of precipitated iron/silica catalyst Fischer–Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**. 328: 117–123.
- Jacobs, G., T. K. Das, Y. Zhang, J. Li, G. Racoillet and B.H. Davis. 2002. Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. **Applied Catalysis A: General**. 233: 263–281.
- Jager, B., M.E. Dry, T. Shingles and A.P. Steynberg. 1990. Experience with a new type of reactor for Fischer-Tropsch synthesis. **Materials Letters**. 7: 293–302.
- Ji, Y.Y., H.W. Xiang, J.L. Yang, Y.Y. Xu, Y.W. Li and B. Zhong. 2001. Effect of reaction conditions on the product distribution during Fischer–Tropsch synthesis over an industrial Fe-Mn catalyst. **Applied Catalysis A: General**. 214: 77–86.
- Jongsomjit, B., T. Wongsalee and P. Praserttham. 2006. Catalytic behaviors of mixed TiO₂-SiO₂-supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts for carbon monoxide hydrogenation. **Materials Chemistry and Physics** 97: 343–350.
- Jothimurugesan, K., J.J. Spivey, S.K. Gangwal and J.G. Goodwin. 1998. **Surface Science Catalyst**. 119: 215.

- Klabunde, K. J., B. J. Tan, T. Tanaka, H. Kanai and S. Yoshida 1998. An EXAFS study of Co-Mn/SiO₂ bimetallic solvated metal atom dispersed (SMAD) catalysts. **Journal of American Chemical Society**. 110: 5951.
- Knoblich, B. and T. Gerber. 2001. Aggregation in SiO₂ sol from sodium silicate solution. **Journal of Non-Crystalline Solids**. 283: 109-113.
- Li, C., Q. Sun, F. Cao, W. Ying and D. Fang. 2007. Pretreatment of Alumina and Its Influence on the Properties of Co/Alumina Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. **Natural Gas Chemistry** 16: 308–315.
- Liu, X., W. Linghu, X. Li, K. Asami and K. Fujimoto. 2006. Effects of solvent on Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**. 303: 251–257.
- Liu, Y., T. Hanaoka, T. Miyazawa, K. Murata, K. Okabe and K. Sakanishi. 2009. Fischer-Tropsch synthesis in slurry-phase reactors over Mn- and Zr-modified Co/SiO₂ catalysts. **Fuel Processing Technology**. 90: 901-908.
- Lögberg, S., D. Tristantini, Ø. Borg, L. Ilver, B. Gevert, S. Järås, E.A. Blekkan and A. Holmen. 2009. Hydrocarbon production via Fischer-Tropsch synthesis from H₂-poor syngas over different Fe-Co/ γ -Al₂O₃ bimetallic catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**. 89: 167–182.
- Lunev, N.K., V. L. Struzhko and Y. I. Shmyrko. 2002. Effect of the Porous Structure of the Support and Modifying Cation on the Catalytic Properties of the Co/SiO₂·Mn⁺ System in the Hydrogenation of Carbon Monoxide to Give Hydrocarbons. **Theoretical and Experimental Chemistry**. 38: 308-312.
- Luo, M. and B.H. Davis. 2003. Fischer-Tropsch synthesis: Group II alkali-earth metal promoted catalysts. **Applied Catalysis A: General**. 246: 171–181.

- Ma, X., Q. Sun, F. Cao, W. Ying and D. Fang. 2006. Effects of the Different Supports on the Activity and Selectivity of Iron-Cobalt Bimetallic Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis. **Journal of Natural Gas Chemistry**. 15: 335-339.
- Ma, X., Q. Sun, F. Cao, W. Ying and D. Fang. 2009. Effects of the ratio of Fe to Co over Fe-CO/SiO₂ bimetallic catalysts on their catalytic performance for Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Natural Gas Chemistry**. 18: 232-236
- Maitlis, P.M. 2004. Fischer-Tropsch, organometallic. **Journal of Organometallic Chemistry**. 689: 4366-4374.
- Mirzaei, A.A., R. Habibpour, F. Mostafa and K. Eslam. 2006. Characterization of iron-cobalt oxide catalysts: Effect of different supports and promoters upon the structure and morphology of precursors and catalysts. **Applied Catalysis A: General**. 301: 272-283.
- Mirzaei, A.A., A. Beig babaei, M. Galavy and A. Youssefi. 2010. A silica supported Fe-Co bimetallic catalyst prepared by the sol/gel technique: Operating conditions, catalytic properties and characterization. **Fuel Processing Technology**. 91: 335-347.
- Ning, W., N. Koizumi, H. Chang, T. Mochizuki, T. Itoh and M. Yamada. 2006. Phase transformation of unpromoted and promoted Fe catalysts and the formation of carbonaceous compounds during Fischer-Tropsch synthesis reaction. **Applied Catalysis A: General**. 312: 35-44.
- O'Brien, R.J., N. B. Jackson, A. K. Datye, L. Mansker and B. H. Davis. 1997. Deactivation and attrition of iron catalysts in synthesis gas. **Studies in Surface Science and Catalysis** 111: 501-516.

- Okabe, K., X. Li, M. Wei and H. Arakawa. 2004. Fischer–Tropsch synthesis over Co–SiO₂ catalysts prepared by the sol–gel method. **Catalysis Today**. 89: 431–438.
- Overett, M.J., R.O. Hill and J.R. Moss. 2000. Organometallic chemistry and surface science: mechanistic models for the Fischer–Tropsch synthesis. **Coordination Chemistry Review**. 206–207: 581–605.
- Ponce, V. 1984, Fischer Tropsch Synthesis and Some Related Heterogeneous Reaction. **Coal Science** 3: 1-62.
- Röper, M. and R. Dordrecht. 1983. **Catalyst in C₁ Chemistry**: 41-88.
- Scherrer, D. 1918. Nachr. Ges. Wiss. Gottingen. **Mathematics-Physics** 2: 98.
- Schulz, H. 1999. Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**. 186: 3–12.
- Shroff, M. D., D. S. Kalakkad, K. E. Coulter, S. D. Kohler, M. S. Harrington, N. B. Jackson, A. G. Sault, A. K. Datye. Activation of Precipitated Iron Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts. **Journal of Catalysis**. 156: 185-207.
- Sie, S.T., 1998. Process development and scale up: IV Case history of the development of a Fischer-Tropsch synthesis process. **Reviews in Chemical Engineering**. 14: 109-157.
- Sierra, L., B. Lopez and J.L. Guth. 2000. Preparation of mesoporous silica particles with controlled morphology from sodium silicate solutions and a non-ionic surfactant at pH values between 2 and 6. **Microporous and Mesoporous Materials**. 39: 519-527.

- Song, D. and J. Li. 2006. Effect of catalyst pore size on the catalytic performance of silica support cobalt Fischer-Tropsch catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. 247: 206-212.
- Sudsakornk., J. G. Jr. Goodwin and A. A. Adeyiga. 2003. Effect of activation method on Fe FTS catalysts: investigation at the site level using SSITKA. **Journal of Catalysis**. 213: 204-210.
- Tao, Z., Y. Yang, C. Zhang, T. Li, M. Ding, H. Xiang and Y. Li. 2007. Study of Manganese Promoter on a Precipitated Iron-Based Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis. **Journal of Natural Gas Chemistry**. 16: 278–285
- Tie, S. L., H. C. Lee, Y. S. Bae, M. B. Kim, K. Lee, C. H. Lee. 2007. Monodispersed Fe₃O₄/Fe-SiO₂ core/shell nanoparticles with enhanced magnetic property. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. 293: (1-3): 278-285.
- Tihay F., G. Pourroy, M. Richard-Plouet, A. C. Roger, A. Kiennemann. 2001. Effect of Fischer-Tropsch synthesis on the microstructure of Fe-Co-based metal/spinel composite materials. **Applied Catalyst A: General** 206: 29-42.
- Tsakoumis K. E., M. Rønning, Ø. Borg, E. Rytter and A. Holmen. 2010. Deactivation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts: A review. **Catalyst today** 154: 162-182.
- Viswanathan, B. and R. Gopalakrishnan. 1986. Effect of support and promoter in Fischer-Tropsch cobalt catalysts. **Journal of Catalysis**. 99: 342-348.
- Wan, H.J., B.S. Wu, C.H. Zhang, B.T. Teng, Z.C. Tao, Y. Yang, Y.L. Zhu, H.W. Xiang and Y.W. Li. 2006. Effect of Al₂O₃/SiO₂ ratio on iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Fuel**. 85: 1371–1377.

- Wan, H.J., B.S. Wu, Z.C. Tao, T.Z. Li, X. An, H.W. Xiang and Y.W. Li. 2006. Study of an iron-based Fischer–Tropsch synthesis catalyst incorporated with SiO₂. **Molecular Catalysis A: Chemical**. 260: 255–263.
- Weckhuysen B. M. and F. Morales. 2006. Promotion Effect in Co-based Fischer-Tropsch Catalysis. **Catalyst**. 19: 1-40.
- Weckhuysen B. M. and Smit E. de. 2008. The renaissance of iron-based Fischer-Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behaviour. **Chemical Society Reviews**. 37: 2758-2781.
- Williams. 2002. Fischer Tropsch synthesis, **Oral presentation by Richid Oukaci at the 2nd Annual Global GTL Summit Executive Briefing**. May 28-30, London, UK.
- Withoon, T., M. Chareonpanich and J. Limtrakul. 2008. Synthesis of bimodal porous silica from rice husk ash via sol–gel process using chitosan as template. **Materials Letters**. 62: 1476.
- Xu, L.Y., Q.X. Wang, D.B. Liang, X. Wang, L.W. Lin, W. Cui and Y.D. Xu. 1998. The promotions of MnO and K₂O to Fe/silicalite-2 catalyst for the production of light alkenes from CO₂ hydrogenation. **Applied Catalysis A: General**. 173: 19-25.
- Yang, Y. , H. W. Xiang, L. Tian, H. Wang, C. H. Zhang, Z. C. Tao, Y. Y. Xu, B. Zhong and Y. W. Li. 2005. Structure and Fischer–Tropsch performance of iron–manganese catalyst incorporated with SiO₂. **Applied Catalysis A: General**. 284 (1-2): 105-122.
- Zhang, J., J. Chen, J. Ren, Y. Li and Y. Sun. 2003. Support effect of Co/Al₂O₃ catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. **Fuel**. 82: 581–586.





ภาคผนวก ก
การคำนวณปริมาณการใช้สารตั้งต้น

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณการใช้สารตั้งต้น

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

น้ำหนักโมเลกุลของ Fe	=	55.85	กรัม/โมล
น้ำหนักโมเลกุลของ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	=	404.02	กรัม/โมล
น้ำหนักโมเลกุลของ Co	=	58.93	กรัม/โมล
น้ำหนักโมเลกุลของ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	=	291.04	กรัม/โมล

ตัวเร่งปฏิกิริยาหนัก 100 กรัม	มีโลหะทั้งหมดอยู่	20 wt%	มีซิลิกา	80 wt%	
ตัวเร่งปฏิกิริยาหนัก 3 กรัม	มีโลหะทั้งหมดอยู่	=	0.6	กรัม	
	SiO_2	80 wt%	=	2.4	กรัม

$$\begin{aligned} \text{ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม มี } 10\text{Fe} + 10\text{Co} &= 0.6 \text{ กรัม} \\ &= 0.2 / (55.85 + 58.93) \\ &= 0.0052 \text{ โมล} \end{aligned}$$

น้ำหนักโลหะเหล็ก หรือ โคบอลต์ที่ใช้	=	สัดส่วน x น้ำหนักโมเลกุล x จำนวนโมล
Fe	=	$0.5 \times 55.85 \times 0.0052 = 0.1452$ กรัม
Co	=	$0.5 \times 58.93 \times 0.0052 = 0.1532$ กรัม
Fe + Co	=	0.2984 กรัม

คือน้ำหนักของ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ที่ต้องใช้ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาหนัก 3 กรัม

$$\text{Fe} = \frac{(0.6 \times 0.1452)}{0.2984} = 0.292$$

$$\text{Fe } 55.85 \text{ กรัม มาจาก } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O } 404.02 \text{ กรัม}$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้นต้องใช้ } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} &= (404.02 \times 0.292) / 55.85 \\ &= 2.11 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

คือน้ำหนักของ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่ต้องใช้ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาหนัก 3 กรัม

$$\text{Co} = \frac{(0.6 \times 0.1532)}{0.2984} = 0.308$$

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Co} & 58.93 \text{ กรัม} & \text{มาจาก} \\
 \text{ดั่งนั้นต้องใช้} & \text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} & \\
 & & \text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad 291.04 \text{ กรัม} \\
 & & = (291.04 \times 0.308) / 58.93 \\
 & & = 1.52 \text{ กรัม}
 \end{array}$$

คิคน้ำหนักของ $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ที่ต้องใช้สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาหนัก 3 กรัม

$$\begin{array}{lcl}
 \text{ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 กรัมมี} & 1 \text{ Mn} & = 0.03 \text{ กรัม} \\
 & & = 0.03 / (55.43) \\
 & & = 0.00054 \text{ โมล} \\
 \text{Mn} & = 55.43 \times 0.00054 & = 0.03 \text{ กรัม}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Mn} & 55.85 \text{ กรัม} & \text{มาจาก} \\
 \text{ดั่งนั้นต้องใช้} & \text{Mn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} & \\
 & & \text{Mn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \quad 251.08 \text{ กรัม} \\
 & & = (251.08 \times 0.03) / 55.85 \\
 & & = 0.135 \text{ กรัม}
 \end{array}$$



ภาคผนวก ข

โครมาโตแกรมจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี

ภาคผนวกที่ ข ประกอบด้วย

ภาคผนวกที่ ข (1) โครมาโทแกรมของสารมาตรฐาน C₅-C₉ จากการวิเคราะห์โดยเครื่อง
ก๊าซโครมาโทกราฟี ด้วยคอลัมน์ Zebron-1

ภาคผนวกที่ ข (2) โครมาโทแกรมของสารมาตรฐาน C₁₀-C₁₅ จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง
ก๊าซโครมาโทกราฟี ด้วยคอลัมน์ Zebron-1

ภาคผนวกที่ ข (3) โครมาโทแกรมสารตัวอย่างของปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ โดยตัวเร่ง
ปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ สภาวะอุณหภูมิ 220°C, ความดัน 5 บาร์,
สัดส่วนก๊าซ H₂/CO เท่ากับ 2/1 และอัตราการไหลรวมของก๊าซเป็น 30
ml/min ณ ชั่วโมงที่ 6, 12 และ 20 ตามลำดับจากการวิเคราะห์โดยเครื่อง
ก๊าซโครมาโทกราฟี ด้วยคอลัมน์ Zebron-1

ภาคผนวกที่ ข (4) โครมาโทแกรมสารตัวอย่างของปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ โดยตัวเร่ง
ปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ สภาวะอุณหภูมิ 250°C, ความดัน 5 บาร์,
สัดส่วนก๊าซ H₂/CO เท่ากับ 2/1 และอัตราการไหลรวมของก๊าซเป็น 30
ml/min ณ ชั่วโมงที่ 6, 12 และ 20 ตามลำดับจากการวิเคราะห์โดยเครื่อง
ก๊าซโครมาโทกราฟี ด้วยคอลัมน์ Zebron-1

ภาคผนวกที่ ข (5) โครมาโทแกรมสารตัวอย่างของปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ โดยตัวเร่ง
ปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ สภาวะอุณหภูมิ 280°C, ความดัน 5 บาร์,
สัดส่วนก๊าซ H₂/CO เท่ากับ 2/1 และอัตราการไหลรวมของก๊าซเป็น 30
ml/min ณ ชั่วโมงที่ 6, 12 และ 20 ตามลำดับ จากการวิเคราะห์โดยเครื่อง
ก๊าซโครมาโทกราฟี ด้วยคอลัมน์ Zebron-1

ภาคผนวกที่ ข (6) โครมาโทแกรมสารตัวอย่างของปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ โดยตัวเร่ง
ปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ สภาวะอุณหภูมิ 310 °C, ความดัน 5 บาร์,
สัดส่วนก๊าซ H₂/CO เท่ากับ 2/1 และอัตราการไหลรวมของก๊าซเป็น 30

ml/min ณ ชั่วโมงที่ 4, 12 และ 20 ตามลำดับจากการวิเคราะห์โดยเครื่อง
ก๊าซโครมาโทกราฟี ด้วยคอลัมน์ Zebron-1

ภาคผนวกที่ ข (7) โครมาโทแกรมสารตัวอย่างของปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ โดยตัวเร่ง
ปฏิกิริยา 10Fe:10Co-1Mn/SiO₂ สภาวะอุณหภูมิ 280 °C, ความดัน 5 บาร์,
สัดส่วนก๊าซ H₂/CO เท่ากับ 2/1 และอัตราการไหลรวมของก๊าซเป็น 30
ml/min ณ ชั่วโมงที่ 8, 16 และ 24 ตามลำดับ จากการวิเคราะห์โดยเครื่อง
ก๊าซโครมาโทกราฟี ด้วยคอลัมน์ Zebron-1

ภาคผนวกที่ ข (8) โครมาโทแกรมสารตัวอย่างของปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ โดยตัวเร่ง
ปฏิกิริยา 10Fe:10Co-2Mn/SiO₂ สภาวะอุณหภูมิ 280 °C, ความดัน 5 บาร์,
สัดส่วนก๊าซ H₂/CO เท่ากับ 2/1 และอัตราการไหลรวมของก๊าซเป็น 30
ml/min ณ ชั่วโมงที่ 8, 16 และ 24 ตามลำดับจากการวิเคราะห์โดยเครื่อง
ก๊าซโครมาโทกราฟี ด้วยคอลัมน์ Zebron-1

ภาคผนวกที่ ข (9) โครมาโทแกรมสารตัวอย่างของปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ โดยตัวเร่ง
ปฏิกิริยา 10Fe:10Co-3Mn/SiO₂ สภาวะอุณหภูมิ 280 °C, ความดัน 5 บาร์,
สัดส่วนก๊าซ H₂/CO เท่ากับ 2/1 และอัตราการไหลรวมของก๊าซเป็น 30
ml/min ณ ชั่วโมงที่ 8, 16 และ 24 ตามลำดับจากการวิเคราะห์โดย
เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี ด้วยคอลัมน์ Zebron-1

ภาคผนวกที่ ข (10) โครมาโทแกรมของสารมาตรฐาน CO₂, CO, C₁-C₄ จากการวิเคราะห์
โดยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี ด้วยคอลัมน์ Porapac Q และ Molecular
sieve ตามลำดับ

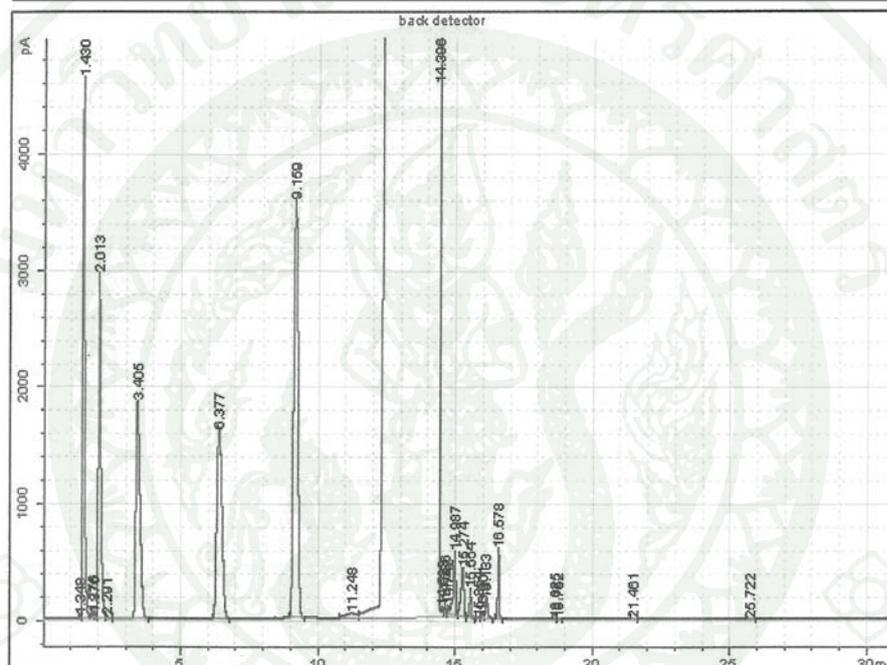
ภาคผนวกที่ ข (11) โครมาโทแกรมสารตัวอย่างของปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ โดยตัวเร่ง
ปฏิกิริยา 10Fe:10Co/SiO₂ สภาวะอุณหภูมิ 280 °C, ความดัน 5 บาร์,
สัดส่วนก๊าซ H₂/CO เท่ากับ 2/1 และอัตราการไหลรวมของก๊าซเป็น 30
ml/min ณ ชั่วโมงที่ 6, 12 และ 20 ตามลำดับ จากการวิเคราะห์โดย

เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี ด้วยคอลัมน์ Porapac Q และ Molecular sieve ตามลำดับ

ภาคผนวกที่ ข (12) โครมาโทแกรมสารตัวอย่างของปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $10\text{Fe}:10\text{Co}-2\text{Mn}/\text{SiO}_2$, สภาวะอุณหภูมิ 280°C , ความดัน 5 บาร์, สัดส่วนก๊าซ H_2/CO เท่ากับ 2/1 และอัตราการไหลรวมของก๊าซเป็น 30 ml/min ณ ชั่วโมงที่ 8, 16 และ 24 ตามลำดับ จากการวิเคราะห์โดยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี ด้วยคอลัมน์ Porapac Q และ Molecular sieve ตามลำดับ

ภาคผนวกที่ ข (1)

Sample name: STD/C5-C9/KWAN/1ul
Sample note:
Submission time: Tuesday, March 18, 2010 5:10:45 PM
Operator:
Injection date: Tuesday, March 18, 2010 7:27:11 PM
GC Description: GC6820 - SN: CN 10536007
Signal description: FID1 B, back detector
Method: Test C5++
Method last saved: Friday, February 05, 2010 6:11:26 PM

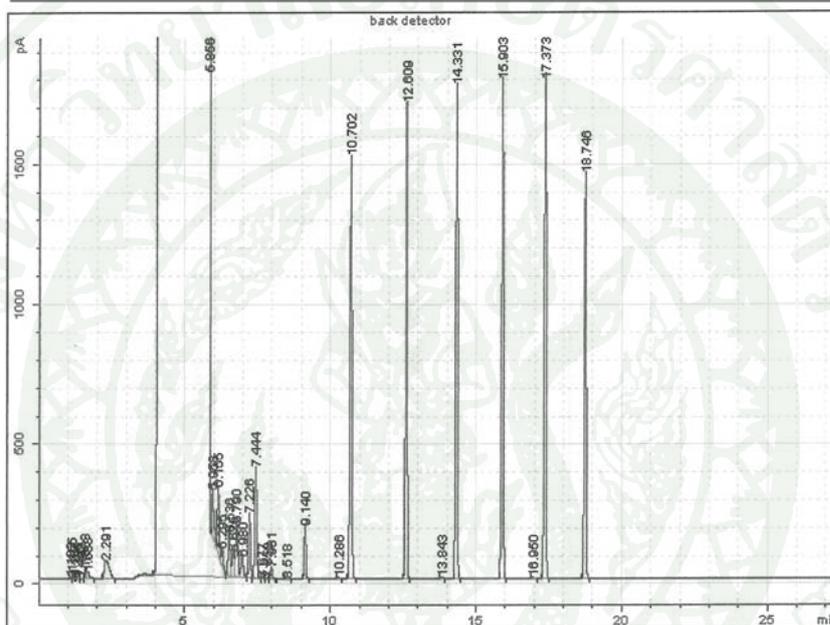


Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %
1	1.348	PV	0.043	60.44940	0.00035
1	1.430	VB S	0.066	21070.38967	0.12313
1	1.776	BV T	0.073	230.06785	0.00134
1	1.876	VV T	0.075	192.28046	0.00112
1	2.013	VV T	0.093	18434.68965	0.10772
1	2.291	VV T	0.104	136.57936	0.00080
1	3.405	VB T	0.148	19702.58210	0.11513
1	6.377	BB	0.175	21580.02795	0.12610
1	9.159	BP	0.129	38383.68046	0.22430
1	11.248	BV	0.316	1096.01673	0.00640
1	14.396	VB S	0.857	16979931.36092	99.22361
1	14.523	BV T	0.044	132.66754	0.00078
1	14.636	VV X	0.048	327.29905	0.00191
1	14.742	VV X	0.056	307.50252	0.00180
1	14.987	VV X	0.084	3185.53684	0.01861
1	15.274	VV X	0.108	3252.87644	0.01901
1	15.554	VB T	0.061	1020.59027	0.00596
1	15.854	BV	0.081	44.28552	0.00026
1	16.001	VV	0.062	201.11497	0.00118
1	16.133	VP	0.092	1049.44637	0.00613
1	16.578	BP	0.058	2272.41789	0.01328
1	18.625	PV	0.064	30.16804	0.00018
1	18.752	VB	0.092	39.05373	0.00023
1	21.461	BP	0.098	40.26888	0.00024
1	25.722	BB	0.122	72.01300	0.00042

Total Area = 17112793.366

ภาคผนวกที่ ข (2)

Sample name: STDC10-15/Note/1ul-2
Sample note:
Submission time: Friday, March 12, 2010 1:14:43 AM
Operator:
Injection date: Friday, March 12, 2010 2:03:48 AM
GC Description: GC6820 - SN: CN 10536007
Signal description: FID1 B, back detector
Method: TestC5++
Method last saved: Friday, February 05, 2010 6:11:26 PM

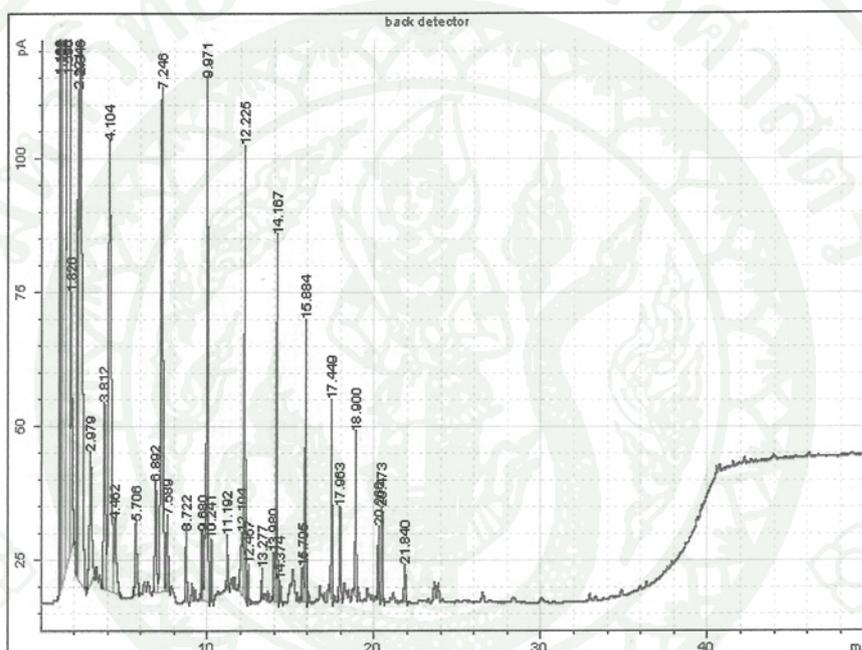


Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %
1	1.102	BV	0.040	13.61959	0.00006
1	1.155	VV	0.041	67.52833	0.00031
1	1.237	VV	0.045	27.23048	0.00013
1	1.306	VB	0.054	26.05301	0.00012
1	1.443	BV	0.061	12.16354	0.00006
1	1.603	VV	0.067	158.97917	0.00074
1	1.683	VB	0.085	147.08255	0.00068
1	2.291	PB	0.163	812.10843	0.00378
1	5.856	PB S	0.583	21430680.04005	99.75506
1	5.958	BV T	0.078	883.47562	0.00411
1	6.155	VV T	0.077	1141.73287	0.00531
1	6.295	VV T	0.072	268.35346	0.00125
1	6.536	VV T	0.085	860.51923	0.00401
1	6.675	VV T	0.076	454.21728	0.00211
1	6.790	VV T	0.083	1044.90789	0.00486
1	6.980	VV T	0.087	412.28892	0.00192
1	7.226	PV T	0.075	1075.79389	0.00501
1	7.444	PB T	0.077	1951.15894	0.00908
1	7.677	BV T	0.060	9.21002	0.00004
1	7.858	PV T	0.067	19.00310	0.00009
1	7.981	PB T	0.072	185.37430	0.00086
1	8.518	PB	0.069	14.30797	0.00007
1	9.140	BB	0.066	787.78415	0.00367
1	10.286	PB	0.061	13.64321	0.00006
1	10.702	BB	0.070	6739.15194	0.03137
1	12.609	BB	0.062	6912.61348	0.03218
1	13.843	BP	0.060	24.27604	0.00011
1	14.331	BP	0.064	7325.39457	0.03410
1	15.903	BP	0.064	7354.92467	0.03424
1	16.950	BB	0.061	28.51566	0.00013
1	17.373	BB	0.066	7708.24268	0.03588
1	18.746	BP	0.065	6141.30358	0.02859

Total Area = 21483300.999

ภาคผนวกที่ ข (3)

Sample name: yhok_5bar_220_6h_4
 Sample note:
 Submission time: Tuesday, May 3, 2010 10:57:34 PM
 Operator:
 Injection date: Tuesday, May 3, 2010 9:36:12 PM
 GC Description: GC6820 - SN: CN 10536007
 Signal description: FID1 B, back detector
 Method: TestC5++
 Method last saved: Friday, February 05, 2010 6:11:26 PM

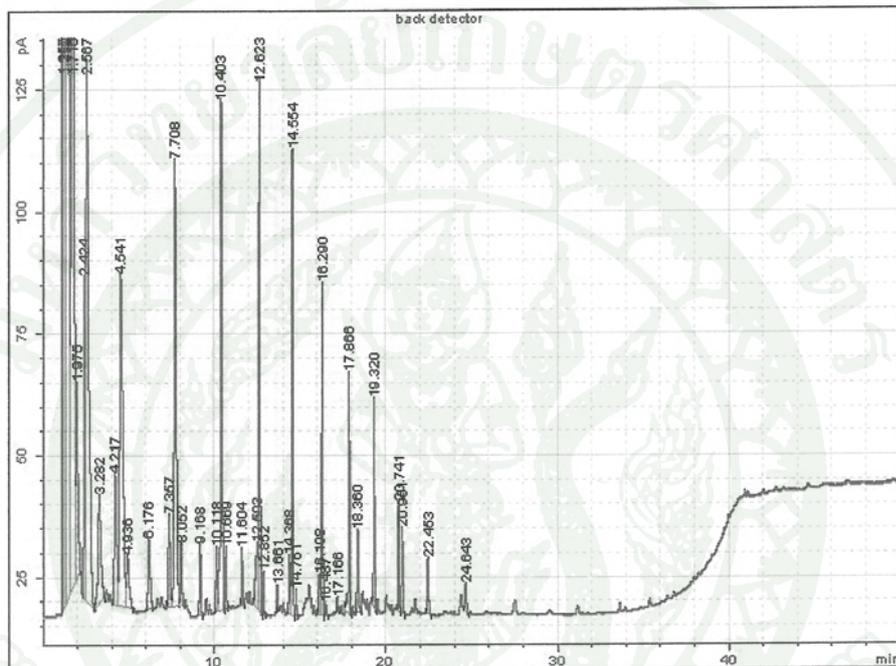


Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %
1	1.109	PV	0.049	6508.54676	20.94405
1	1.159	VV	0.067	8349.54676	26.86826
1	1.285	VV	0.106	6042.93631	19.44575
1	1.596	VV	0.127	2631.23997	8.46715
1	1.826	VB	0.084	275.88749	0.88779
1	2.221	PV	0.077	451.15356	1.45178
1	2.346	VB	0.143	1435.13520	4.61816
1	2.979	BP	0.132	224.89221	0.72369
1	3.812	PV	0.126	288.87932	0.92959
1	4.104	VV	0.157	953.44459	3.06812
1	4.462	VB	0.146	138.11701	0.44445
1	5.706	BB	0.130	120.05160	0.38632
1	6.892	BV	0.111	146.88804	0.47268
1	7.246	VV	0.125	801.32839	2.57862
1	7.589	VP	0.095	87.28579	0.28088
1	8.722	BB	0.082	68.59054	0.22072
1	9.680	BV	0.074	62.88875	0.20237
1	9.971	VP	0.093	631.01144	2.03055
1	10.241	VP	0.071	52.43674	0.16874
1	11.192	BP	0.068	44.60427	0.14353
1	12.104	BV	0.125	111.20970	0.35787
1	12.225	VP	0.075	403.07206	1.29706
1	12.457	BP	0.066	28.66874	0.09225
1	13.277	PB	0.057	19.91931	0.06410
1	13.980	BV	0.102	69.08345	0.22231
1	14.167	VP	0.067	295.00697	0.94931

1	14.374	BB	0.063	16.37554	0.05270
1	15.705	BV	0.100	45.60189	0.14674
1	15.884	VP	0.063	214.31811	0.68966
1	17.449	BP	0.062	144.79776	0.46595
1	17.963	PP	0.093	103.21125	0.33213
1	18.900	BP	0.060	119.42971	0.38432
1	20.266	BP	0.065	57.15105	0.18391
1	20.473	VP	0.086	95.61248	0.30767
1	21.840	BP	0.084	37.55664	0.12085

Total Area = 31075.879

Sample name: yhok_5bar_220_12h_6
Sample note:
Submission time: Monday, May 3, 2010 10:57:41 PM
Operator:
Injection date: Tuesday, May 4, 2010 3:44:46 AM
GC Description: GC6820 - SN: CN 10536007
Signal description: FID1 B, back detector
Method: Test C5++
Method last saved: Friday, February 05, 2010 6:11:26 PM

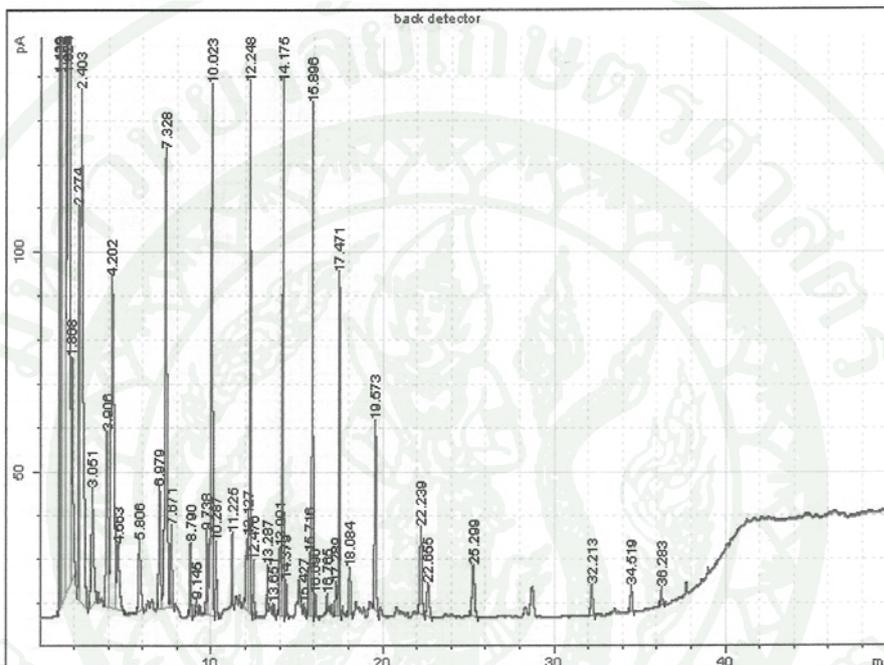


Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %
1	1.157	PV	0.058	6293.38742	21.35182
1	1.215	VV	0.076	7658.13369	25.98205
1	1.358	VV	0.121	5483.95509	18.60563
1	1.716	VV	0.144	2263.80512	7.68050
1	1.975	VB	0.095	269.58644	0.91464
1	2.424	PV	0.087	374.04918	1.26905
1	2.567	VB	0.161	1248.80879	4.23688
1	3.282	BP	0.158	250.48943	0.84985
1	4.217	PV	0.136	248.27000	0.84232
1	4.541	VV	0.172	853.63285	2.89615
1	4.936	VB	0.158	116.55933	0.39546
1	6.176	BB	0.127	125.33362	0.42522
1	7.357	BV	0.107	133.76801	0.45384
1	7.708	VV	0.120	763.75997	2.59124
1	8.052	VP	0.095	79.56465	0.26994
1	9.168	BB	0.083	78.21710	0.26537
1	10.118	BV	0.073	61.78315	0.20961
1	10.403	VP	0.093	661.18630	2.24323
1	10.669	BP	0.070	56.06950	0.19023
1	11.604	BP	0.069	50.59837	0.17167
1	12.503	BV	0.120	126.89524	0.43052
1	12.623	VP	0.072	513.74242	1.74299
1	12.852	BP	0.064	36.51448	0.12388
1	13.661	PB	0.057	18.33255	0.06220
1	14.368	BV	0.101	89.81627	0.30472
1	14.554	VP	0.067	413.73742	1.40370
1	14.761	BB	0.064	22.47129	0.07624
1	16.108	BV	0.099	59.75587	0.20274
1	16.290	VP	0.064	281.85055	0.95625
1	16.487	BB	0.065	11.24987	0.03817
1	17.166	PP	0.077	13.69407	0.04646
1	17.866	BP	0.067	222.58254	0.75516

1	18.360	PP	0.103	109.27255	0.37073
1	19.320	BP	0.063	173.13361	0.58740
1	20.741	BV	0.070	100.98024	0.34260
1	20.951	VP	0.092	101.71557	0.34509
1	22.453	BP	0.093	69.63944	0.23627
1	24.643	PP	0.107	38.36913	0.13018

Total Area = 29474.711

Sample name: yhok_5bar_220_20h_11
Sample note:
Submission time: Monday, May 3, 2010 10:57:56 PM
Operator:
Injection date: Tuesday, May 4, 2010 11:40:18 AM
GC Description: GC6820 - SN: CN 10536007
Signal description: FID1 B, back detector
Method: TestC5++
Method last saved: Friday, February 05, 2010 6:11:26 PM



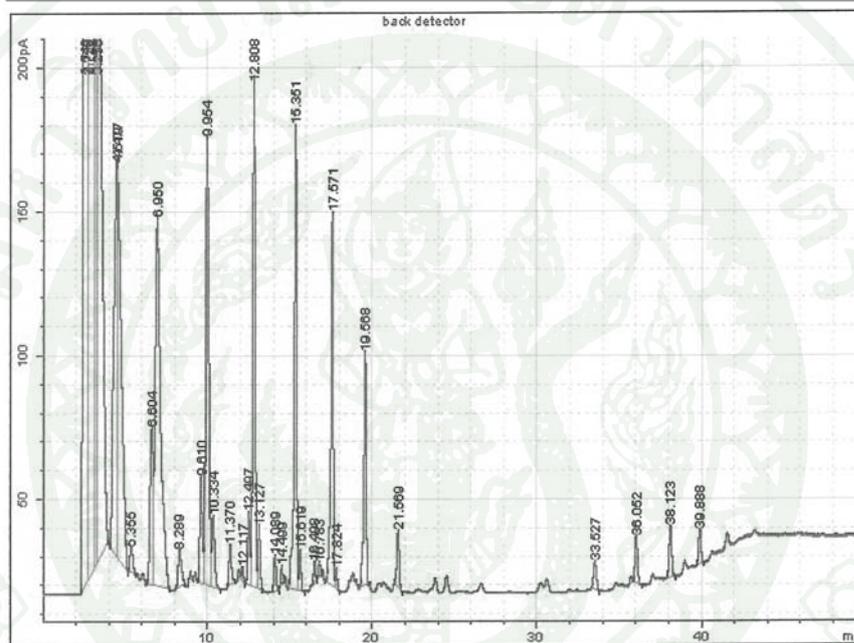
Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %
1	1.123	PV	0.055	6665.32698	20.79750
1	1.173	VV	0.068	7728.76912	24.11571
1	1.304	VV	0.106	5688.15542	17.74848
1	1.624	VV	0.133	2323.96643	7.25136
1	1.868	VB	0.093	325.80469	1.01659
1	2.274	PV	0.080	477.82159	1.49092
1	2.403	VB	0.146	1242.37093	3.87651
1	3.051	BP	0.140	261.18046	0.81495
1	3.906	PV	0.131	350.51990	1.09371
1	4.202	VV	0.170	923.28131	2.88087
1	4.563	VB	0.147	154.42667	0.48185
1	5.806	BB	0.131	143.74980	0.44854
1	6.979	BV	0.109	199.14057	0.62137
1	7.328	VV	0.127	923.66453	2.88207
1	7.671	VP	0.096	114.80338	0.35822
1	8.790	BB	0.084	90.35234	0.28192
1	9.145	PB	0.064	10.09073	0.03149
1	9.738	BV	0.075	91.79370	0.28642
1	10.023	VP	0.095	800.29251	2.49711
1	10.287	VP	0.071	77.04646	0.24040
1	11.225	BP	0.066	70.92197	0.22129
1	12.127	BV	0.122	157.00027	0.48988
1	12.248	VP	0.074	577.02693	1.80047
1	12.476	BP	0.062	47.93604	0.14957
1	13.287	PB	0.057	38.08080	0.11882
1	13.651	PP	0.054	8.21991	0.02565
1	13.991	BV	0.106	118.23520	0.36892
1	14.175	VP	0.066	521.49958	1.62721
1	14.379	BB	0.065	33.28687	0.10386
1	15.427	PP	0.044	5.69550	0.01777
1	15.716	BV	0.100	102.49778	0.31982
1	15.896	VP	0.064	478.80438	1.49399

1	16.090	BB	0.063	20.94982	0.06537
1	16.765	PB	0.071	18.68352	0.05830
1	17.289	PV	0.116	60.31004	0.18818
1	17.471	VP	0.066	333.25572	1.03984
1	18.084	BP	0.120	82.00020	0.25586
1	19.573	PP	0.104	284.75317	0.88850
1	22.239	BP	0.138	176.13364	0.54958
1	22.655	BP	0.153	76.83207	0.23974
1	25.299	BP	0.156	118.08134	0.36844
1	32.213	BP	0.121	61.37364	0.19150
1	34.519	BB	0.103	41.64273	0.12994
1	36.283	PP	0.087	22.90799	0.07148

Total Area = 32048.687

ภาคผนวกที่ ข (4)

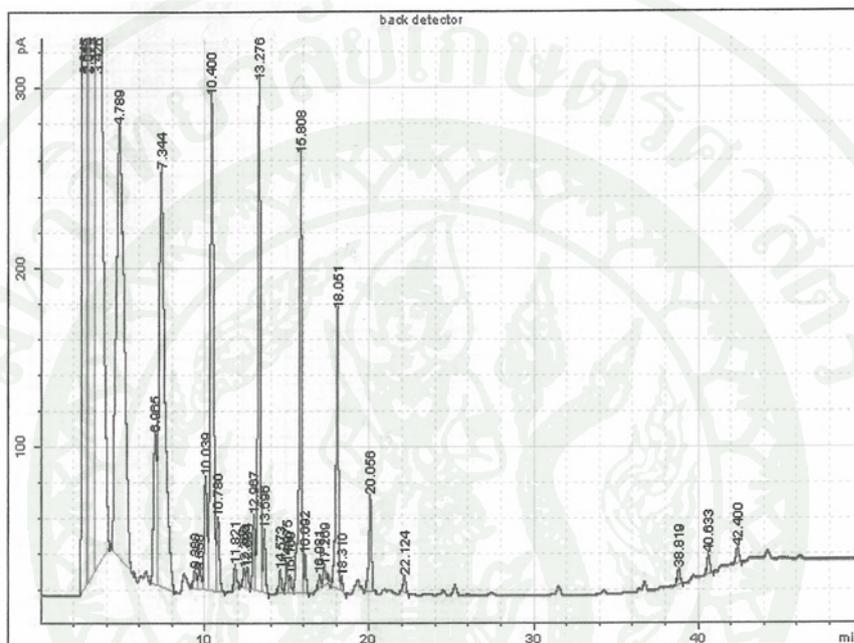
Sample name: yhok_5bar_250_6h_4
 Sample note:
 Submission time: Tuesday, May 11, 2010 1:12:38 PM
 Operator:
 Injection date: Tuesday, May 11, 2010 5:28:05 PM
 GC Description: GC6820 - SN: CN 10536007
 Signal description: FID1 B, back detector
 Method: Test C5++
 Method last saved: Friday, February 05, 2010 6:11:26 PM



Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %
1	2.549	PV	0.190	15956.55464	30.28207
1	2.726	VV	0.162	11020.24381	20.91402
1	3.255	VV	0.099	2372.57515	4.50263
1	3.278	VB	0.208	5068.18958	9.61832
1	4.477	PV	0.166	1942.99952	3.68739
1	4.519	VP	0.200	2302.87131	4.37035
1	5.355	BP	0.151	112.35773	0.21323
1	6.604	PV	0.162	751.52074	1.42622
1	6.950	VB	0.276	2903.56705	5.51034
1	8.289	PB	0.165	175.43208	0.33293
1	9.610	PV	0.139	415.90190	0.78929
1	9.954	VV	0.159	2090.31693	3.96697
1	10.334	VP	0.135	282.38484	0.53590
1	11.370	PB	0.121	145.00969	0.27520
1	12.117	PP	0.087	30.04563	0.05702
1	12.497	BV	0.111	228.64253	0.43391
1	12.808	VV	0.128	1817.99490	3.45016
1	13.127	VB	0.112	202.91562	0.38509
1	14.089	BP	0.112	114.71022	0.21770
1	14.499	BB	0.081	43.50232	0.08256
1	15.351	BV	0.122	1638.80215	3.11009
1	15.619	VP	0.099	113.73767	0.21585
1	16.498	BP	0.093	56.36439	0.10697
1	16.783	VB	0.093	37.47329	0.07112
1	17.571	BV	0.113	1226.84020	2.32828
1	17.824	VB	0.091	52.74900	0.10011
1	19.568	BB	0.122	789.83807	1.49894
1	21.569	BP	0.114	190.86003	0.36221
1	33.527	BP	0.152	120.76800	0.22919
1	36.052	PP	0.128	174.26227	0.33071
1	38.123	BP	0.127	184.74008	0.35060
1	39.888	BB	0.125	128.90872	0.24464

Total Area = 52693.080

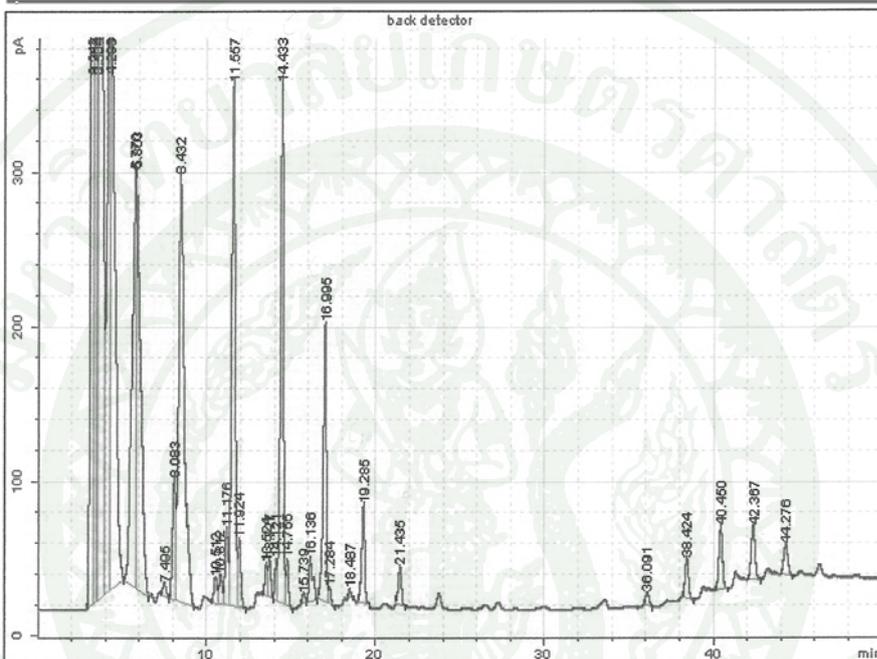
Sample name: yhok_5bar_250_12h_7
 Sample note:
 Submission time: Tuesday, May 11, 2010 1:12:49 PM
 Operator:
 Injection date: Tuesday, May 11, 2010 11:30:37 PM
 GC Description: GC6820 - SN: CN 10536007
 Signal description: FID1 B, back detector
 Method: Test C5++
 Method last saved: Friday, February 05, 2010 6:11:26 PM



Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %
1	2.645	PV	0.173	22928.58413	25.64339
1	2.839	VV	0.054	5232.95616	5.85255
1	2.874	VV	0.167	17763.69483	19.86697
1	3.426	VB	0.330	12328.55152	13.78829
1	4.789	BB	0.400	8154.01530	9.11947
1	6.965	PV	0.160	1142.74923	1.27805
1	7.344	VB	0.296	5883.60636	6.58024
1	9.380	PV	0.145	125.45264	0.14031
1	9.658	VV	0.163	143.89006	0.16093
1	10.039	VV	0.147	763.86519	0.85431
1	10.400	VV	0.174	3998.51007	4.47194
1	10.780	VB	0.150	504.34179	0.56406
1	11.821	PB	0.145	155.61944	0.17405
1	12.366	PV	0.111	92.63341	0.10360
1	12.584	VV	0.126	119.09564	0.13320
1	12.967	VV	0.119	400.80436	0.44826
1	13.276	VV	0.131	3138.59421	3.51021
1	13.596	VB	0.114	333.22808	0.37268
1	14.573	BB	0.136	140.90485	0.15759
1	14.975	BV	0.118	155.39380	0.17379
1	15.169	VB	0.125	102.47079	0.11460
1	15.808	BV	0.130	2699.54465	3.01918
1	16.092	VB	0.102	182.35145	0.20394
1	16.981	BV	0.112	67.81832	0.07585
1	17.269	VB	0.159	143.76918	0.16079
1	18.051	BV	0.134	1620.73782	1.81264
1	18.310	VP	0.095	65.35216	0.07309
1	20.056	BB	0.136	582.07118	0.65099
1	22.124	BP	0.123	98.15280	0.10977
1	38.819	BP	0.133	97.55140	0.10910
1	40.633	BB	0.140	127.27819	0.14235
1	42.400	BP	0.156	119.63894	0.13380

Total Area = 89413.228

Sample name: yhok_5bar_250_20h_11
 Sample note:
 Submission time: Tuesday, May 11, 2010 1:13:35 PM
 Operator:
 Injection date: Wednesday, May 12, 2010 7:26:50 AM
 GC Description: GC6820 - SN: CN 10536007
 Signal description: FID1 B, back detector
 Method: Test C5++
 Method last saved: Friday, February 05, 2010 6:11:26 PM



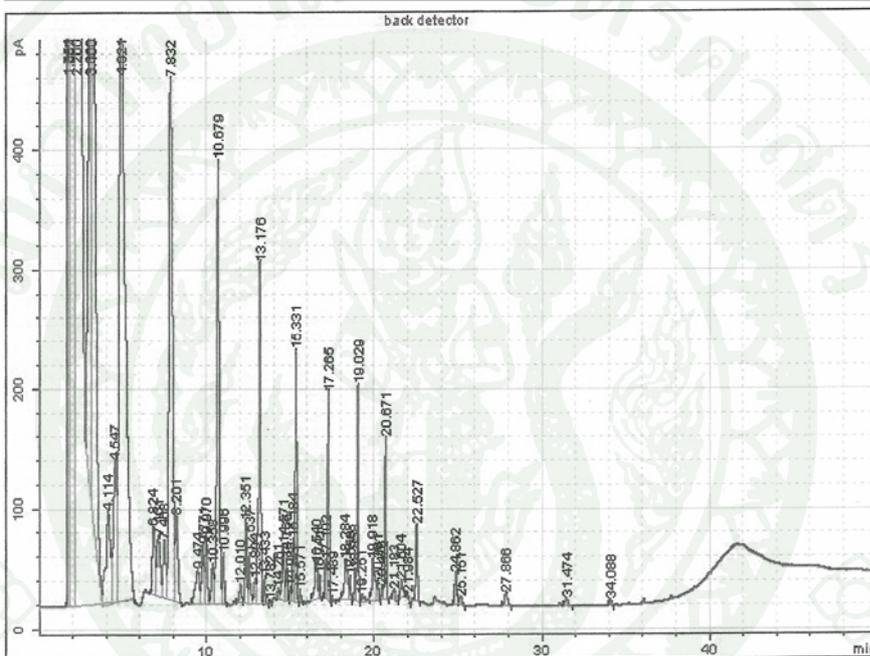
Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %
1	3.242	PV	0.118	16292.05477	16.55071
1	3.284	VV	0.123	16656.01377	16.92044
1	3.494	VV	0.038	2866.88761	2.91240
1	3.534	VV	0.169	14847.33507	15.08305
1	4.233	VV	0.166	5926.70356	6.02080
1	4.291	VB	0.202	6944.91847	7.05518
1	5.770	BV	0.184	4164.05174	4.23016
1	5.803	VP	0.221	5022.26937	5.10200
1	7.495	PP	0.151	109.99445	0.11174
1	8.083	VV	0.169	1082.35479	1.09954
1	8.432	VB	0.274	6447.68285	6.55005
1	10.512	PV	0.157	227.85030	0.23147
1	10.812	VV	0.161	256.30945	0.26038
1	11.176	VV	0.148	618.45812	0.62828
1	11.557	VV	0.178	5050.98753	5.13118
1	11.924	VB	0.148	543.73777	0.55237
1	13.524	PV	0.116	215.44895	0.21887
1	13.727	VV	0.135	285.31769	0.28985
1	14.121	VV	0.111	253.50378	0.25753
1	14.433	VV	0.148	4148.84003	4.21471
1	14.755	VP	0.127	332.18774	0.33746
1	15.739	BV	0.145	88.56493	0.08997
1	16.136	VP	0.185	449.24184	0.45637
1	16.995	BV	0.152	2304.23709	2.34082
1	17.284	VP	0.098	91.53232	0.09299
1	18.487	PB	0.119	61.40015	0.06237
1	19.285	BB	0.156	816.30031	0.82926
1	21.435	BB	0.153	331.65501	0.33692
1	36.091	BB	0.165	127.81388	0.12984
1	38.424	BP	0.166	368.00582	0.37385
1	40.450	BB	0.174	603.71525	0.61330
1	42.367	BB	0.187	554.61368	0.56342

1 44.276 BB 0.209 347.22581 0.35274

Total Area = 98437.214

ภาคผนวกที่ ข (5)

Sample name: yhok_5bar_280_6h_4
 Sample note:
 Submission time: Monday, May 31, 2010 11:20:00 AM
 Operator:
 Injection date: Monday, May 31, 2010 4:28:49 PM
 GC Description: GC6820 - SN: CN 10536007
 Signal description: FID1 B, back detector
 Method: Test C5++
 Method last saved: Friday, February 05, 2010 6:11:26 PM

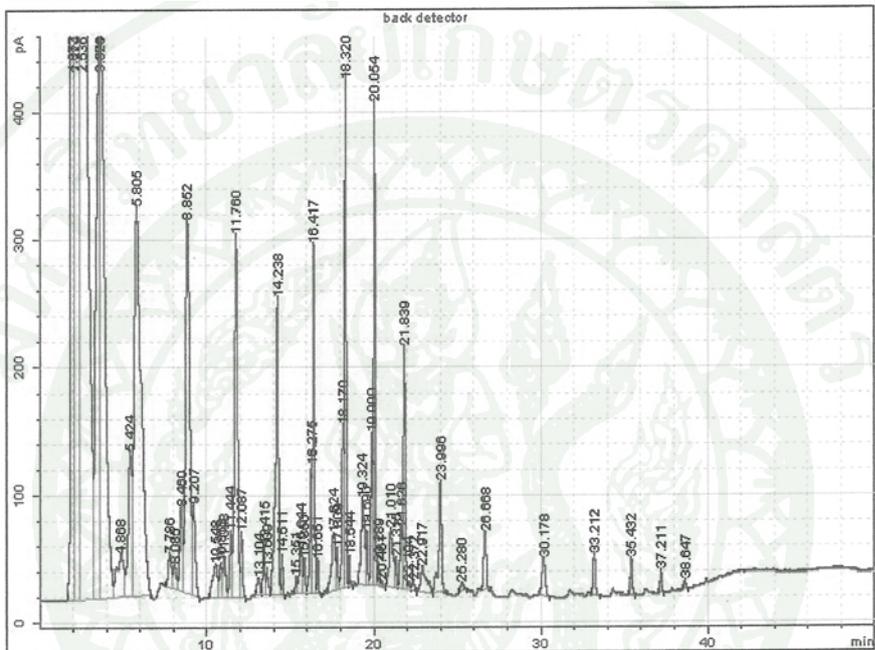


Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %
1	1.754	PV S	0.121	60119.93797	27.07284
1	1.867	VV S	0.190	59829.11457	26.94187
1	2.200	VB S	0.365	40192.83150	18.09939
1	3.060	BV T	0.140	8567.04255	3.85786
1	3.138	VV T	0.224	9733.04478	4.38292
1	4.114	VV T	0.241	1536.98436	0.69213
1	4.547	VV T	0.170	1701.77198	0.76633
1	4.921	VB T	0.306	12625.57792	5.68547
1	6.824	PV	0.146	680.48493	0.30643
1	7.101	VV	0.159	680.97686	0.30665
1	7.468	VV	0.134	547.12094	0.24638
1	7.832	VV	0.180	6451.40974	2.90516
1	8.201	VB	0.132	760.27325	0.34236
1	9.474	BV	0.195	487.57447	0.21956
1	9.771	VV	0.114	476.20833	0.21444
1	9.970	VB	0.107	522.03819	0.23508
1	10.358	BV	0.121	323.31708	0.14559
1	10.679	VV	0.130	3718.08722	1.67431
1	10.996	VB	0.105	317.74526	0.14309
1	12.010	PV	0.139	155.88606	0.07020
1	12.351	VV	0.095	489.63764	0.22049
1	12.537	VV	0.108	313.75162	0.14129
1	12.894	VV	0.100	173.68083	0.07821
1	13.176	VV	0.124	2473.80062	1.11399
1	13.433	VP	0.090	140.93121	0.06346
1	13.782	BP	0.075	20.10479	0.00905
1	14.261	PV	0.082	66.50112	0.02995
1	14.571	VV	0.120	471.99779	0.21255
1	14.765	VV	0.087	223.39114	0.10060
1	14.988	VV	0.087	69.85233	0.03146
1	15.184	VV	0.092	392.99363	0.17697
1	15.331	VP	0.090	1264.01402	0.56920

1	15.571	VP	0.070	49.08481	0.02210
1	16.540	BV	0.163	378.24990	0.17033
1	16.741	VP	0.082	99.83049	0.04496
1	17.102	PV	0.099	223.77278	0.10077
1	17.265	VP	0.092	1035.02055	0.46608
1	17.489	VB	0.093	37.75960	0.01700
1	18.284	BV	0.177	460.27526	0.20727
1	18.556	VP	0.085	119.15311	0.05366
1	18.858	BV	0.105	181.72165	0.08183
1	19.029	VP	0.089	1045.74376	0.47091
1	19.251	VB	0.169	84.32626	0.03797
1	19.918	BV	0.167	445.06107	0.20042
1	20.201	VP	0.093	111.95885	0.05042
1	20.476	VV	0.100	89.02496	0.04009
1	20.671	VP	0.098	867.44591	0.39062
1	21.183	PP	0.105	58.57160	0.02638
1	21.604	PB	0.150	167.06802	0.07523
1	21.984	PP	0.072	21.13800	0.00952
1	22.527	BP	0.117	473.91457	0.21341
1	24.862	BV	0.151	257.22738	0.11583
1	25.151	VB	0.158	72.82234	0.03279
1	27.866	BP	0.186	142.84971	0.06433
1	31.474	PB	0.168	72.94315	0.03285
1	34.088	BP	0.122	44.33373	0.01996

Total Area = 222067.382

Sample name: yhok_5bar_280_12h_7
Sample note:
Submission time: Monday, May 31, 2010 11:20:40 AM
Operator:
Injection date: Monday, May 31, 2010 10:28:49 PM
GC Description: GC6820 - SN: CN 10536007
Signal description: FID1 B, back detector
Method: Test C5++
Method last saved: Friday, February 05, 2010 6:11:26 PM

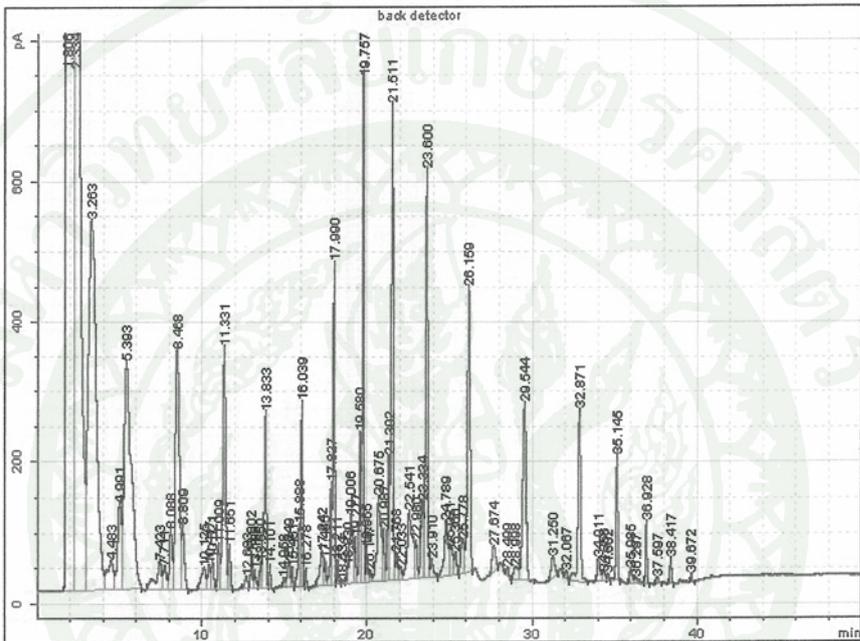


Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %
1	1.977	BV	0.157	41383.49796	23.11588
1	2.124	VV	0.178	44764.16776	25.00425
1	2.536	VV	0.280	28338.36990	15.82917
1	3.578	VV	0.182	6924.14461	3.86767
1	3.621	VB	0.240	9289.75081	5.18904
1	4.868	BV	0.347	973.40889	0.54372
1	5.424	VV	0.197	1805.75705	1.00865
1	5.805	VB	0.342	8874.77230	4.95725
1	7.786	PV	0.156	337.72368	0.18864
1	8.085	VV	0.165	260.15948	0.14532
1	8.460	VV	0.151	817.25189	0.45650
1	8.852	VV	0.210	5192.58524	2.90046
1	9.207	VB	0.140	840.74968	0.46962
1	10.548	BV	0.240	538.73741	0.30093
1	10.853	VV	0.138	308.03144	0.17206
1	11.048	VV	0.135	362.08671	0.20225
1	11.444	VV	0.118	517.39283	0.28900
1	11.760	VV	0.154	3573.93751	1.99632
1	12.087	VB	0.120	452.70535	0.25287
1	13.104	BV	0.158	168.44731	0.09409
1	13.415	VV	0.106	320.31678	0.17892
1	13.609	VB	0.119	198.88945	0.10998
1	14.238	BV	0.146	2777.44909	1.55142
1	14.511	VB	0.087	210.75442	0.11772
1	15.351	PV	0.092	101.76111	0.05684
1	15.644	VV	0.141	420.72684	0.23501
1	15.850	VV	0.091	203.26145	0.11354
1	16.275	VV	0.102	824.13282	0.46034
1	16.417	VV	0.106	1985.88300	1.10927
1	16.651	VB	0.084	151.51078	0.08463
1	17.624	PV	0.191	715.77770	0.39982
1	17.809	VV	0.092	225.35079	0.12588

1	18.170	VV	0.096	1011.33298	0.56491
1	18.320	VV	0.091	2706.22587	1.51164
1	18.544	VP	0.077	135.05398	0.07544
1	19.324	BV	0.180	1010.07757	0.56421
1	19.590	VV	0.087	290.03109	0.16200
1	19.900	VV	0.096	874.03566	0.48822
1	20.054	VV	0.097	2618.98275	1.46290
1	20.289	VV	0.087	125.90923	0.07033
1	20.461	VP	0.072	29.23556	0.01633
1	21.010	BV	0.195	743.34346	0.41521
1	21.315	VV	0.095	178.89119	0.09992
1	21.626	VV	0.112	459.18932	0.25649
1	21.839	VB	0.111	1580.09419	0.88260
1	22.104	BV	0.098	59.04801	0.03298
1	22.372	VP	0.124	86.77821	0.04847
1	22.917	VP	0.287	486.79063	0.27191
1	23.996	VB	0.151	1049.44021	0.58619
1	25.280	BB	0.145	88.14900	0.04924
1	26.668	PB	0.136	497.82316	0.27807
1	30.178	BP	0.167	419.41185	0.23427
1	33.212	PP	0.122	316.54324	0.17681
1	35.432	BP	0.100	227.55337	0.12711
1	37.211	BP	0.091	122.43848	0.06839
1	38.647	BB	0.077	52.39123	0.02926

Total Area = 179026.262

Sample name: yhok_5bar_280_20h_11
Sample note:
Submission time: Monday, May 31, 2010 11:20:51 AM
Operator:
Injection date: Tuesday, June 1, 2010 6:36:17 AM
GC Description: GC6820 - SN: CN 10536007
Signal description: FID1 B, back detector
Method: TestC5++
Method last saved: Friday, February 05, 2010 6:11:26 PM



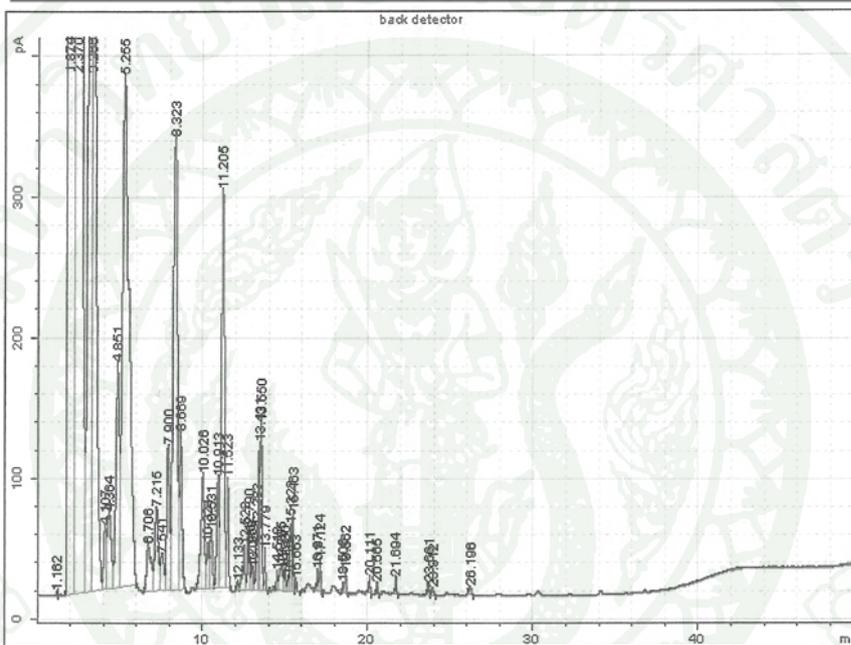
Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %
1	1.806	BV	0.258	98673.38802	41.04075
1	2.334	VV	0.259	33030.16842	13.73808
1	3.263	VV	0.405	17931.08044	7.45799
1	4.483	VV	0.324	1128.74623	0.46947
1	4.991	VV	0.192	1944.56088	0.80879
1	5.393	VB	0.362	9969.47384	4.14656
1	7.423	BV	0.277	998.86066	0.41545
1	7.711	VV	0.177	498.89695	0.20750
1	8.088	VV	0.143	1047.13352	0.43553
1	8.468	VV	0.206	5914.26384	2.45989
1	8.809	VB	0.138	1066.22589	0.44347
1	10.125	BV	0.232	605.92461	0.25202
1	10.417	VV	0.122	352.53605	0.14663
1	10.621	VV	0.131	455.54672	0.18947
1	11.009	VV	0.117	596.40581	0.24806
1	11.331	VV	0.155	4201.62134	1.74756
1	11.651	VB	0.110	526.12922	0.21883
1	12.683	PV	0.151	228.85825	0.09519
1	13.002	VV	0.109	399.69962	0.16625
1	13.186	VV	0.123	248.83504	0.10350
1	13.550	VV	0.087	280.05317	0.11648
1	13.833	VV	0.138	2673.88548	1.11214
1	14.101	VP	0.093	217.70075	0.09055
1	14.958	PV	0.099	107.65745	0.04478
1	15.249	VV	0.137	423.34646	0.17608
1	15.451	VV	0.098	208.75272	0.08683
1	15.888	VV	0.112	839.23272	0.34906
1	16.039	VV	0.104	1867.98887	0.77694
1	16.278	VP	0.075	148.51833	0.06177
1	17.242	BV	0.178	752.62334	0.31303
1	17.465	VV	0.090	254.02615	0.10566
1	17.827	VV	0.102	1149.63911	0.47816

1	17.990	VV	0.088	3035.84878	1.26269
1	18.211	VB	0.091	218.92016	0.09105
1	18.534	BV	0.106	53.83896	0.02239
1	18.830	VV	0.090	172.73331	0.07184
1	19.006	VV	0.172	1401.87815	0.58308
1	19.277	VV	0.097	474.69551	0.19744
1	19.580	VV	0.093	1643.96141	0.68376
1	19.757	VV	0.098	4731.70669	1.96804
1	19.965	VV	0.092	342.05695	0.14227
1	20.147	VV	0.114	163.46310	0.06799
1	20.675	VV	0.209	2083.73576	0.86668
1	20.987	VV	0.102	618.64269	0.25731
1	21.302	VV	0.113	1629.15182	0.67761
1	21.511	VV	0.107	5449.84105	2.26673
1	21.768	VV	0.120	394.29744	0.16400
1	22.033	VV	0.134	199.88229	0.08305
1	22.541	VV	0.264	2207.62312	0.91821
1	22.980	VV	0.111	471.75218	0.19621
1	23.334	VV	0.142	1325.40388	0.55127
1	23.600	VV	0.125	5519.85197	2.29585
1	23.910	VP	0.146	327.40141	0.13617
1	24.789	BV	0.190	1256.10842	0.52245
1	25.021	VV	0.179	638.86469	0.26572
1	25.380	VP	0.121	310.16443	0.12901
1	25.778	VV	0.184	759.10615	0.31573
1	26.159	VP	0.145	4768.89787	1.98350
1	27.674	PV	0.180	568.53549	0.23647
1	28.499	PP	0.117	126.86109	0.05276
1	28.998	VV	0.255	389.93225	0.16218
1	29.544	VB	0.172	3642.04943	1.51482
1	31.250	PV	0.178	455.20783	0.18933
1	32.067	PP	0.097	90.08141	0.03747
1	32.871	VB	0.136	2774.05980	1.15380
1	34.011	BV	0.159	428.61565	0.17827
1	34.356	VV	0.156	180.13303	0.07492
1	34.602	VP	0.084	76.03741	0.03163
1	35.145	BP	0.095	1351.98056	0.56232
1	35.985	PV	0.143	258.80982	0.10765
1	36.297	VB	0.192	140.73024	0.05853
1	36.928	BP	0.092	611.03361	0.25414
1	37.597	PB	0.105	84.84556	0.03529
1	38.417	BB	0.094	230.53994	0.09589
1	39.672	BP	0.083	77.00568	0.03203

Total Area = 240427.867

ภาคผนวกที่ ข (6)

Sample name: yhok_5bar_310_6h_4
 Sample note:
 Submission time: Saturday, June 5, 2010 11:15:52 AM
 Operator:
 Injection date: Saturday, June 5, 2010 5:04:27 PM
 GC Description: GC6820 - SN: CN 10536007
 Signal description: FID1 B, back detector
 Method: Test C5++
 Method last saved: Friday, February 05, 2010 6:11:26 PM

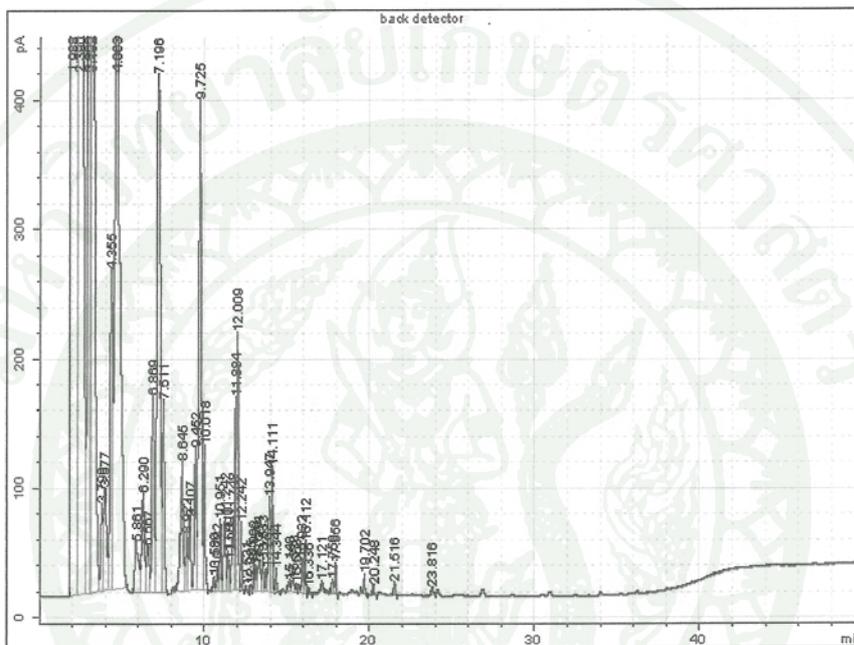


Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %
1	1.162	BB	0.010	1.69583	0.00073
1	1.874	PV	0.206	144545.06800	62.07841
1	2.370	VV	0.231	32428.09049	13.92704
1	3.266	VV	0.209	11378.87035	4.88693
1	3.330	VV	0.156	8365.00569	3.59256
1	4.107	VV	0.151	561.92590	0.24133
1	4.364	VV	0.200	907.08823	0.38957
1	4.851	VV	0.177	2285.34518	0.98150
1	5.255	VB	0.327	10117.23609	4.34509
1	6.706	BV	0.225	630.14174	0.27063
1	7.215	VV	0.180	884.88180	0.38003
1	7.541	VV	0.176	393.13682	0.16884
1	7.900	VV	0.142	1195.30624	0.51335
1	8.323	VV	0.217	5944.62649	2.55306
1	8.669	VB	0.135	1198.16731	0.51458
1	10.026	BV	0.180	1227.46118	0.52716
1	10.321	VV	0.122	319.67597	0.13729
1	10.531	VV	0.126	430.09792	0.18472
1	10.913	VV	0.116	699.98581	0.30063
1	11.205	VV	0.160	3780.21873	1.62351
1	11.523	VB	0.101	583.66956	0.25067
1	12.133	BV	0.094	52.23421	0.02243
1	12.523	VV	0.135	350.75801	0.15064
1	12.790	VV	0.112	367.88817	0.15800
1	12.968	VV	0.085	110.08527	0.04728

1	13.059	VV	0.069	94.10635	0.04042
1	13.283	VV	0.093	313.28785	0.13455
1	13.431	VV	0.083	682.79751	0.29324
1	13.550	VV	0.093	865.55582	0.37173
1	13.779	VP	0.075	151.28976	0.06498
1	14.518	PV	0.075	87.08888	0.03740
1	14.785	VV	0.170	260.37620	0.11182
1	14.980	VV	0.102	118.51018	0.05090
1	15.162	VV	0.076	62.16266	0.02670
1	15.323	VV	0.100	354.31384	0.15217
1	15.463	VV	0.087	335.14990	0.14394
1	15.663	VB	0.072	45.68152	0.01962
1	16.971	BV	0.090	99.52821	0.04274
1	17.124	VP	0.076	125.21020	0.05377
1	18.506	PV	0.080	48.63974	0.02089
1	18.662	VP	0.078	85.18303	0.03658
1	20.111	BP	0.074	61.14864	0.02626
1	20.565	BP	0.086	45.49799	0.01954
1	21.694	BP	0.094	76.45357	0.03283
1	23.661	BV	0.108	69.17971	0.02971
1	23.912	VB	0.113	43.65474	0.01875
1	26.196	BB	0.132	59.26747	0.02545

Total Area = 232842.743

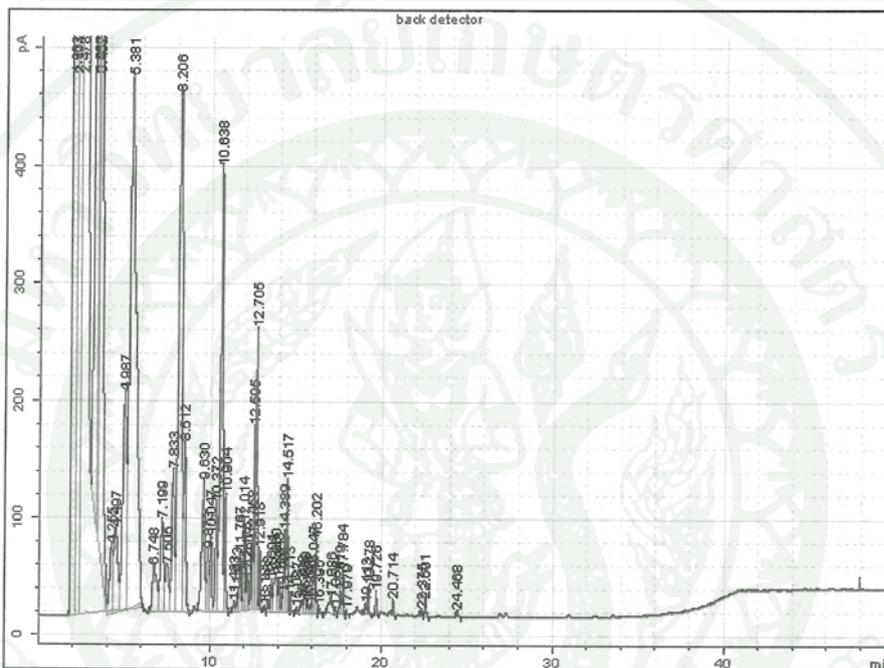
Sample name: yhok_5bar_310_12h_7
Sample note:
Submission time: Saturday, June 5, 2010 11:15:52 AM
Operator:
Injection date: Saturday, June 5, 2010 11:10:27 PM
GC Description: GC6820 - SN: CN 10536007
Signal description: FID1 B, back detector
Method: Test C5++
Method last saved: Friday, February 05, 2010 6:11:26 PM



Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %
1	1.988	PV	0.190	154975.22725	61.58394
1	2.390	VV	0.195	35063.47245	13.93350
1	2.996	VV	0.092	4991.51261	1.98352
1	3.102	VV	0.076	5236.67631	2.08095
1	3.133	VV	0.147	10653.13994	4.23334
1	3.799	VV	0.137	632.63744	0.25140
1	3.977	VV	0.170	993.78230	0.39491
1	4.355	VV	0.146	2642.48825	1.05007
1	4.663	VB	0.257	10367.61253	4.11987
1	5.861	PV	0.192	617.21991	0.24527
1	6.290	VV	0.143	907.23757	0.36052
1	6.567	VV	0.139	425.02361	0.16890
1	6.869	VV	0.122	1389.47577	0.55215
1	7.196	VV	0.178	6001.88677	2.38503
1	7.511	VB	0.118	1247.82921	0.49586
1	8.645	BV	0.150	1190.00276	0.47288
1	8.922	VV	0.112	369.51717	0.14684
1	9.107	VV	0.111	480.16274	0.19081
1	9.452	VV	0.107	813.64853	0.32333
1	9.725	VV	0.142	4314.18566	1.71437
1	10.018	VP	0.091	677.62113	0.26927
1	10.580	PV	0.108	79.64750	0.03165
1	10.782	VV	0.090	111.09215	0.04415
1	10.951	VV	0.101	367.92660	0.14621
1	11.242	VV	0.127	522.24666	0.20753
1	11.410	VV	0.073	151.23672	0.06010
1	11.509	VV	0.078	117.98577	0.04689
1	11.748	VV	0.104	436.00158	0.17326
1	11.884	VV	0.090	879.98145	0.34969
1	12.009	VV	0.098	1352.85070	0.53759
1	12.242	VB	0.071	241.48231	0.09596
1	12.531	PP	0.081	14.09321	0.00560
1	12.805	BV	0.101	37.92092	0.01507
1	12.999	VV	0.098	133.11962	0.05290
1	13.156	VV	0.092	121.73533	0.04838
1	13.314	VV	0.154	268.51901	0.10670
1	13.533	VV	0.097	161.60463	0.06422
1	13.752	VV	0.087	102.00608	0.04054
1	13.947	VV	0.138	651.43174	0.25887
1	14.111	VV	0.094	596.25609	0.23694
1	14.344	VB	0.081	96.68384	0.03842
1	15.148	BV	0.117	73.29214	0.02912
1	15.378	VV	0.159	112.02432	0.04452
1	15.568	VV	0.080	33.99846	0.01351
1	15.932	BV	0.112	196.92737	0.07825
1	16.112	VP	0.084	218.22817	0.08672
1	16.336	BP	0.089	27.95682	0.01111
1	17.121	BB	0.123	71.37158	0.02836
1	17.759	BV	0.117	89.97562	0.03575
1	17.956	VP	0.087	131.48544	0.05225
1	19.702	BP	0.097	102.82181	0.04086
1	20.248	PP	0.094	45.15236	0.01794
1	21.516	PP	0.105	66.41426	0.02639
1	23.816	BP	0.118	44.93375	0.01786

Total Area = 251648.764

Sample name: yhok_5bar_310_20h_11
Sample note:
Submission time: Saturday, June 5, 2010 11:16:14 AM
Operator:
Injection date: Sunday, June 6, 2010 6:36:03 AM
GC Description: GC6820 - SN: CN 10536007
Signal description: FID1 B, back detector
Method: Test C5++
Method last saved: Friday, February 05, 2010 6:11:26 PM

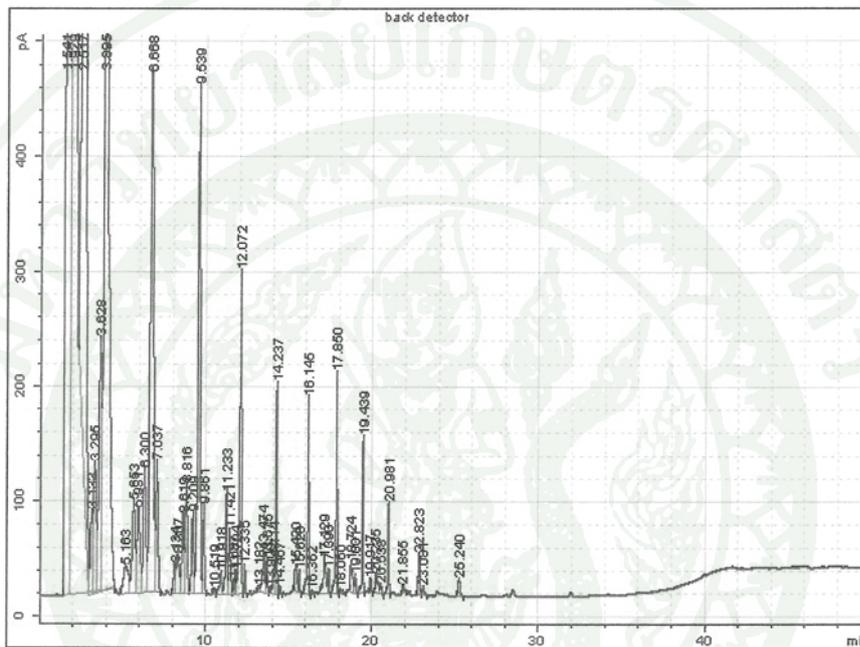


Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %
1	1.962	PV S	0.169	140945.53308	48.96872
1	2.171	VV S	0.132	40895.92653	14.20848
1	2.478	VB S	0.345	41260.60332	14.33518
1	3.357	BV T	0.157	8589.57631	2.98428
1	3.407	VV T	0.033	1406.48082	0.48865
1	3.432	VV T	0.236	9974.18177	3.46533
1	4.255	VV T	0.154	730.89992	0.25394
1	4.497	VV T	0.209	1234.16190	0.42878
1	4.987	VV T	0.174	2641.99593	0.91791
1	5.381	VB T	0.316	11868.38136	4.12343
1	6.748	BV	0.207	702.77626	0.24417
1	7.199	VV	0.168	1104.59089	0.38377
1	7.505	VV	0.167	565.38382	0.19643
1	7.833	VV	0.133	1298.88879	0.45127
1	8.206	VV	0.183	6845.14629	2.37821
1	8.512	VB	0.120	1353.17012	0.47013
1	9.630	BV	0.146	1356.47533	0.47128
1	9.873	VV	0.114	444.89929	0.15457
1	10.047	VV	0.104	538.39115	0.18705
1	10.372	VV	0.102	714.82070	0.24835
1	10.638	VV	0.126	4031.62546	1.40071
1	10.904	VP	0.093	641.97725	0.22304
1	11.433	PV	0.097	68.90533	0.02394
1	11.613	VV	0.090	103.41428	0.03593
1	11.767	VV	0.094	349.17443	0.12131
1	12.014	VV	0.109	579.01630	0.20117
1	12.176	VV	0.075	192.13618	0.06675
1	12.261	VV	0.071	126.40631	0.04392
1	12.458	VV	0.092	429.65578	0.14928
1	12.595	VV	0.073	854.87129	0.29701
1	12.705	VV	0.089	1513.66458	0.52589
1	12.918	VB	0.066	221.51573	0.07696

1	13.188	PP	0.063	22.42931	0.00779
1	13.408	VV	0.102	70.57866	0.02452
1	13.601	VV	0.078	158.80247	0.05517
1	13.860	VV	0.172	450.77042	0.15661
1	14.043	VV	0.089	180.41771	0.06268
1	14.225	VV	0.077	85.34828	0.02965
1	14.389	VV	0.097	505.70694	0.17570
1	14.517	VV	0.074	583.38746	0.20269
1	14.713	VB	0.073	86.36930	0.03001
1	15.087	PB	0.094	30.70894	0.01067
1	15.398	BV	0.114	96.44767	0.03351
1	15.569	VV	0.133	157.48884	0.05472
1	15.736	VV	0.071	53.32313	0.01853
1	15.891	VV	0.089	54.11270	0.01880
1	16.047	VV	0.097	247.57425	0.08601
1	16.202	VP	0.076	311.57831	0.10825
1	16.395	VP	0.072	36.28969	0.01261
1	17.086	PV	0.196	222.53729	0.07732
1	17.354	VP	0.065	21.90731	0.00761
1	17.619	BV	0.089	135.32864	0.04702
1	17.784	VP	0.075	184.89784	0.06424
1	17.979	BB	0.069	16.55988	0.00575
1	19.113	PV	0.083	61.64629	0.02142
1	19.278	VP	0.063	108.09159	0.03755
1	19.726	PP	0.079	106.42743	0.03698
1	20.714	BP	0.076	68.23067	0.02371
1	22.375	PV	0.090	40.02108	0.01390
1	22.601	VP	0.110	105.86166	0.03678
1	24.468	BP	0.116	40.18541	0.01396

Total Area = 287827.676

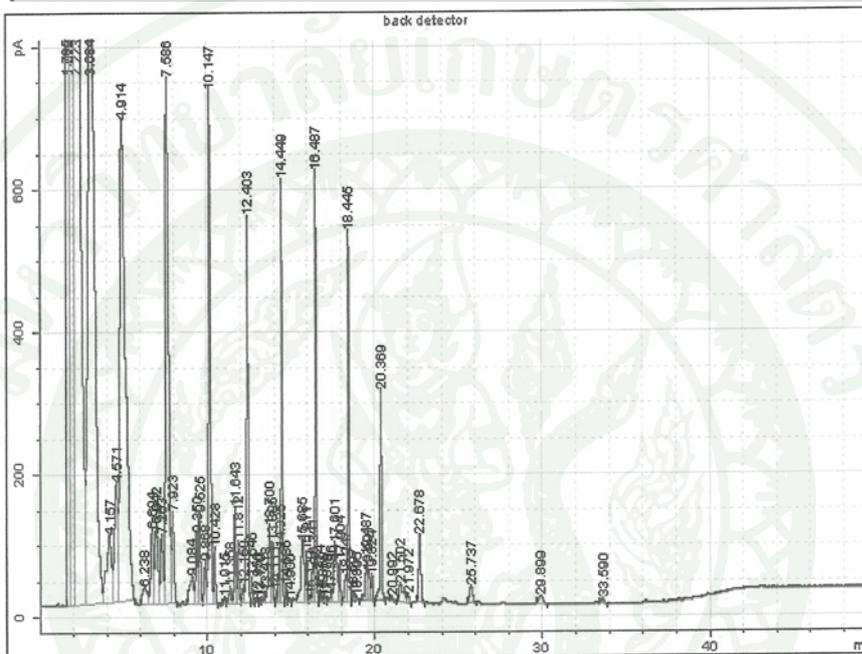
Sample name: 1Mn_5bar_280_16h_9
Sample note:
Submission time: Saturday, November 13, 2010 1:12:57 PM
Operator:
Injection date: Sunday, November 14, 2010 4:29:37 AM
GC Description: GC6820 - SN: CN 10536007
Signal description: FID1 B, back detector
Method: Test C5++
Method last saved: Friday, February 05, 2010 6:11:26 PM



Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %
1	1.541	PV S	0.166	117266.88109	53.02215
1	1.929	VB S	0.286	39725.82360	17.96201
1	2.517	BV T	0.212	17929.10861	8.10664
1	3.133	VV T	0.116	586.07335	0.26499
1	3.295	VV T	0.159	1441.60713	0.65182
1	3.628	VV T	0.145	2465.73956	1.11488
1	3.895	VB T	0.240	12438.15393	5.62390
1	5.163	BV	0.251	521.93094	0.23599
1	5.653	VV	0.179	1054.22925	0.47667
1	5.931	VV	0.166	983.67776	0.44477
1	6.300	VV	0.148	1200.94877	0.54301
1	6.668	VV	0.173	6609.94918	2.98868
1	7.037	VB	0.127	1091.70445	0.49361
1	8.134	PV	0.126	249.85822	0.11297
1	8.307	VV	0.138	393.87191	0.17809
1	8.619	VV	0.125	665.31734	0.30082
1	8.816	VV	0.108	801.58694	0.36244
1	9.209	VV	0.106	581.61051	0.26297
1	9.539	VV	0.118	4166.92515	1.88407
1	9.861	VB	0.098	509.22062	0.23024
1	10.519	BV	0.111	47.59781	0.02152
1	10.918	VV	0.134	209.02260	0.09451
1	11.233	VV	0.101	618.61483	0.27971
1	11.421	VV	0.095	387.82715	0.17536
1	11.687	VV	0.077	70.23789	0.03176
1	11.794	VV	0.080	115.42548	0.05219
1	12.072	VP	0.100	2062.36986	0.93250
1	12.335	VP	0.078	125.33086	0.05667
1	13.182	BV	0.090	40.56422	0.01834
1	13.474	VV	0.118	353.40567	0.15979
1	13.675	VB	0.085	175.62141	0.07941
1	13.900	BV	0.078	35.10309	0.01587
1	14.114	VV	0.094	192.44755	0.08702
1	14.237	VP	0.074	917.23882	0.41473
1	14.467	BB	0.061	31.59739	0.01429
1	15.420	BV	0.128	233.93051	0.10577
1	15.628	VP	0.070	94.20351	0.04259
1	16.145	BP	0.080	913.55310	0.41306
1	16.362	BB	0.095	25.16061	0.01138
1	17.129	BV	0.160	382.81792	0.17309
1	17.390	VP	0.072	101.67066	0.04597
1	17.850	BP	0.076	955.29282	0.43194
1	18.060	BP	0.148	44.46237	0.02010
1	18.724	BV	0.136	279.17974	0.12623
1	19.001	VP	0.074	80.24696	0.03628
1	19.439	BP	0.078	693.06402	0.31337
1	19.917	PB	0.084	66.86258	0.03023
1	20.235	PV	0.151	199.03478	0.08999
1	20.538	VP	0.075	46.38327	0.02097
1	20.981	BP	0.084	420.96288	0.19034
1	21.855	PB	0.137	76.68336	0.03467
1	22.823	BV	0.114	263.10896	0.11896
1	23.081	VB	0.127	73.95663	0.03344
1	25.240	BP	0.145	148.62643	0.06720

Total Area = 221165.824

Sample name: 1Mn_5bar_280_24h
 Sample note:
 Submission time: Saturday, November 13, 2010 12:31:28 PM
 Operator:
 Injection date: Sunday, November 14, 2010 12:34:18 PM
 GC Description: GC6820 - SN: CN 10536007
 Signal description: FID1 B, back detector
 Method: Test C5++
 Method last saved: Friday, February 05, 2010 6:11:26 PM



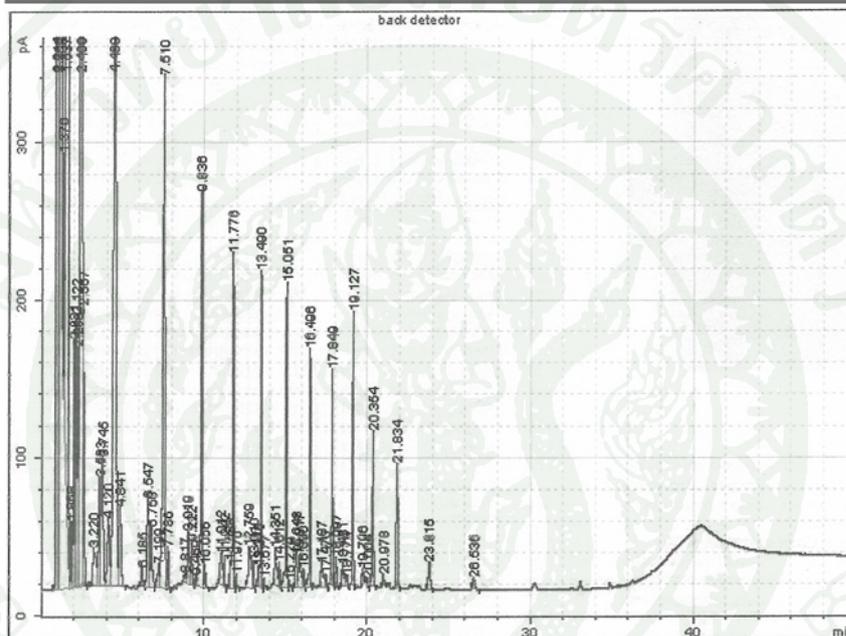
Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %
1	1.705	PV	0.124	64668.02979	24.69392
1	1.816	VV	0.129	58388.89146	22.29619
1	2.223	VV	0.256	40783.78142	15.57356
1	3.084	VV	0.314	26610.36988	10.16135
1	4.157	VV	0.252	1989.08733	0.75955
1	4.571	VV	0.173	2355.21458	0.89935
1	4.914	VB	0.285	15926.61077	6.08168
1	6.238	PV	0.239	499.68200	0.19081
1	6.694	VV	0.138	1204.94866	0.46012
1	6.942	VV	0.154	1387.35052	0.52213
1	7.263	VV	0.120	980.95052	0.37458
1	7.586	VV	0.152	9415.18016	3.59525
1	7.923	VB	0.114	1193.36676	0.45570
1	9.084	PV	0.203	670.20276	0.25592
1	9.350	VV	0.106	835.19427	0.31892
1	9.525	VV	0.101	995.27870	0.38005
1	9.868	VV	0.108	482.84858	0.18438
1	10.147	VV	0.107	5705.86317	2.17882
1	10.428	VB	0.093	504.77179	0.19275
1	11.015	BV	0.102	62.07498	0.02370
1	11.358	VV	0.128	216.20064	0.08256
1	11.643	VV	0.097	855.93776	0.32685
1	11.812	VV	0.085	543.03167	0.20736
1	12.150	VV	0.112	208.01349	0.07943
1	12.403	VP	0.096	3535.85977	1.35019
1	12.646	VB	0.071	160.60983	0.06133
1	12.956	BP	0.081	38.71470	0.01478
1	13.170	VV	0.087	42.34088	0.01617
1	13.418	VV	0.099	119.64110	0.04569
1	13.700	VV	0.113	952.58302	0.36375
1	13.895	VV	0.087	478.35004	0.18266
1	14.111	VV	0.077	82.70504	0.03158

1	14.325	VV	0.094	530.25105	0.20248
1	14.449	VV	0.084	3224.55675	1.23132
1	14.686	VV	0.076	126.53057	0.04832
1	14.900	VV	0.112	47.56901	0.01816
1	15.685	BV	0.169	1171.95201	0.44752
1	15.911	VV	0.087	408.68739	0.15606
1	16.129	VV	0.095	66.05292	0.02522
1	16.341	VV	0.107	453.74691	0.17327
1	16.487	VP	0.086	3330.39092	1.27173
1	16.724	VV	0.080	93.54413	0.03572
1	16.860	VV	0.090	49.39440	0.01886
1	17.079	VV	0.136	58.41291	0.02231
1	17.396	VV	0.120	147.91295	0.05648
1	17.601	VV	0.174	1090.88348	0.41656
1	17.904	VV	0.093	342.82721	0.13091
1	18.247	VV	0.122	323.83455	0.12366
1	18.445	VP	0.093	3057.48572	1.16752
1	18.697	VV	0.115	96.03400	0.03667
1	18.895	VB	0.100	44.25714	0.01690
1	19.487	BV	0.132	547.21983	0.20896
1	19.591	VV	0.105	354.99432	0.13556
1	19.824	VP	0.097	232.32312	0.08871
1	20.369	BB	0.110	2152.90247	0.82210
1	20.992	PB	0.116	41.64589	0.01590
1	21.502	BV	0.224	452.20521	0.17268
1	21.972	VP	0.130	105.37105	0.04024
1	22.678	BP	0.147	911.03813	0.34789
1	25.737	BP	0.176	281.16357	0.10736
1	29.899	BP	0.257	191.39277	0.07308
1	33.590	PP	0.153	70.05877	0.02675

Total Area = 261878.325

ภาคผนวกที่ ข (8)

Sample name: 2Mn_repeat_8h
 Sample note:
 Submission time: 25 November 2010 4:28:56 PM
 Operator:
 Injection date: 26 November 2010 12:25:48 AM
 GC Description: GC6820 – SN: CN 10536007
 Signal description: FID1 B, back detector
 Method: Test C5++
 Method last saved: 11 November 2010 12:44:43 PM

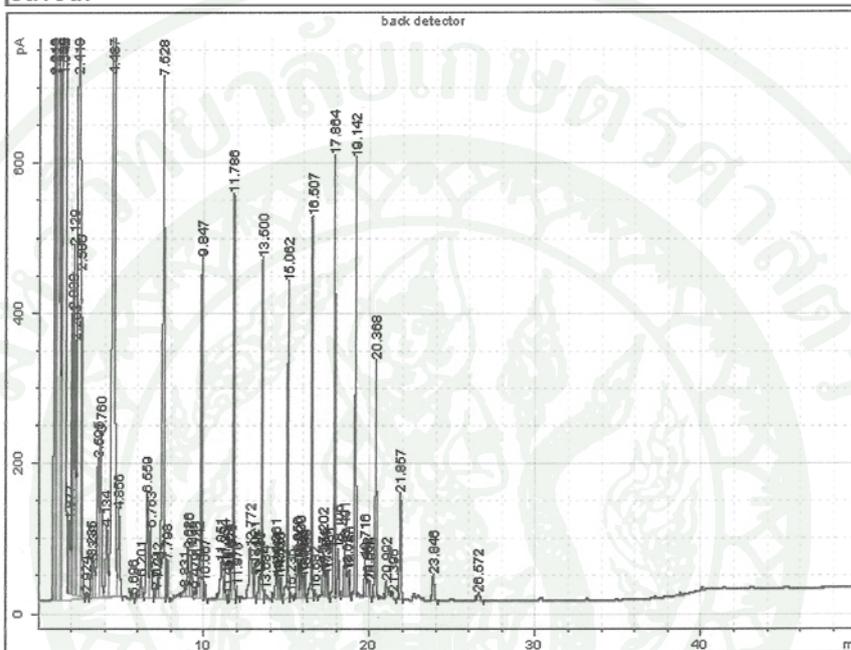


Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %
1	0.914	PV S	0.041	118990.68696	52.56494
1	0.998	VV S	0.064	34369.35211	15.18289
1	1.168	VB S	0.102	24036.88281	10.61845
1	1.376	BV T	0.042	459.77571	0.20311
1	1.537	VV T	0.091	14537.62890	6.42210
1	1.868	VV T	0.121	327.28317	0.14458
1	2.031	VV T	0.069	732.63132	0.32364
1	2.122	VV T	0.083	965.39480	0.42647
1	2.256	VV T	0.079	793.14318	0.35038
1	2.409	VV T	0.108	8530.06098	3.76821
1	2.567	VB T	0.072	856.22665	0.37824
1	3.220	PV	0.174	317.25235	0.14015
1	3.583	VV	0.122	556.81696	0.24598
1	3.745	VV	0.128	690.31131	0.30495
1	4.120	VV	0.133	398.19089	0.17590
1	4.469	VV	0.146	5407.43211	2.38877
1	4.841	VB	0.129	423.62228	0.18714
1	6.185	PB	0.096	82.43659	0.03642
1	6.547	BV	0.109	431.34600	0.19055
1	6.750	VB	0.114	290.22771	0.12821
1	7.199	BV	0.113	121.45293	0.05365
1	7.510	VV	0.111	2499.17822	1.10403
1	7.786	VP	0.080	138.74663	0.06129
1	8.817	BV	0.090	37.61066	0.01661
1	9.019	VV	0.121	284.85518	0.12584
1	9.222	VP	0.085	152.12780	0.06720
1	9.469	BV	0.081	30.57649	0.01351
1	9.836	VV	0.092	1572.59562	0.69470
1	10.056	VB	0.073	61.56155	0.02720

1	11.012	BV	0.133	205.99152	0.09100
1	11.242	VP	0.071	89.33498	0.03946
1	11.588	BV	0.080	92.83024	0.04101
1	11.776	VP	0.076	1052.82377	0.46509
1	11.970	VP	0.069	38.56123	0.01703
1	12.759	BV	0.156	319.08454	0.14096
1	13.010	VP	0.069	76.28359	0.03370
1	13.313	BV	0.076	64.90236	0.02867
1	13.375	VV	0.046	44.72466	0.01976
1	13.490	VP	0.070	892.82185	0.39441
1	13.677	VB	0.078	33.66602	0.01487
1	14.351	BV	0.128	221.22674	0.09773
1	14.612	VP	0.066	64.88046	0.02866
1	15.051	BV	0.073	926.85582	0.40944
1	15.224	VB	0.087	25.62098	0.01132
1	15.648	PV	0.101	132.14161	0.05837
1	15.817	VV	0.142	202.91188	0.08964
1	16.090	VB	0.065	49.67104	0.02194
1	16.496	BB	0.072	697.23646	0.30801
1	17.187	BB	0.146	152.05208	0.06717
1	17.470	BP	0.062	30.67373	0.01355
1	17.849	BP	0.064	561.23610	0.24793
1	18.097	BB	0.088	101.03981	0.04464
1	18.481	PB	0.125	122.62445	0.05417
1	18.774	BP	0.066	29.41319	0.01299
1	19.127	BP	0.066	728.81360	0.32196
1	19.706	PB	0.093	63.26958	0.02795
1	20.004	PP	0.030	4.22688	0.00187
1	20.354	BB	0.078	480.31002	0.21218
1	20.978	PB	0.103	46.82013	0.02068
1	21.834	BP	0.100	494.26495	0.21834
1	23.815	BB	0.133	146.99540	0.06494
1	26.536	BP	0.177	80.21455	0.03544

Total Area = 226368.932

Sample name: 2Mn_repeat_16h
Sample note:
Submission time: 25 November 2010 4:29:46 PM
Operator:
Injection date: 26 November 2010 8:17:25 AM
GC Description: GC6820 - SN: CN 10536007
Signal description: FID1 B, back detector
Method: Test C5++
Method last saved: 11 November 2010 12:44:43 PM



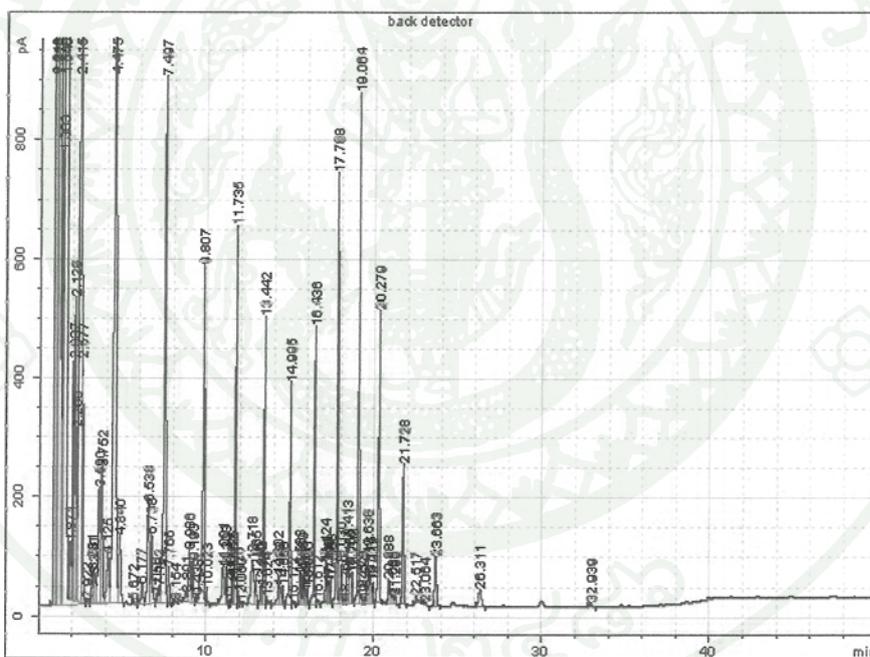
Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %
1	0.918	BV S	0.044	213276.70192	46.62509
1	1.012	VV S	0.064	72819.25181	15.91925
1	1.172	VV S	0.087	48639.21941	10.63317
1	1.384	VV S	0.072	3030.21225	0.66244
1	1.542	VB S	0.104	36308.98094	7.93762
1	1.877	BV X	0.100	657.35853	0.14371
1	2.038	VV X	0.068	1720.32303	0.37609
1	2.129	VV X	0.082	2546.30905	0.55666
1	2.263	VV X	0.074	1684.69191	0.36830
1	2.418	VV X	0.102	20080.83709	4.38994
1	2.580	VV X	0.075	2246.93800	0.49121
1	2.924	VV T	0.092	40.47114	0.00885
1	3.235	VV T	0.103	393.46039	0.08602
1	3.330	VV T	0.112	427.89073	0.09354
1	3.595	VV T	0.115	1451.65387	0.31735
1	3.760	VV T	0.122	1822.80305	0.39849
1	4.134	VV T	0.139	891.04705	0.19479
1	4.487	VV T	0.149	12678.07985	2.77160
1	4.856	VB T	0.127	968.70374	0.21177
1	5.696	BP	0.096	29.90563	0.00654
1	6.201	BV	0.128	255.39730	0.05583
1	6.559	VV	0.118	1096.98894	0.23982
1	6.763	VV	0.110	731.99511	0.16002
1	7.079	VV	0.073	74.83997	0.01636
1	7.212	VV	0.090	172.20320	0.03765
1	7.528	VV	0.108	5281.23515	1.15455
1	7.798	VP	0.082	265.92092	0.05813
1	8.831	PV	0.124	125.64165	0.02747
1	9.026	VV	0.116	565.93578	0.12372
1	9.235	VB	0.087	306.79461	0.06707
1	9.479	BV	0.081	64.44400	0.01409
1	9.742	VV	0.093	413.48780	0.09039
1	9.847	VV	0.077	2343.48256	0.51232

1	10.067	VP	0.068	95.10886	0.02079
1	11.051	BV	0.146	570.29286	0.12467
1	11.254	VP	0.074	217.66158	0.04758
1	11.456	BV	0.062	19.84978	0.00434
1	11.601	VV	0.068	179.00825	0.03913
1	11.676	VV	0.049	149.32220	0.03264
1	11.786	VP	0.072	2510.50845	0.54883
1	11.978	VB	0.075	88.39169	0.01932
1	12.772	BV	0.161	837.47572	0.18308
1	13.021	VP	0.068	203.83051	0.04456
1	13.321	VV	0.078	159.73120	0.03492
1	13.389	VV	0.049	107.72184	0.02355
1	13.500	VP	0.069	2007.67597	0.43890
1	13.684	VB	0.097	80.28032	0.01755
1	14.361	BV	0.088	307.84604	0.06730
1	14.444	VV	0.056	116.27550	0.02542
1	14.520	VV	0.055	88.26701	0.01930
1	14.620	VP	0.068	137.78699	0.03012
1	15.062	BV	0.069	1898.93645	0.41513
1	15.235	VB	0.082	44.03040	0.00963
1	15.656	PV	0.100	336.81605	0.07363
1	15.830	VV	0.096	319.48824	0.06984
1	15.926	VV	0.057	126.55724	0.02767
1	15.999	VV	0.057	106.06904	0.02319
1	16.099	VP	0.065	149.46435	0.03267
1	16.507	VV	0.071	2319.05885	0.50698
1	16.682	VP	0.094	66.39328	0.01451
1	17.202	BV	0.103	388.88682	0.08502
1	17.315	VV	0.053	128.18925	0.02802
1	17.384	VV	0.058	117.01150	0.02558
1	17.481	VP	0.065	150.85892	0.03298
1	17.864	VV	0.066	2557.99091	0.55921
1	18.106	VV	0.092	391.15343	0.08551
1	18.491	VV	0.102	472.87923	0.10338
1	18.627	VV	0.105	257.57502	0.05631
1	18.785	VP	0.063	145.58856	0.03183
1	19.142	VB	0.065	2468.01382	0.53954

1	19.716	PV	0.091	333.15822	0.07283
1	19.862	VV	0.097	166.68722	0.03644
1	20.015	VP	0.063	93.37301	0.02041
1	20.368	BB	0.076	1611.62552	0.35232
1	20.992	PB	0.126	186.74981	0.04083
1	21.396	PP	0.038	6.40413	0.00140
1	21.857	BP	0.094	871.44643	0.19051
1	23.846	BB	0.135	299.74786	0.06553
	26.572	BP	0.166	124.60792	0.02724

Total Area = 457429.003

Sample name: 2Mn_repeat_24h
 Sample note:
 Submission time: 25 November 2010 4:29:41 PM
 Operator:
 Injection date: 26 November 2010 4:15:43 PM
 GC Description: GC6820 - SN: CN 10536007
 Signal description: FID1 B, back detector
 Method: Test C5++
 Method last saved: 11 November 2010 12:44:43 PM



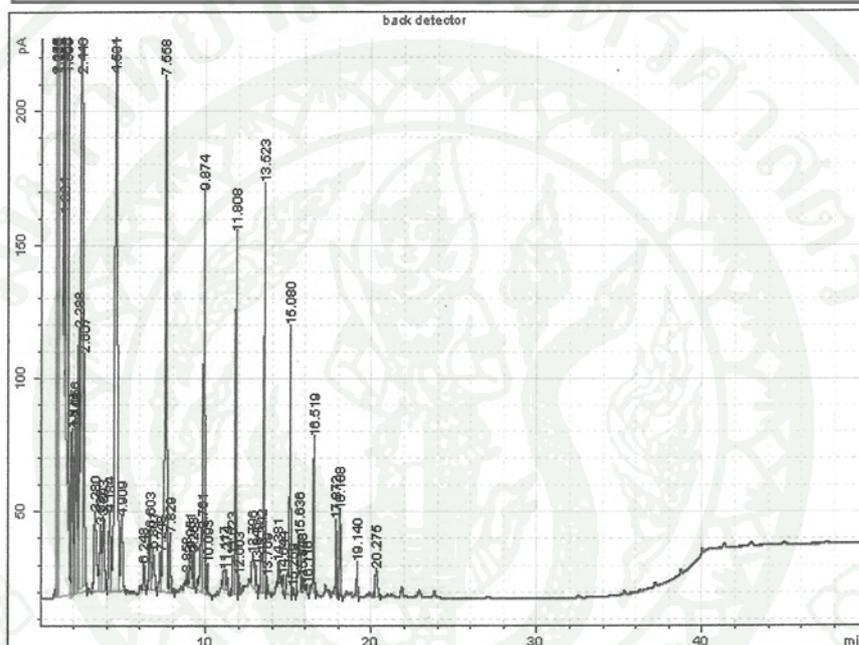
Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %
1	0.916	PV S	0.044	237304.84281	47.56146
1	1.010	VV S	0.065	76855.70893	15.40369
1	1.170	VV S	0.087	50838.02935	10.18913
1	1.383	VV S	0.069	3160.31095	0.63340
1	1.540	VB S	0.104	37715.32362	7.55904
1	1.871	BV X	0.102	651.44632	0.13057
1	2.037	VV X	0.067	1813.99862	0.36357
1	2.128	VV X	0.082	2803.86076	0.56196
1	2.260	VV X	0.075	1466.07585	0.29384
1	2.415	VV X	0.104	20536.62161	4.11602
1	2.577	VV X	0.074	2040.79532	0.40902
1	2.922	VV T	0.092	44.23053	0.00886
1	3.231	VV T	0.103	397.78455	0.07973
1	3.330	VV T	0.142	402.17482	0.08061
1	3.590	VV T	0.116	1513.06302	0.30325
1	3.752	VV T	0.124	1899.05337	0.38061
1	4.125	VV T	0.141	800.36335	0.16041
1	4.475	VV T	0.145	13128.78569	2.63132
1	4.840	VB T	0.125	933.74351	0.18714
1	5.672	BB	0.101	36.53478	0.00732
1	6.177	BV	0.124	285.70728	0.05726
1	6.538	VV	0.116	1325.67419	0.26570
1	6.738	VV	0.116	891.86042	0.17875
1	7.056	VV	0.088	91.63221	0.01837
1	7.182	VV	0.091	185.18788	0.03712
1	7.497	VV	0.107	6638.24082	1.33046
1	7.766	VP	0.082	311.91755	0.06252
1	8.154	PB	0.081	27.77864	0.00557
1	8.801	PV	0.134	162.28857	0.03253
1	8.986	VV	0.125	753.91090	0.15110
1	9.193	VV	0.084	389.30688	0.07803
1	9.438	VV	0.086	77.56158	0.01555
1	9.807	VV	0.090	3470.18592	0.69551

1	10.023	VP	0.065	112.01873	0.02245
1	11.001	BV	0.163	711.93814	0.14269
1	11.203	VP	0.071	271.07126	0.05433
1	11.408	BV	0.065	26.23289	0.00526
1	11.553	VV	0.073	217.77649	0.04365
1	11.625	VV	0.052	177.61669	0.03560
1	11.735	VP	0.070	2857.59665	0.57273
1	11.925	VV	0.063	87.77675	0.01759
1	12.050	VV	0.071	16.71197	0.00335
1	12.718	BV	0.162	904.19316	0.18122
1	12.965	VP	0.068	220.05430	0.04410
1	13.262	VV	0.083	176.75644	0.03543
1	13.330	VV	0.052	115.10741	0.02307
1	13.442	VV	0.068	2123.91630	0.42568
1	13.624	VV	0.101	91.84916	0.01841
1	14.302	VV	0.097	342.69950	0.06869
1	14.382	VV	0.086	209.04111	0.04190
1	14.556	VP	0.066	139.84650	0.02803
1	14.995	VP	0.072	1759.00842	0.35255
1	15.172	VB	0.095	45.44686	0.00911
1	15.588	PV	0.100	334.87996	0.06712
1	15.759	VV	0.090	276.53550	0.05542
1	15.857	VV	0.057	107.49409	0.02154
1	15.931	VV	0.059	93.18884	0.01868
1	16.030	VP	0.066	128.95142	0.02584
1	16.436	VV	0.068	2081.98100	0.41728
1	16.612	VP	0.095	61.85300	0.01240
1	17.124	BV	0.092	409.37087	0.08205
1	17.246	VV	0.055	141.62185	0.02838
1	17.309	VV	0.054	122.69907	0.02459
1	17.408	VP	0.060	171.03861	0.03428
1	17.788	VV	0.066	3141.45621	0.62962
1	18.030	VV	0.098	420.55043	0.08429
1	18.269	VV	0.108	51.06327	0.01023
1	18.413	VV	0.094	643.23402	0.12892
1	18.550	VV	0.094	367.67746	0.07369
1	18.703	VV	0.067	228.27554	0.04575
1	19.064	VV	0.067	3787.46717	0.75910
1	19.224	VV	0.101	84.63252	0.01696
1	19.417	VV	0.093	39.77138	0.00797
1	19.638	VV	0.099	567.22882	0.11369
1	19.775	VV	0.096	271.59323	0.05443
1	19.932	VP	0.065	153.33571	0.03073
1	20.279	VB	0.078	2403.40870	0.48170
1	20.888	PV	0.123	325.86449	0.06531
	21.085	VV	0.117	133.88146	0.02683
1	21.280	VP	0.077	67.85063	0.01360
1	21.728	BB	0.099	1494.30992	0.29949
1	22.517	PB	0.136	123.69109	0.02479
1	23.064	PP	0.088	20.04204	0.00402
1	23.663	BB	0.136	709.86909	0.14227
1	26.311	BP	0.180	355.19653	0.07119
1	32.939	PP	0.136	62.91017	0.01261

Total Area = 498943.583

ภาคผนวกที่ ข (9)

Sample name: 3Mn_280_5bar_8h
 Sample note:
 Submission time: 22 November 2010 7:42:27 AM
 Operator:
 Injection date: 22 November 2010 3:39:21 PM
 GC Description: GC6820 - SN: CN 10536007
 Signal description: FID1 B, back detector
 Method: Test C5++
 Method last saved: 11 November 2010 12:44:43 PM

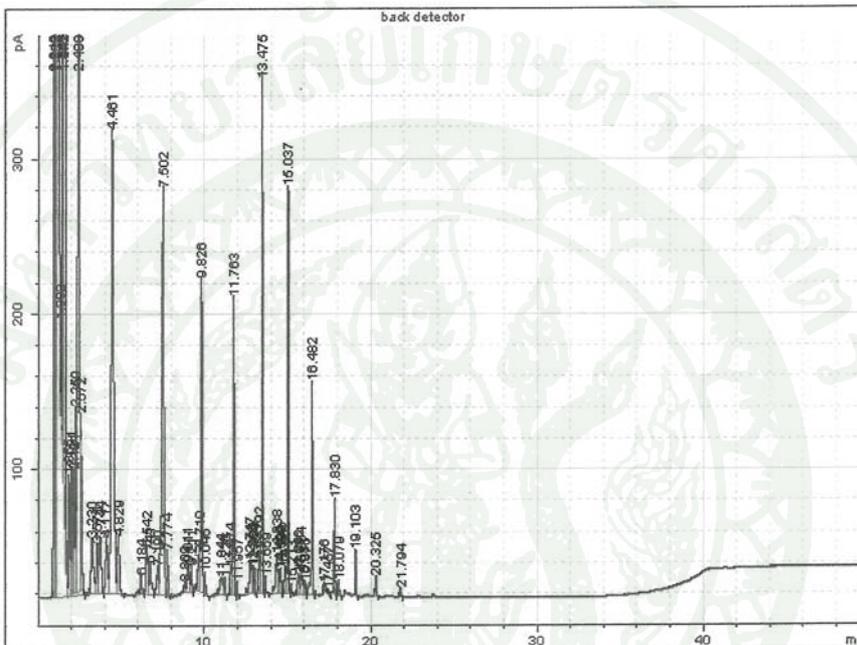


Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %
1	0.925	BV S	0.024	20092.35257	20.09060
1	0.948	VV S	0.039	26685.54076	26.68322
1	1.015	VV S	0.069	19601.02087	19.59932
1	1.179	VB S	0.112	12067.95304	12.06690
1	1.394	BV X	0.036	104.84166	0.10483
1	1.486	VV T	0.037	607.60648	0.60755
1	1.556	VV T	0.080	5106.98047	5.10654
1	1.877	VV T	0.091	388.36965	0.38834
1	2.056	VV T	0.072	325.25945	0.32523
1	2.148	VV T	0.078	330.35201	0.33032
1	2.288	VV T	0.074	486.09892	0.48606
1	2.440	VV T	0.100	3292.26979	3.29198
1	2.607	VB T	0.080	470.69036	0.47065
1	3.280	BV	0.141	311.12270	0.31110
1	3.632	VV	0.118	200.94223	0.20092
1	3.803	VV	0.128	240.63073	0.24061
1	4.184	VV	0.123	248.27073	0.24825
1	4.531	VV	0.153	2351.85556	2.35165
1	4.909	VP	0.127	227.94220	0.22792
1	6.248	PP	0.100	64.23841	0.06423
1	6.603	BV	0.114	173.90929	0.17389
1	6.801	VB	0.123	136.64226	0.13663
1	7.248	PV	0.104	109.83182	0.10982
1	7.558	VV	0.116	1581.59222	1.58145
1	7.829	VP	0.087	129.13036	0.12912
1	8.858	BV	0.084	27.10089	0.02710
1	9.051	VV	0.129	140.05353	0.14004
1	9.263	VB	0.086	74.42732	0.07442

1	9.761	BV	0.125	223.69874	0.22368
1	9.874	VV	0.083	816.67928	0.81661
1	10.093	VB	0.074	54.83986	0.05484
1	11.117	BV	0.134	84.03909	0.08403
1	11.274	VB	0.058	26.97572	0.02697
1	11.623	PV	0.115	115.09449	0.11508
1	11.808	VP	0.069	614.84283	0.61479
1	12.003	VP	0.051	18.86197	0.01886
1	12.796	BV	0.158	145.08707	0.14507
1	13.046	VP	0.063	39.95222	0.03995
1	13.342	BV	0.107	116.46437	0.11645
1	13.523	VP	0.069	668.25251	0.66819
1	13.709	VB	0.073	30.75881	0.03076
1	14.381	BB	0.080	41.38223	0.04138
1	14.644	PP	0.033	4.84285	0.00484
1	15.080	BP	0.072	494.63840	0.49460
1	15.259	VP	0.078	15.28964	0.01529
1	15.636	PV	0.127	197.47717	0.19746
1	15.848	VB	0.085	23.34748	0.02335
1	16.116	PP	0.040	5.01282	0.00501
1	16.519	BP	0.065	238.43710	0.23842
1	17.872	BP	0.063	115.61775	0.11561
1	18.108	BP	0.088	182.58994	0.18257
1	19.140	BP	0.069	54.85452	0.05485
1	20.275	PB	0.136	102.63602	0.10263

Total Area = 100008.699

Sample name: 3Mn_280_5bar_16h
Sample note:
Submission time: 22 November 2010 7:58:27 AM
Operator:
Injection date: 22 November 2010 11:02:06 PM
GC Description: GC6820 - SN: CN 10536007
Signal description: FID1 B, back detector
Method: Test C5++
Method last saved: 11 November 2010 12:44:43 PM

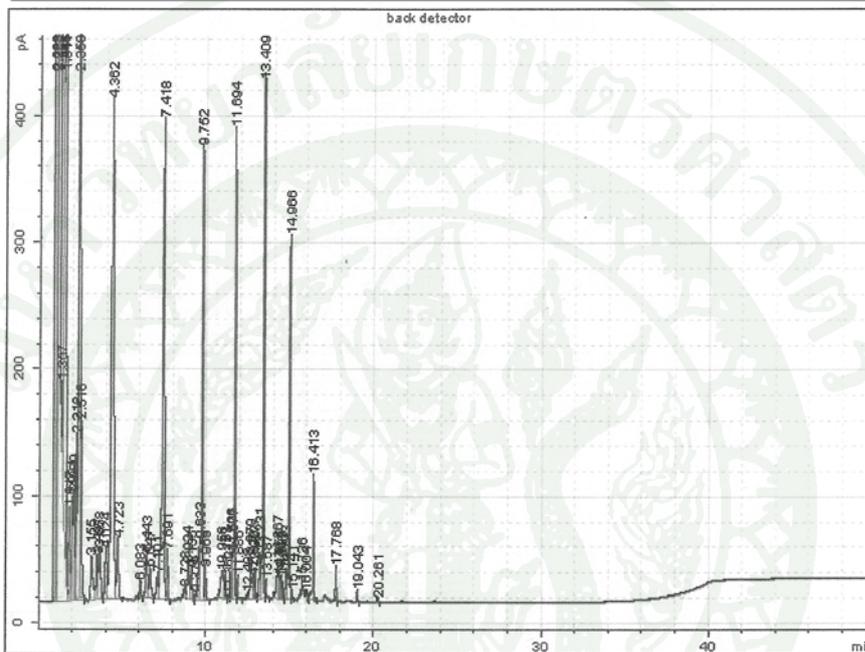


Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %
1	0.919	BV S	0.047	60310.54322	46.32167
1	1.008	VV S	0.068	24399.00069	18.73972
1	1.171	VB S	0.111	15321.58857	11.76779
1	1.382	BV X	0.036	129.15662	0.09920
1	1.472	VV T	0.034	690.01355	0.52997
1	1.541	VV T	0.080	6634.25680	5.09546
1	1.855	VV T	0.087	471.14846	0.36187
1	2.031	VV T	0.071	394.26050	0.30281
1	2.121	VV T	0.080	428.16908	0.32886
1	2.259	VV T	0.074	590.74813	0.45373
1	2.408	VV T	0.107	4369.64137	3.35611
1	2.572	VB T	0.078	603.16957	0.46327
1	3.230	BV	0.139	369.82680	0.28405
1	3.576	VV	0.115	256.20272	0.19678
1	3.744	VV	0.125	311.55959	0.23929
1	4.117	VV	0.125	307.67869	0.23631
1	4.461	VV	0.150	3176.98243	2.44009
1	4.829	VP	0.128	299.71080	0.23019
1	6.184	PB	0.107	81.88314	0.06289
1	6.542	BV	0.117	231.31838	0.17766
1	6.741	VB	0.124	176.09424	0.13525
1	7.190	BV	0.104	129.84887	0.09973
1	7.502	VV	0.116	2129.93035	1.63590
1	7.774	VP	0.079	147.79150	0.11351
1	8.009	BV	0.087	39.69444	0.03049
1	9.011	VV	0.135	186.93296	0.14357
1	9.211	VP	0.083	94.62394	0.07268
1	9.710	BV	0.105	229.55485	0.17631
1	9.826	VV	0.082	1072.13576	0.82346
1	10.045	VP	0.068	60.02359	0.04610
1	11.044	BV	0.161	142.94800	0.10979
1	11.226	VP	0.071	53.12293	0.04080
1	11.574	BV	0.113	148.67949	0.11419

1	11.763	VP	0.075	899.64240	0.69097
1	11.957	VB	0.065	39.12346	0.03005
1	12.747	BV	0.129	213.51391	0.16399
1	12.885	VV	0.061	71.55699	0.05496
1	12.999	VP	0.066	78.42194	0.06023
1	13.292	BV	0.108	218.42507	0.16776
1	13.475	VP	0.069	1457.92257	1.11976
1	13.659	VB	0.078	58.37041	0.04483
1	14.338	BV	0.119	226.06845	0.17363
1	14.496	VV	0.062	66.68436	0.05122
1	14.599	VP	0.068	71.36718	0.05481
1	14.862	BV	0.117	158.20867	0.12151
1	15.037	VP	0.066	1102.78683	0.84700
1	15.213	VB	0.067	28.92581	0.02222
1	15.646	PV	0.094	84.48643	0.06489
1	15.804	VV	0.119	125.19861	0.09616
1	15.981	VV	0.063	39.01309	0.02996
1	16.076	VV	0.065	37.75691	0.02900
1	16.482	VV	0.072	647.90173	0.49762
1	17.176	PB	0.089	36.85548	0.02831
1	17.457	PP	0.035	4.24159	0.00326
1	17.830	BP	0.068	262.75382	0.20181
1	18.079	BP	0.086	58.22131	0.04472
1	19.103	BP	0.063	118.99258	0.09139
1	20.325	BB	0.082	71.12348	0.05463
1	21.794	BP	0.091	33.61564	0.02582

Total Area = 130199.419

Sample name: 3Mn_280_5bar_24h
Sample note:
Submission time: 22 November 2010 8:10:36 PM
Operator:
Injection date: 23 November 2010 7:15:15 AM
GC Description: GC6820 - SN: CN 10536007
Signal description: FID1 B, back detector
Method: Test C5++
Method last saved: 11 November 2010 12:44:43 PM



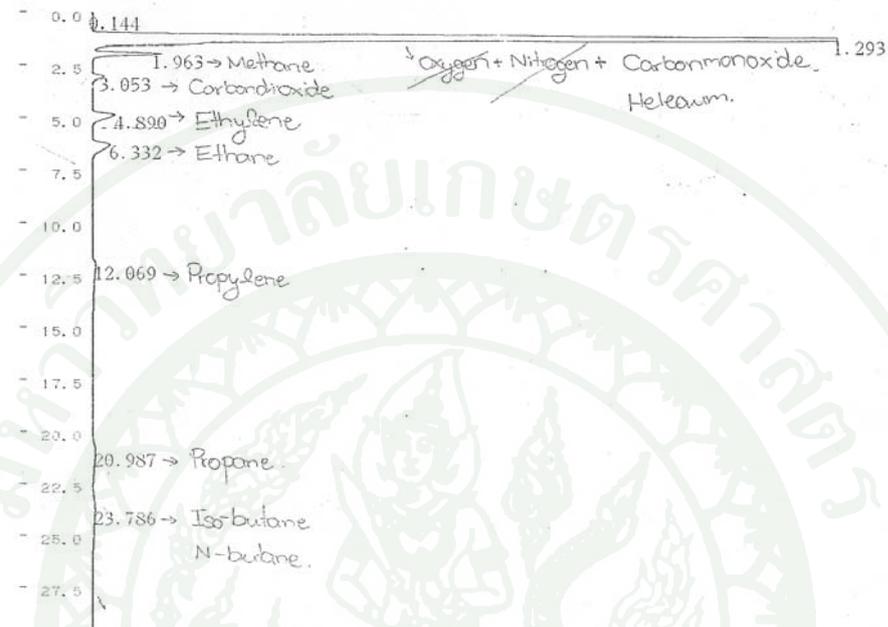
Signal	Retention Time [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %
1	0.908	PV S	0.048	75967.53062	48.46524
1	0.993	VV S	0.065	26524.69223	16.92204
1	1.152	VB S	0.106	16906.86288	10.78612
1	1.357	BV T	0.037	124.88286	0.07967
1	1.445	VV T	0.032	694.19088	0.44288
1	1.511	VV T	0.078	7969.59591	5.08439
1	1.817	VV T	0.087	430.62739	0.27473
1	1.991	VV T	0.069	378.31848	0.24136
1	2.080	VV T	0.078	453.20558	0.28913
1	2.212	VV T	0.073	628.73371	0.40112
1	2.358	VV T	0.101	5367.41797	3.42427
1	2.516	VB T	0.076	717.35277	0.45765
1	3.155	BV	0.132	341.25648	0.21771
1	3.497	VV	0.116	274.76607	0.17529
1	3.658	VV	0.122	342.64438	0.21860
1	4.024	VV	0.122	324.14420	0.20680
1	4.362	VV	0.148	4088.62485	2.60843
1	4.723	VP	0.121	387.97624	0.24752
1	6.083	PP	0.099	92.78045	0.05919
1	6.443	BV	0.114	275.94966	0.17605
1	6.647	VP	0.123	214.31800	0.13673
1	7.101	BV	0.103	149.90610	0.09564
1	7.418	VV	0.116	3058.19787	1.95105
1	7.691	VP	0.085	213.62920	0.13629
1	8.728	BV	0.087	52.33889	0.03339
1	8.924	VV	0.131	260.54973	0.16622
1	9.135	VP	0.083	138.16748	0.08815
1	9.379	BV	0.080	28.66674	0.01829
1	9.633	VV	0.102	389.38872	0.24842
1	9.752	VV	0.080	1915.54763	1.22207
1	9.969	VB	0.076	131.32635	0.08378
1	10.956	BV	0.175	277.31655	0.17692
1	11.157	VB	0.071	104.18409	0.06647

1	11.362	PV	0.063	11.95391	0.00763
1	11.506	VV	0.077	185.05620	0.11806
1	11.577	VV	0.052	136.77898	0.08726
1	11.694	VP	0.074	1761.56361	1.12383
1	11.886	VB	0.068	77.50773	0.04945
1	12.498	PV	0.079	28.35100	0.01809
1	12.679	VV	0.122	256.56230	0.16368
1	12.820	VV	0.060	77.75282	0.04960
1	12.927	VV	0.072	108.89354	0.06947
1	13.231	BV	0.119	322.02542	0.20544
1	13.409	VP	0.071	1879.16907	1.19886
1	13.587	VP	0.066	63.21133	0.04033
1	14.267	BV	0.093	207.06572	0.13210
1	14.351	VV	0.047	65.48310	0.04178
1	14.421	VV	0.063	70.56399	0.04502
1	14.529	VP	0.067	81.77162	0.05217
1	14.793	BV	0.121	200.53014	0.12793
1	14.966	VV	0.068	1241.85167	0.79227
1	15.141	VB	0.067	32.04949	0.02045
1	15.736	BP	0.087	58.84740	0.03754
1	16.004	PP	0.036	6.34842	0.00405
1	16.413	BB	0.074	480.13404	0.30631
1	17.768	BP	0.065	115.89697	0.07394
1	19.043	BP	0.065	36.92792	0.02356
1	20.261	BP	0.071	15.04620	0.00960

Total Area = 156746.434

ภาคผนวกที่ ข (10)

C-RSA CHROMATOPAC CH=1 DATA=1:CHRM1.C00 ATTEN= 9 SPEED= 4.0



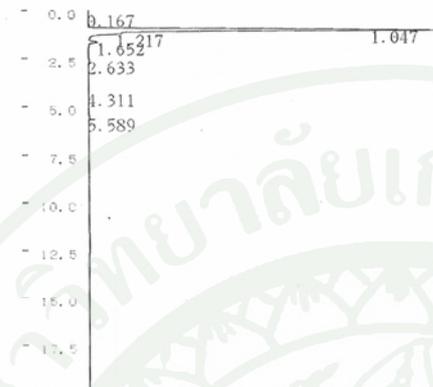
C-RSA CHROMATOPAC CH=1 Report No.=10 DATA=1:CHRM1.C00 09/11/04 17:52:16

** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	0.144	4255	246			0.0315	
2	2	1.293	11734424	709775	S		86.8571	
3	3	1.963	463524	46453	T		3.431	
4	4	3.053	112855	8127			0.8353	
5	5	4.89	312728	15944			2.3148	
6	6	6.332	329673	12677			2.4402	
7	7	12.069	204837	2438			1.5162	
8	8	20.987	161902	2268			1.1984	
9	9	23.786	185840	1780			1.3756	
TOTAL			13510036	799709			100	

ภาคผนวกที่ ข (11)

C-RSA CHROMATOPAC CH=1 DATA=1:@CHRM1.C00 ATTEN=10 SPEED= 4.0



C-RSA CHROMATOPAC CH=1 Report No.=5 DATA=1:@CHRM1.C00 10/05/31 15:07:46

** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	0.167	2065	114			0.0458	
	2	1.047	4361034	532205	S		96.8148	
	3	1.217	38188	9332	T		0.8478	
	4	1.652	85066	12904	T		1.8885	
	5	2.633	10287	962			0.2284	
	6	4.311	1629	103			0.0362	
	7	5.589	6242	298			0.1386	
TOTAL			4504510	555917			100	

C-RSA CHROMATOPAC CH=1 DATA=1:@CHRM1.C00 ATTEN=10 SPEED= 4.0

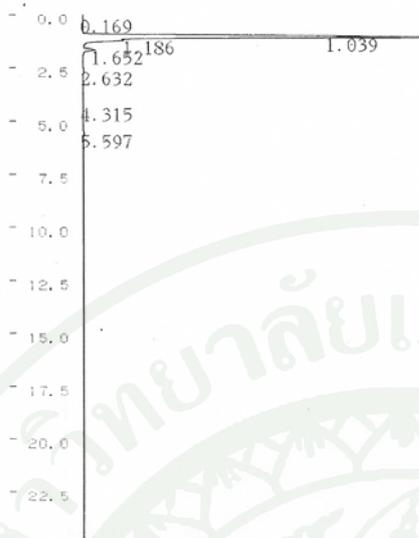


C-RSA CHROMATOPAC CH=1 Report No.=6 DATA=1:@CHRM1.C00 10/05/31 15:28:38

** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	2.006	4976916	367572			91.9125	
	2	3.239	44103	3981			0.8145	
	3	4.59	149546	10590			2.7618	
	4	8.266	97040	4032			1.7921	
	5	10.073	147238	4778			2.7192	
TOTAL			5414843	390952			100	

C-RSA CHROMATOPAC CH=1 DATA=1:@CHRM1.C00 ATTEN=10 SPEED= 4.0



C-RSA CHROMATOPAC CH=1 Report No.=15 DATA=1:@CHRM1.C00 10/06/01 00:49:28

** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	0.169	2256	124			0.0559	
	2	1.039	3458588	467765			85.6347	
	3	1.186	425433	57770	V		10.5337	
	4	1.652	124224	16742	V		3.0758	
	5	2.632	17138	1587			0.4243	
	6	4.315	3108	193			0.077	
	7	5.597	8024	380			0.1987	
TOTAL			4038769	544561			100	

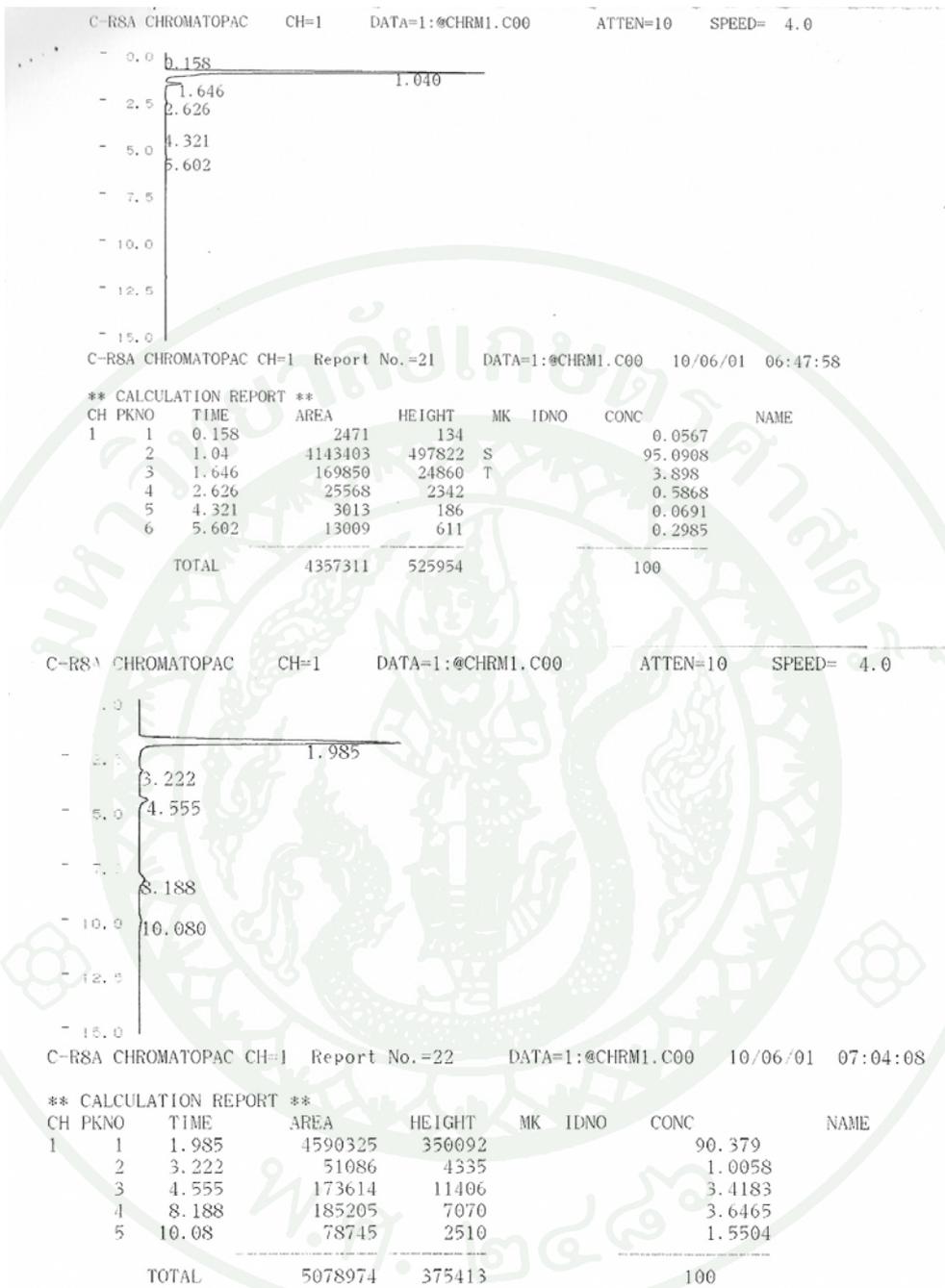
C-RSA CHROMATOPAC CH=1 DATA=1:@CHRM1.C00 ATTEN=10 SPEED= 4.0



C-RSA CHROMATOPAC CH=1 Report No.=16 DATA=1:@CHRM1.C00 10/06/01 01:15:06

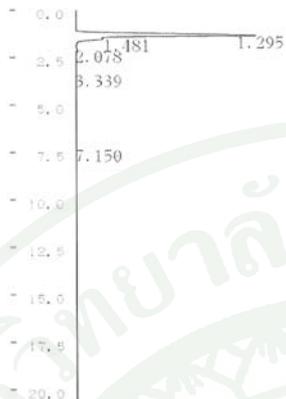
** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	1.981	4263256	334921			89.13	
	2	3.228	64759	5510			1.3539	
	3	4.55	211669	14128			4.4253	
	4	8.219	118926	4740			2.4863	
	5	10.054	124579	3931			2.6045	
TOTAL			4783189	363229			100	



ภาคผนวกที่ ข (12)

C-RSA CHROMATOPAC CH=1 DATA=1:CHRM1.C00 ATTEN=10 SPEED= 4.0



C-RSA CHROMATOPAC CH=1 Report No.=12 DATA=1:CHRM1.C00 10/11/26 01:48:18

** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	1.295	2767661	278277			87.8971	
2	2	1.481	363419	41561	V		11.5417	
3	3	2.078	15671	1983			0.4977	
4	4	3.339	1195	96			0.0379	
5	5	7.15	805	38			0.0256	
TOTAL			3148751	321954			100	

C-RSA CHROMATOPAC CH=1 DATA=1:CHRM1.C00 ATTEN=10 SPEED= 4.0

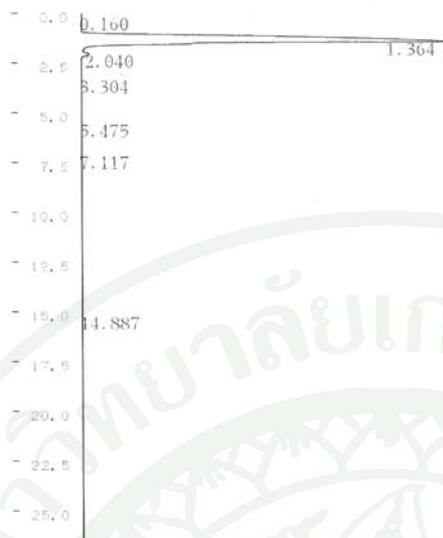


C-RSA CHROMATOPAC CH=1 Report No.=13 DATA=1:CHRM1.C00 10/11/26 02:09:44

** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	3.061	4330386	194997			89.5605	
2	2	5.177	79030	4270			1.6345	
3	3	7.828	251306	9858			5.1975	
4	4	13.735	23971	583			0.4958	
5	5	19.546	150459	2511			3.1118	
TOTAL			4835150	212219			100	

C-RSA CHROMATOPAC CH=1 DATA=1:@CHRM1.C00 ATTEN=10 SPEED= 4.0



C-RSA CHROMATOPAC CH=1 Report No.=21 DATA=1:@CHRM1.C00 10/11/26 08:27:34

** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	0.16	5050	242			0.045	
	2	1.364	11065789	532948	S		98.6571	
	3	2.04	92868	9781	T		0.828	
	4	3.304	8669	606			0.0773	
	5	5.475	768	42			0.0068	
	6	7.117	6668	258			0.0595	
	7	14.887	36604	379			0.3263	
TOTAL			11216412	544256			100	

C-RSA CHROMATOPAC CH=1 DATA=1:@CHRM1.C00 ATTEN=10 SPEED= 4.0



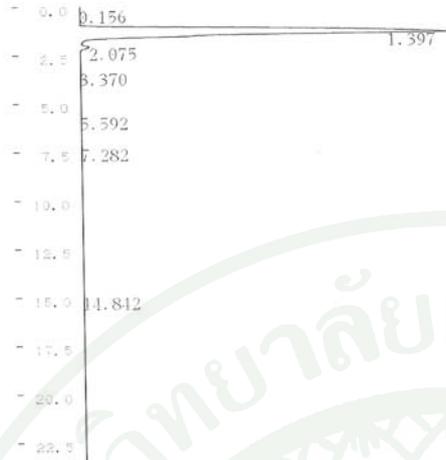
C-RSA CHROMATOPAC CH=1 Report No.=22 DATA=1:@CHRM1.C00 10/11/26 08:55:02

** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	3.494	18486004	388296			90.7342	
	2	5.161	217037	12287			1.0653	
	3	7.562	709435	23470			3.4821	
	4	13.57	148256	3737			0.7277	
	5	18.54	813059	10299			3.9907	
TOTAL			20373784	438090			100	

9 ml
2 min - 25 h
Por:

C-RSA CHROMATOPAC CH-1 DATA=1:CHRM1.C00 ATTEN=10 SPEED= 4.0



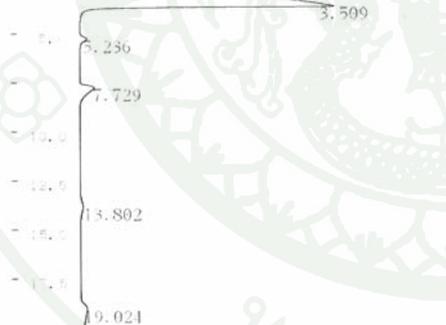
C-RSA CHROMATOPAC CH-1 Report No.=28 DATA=1:CHRM1.C00 10/11/26 13:34:52

** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	0.156	5001	241			0.041	
2	2	1.397	12001446	549980	S		98.3342	
3	3	2.075	120446	12345	T		0.9869	
4	4	3.37	11246	769			0.0921	
5	5	5.592	916	48			0.0075	
6	6	7.282	8358	316			0.0685	
7	7	14.842	57338	590			0.4698	
TOTAL			12204748	564289			100	

9 ml
2 min - 25 h
Mos:

C-RSA CHROMATOPAC CH-1 DATA=1:CHRM1.C00 ATTEN=10 SPEED= 4.0



C-RSA CHROMATOPAC CH-1 Report No.=29 DATA=1:CHRM1.C00 10/11/26 13:59:58

** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	3.509	17534816	378868			93.032	
2	2	5.236	189652	10421			1.0062	
3	3	7.729	620228	20910			3.2907	
4	4	13.802	156603	3825			0.8309	
5	5	19.024	346852	7368			1.8402	
TOTAL			18848146	421391			100	



ภาคผนวก ค
ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาพื้นที่แบบ BET

ภาคผนวกที่ ค ประกอบด้วย

ภาคผนวกที่ ค (1) ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาพื้นที่แบบ BET ของซีดีกาซีโรเจด

ภาคผนวกที่ ค (2) ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาพื้นที่แบบ BET ของตัวเร่งปฏิกิริยา
10Fe:10Co/SiO₂

ภาคผนวกที่ ค (3) ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาพื้นที่แบบ BET ของของตัวเร่งปฏิกิริยา
10Fe:10Co-1Mn/SiO₂

ภาคผนวกที่ ค (4) ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาพื้นที่แบบ BET ของของตัวเร่งปฏิกิริยา
10Fe:10Co-2Mn/SiO₂

ภาคผนวกที่ ค (5) ข้อมูลจากการวิเคราะห์การหาพื้นที่แบบ BET ของของตัวเร่งปฏิกิริยา
10Fe:10Co-3Mn/SiO₂

Date: 02/11/2011

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID	755				
Description	SiO2				
Comments					
Sample Weight	0.0495 g	Outgas Temp	250 °C	Operator	TOME
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Time	15.0 hrs	Analysis Time	557.6 min
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molec	P/Po Toler	0	End of Run	09/18/2009 22:22
NonIdeality	6.580E-05	Equil Time	3	File Name	KD0.RAW
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp.	77.35		
Station #	1				

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET.....	5.433E+02	m ² /g
Langmuir Surface Area.....	9.285E+02	m ² /g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	6.108E+02	m ² /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	6.373E+02	m ² /g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	6.193E+02	m ² /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	6.435E+02	m ² /g
t-Method External Surface Area.....	5.277E+02	m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area.....	1.559E+01	m ² /g
DR Method Micro Pore Area.....	7.680E+02	m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 3817.3 Å at P/Po = 0.99496.....	1.110E+00	cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	1.120E+00	cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	1.124E+00	cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	1.098E+00	cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	1.101E+00	cc/g
t-Method Micro Pore Volume.....	5.906E-03	cc/g
DR Method Micro Pore Volume.....	2.729E-01	cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume.....	2.203E-01	cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume.....	2.253E-01	cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter.....	8.170E+01	Å
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	9.575E+01	Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	7.807E+01	Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	9.575E+01	Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	7.807E+01	Å
DR Method Micro Pore Width.....	1.164E+02	Å
DA Method Pore Diameter (Mode).....	1.780E+01	Å
HK Method Pore Width (Mode).....	1.477E+01	Å
SF Method Pore Diameter (Mode).....	2.768E+01	Å

DATA REDUCTION PARAMETERS

Thermal Transpiration : OFF
Last Po Acquired 776.80 mm Hg
MaxiDose : ON
Initial Fill : OFF
DoseWizard : OFF

BJH/DH Moving Average Size : 1

Interaction Constant (K) 2.9600 nm³ x kJ/mol

Date: 02/11/2011

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID	826				
Description	10Fe:10Co				
Comments					
Sample Weight	0.0478 g	Outgas Temp	250 °C	Operator	TOME
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Time	15.0 hrs	Analysis Time	434.2 min
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molec	P/Po Toler	0	End of Run	11/30/2009 09:03
NonIdeality	6.580E-05	Equil Time	3	File Name	KD4.RAW
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp.	77.35		
Station #	1				

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET.....	3.631E+02	m ² /g
Langmuir Surface Area.....	6.215E+02	m ² /g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	4.091E+02	m ² /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	4.383E+02	m ² /g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	4.152E+02	m ² /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	4.426E+02	m ² /g
t-Method External Surface Area.....	3.576E+02	m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area.....	5.559E+00	m ² /g
DR Method Micro Pore Area.....	5.098E+02	m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 5789.8 Å at P/Po = 0.99669.....	7.049E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	7.123E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	7.180E-01	cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	6.984E-01	cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	7.032E-01	cc/g
t-Method Micro Pore Volume.....	9.909E-04	cc/g
DR Method Micro Pore Volume.....	1.812E-01	cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume.....	1.462E-01	cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume.....	1.497E-01	cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter.....	7.765E+01	Å
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	9.570E+01	Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	7.740E+01	Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	9.570E+01	Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	7.740E+01	Å
DR Method Micro Pore Width.....	1.162E+02	Å
DA Method Pore Diameter (Mode).....	1.780E+01	Å
HK Method Pore Width (Mode).....	1.473E+01	Å
SF Method Pore Diameter (Mode).....	2.777E+01	Å

DATA REDUCTION PARAMETERS

Thermal Transpiration : OFF
Last Po Acquired 781.25 mm Hg
MaxiDose : ON
Initial Fill : OFF
DoseWizard : OFF

BJH/DH Moving Average Size : 1

Interaction Constant (K) 2.9600 nm³ x kJ/mol

Date: 02/11/2011

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID	52				
Description	1%Mn				
Comments					
Sample Weight	0.0488 g				
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Temp	250 °C	Operator	TOME
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molec	Outgas Time	15.0 hrs	Analysis Time	469.3 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	0	End of Run	02/26/2010 16:29
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	3	File Name	KD5.RAW
Station #	1	Bath Temp.	77.35		

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET.....	3.377E+02	m ² /g
Langmuir Surface Area.....	5.803E+02	m ² /g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	3.786E+02	m ² /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	4.080E+02	m ² /g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	3.840E+02	m ² /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	4.118E+02	m ² /g
t-Method External Surface Area.....	3.350E+02	m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area.....	2.669E+00	m ² /g
DR Method Micro Pore Area.....	4.743E+02	m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 3980.4 Å at P/Po = 0.99517.....	6.793E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	6.861E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	6.918E-01	cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	6.726E-01	cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	6.776E-01	cc/g
t-Method Micro Pore Volume.....	-3.966E-04	cc/g
DR Method Micro Pore Volume.....	1.686E-01	cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume.....	1.355E-01	cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume.....	1.387E-01	cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter.....	8.046E+01	Å
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	9.612E+01	Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	7.800E+01	Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	9.612E+01	Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	7.800E+01	Å
DR Method Micro Pore Width	1.167E+02	Å
DA Method Pore Diameter (Mode).....	1.780E+01	Å
HK Method Pore Width (Mode).....	1.477E+01	Å
SF Method Pore Diameter (Mode).....	2.777E+01	Å

DATA REDUCTION PARAMETERS

Thermal Transpiration : OFF
Last Po Acquired 775.55 mm Hg
MaxiDose : ON
Initial Fill : OFF
DoseWizard : OFF

BJH/DH Moving Average Size : 1

Interaction Constant (K) 2.9600 nm³ x kJ/mol

Date: 02/11/2011

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID	825				
Description	10Fe:10Co:2Mn				
Comments					
Sample Weight	0.0523 g				
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Temp	250 °C	Operator	TOME
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molec	Outgas Time	15.0 hrs	Analysis Time	416.9 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	0	End of Run	11/28/2009 21:51
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	3	File Name	KD3.RAW
Station #	1	Bath Temp.	77.35		

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET.....	3.494E+02	m ² /g
Langmuir Surface Area.....	5.989E+02	m ² /g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	3.938E+02	m ² /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	4.201E+02	m ² /g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	4.004E+02	m ² /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	4.251E+02	m ² /g
t-Method External Surface Area.....	3.453E+02	m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area.....	4.173E+00	m ² /g
DR Method Micro Pore Area.....	4.914E+02	m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 5339.6 Å at P/Po = 0.99640.....	6.603E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	6.672E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	6.724E-01	cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	6.546E-01	cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	6.590E-01	cc/g
t-Method Micro Pore Volume.....	4.247E-04	cc/g
DR Method Micro Pore Volume.....	1.746E-01	cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume.....	1.407E-01	cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume.....	1.440E-01	cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter.....	7.558E+01	Å
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	9.595E+01	Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	7.754E+01	Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	9.595E+01	Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	7.754E+01	Å
DR Method Micro Pore Width.....	1.166E+02	Å
DA Method Pore Diameter (Mode).....	1.780E+01	Å
HK Method Pore Width (Mode).....	1.483E+01	Å
SF Method Pore Diameter (Mode).....	2.777E+01	Å

DATA REDUCTION PARAMETERS

Thermal Transpiration : OFF
Last Po Acquired 780.92 mm Hg
MaxiDose : ON
Initial Fill : OFF
DoseWizard : OFF

BJH/DH Moving Average Size : 1

Interaction Constant (K) 2.9600 nm³ x kJ/mol

Date: 02/11/2011

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID 59
Description 3%Mn
Comments
Sample Weight 0.0499 g
Adsorbate NITROGEN Outgas Temp 250 °C Operator TOME
Cross-Sec Area 16.2 Å²/molec Outgas Time 15.0 hrs Analysis Time 397.6 min
NonIdeality 6.580E-05 P/Po Toler 0 End of Run 03/03/2010 15:51
Molecular Wt 28.0134 g/mol Equil Time 3 File Name KDO6.RAW
Station # 1 Bath Temp. 77.35

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET.....	3.256E+02	m ² /g
Langmuir Surface Area.....	5.575E+02	m ² /g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	3.691E+02	m ² /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	3.934E+02	m ² /g
DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	3.753E+02	m ² /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	3.978E+02	m ² /g
t-Method External Surface Area.....	3.217E+02	m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area.....	3.910E+00	m ² /g
DR Method Micro Pore Area.....	4.562E+02	m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 5151.6 Å at P/Po = 0.99627.....	6.400E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	6.477E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	6.517E-01	cc/g
DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....	6.353E-01	cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	6.385E-01	cc/g
t-Method Micro Pore Volume.....	2.805E-04	cc/g
DR Method Micro Pore Volume.....	1.621E-01	cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume.....	1.308E-01	cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume.....	1.340E-01	cc/g

PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter.....	7.863E+01	Å
BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	9.557E+01	Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	7.759E+01	Å
DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....	9.557E+01	Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	7.759E+01	Å
DR Method Micro Pore Width.....	1.160E+02	Å
DA Method Pore Diameter (Mode).....	1.780E+01	Å
HK Method Pore Width (Mode).....	1.467E+01	Å
SF Method Pore Diameter (Mode).....	2.759E+01	Å

DATA REDUCTION PARAMETERS

Thermal Transpiration : OFF
Last Po Acquired 777.12 mm Hg
MaxiDose : ON
Initial Fill : OFF
DoseWizard : OFF

BJH/DH Moving Average Size : 1

Interaction Constant (K) 2.9600 nm³ x kJ/mol



ภาคผนวก ง
การคำนวณหาปริมาณของสารจากปฏิกิริยา

การคำนวณหาปริมาณของสารจากปฏิกิริยา

1. การคำนวณค่าการแปลงผันก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

การแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO conversion) คือจำนวน โมลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกใช้ไปในระหว่างเกิดปฏิกิริยาเทียบกับจำนวน โมลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในตอนเริ่มต้นที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของสมการได้ดังนี้

$$\text{CO conversion (\%)} = \frac{\text{mol}_{\text{CO}_i} - \text{mol}_{\text{CO}_o}}{\text{mol}_{\text{CO}_i}} \times 100$$

โดยที่ mol_{CO_i} คือ จำนวน โมลเริ่มต้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

mol_{CO_o} คือ จำนวน โมลสุดท้ายของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

2. การคำนวณค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์

การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (Selectivity) คือจำนวน โมลของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการเทียบกับจำนวน โมลของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นทั้งหมด สามารถแสดงได้ด้วยสมการ

$$\text{Selectivity (\%)} = \frac{\text{mol}_A}{\text{mol}_p} \times 100$$

โดยที่ mol_A คือ จำนวน โมลของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

mol_p คือ จำนวน โมลของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นทั้งหมด

3. การคำนวณหาร้อยละของผลได้

การเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ (Yield %) คือ จำนวน โมลของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการเทียบกับจำนวน โมลของสารตั้งต้น สามารถเขียนให้อยู่ในรูปสมการได้ดังนี้

$$\text{Yield (\%)} = \frac{\text{mol}_C}{\text{mol}_A} \times 100 = \text{CO conversion (\%)} \times \text{Selectivity (\%)}$$

โดยที่ mol_C คือ จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

mol_A คือ จำนวนโมลของสารตั้งต้น

4. การคำนวณปริมาณคาร์บอนสะสม

คาร์บอนสะสม คือ ปริมาณคาร์บอนที่ค้างสะสมอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถหาได้จาก การดูสภาพคาร์บอน

$$\% \text{ คาร์บอนสะสม} = \text{โมลของคาร์บอนที่ทำปฏิกิริยา} - \text{โมลของคาร์บอนผลิตภัณฑ์}$$



ภาคผนวก จ
วิธีการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

วิธีการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. หลักการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยวิธีการของ BET

การหาค่าปริมาณที่ดูดซับชั้นเดียวจากการวัดการดูดซับกายภาพแบบหลายชั้น (BETmethod) วิธีนี้เป็นวิธีที่นิยมใช้มากที่สุดในการหาขนาดพื้นที่ผิวโดยทำการคำนวณหาปริมาณก๊าซที่ดูดซับแบบชั้นเดียวจากกระบวนการดูดซับทางกายภาพแบบหลายชั้น

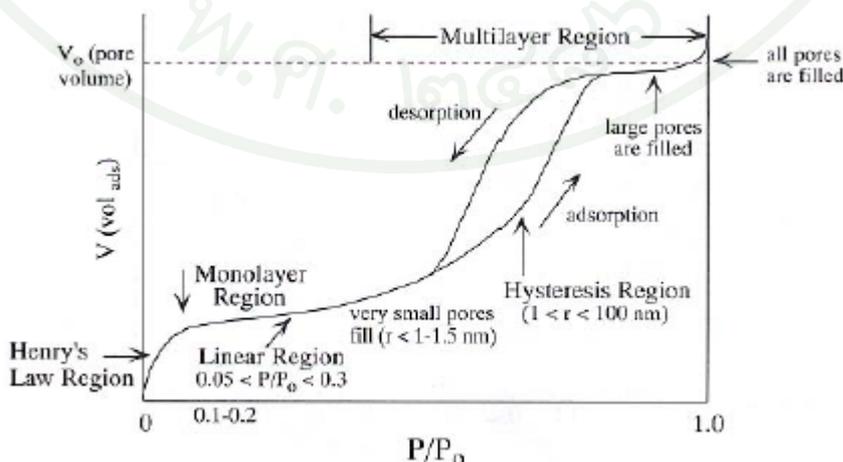
$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{cx}{(1-x)[1+(c-1)x]}$$

โดย θ คือปริมาณก๊าซที่ดูดซับทั้งหมดต่อปริมาณก๊าซที่ดูดซับแบบชั้นเดียว
 c คือค่าคงที่ซึ่งเกี่ยวข้องกับพลังงานดูดซับบนผิวที่ชั้นแรก (ΔH_1) และพลังงานการควบแน่นของก๊าซที่ถูกดูดซับ (ΔH_c)

$$c = c_0 \exp\left[\frac{\Delta H_1 - \Delta H_c}{RT}\right]$$

x คือค่า P/P_0

การวัดค่าพื้นที่ผิวโดยใช้วิธีการดูดซับกายภาพแบบหลายชั้น (BET method) นั้นค่า P/P_0 ที่ใช้จะอยู่แม่นยำในช่วง 0.05 ถึง 0.3 ส่วนค่าที่เหลือจะใช้ในการคำนวณหาการกระจายตัวของรูพรุนและขนาดของรูพรุน



จากสมการ BET เราสามารถจัดเรียงเป็นสมการเส้นตรงได้ดังนี้

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{(c-1)x}{V_m}$$

เมื่อทำการสร้างความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{x}{V(1-x)}$ กับค่า x เราจะสามารถหาค่าความชันและจุดตัดแกนได้ซึ่งมีค่าเท่ากับ

$$\text{slope} = \frac{(c-1)}{V_m}$$

$$\text{Intercept} = \frac{1}{cV_m}$$

เมื่อนำมาแทนค่าก็จะแก้สมการหาค่า V_m และพื้นที่ผิวได้ พื้นที่ผิวที่คำนวณได้ด้วยวิธีนี้มีความแม่นยำสูงโดยมีค่าคลาดเคลื่อนน้อยกว่า 5 เปอร์เซ็นต์ ตัวอย่างการคำนวณแสดงในรูปข้างล่าง

การคำนวณการกระจายตัวของรูพรุน

สามารถคำนวณการกระจายตัวของรูพรุนได้จากการวัดการดูดและคายซับของก๊าซไนโตรเจนที่ 77 K ความดันบรรยากาศโดยปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดจะวัดที่ค่า P/P_0 เท่ากับ 1 ในขณะที่การกระจายตัวของรูพรุนนั้นเราจะใช้ ข้อมูลการคายซับเนื่องจากเฟสไอของก๊าซที่ถูกดูดซับจะอยู่ในภาวะสมดุลกับของเหลวที่อยู่ในรูพรุนจากนั้นใช้สมการของเคลวิน (Kelvin equation) ซึ่งเกี่ยวข้องกับความดันไอและขนาดของรูพรุนบนพื้นผิว ได้แก่

$$\frac{P}{P_0} = e^{\left(\frac{-2\gamma V_L}{RT(r-t)} + \frac{F(t)}{RT}\right)}$$

- เมื่อ r คือ ขนาดรัศมีของรูพรุน
 t คือ ความหนาของชั้นฟิล์มที่ดูดซับบนพื้นผิว
 V คือ ปริมาตรต่อจำนวนโมล
 γ คือ แรงตึงผิว
 $F(t)$ คือ เทอมที่ใช้ในการลดความผิดพลาดจากการคำนวณ (สามารถละได้)

สำหรับไนโตรเจนเหลว $\gamma = 8.72 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ และ $V = 34.68 \text{ cm}^3/\text{mol}$

จากสมการด้านบนสามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$r - t = 0.4087 \log\left(\frac{P_0}{P}\right)$$

ทำการคำนวณค่า r ที่ได้จากสมการดังกล่าวและหาค่า ΔV ที่ Δr ต่างๆจากนั้นเมื่อทำการสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta V/\Delta r$ กับค่า r ก็จะได้กราฟการกระจายตัวของรูพรุน

การวิเคราะห์พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการของ BET ด้วยเครื่อง Quantachrome Instruments รุ่น Autosorb 1-C ของบริษัท Quantachrome ซึ่งมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

- 1.1 ชั่งน้ำหนักกระเปาะ จากนั้นใส่สารที่ต้องการวิเคราะห์ในปริมาณ 1/4 ของหลอด แล้วนำไปชั่ง เพื่อบันทึกน้ำหนักก่อนทำการวิเคราะห์
- 1.2 เปิดก๊าซฮีเลียม และก๊าซไนโตรเจนที่ 10 psi ทั้ง 2 ถัง
- 1.3 เข้าโปรแกรม AS1
- 1.4 ใส่กระเปาะสารที่ต้องการวิเคราะห์ที่ Station 1 หรือ 2
- 1.5 สวมเครื่องทำความร้อน Heater ตั้งอุณหภูมิ 250 °C
- 1.6 เข้าโปรแกรม Operation เลือก Out gasser ซึ่งใช้ก๊าซไนโตรเจนเพื่อทำการดูดความชื้นออกจากสารตัวอย่าง
- 1.7 ทำการวิเคราะห์โดยเข้าสู่โปรแกรม โดยเลือก Analysis เลือก Physisorption
- 1.8 โหลด User file ทำการเปลี่ยน ID และ Operator
- 1.9 เริ่มการวิเคราะห์ เมื่อเครื่องทำการวิเคราะห์เสร็จให้นำกระเปาะที่บรรจุสารที่ทำ
การวิเคราะห์ไปชั่งน้ำหนัก
- 1.10 เลือก Edit analysis ใส่น้ำหนักที่บันทึกได้
- 1.11 เครื่องจะทำการคำนวณให้โดยอัตโนมัติ เมื่อทราบค่าน้ำหนักของสารตัวอย่างที่ใช้
ในการวิเคราะห์

2. การวิเคราะห์โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

การเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถพิสูจน์ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) เป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการศึกษาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกที่ไม่ทำลายชิ้นงาน โดยรังสีเอ็กซ์จะเลี้ยวเบนไปตามช่องว่างระหว่างอะตอมภายในผลึกดังภาพที่ 8 และจะถูกบันทึกค่าแล้วทำการวิเคราะห์ธรรมชาติของโครงสร้างผลึกนั้นๆ โดยระยะห่างระหว่างอะตอมนั้นสามารถคำนวณได้จากสมการของ Bragg เทคนิคนี้เป็นที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายในงานด้านเคมีและเคมีชีวภาพโดยใช้ในการตรวจวัดโครงสร้างของโมเลกุลต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นสารประกอบอนินทรีย์ดีเอ็นเอ โปรตีนที่มีอยู่ตามธรรมชาติ รวมถึงวัสดุที่สังเคราะห์ขึ้น XRD เป็นเทคนิคที่คอยเสริมเทคนิคสเปกโทรสโกปี (Spectroscopic) อื่นๆ เช่นเทคนิคการเรืองแสงของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Fluorescence; XRF) โดยที่ XRF จะสามารถบอกได้ว่าวัสดุเหล่านั้นประกอบด้วยธาตุอะไรบ้าง ในขณะที่ XRD นั้นจะช่วยให้สามารถระบุเฟสของธาตุ

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD นั้นจะใช้คุณสมบัติการเลี้ยวเบนรังสีของโครงสร้างผลึกซึ่งเป็นไปตามสมการของ Bragg

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (11)$$

โดยที่ $n = 1, 2, 3, \dots$

λ คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์กับระนาบผลึก

ผลึกจะถูกวางในเครื่อง Diffractometer แล้วฉายด้วยรังสีเอ็กซ์รังสีที่เกิดการเลี้ยวเบนจะถูกบันทึกลงบนแผ่นฟิล์มหรือคอมพิวเตอร์ข้อมูลที่ได้จะถูกรวบรวมแล้วนำมาสร้างเป็นแผนผังของความหนาแน่นอิเล็กตรอนของโมเลกุลหลังจากนั้นอะตอมจะถูกปรับค่าตัวแปรต่างๆ เช่น ตำแหน่งเทียบกับผังความหนาแน่นเพื่อให้ได้ค่าที่เหมาะสมที่สุด ค่าความเข้มที่มุมต่างๆจะถูกนำมาพล็อตจนได้กราฟที่เรียกว่า Diffractogram ซึ่งแต่ละพีคที่เกิดขึ้นจะเป็นลักษณะเฉพาะของธาตุแต่ละชนิดด้วยหลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ทำให้เราได้ทราบถึงข้อมูลของวัสดุที่ต้องการศึกษาทั้งทางด้านกายภาพ เคมีและคุณสมบัติเชิงกลอย่างมากมาย และจาก Diffractogram ที่ได้เมื่อนำไป

เปรียบเทียบกับข้อมูลที่มีอยู่ เช่น JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) เป็นต้นก็จะสามารถระบุเฟสของสารได้

การวิเคราะห์โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยใช้เทคนิค X- Ray Diffraction (XRD) ประกอบด้วย Proportion detector แบบบรรจุก๊าซซีนอน (Xe) และใช้รังสี Cu- α (40 kV, 30 mA) ซึ่งมีความยาวคลื่น 1.5406 nm และตรวจวัดในช่วงมุมส่องกวาด 2 เท่ากับ 10-70 ด้วย Step size เท่ากับ 0.02 deg/step และอัตราเร็วในการส่องกวาดเท่ากับ 0.04 deg/min

2.1 บดสารให้ละเอียดเป็นผงในปริมาณประมาณ 2 ลูกบาศก์มิลลิเมตร แล้วอัดลง Aluminum window ที่ปิดกระจกไว้ด้านหนึ่งให้เต็มแล้วปิดด้วย Spatula ให้เรียบ แล้วปิดทับด้วยแผ่นอะลูมิเนียมและเทปกระดาษ และเปิดกระจกออกเมื่อต้องการวิเคราะห์สารตัวอย่าง

2.2 นำตัวอย่างเข้าเครื่อง XRD เพื่อวัดความเข้มแสงที่มุมกระทบ (2) ค่าต่าง ๆ ขึ้นกับสารที่ต้องการวิเคราะห์

2.3 อ่านค่าตำแหน่งมุมของพิก (Peak) ที่ได้ และคำนวณค่าระยะห่างระนาบระหว่างระนาบ d ตามสมการของ Bragg's law

2.4 ค้นหาหมายเลขไฟล์ของสารตัวอย่างจาก Alphabetical index ซึ่งบอกตำแหน่งพิก

2.5 ค้นหา JCPDS จาก Microfilm หรือ CD-rom

2.6 ตรวจสอบข้อมูลจาก JCPDS และ XRD pattern ทั้งค่า d และความเข้มแสงสัมพัทธ์ (Relative intensity)

2.7 สรุปผลการวิเคราะห์

ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ	นางสาวธีรพร สวีล
เกิดวันที่	วันที่ 13 กุมภาพันธ์ 2528
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
ประวัติการศึกษา	ระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนหอวัง จังหวัดกรุงเทพมหานคร ระดับอุดมศึกษา วศ.บ. (วิศวกรรมเคมี) ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล (พ.ศ. 2549) วิศวกรรมฝ่ายผลิต
ตำแหน่งปัจจุบัน	บริษัท ทานาเบะ (ประเทศไทย) จำกัด
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	รางวัลงานวิจัยดีเด่นระดับบัณฑิตศึกษา ด้านวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยี ในงานประชุมวิชาการ มอบ. วิจัย ครั้งที่ 4 (The 4 th Ubon Ratchathani University Research Conference)
ผลงานดีเด่นและ/หรือรางวัลทางวิชาการ	ทุนสถาบันวิจัยและพัฒนาแห่ง มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (KURDI) ทุนศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียมปิโตร เคมีและวัสดุขั้นสูงภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (PPAM)
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	