



ใบรับรองวิทยานิพนธ์  
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี

วิศวกรรมเคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การสังเคราะห์เชื้อเพลิงฟิชเชอร์-โทรปส์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาซีโรเจล

Fischer-Tropsch Fuel Synthesis using Silica Xerogel Supported Iron-Cobalt Catalysts

นามผู้วิจัย นางสาวสุภาพร ผลิตสกุล

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

( ผู้ช่วยศาสตราจารย์กานติส สุดสาคร, Ph.D. )

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

( รองศาสตราจารย์เมตตา เจริญพานิช, D.Eng. )

รักษาการแทน

หัวหน้าภาควิชา

( ผู้ช่วยศาสตราจารย์อรรถศักดิ์ จารีย์, Ph.D. )

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

( รองศาสตราจารย์กัญญา ชีระกุล, D.Agr. )

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ ..... เดือน ..... พ.ศ. ....

สิงสิงห์ มตาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การสังเคราะห์เชื้อเพลิงฟิชเชอร์-โทรปส์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ บนตัวรองรับ  
ซิลิกาซีโรเจล

Fischer-Tropsch Fuel Synthesis using Silica Xerogel Supported Iron-Cobalt Catalysts

โดย

นางสาวสุภาพร พลิตสกุล

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์  
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2554

สุภาพร พลิตสกุล 2554: การสังเคราะห์เชื้อเพลิงฟิชเชอร์-โทรปส์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ บนตัวรองรับซิลิกาซีโรเจล ปรินูญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผู้ช่วยศาสตราจารย์กานติส สุคสาคร, Ph.D. 149 หน้า

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนผ่านปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ (Fischer-Tropsch reaction) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกา( $\text{Fe:Co/SiO}_2$ ) ที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้ปริมาณโลหะร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ซึ่งมีอัตราส่วนโดยมวลของ  $\text{Fe:Co}$  ต่างกัน ได้แก่ 100Fe, 80Fe:20Co, 60Fe:40Co, 50Fe:50Co, 40Fe:60Co, 20Fe:80Co และ 100Co ผลการวิเคราะห์ XRD พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 100Fe และ 100Co ก่อนทำการปรับสภาพอยู่ในรูปของ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ตามลำดับ และที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสัดส่วนอื่นก็ตรวจพบโลหะออกไซด์ทั้งสองชนิดนี้เท่านั้น ภายหลังจากทำปฏิกิริยาพบเฟสของ Fe-Co alloy และ  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  เกิดขึ้นเฉพาะในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีทั้งโลหะ Fe และ Co การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDX mapping แสดงให้เห็นว่าโลหะ Fe และ Co มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนอยู่ระหว่าง  $300\text{-}400\text{ m}^2/\text{g}$  และ  $7.86\text{-}8.87$  นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งเป็นช่วงที่เหมาะสมกับการสังเคราะห์เชื้อเพลิงเหลว ในการทดสอบปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วน 60Fe:40Co ที่ปรับสภาพด้วยก๊าซ  $\text{H}_2$  มีความว่องไวต่อการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนเหลวสูงสุด โดยมีค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 84.56% การเลือกเกิดไฮโดรคาร์บอน  $\text{C}_{5+}$  สูงสุดเท่ากับ 74.80% ที่สภาวะอุณหภูมิ  $280\text{ }^\circ\text{C}$  ความดัน 5 บาร์ สัดส่วนของ  $\text{H}_2:\text{CO}$  เท่ากับ 2:1 ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่อยู่ในช่วง  $\text{C}_5\text{-C}_9$  มากถึง 54.32%

---

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

Supaphorn Palitsakun 2011: Fischer-Tropsch Fuel Synthesis using Silica Xerogel Supported Iron-Cobalt Catalysts. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering.  
Thesis Advisor: Assistant Professor Kandis Sudsakorn, Ph.D. 149 pages.

This research studied the synthesis of hydrocarbons via Fischer-Tropsch reaction using Fe-Co catalysts supported on SiO<sub>2</sub> which was prepared by the sol-gel method. The metal loading of 20 wt% was added to the support having different Fe:Co mass ratios as followings: 100Fe, 80Fe:20Co, 60Fe:40Co, 50Fe:50Co, 40Fe:60Co, 20Fe:80Co and 100Co. From XRD, it was found that the fresh 100Fe and 100Co catalysts were in forms of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, respectively. Other catalyst compositions were shown to have only these 2 metal oxides. After reaction, it was found that Fe-Co alloy and Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> were appeared on the catalysts with both Fe and Co metals. The results from SEM-EDX mapping confirmed a well dispersion of both metals on the catalysts. All catalysts had high surface areas about 300-400 m<sup>2</sup>/g with pores size ranging between 7.86 and 8.87 nm which were suitable for the synthesis of liquid hydrocarbons. For the Fischer-Tropsch reaction tests, the 60Fe:40Co catalyst under H<sub>2</sub>-pretreatment had the highest activity with CO conversion of 84.56% and selectivity to liquid hydrocarbons C<sub>5+</sub> of 74.80% under the condition at 280 °C, 5 bar, and H<sub>2</sub>:CO of 2:1. Mostly, the main liquid hydrocarbon products were C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> with the selectivity up to 54.32%.

---

Student's signature

---

Thesis Advisor's signature

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กานติส สุดสาคร ประธานกรรมการที่ปรึกษา ที่ได้ช่วยเหลือในการวางแผนงานวิจัยในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ตลอดจนการให้คำปรึกษา แนะนำและตรวจแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ทั้งในส่วนของเนื้อหาที่เกี่ยวข้องกับวิทยานิพนธ์และในส่วนของการนำเสนอ ในการทำวิทยานิพนธ์จนกระทั่งเสร็จสมบูรณ์

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เมตตา เจริญพานิช กรรมการที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์ร่วม ที่กรุณาเสียสละเวลาในการแก้ไขปัญหา ให้คำปรึกษาแนะนำและช่วยเหลือในเรื่องของเครื่องมือและอุปกรณ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มานพ เจริญไชยตระกูล ประธานกรรมการสอบและผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พัชรินทร์ วรรณกุล สำหรับการนำและแก้ไขในการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณทุนวิจัยจาก โครงการพัฒนานักศึกษาด้านการศึกษาและวิจัย ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ภายใต้ศูนย์ความเป็นเลิศด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง สำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา ผู้ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัยและทุนการศึกษา แก่ผู้วิจัยจนงานวิจัยสำเร็จลุล่วง

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการและเจ้าหน้าที่ธุรการภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือในเรื่องเครื่องมือและการดำเนินงานต่างๆ

ขอขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ พี่ๆ เพื่อนๆ และผู้มีส่วนเกี่ยวข้องที่ไม่ได้เอ่ยนามทุกท่านที่คอยให้ความช่วยเหลือ ให้กำลังใจ ชี้แนะและสนับสนุนการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงได้

สุภาพร พลิตตกุล

มิถุนายน 2554

## สารบัญ

|  | หน้า |
|--|------|
| สารบัญ   | (1)  |
| สารบัญตาราง  | (3)  |
| สารบัญภาพ  | (5)  |
| คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ  | (10) |
| คำนำ   | 1    |
| วัตถุประสงค์   | 6    |
| การตรวจเอกสาร  | 8    |
| อุปกรณ์และวิธีการ  | 54   |
| อุปกรณ์  | 54   |
| วิธีการ  | 58   |
| ผลและวิจารณ์   | 64   |
| สรุปและข้อเสนอแนะ  | 96   |
| สรุป   | 98   |
| ข้อเสนอแนะ   | 100  |
| เอกสารและสิ่งอ้างอิง   | 101  |
| ภาคผนวก  | 110  |
| ภาคผนวก ก การคำนวณเกี่ยวกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา   | 111  |
| ภาคผนวก ข ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟกโตรมิเตอร์ (XRD)                            | 113  |
| ภาคผนวก ค ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Autosorb-1 | 118  |
| ภาคผนวก ง การคำนวณค่าร้อยละการแปลงผันคาร์บอนมอนอกไซด์และร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์                                  | 133  |

## สารบัญ (ต่อ)

|   | หน้า |
|---|------|
| ภาคผนวก จ กราฟมาตรฐาน (Calibration curve) สำหรับวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วย<br>เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี | 136  |
| ภาคผนวก ฉ ตัวอย่างโครมาโทแกรมที่ได้จากการสังเคราะห์แบบพีชเชอร์-โทรปส์                             | 141  |
| ประวัติการศึกษาและการทำงาน  | 149  |

## สารบัญตาราง

| ตารางที่ |  | หน้า |
|----------|--|------|
| 1        | ผลิตภัณฑ์และผลพลอยได้จากขั้นตอนการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงสังเคราะห์   | 10   |
| 2        | อิทธิพลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อค่าพารามิเตอร์ในการต่อสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและโคบอลต์ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบนิ่ง | 19   |
| 3        | การเปรียบเทียบคุณสมบัติต่างๆระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและโคบอลต์ บนปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์  | 25   |
| 4        | การเปรียบเทียบผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปส์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและโคบอลต์ ที่ความดัน 20 บาร์         | 26   |
| 5        | ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กในเครื่องปฏิกรณ์แบบนิ่ง   | 35   |
| 6        | องค์ประกอบของก๊าซที่ใช้ในการปรับสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สัดส่วนต่างๆ   | 61   |
| 7        | อุณหภูมิต่างๆที่ใช้เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา   | 62   |
| 8        | สัดส่วนของก๊าซสังเคราะห์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม   | 63   |
| 9        | สัดส่วนของ Fe:Co ต่างที่เหมาะสมสำหรับการทดสอบปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์  | 63   |
| 10       | คุณสมบัติของพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม Fe:Co ด้วยเทคนิค $N_2$ -physisorption  | 69   |
| 11       | ขนาดของผลึกในเฟสออกไซด์ที่ได้จากการคำนวณด้วย Debye-Scherrer equation   | 72   |
| 12       | ผลการศึกษาอิทธิพลของก๊าซปรับสภาพต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $50Fe:50Co/SiO_2$                      | 84   |
| 13       | ผลการศึกษาอิทธิพลของสัดส่วน $H_2:CO$ ต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $50Fe:50Co/SiO_2$                 | 86   |

## สารบัญตาราง (ต่อ)

| ตารางที่            |  | หน้า |
|---------------------|--|------|
| 14                  | ผลการศึกษานิวทริพลของอุณหภูมิต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO <sub>2</sub>  | 89   |
| 15                  | ผลการศึกษานิวทริพลของสัดส่วน Fe:Co ต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ที่สภาวะ 280 °C ความดัน 5 บาร์ สัดส่วน H <sub>2</sub> :CO เท่ากับ 2 ปรับสภาพด้วยก๊าซ H <sub>2</sub> | 95   |
| <b>ตารางผนวกที่</b> |  |      |
| ก1                  | ปริมาณโลหะเหล็กและโคบอลต์ที่ต้องใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO <sub>2</sub> ที่สัดส่วนต่างๆ  | 112  |

## สารบัญภาพ

| ภาพที่ |   | หน้า |
|--------|---|------|
| 1      | กระบวนการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์   | 9    |
| 2      | กลไกการเกิดปฏิกิริยาขั้นเริ่มต้นและการเติบโตของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน   | 12   |
| 3      | กลไกขั้นเริ่มต้นและขั้นต่อสายโซ่โมเลกุลของหมู่อัลคิลที่เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์  | 13   |
| 4      | กลไกขั้นสิ้นสุดปฏิกิริยาการต่อสายโซ่โมเลกุลในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์   | 13   |
| 5      | กลไกการเกิดเป็นโมเลกุลสายโซ่กิ่งของหมู่เมทิลในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์  | 14   |
| 6      | กลไกการเกิดสายโซ่โมเลกุลที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์   | 15   |
| 7      | กลไกการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของหมู่ alkenyl ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์  | 16   |
| 8      | การเชื่อมต่อของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนในกลไกอัลคินิล (Alkenyl mechanism)   | 17   |
| 9      | ลักษณะการกระจายตัวของการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนกับความสามารถในการต่อสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่คำนวณได้จาก Anderson-Schultz-Flory distribution     | 18   |
| 10     | การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและโคบอลต์ในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งที่อุณหภูมิต่างๆ                                       | 20   |
| 11     | การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์  | 20   |
| 12     | การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก  | 21   |
| 13     | อิทธิพลของสัดส่วนของ $H_2/CO$ ต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน   | 22   |
| 14     | อิทธิพลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน   | 22   |
| 15     | อิทธิพลของตัวรองรับชนิดต่างๆที่ส่งผลต่อค่าความว่องไวและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ในการเกิดปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ที่มีเหล็ก-โคบอลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา | 28   |

## สารบัญญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ |  | หน้า |
|--------|--|------|
| 16     | อิทธิพลของสัดส่วน $H_2/CO$ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นต่อการกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนพันธะคู่              | 29   |
| 17     | อิทธิพลของสัดส่วน $H_2/CO$ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นต่อการกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนพันธะเดี่ยว           | 30   |
| 18     | อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนพันธะคู่                                  | 31   |
| 19     | อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนพันธะเดี่ยว                               | 32   |
| 20     | อิทธิพลของอัตราเร็วในการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนพันธะคู่    | 33   |
| 21     | อิทธิพลของอัตราเร็วในการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนพันธะเดี่ยว | 33   |
| 22     | ความสามารถในการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนพันธะคู่ $C_2-C_{18}$ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบคนิง            | 34   |
| 23     | การเปลี่ยนแปลงเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยา $Fe_2O_3$ ภายใต้สภาวะการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์            | 37   |
| 24     | แสดงขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคู่ด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียก                                 | 38   |
| 25     | ไอโซเทอร์มของการดูดซับและคายซับด้วยก๊าซ $N_2$ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนทั้ง 6 รูปแบบ          | 40   |
| 26     | ลักษณะโครงสร้างของซิลิกาที่เกิดจากการจับตัวกันของซิลิกอนและออกซิเจน                                | 42   |
| 27     | อิทธิพลของ pH ที่มีผลต่อการจัดเรียงโครงสร้างของผลึกในปฏิกิริยาไซล-เจล                              | 44   |
| 28     | อิทธิพลของ pH ที่มีต่อลักษณะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวในปฏิกิริยาไซล-เจล                    | 45   |
| 29     | อิทธิพลของ pH ที่มีผลต่อการละลายและการแข็งตัวของเจลในปฏิกิริยาไซล-เจล                              | 46   |
| 30     | อิทธิพลของ pH ที่ส่งผลต่อลักษณะการรวมตัวของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM     | 47   |

## สารบัญญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่   | หน้า |
|--|------|
| 31 ชุดอุปกรณ์ทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์  | 57   |
| 32 แผนภาพวิธีการเตรียมตัวรองรับซิลิกาด้วยวิธีโซล-เจล   | 58   |
| 33 แผนภาพการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO <sub>2</sub> ด้วยวิธีการฝังตัว  | 59   |
| 34 การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO <sub>2</sub> ในท่อปฏิกรณ์แบบแพคเบด   | 61   |
| 35 รูปแบบ XRD ของตัวรองรับ SiO <sub>2</sub> ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล ภายหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง   | 65   |
| 36 การกระจายตัวของรูพรุนและการดูดซับ-คายซับของก๊าซไนโตรเจนบนตัวรองรับ SiO <sub>2</sub> ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล ภายหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง                          | 66   |
| 37 ลักษณะไอโซเทิร์มของการดูดซับของไนโตรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO <sub>2</sub> ที่สัดส่วนต่างๆ  | 67   |
| 38 ลักษณะการกระจายตัวของรูพรุนแบบ BJH บนตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO <sub>2</sub> ที่สัดส่วนต่างๆ  | 68   |
| 39 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO <sub>2</sub> ที่สัดส่วนต่างๆก่อนการทำปฏิกิริยา ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 5   | 70   |
| 40 ลักษณะโครงสร้างของตัวรองรับ SiO <sub>2</sub> และตัวเร่งปฏิกิริยา 100Co, 100Fe, 50Fe:50Co บนตัวรองรับ SiO <sub>2</sub> ที่ทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากเทคนิค SEM | 74   |
| 41 ลักษณะการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO <sub>2</sub> ที่ทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากเทคนิค SEM-mapping                           | 76   |
| 42 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO <sub>2</sub> ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค SEM-EDX                                       | 77   |
| 43 ลักษณะโครงสร้างและการกระจายตัวของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา 100Fe/SiO <sub>2</sub> , 100Co/SiO <sub>2</sub> และ 50Fe:50Co/SiO <sub>2</sub> ก่อนทำปฏิกิริยา ด้วยเทคนิค TEM                  | 79   |

## สารบัญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ |  | หน้า |
|--------|--|------|
| 44     | H <sub>2</sub> -TPR profile ของตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO <sub>2</sub> ก่อนทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 550 °C   | 80   |
| 45     | อิทธิพลของการปรับสภาพด้วย Syngas (1:1), H <sub>2</sub> และ CO ในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO <sub>2</sub> ต่อการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์  | 83   |
| 46     | ร้อยละของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากอิทธิพลของการปรับสภาพด้วย Syngas (1:1), H <sub>2</sub> และ CO ในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO <sub>2</sub> ต่อการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์                           | 85   |
| 47     | ร้อยละของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากอิทธิพลของสัดส่วนก๊าซสังเคราะห์ H <sub>2</sub> :CO (1:1, 2:1, 3:1) ในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO <sub>2</sub> ต่อการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์                      | 87   |
| 48     | อิทธิพลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO <sub>2</sub> ต่อการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ภายใต้อุณหภูมิ 240-300 °C   | 88   |
| 49     | ร้อยละของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากอิทธิพลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO <sub>2</sub> ต่อการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ภายใต้อุณหภูมิ 240-300 °C  | 91   |
| 50     | ลักษณะโครงสร้างและการกระจายตัวของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา 100Fe/SiO <sub>2</sub> , 100Co/SiO <sub>2</sub> และ 50Fe:50Co/SiO <sub>2</sub> หลังทำปฏิกิริยา ด้วยเทคนิค TEM   | 92   |
| 51     | รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO <sub>2</sub> ที่สัดส่วนต่างๆภายหลังการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 280 °C, Pressure = 5 bar, H <sub>2</sub> :CO = 2:1 และปรับสภาพด้วยก๊าซ H <sub>2</sub> ที่อุณหภูมิ 420 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง | 94   |
| 52     | ร้อยละของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากอิทธิพลของสัดส่วน Fe:Co ที่สภาวะอุณหภูมิ 280 °C, Pressure= 5 bar, H <sub>2</sub> :CO = 2:1 และปรับสภาพด้วยก๊าซ H <sub>2</sub> ที่อุณหภูมิ 420 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง                        | 96   |

## สารบัญญภาพ (ต่อ)

| ภาพผนวกที่   | หน้า |
|--|------|
| ข1 รูปแบบลักษณะความเป็นผลึกและตำแหน่งของเฟสของโลหะเหล็กออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเหล็กโคบอลต์ 50Fe:50Co/SiO <sub>2</sub> | 114  |
| ข2 ตำแหน่งของเฟสของโลหะโคบอลต์ออกไซด์  | 115  |
| ข3 ตำแหน่งของเฟสของโลหะเหล็กออกไซด์  | 116  |
| ค1 ลักษณะไอโซเทอร์มของตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO <sub>2</sub>  | 124  |
| ค2 ลักษณะการกระจายตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO <sub>2</sub>   | 124  |
| จ1 โครมาโทแกรมที่ได้จากสารมาตรฐานคาร์บอนมอนอกไซด์, คาร์บอนไดออกไซด์, ไฮโดรเจนและมีเทน  | 137  |
| จ2 โครมาโทแกรมที่ได้จากสารมาตรฐานไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็ก C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>   | 138  |
| จ3 โครมาโทแกรมที่ได้จากสารมาตรฐานไฮโดรคาร์บอน C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> -C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>                                 | 139  |
| จ4 โครมาโทแกรมที่ได้จากสารมาตรฐานไฮโดรคาร์บอน C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> -C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>                               | 140  |
| ฉ1 โครมาโทแกรมที่ได้จากทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์  | 142  |

### คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

|  |                                    |
|--|------------------------------------|
| BET  | = Bruner-Emmett-Teller             |
| °C   | = Degree celsius                   |
| CoO  | = Cobalt Ferrite                   |
| Co   | = Cobalt                           |
| CO   | = Carbon monooxide                 |
| Fe   | = Iron                             |
| FeO  | = Iron (II) oxide                  |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                 | = Iron (II, III) oxide             |
| GC   | = Gas chromatography               |
| g/l  | = Gram per liter                   |
| g/ml   | = Gram per milliliter              |
| h  | = Hour                             |
| H <sub>2</sub>                                 | = Hydrogen                         |
| H <sub>2</sub> O                               | = Water                            |
| HCl  | = Hydrochloric acid                |
| HTFT   | = High-Temperature Fischer-Tropsch |
| He   | = Helium gas                       |
| K  | = Potassium                        |
| k  | = Rate constant                    |
| LTFT   | = Low-Temperature Fischer-Tropsch  |
| Mn   | = Manganese                        |
| Na <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>7</sub> | = Sodium silicate                  |
| Pd   | = Palladium                        |
| Ru   | = Ruthenium                        |
| Si-OH  | = Silanol group                    |
| SMSI   | = Strong Metal-Support Interaction |

**คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)**

|                |  |
|----------------|--|
| N <sub>2</sub> | = Nitrogen gas   |
| NaOH           | = Sodium hydroxide   |
| rpm            | = Revolution per minute  |
| s              | = Second   |
| wt %           | = Percentage by weight   |
| SEM-EDX        | = Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis |
| XRD            | = X-Ray Diffraction  |

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ บนตัวรองรับซิลิกาโดยวิธีโซล-เจล บน  
กระบวนการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปส์

Preparation of Silica supported Iron-Cobalt Catalysts by Sol-Gel Method for  
Fischer-Tropsch Synthesis

คำนำ

ปัจจุบันความต้องการใช้พลังงานยังคงเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง และน้ำมันเชื้อเพลิงยังเป็นปัจจัยสำคัญของพลังงาน ไม่ว่าจะเป็นการใช้ในภาคขนส่งมวลชนและพาณิชย์ ภาคอุตสาหกรรมต่างๆภายในประเทศได้มีการขยายตัวเพิ่มสูงขึ้นเพื่อรองรับความต้องการมนุษย์ ทำให้เกิดปัญหาในการจัดสรรทรัพยากรด้านพลังงานเพื่อให้เพียงพอต่อความต้องการถึงแม้ว่าประเทศไทยจะมีปริมาณการสำรองน้ำมัน ก๊าซธรรมชาติ และถ่านหินที่สามารถผลิตได้เองภายในประเทศแต่ก็ยังไม่เพียงพอต่อความต้องการใช้ จากข้อมูลของกรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงานถึงปริมาณการนำเข้าน้ำมันของประเทศไทยในเดือนมกราคมปี 2550 พบว่าปริมาณการนำเข้าน้ำมันดิบและน้ำมันสำเร็จรูปมีปริมาณรวมทั้งสิ้นประมาณ 3,485 ล้านลิตร โดยเฉลี่ยวันละ 112.4 ล้านลิตรหรือ 707,085 บาร์เรล/วัน มูลค่าการนำเข้ารวม 45,506 ล้านบาท และในเดือนกุมภาพันธ์ปีเดียวกันพบว่าปริมาณการนำเข้าของน้ำมันดิบและน้ำมันสำเร็จรูปรวมทั้งสิ้นมีปริมาณเพิ่มขึ้นเป็น 4,347 ล้านลิตรเฉลี่ยวันละ 155.3 ล้านลิตรหรือ 976,550 บาร์เรล/วัน มูลค่าการนำเข้ารวม 56,059 ล้านบาท พบว่าค่าปริมาณความต้องการน้ำมันและการนำเข้าเพิ่มสูงขึ้นประกอบกับสถานการณ์ราคาน้ำมันดิบที่สูงขึ้น ทำให้ประเทศต่างๆเกิดความตระหนักถึงเรื่องการพัฒนาพลังงานเชื้อเพลิงและพัฒนาพลังงานทางเลือกที่จะนำมาใช้แทนน้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้ในปัจจุบันโดยมุ่งเน้นไปที่การประหยัดทรัพยากร ลดปัญหามลพิษ โดยเฉพาะก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

ในประเทศไทยเองก็มีนโยบายในเรื่องพลังงานเพื่อลดการนำเข้าของพลังงานเชื้อเพลิงโดยการใช้พลังงานทางเลือก เช่น ก๊าซธรรมชาติ ก๊าซโซฮอลล์ และไบโอดีเซล ในปริมาณที่มากขึ้นและพบว่าจากความต้องการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงภายในประเทศ ที่มีปริมาณรวมทั้งสิ้น 3,577 ล้านลิตรเฉลี่ยวันละ 115.4 ล้านลิตร หรือ 725,715 บาร์เรล/วัน โดยได้การผลิตน้ำมันภายในประเทศนั้นมีปริมาณมากขึ้นจากปีก่อนหน้านี้ถึงวันละ 1.4 ล้านลิตรและลดปริมาณการนำเข้าจากต่างประเทศได้

วันละ 3.0 ล้านลิตรจากปี 2549 ณ ช่วงเวลาเดียวกันของปี จึงเกิดการส่งเสริมงานวิจัยที่เกี่ยวข้องและการใช้งานพลังงานดังกล่าว ร่วมกับการนำเทคโนโลยีใหม่ๆ เข้ามาร่วมใช้ในแก้ปัญหา

กระบวนการเปลี่ยนก๊าซให้เป็นของเหลวหรือน้ำมันเชื้อเพลิง (Synthetic Fuel) โดยที่แหล่งก๊าซที่ใช้ถ้าได้จากก๊าซธรรมชาติโดยตรง เรียกว่า GTL (Gas to Liquid) หรือจากถ่านหิน ที่เรียกว่า CTL (Coal to Liquid) ซึ่งกระบวนการนี้จะต้องผ่านกระบวนการเปลี่ยนโครงสร้างของเหลวให้เป็นก๊าซก่อนที่เรียกว่า Coal Gasification Process เพื่อแปลงถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงและก๊าซ ซึ่งสามารถนำไปเป็นวัตถุดิบ ใช้ต่อเนื่องในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีได้ด้วย โดยกระบวนการดังกล่าวถูกเรียกว่า กระบวนการฟิชเชอร์-โทรปส์ (Fischer-Tropsch Synthesis) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย ซึ่งในกระบวนการนี้เป็นที่นิยมกันอย่างแพร่หลายเนื่องจากเป็นกระบวนการที่สามารถเปลี่ยน (Peter *et al.*, 2004) ก๊าซสังเคราะห์ (Synthesis Gas; CO and H<sub>2</sub>) เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ต้องการในปัจจุบัน เช่น พวกก๊าซมีเทน (C<sub>1</sub>) ก๊าซอีเทน (C<sub>2</sub>) ก๊าซโพรเพน (C<sub>3</sub>) ไฮโดรคาร์บอนเหลว (Heavier Hydrocarbon) ก๊าซโซลีน คาร์บอนไดออกไซด์ เป็นต้น ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนเหล่านี้พบว่า มีคุณสมบัติที่ดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับที่ได้จากกระบวนการแยกก๊าซตามธรรมชาติ นอกจากนี้กระบวนการดังกล่าวยังสามารถผลิตสารไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นๆ ได้ อีก เช่น สารประกอบออกซิเจนเนต ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ โดยปฏิกิริยาดังกล่าวมานั้น จะเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วภายใต้สภาวะที่เหมาะสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาและกลไกการเกิดปฏิกิริยา (Reaction Mechanism) จึงทำให้เกิดการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนในช่วงที่ต้องการปริมาณสูง (Dry, 2002) นอกจากนี้ยังช่วยลดปัญหามลภาวะทางอากาศอันเนื่องมาจากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่เป็นก๊าซสำหรับสังเคราะห์ได้

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ นับจากอดีตจนถึงปัจจุบันที่นิยมใช้มีด้วยกันหลายชนิด เช่น เหล็ก, โคบอลต์, รูทีเนียมและนิกเกิล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้งานมากในอุตสาหกรรมปัจจุบันมีสองตัวด้วยกันคือเหล็ก (Fe) และโคบอลต์ (Co) (Jager, 1998 และ Schulz, 1999) พบว่าเหล็กนั้นถึงแม้จะมีความว่องไวน้อยกว่าโคบอลต์ แต่ก็มีข้อได้เปรียบหลายอย่าง เช่น มีราคาถูกกว่า เกิดก๊าซมีเทน (CH<sub>4</sub>) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการในปริมาณที่ต่ำและให้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนพันธะเดียวกับไฮโดรคาร์บอนพันธะคู่ในช่วงที่มีมวลโมเลกุลต่ำ แต่มีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจำพวกแอลกอฮอล์ปริมาณมากขึ้น เมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ภายใต้สภาวะในเบดนิ่ง (Fix-bed Reactor) (Jothimurugesan *et al.*, 1998) และนิยมใช้เหล็กกับก๊าซสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วน H<sub>2</sub>/CO ต่ำที่ผลิตได้จากกระบวนการเปลี่ยนถ่านหินให้เป็น

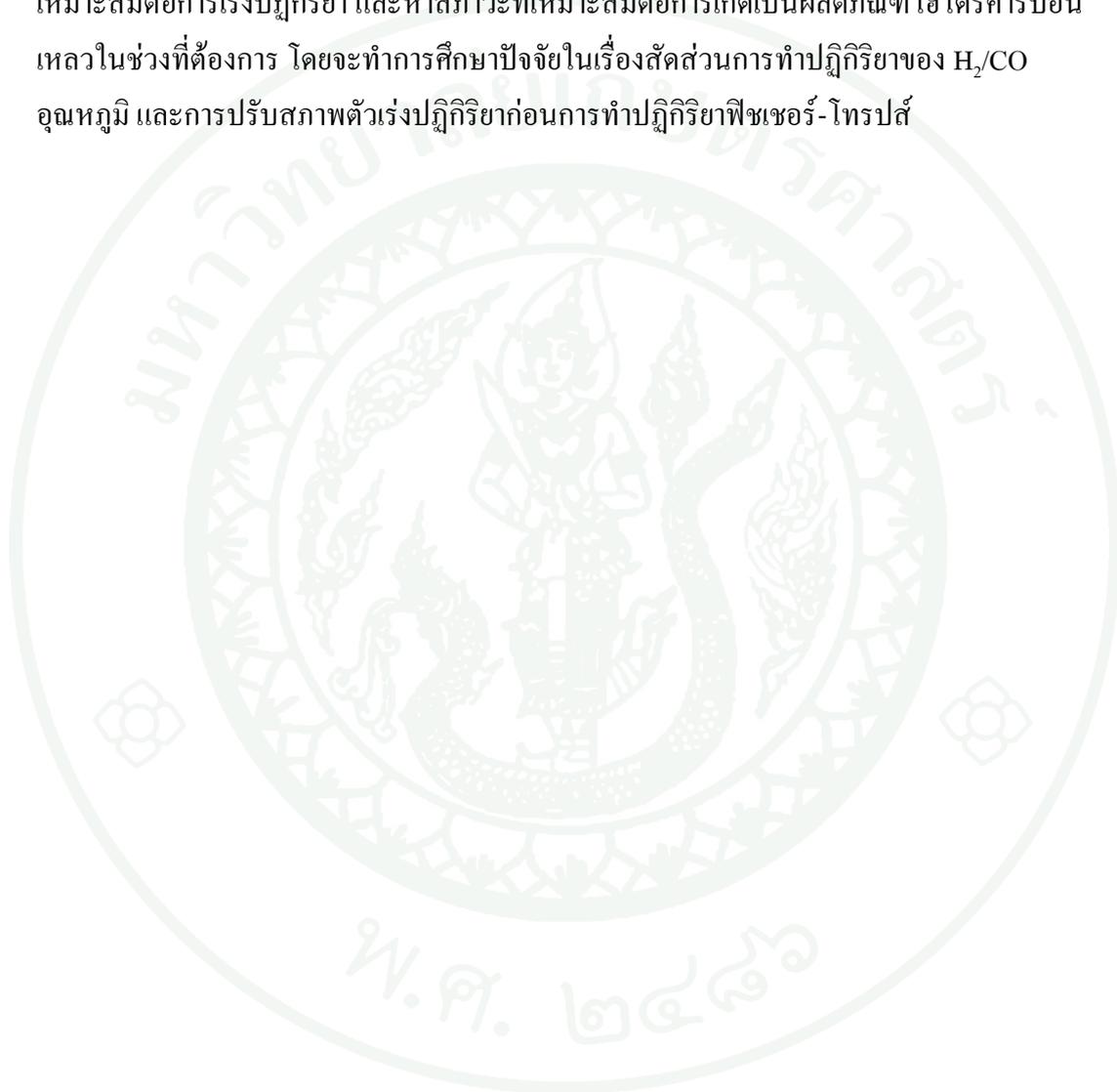
ก๊าซ (Coal Gasification) นอกจากนี้เหล็กยังเร่งปฏิกิริยาอวอเทอร์ก๊าซซิป (Water-Gas-Shift Reaction) เกิดก๊าซไฮโดรเจนที่ช่วยเพิ่มอัตราส่วนก๊าซสังเคราะห์  $H_2/CO$  ในการทำปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กเองสามารถเกิดเฟสเหล็กคาร์ไบด์ (Iron Carbides) โดยการรวมตัวกับคาร์บอนที่ได้จากการแตกตัวของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monoxide Dissociated) เป็นส่วนหนึ่งที่เป็นพื้นผิวว่องไว (Active Site) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กอีกชนิดด้วย นอกเหนือจากเฟสที่เป็นออกไซด์ ในทำนองเดียวกันตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ก็เป็นที่ยอมรับใช้แม้ว่าจะมีราคาสูงเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก แต่เนื่องจากความว่องไว (High Activity) ที่มีต่อปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ในการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนเหล่านั้นมีสูง ทำให้เกิดไฮโดรคาร์บอนพันธะเดี่ยวและมีลักษณะเป็นไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ตรงและให้ไฮโดรคาร์บอนในช่วงที่มีมวลโมเลกุลสูงปริมาณมากกว่า (Ernst *et al.*, 1999) ต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่มักให้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนพันธะคู่ด้วย แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์นั้นมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาอวอเทอร์ก๊าซซิปค่อนข้างต่ำ ในการทำปฏิกิริยาจะทำที่อุณหภูมิไม่สูงมากนัก ต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่สามารถทำปฏิกิริยาได้ในช่วงอุณหภูมิที่มีค่าต่ำถึงอุณหภูมิที่มีค่าสูง (Dry, 2002) ซึ่งในการทำปฏิกิริยานิยมใช้กับก๊าซสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วน  $H_2/CO$  สูงที่ผลิตได้จากก๊าซธรรมชาติ (Natural Gas)

เนื่องด้วยคุณสมบัติที่ดีของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองทำให้เกิดการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กด้วยการเสริมความว่องไวด้วยโลหะโคบอลต์ จึงเป็นหนทางหนึ่งที่น่าสนใจสำหรับการทำงานวิจัย เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กนั้นจะช่วยเพิ่มสัดส่วนส่วนของ  $H_2/CO$  ด้วยปฏิกิริยาอวอเทอร์ก๊าซซิป และก๊าซสังเคราะห์จะถูกปรับให้มีความเหมาะสมที่จะใช้งานกับโลหะโคบอลต์ที่ผสมรวมอยู่ด้วย เพื่อเพิ่มความว่องไวให้แก่ปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ ในการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนเหลว นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กยังสามารถช่วยลดปัญหาการเสื่อมสภาพของโลหะโคบอลต์อันเนื่องมาจากการมีคาร์บอนเกาะที่ตำแหน่งพื้นผิวที่ว่องไว (Coking) ภายใต้สภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดจากการแตกตัวอย่างรวดเร็วของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นผิวโลหะ เนื่องจากโลหะโคบอลต์นั้นมีความว่องไวสูงมากต่อการเกิดปฏิกิริยาแตกตัว ทำให้การเริ่มต้นของปฏิกิริยาต้องเป็นไปอย่างช้าๆ ทำให้เสียเวลาในช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก แต่ถ้ามีตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กร่วมด้วยจะทำให้การควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate-Controlling Step) เปลี่ยนไป โดยปฏิกิริยาการแตกตัวของคาร์บอนมอนอกไซด์จะเป็นตัวควบคุมการเกิดปฏิกิริยาแทน ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะไม่รุนแรง และมีผลการวิจัยที่ทำการศึกษากันในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและโคบอลต์ร่วมกันในสภาวะเบดนิ่ง (Fierro *et al.*, 2007) พบว่าการมีโลหะเหล็กร่วมกับโคบอลต์ ซึ่งเตรียมโดยวิธีฝังตัวบนตัวรองรับซิลิกาที่สัดส่วนของโลหะ  $5Fe:10Co$  ทำให้ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของปฏิกิริยา

เพิ่มสูงขึ้น (High CO-Conversion) คิดเป็น 65% เป็นการเพิ่มความจำเพาะต่อเลือกเกิดเป็นสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนและลดความจำเพาะต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นแอลกอฮอล์เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กเพียงอย่างเดียว แต่ข้อเสียของการมีตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ร่วมคือ ให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นมีเทนสูงมากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหรือโคบอลต์เพียงอย่างเดียว อันเนื่องมาจากปัญหาการถ่ายเทมวล (Mass transfer) (Fierro *et al.*, 2007) โดยมีงานวิจัยเพื่อศึกษาและแก้ปัญหาโดยใช้โคบอลต์เป็นตัวศึกษาปฏิกิริยาและมีตัวรองรับเป็นซิลิกาซีโรเจล (Silica Xerogel) เพื่อแก้ปัญหาในเรื่องการถ่ายเทมวลพบว่าในสถานะที่เป็นซีโรเจล (Xerogel) ซิลิกาจะมีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาสูง (High Surface Area) และมีรูพรุนที่เป็นมีโซพอร์ขนาดใหญ่ช่วยเพิ่มการถ่ายเทมวลของก๊าซที่เข้าทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังช่วยเพิ่มการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซโซลีน (Selectivity to Diesel Range) แต่ยังคงมีปัญหาในเรื่องของการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของปฏิกิริยาที่มีค่าต่ำ (Dunn *et al.*, 2004) จึงเกิดงานวิจัยที่ตามมาภายหลังเพื่อทำการศึกษาคัดส่วนเหมาะสมของโลหะเหล็กและโคบอลต์ โดยการเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนสำหรับใช้เป็นตัวเร่งสำหรับปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ (Mirzaei *et al.*, 2005) พบว่าที่สัดส่วนโดยโมลของเหล็ก 40% โคบอลต์ 60% ให้ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงถึง 80% นอกจากนี้ค่าความจำเพาะต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรคาร์บอนจำพวกเอทิลีนและพอฟิลีน ของปฏิกิริยามีค่าถึง 35% และเมื่อมีการใช้ตัวรองรับเข้ามาช่วยพบว่าค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มสูงถึง 95% และความจำเพาะเจาะจงต่อการเลือกเกิดเป็นเอทิลีนเพิ่มสูงถึง 50% โดยเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 350 °C หลังจากทำการศึกษาด้วยเทคนิค XRD เฟสที่พบคือ CoO (cubic), Fe (cubic), CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (cubic), FeO (cubic), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (cubic), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cubic)

ดังนั้นในงานวิจัยเรื่องนี้ จึงมุ่งเน้นที่จะทำการปรับปรุงและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กด้วยการเติมโลหะโคบอลต์ เพื่อเพิ่มความว่องไวให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและเหมาะสมต่อปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์โดยใช้ตัวรองรับเป็นมีโซพอร์ซิลิกา ที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล เพื่อควบคุมขนาดของรูพรุนและพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยา ซึ่งการเตรียมด้วยวิธีนี้เป็นการช่วยเพิ่มตำแหน่งว่องไวและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากลักษณะของรูพรุนที่สามารถควบคุมได้ แต่วิธีการเตรียมแบบนี้มีปัจจัยหลายประการที่ต้องคำนึงถึง ทั้งในเรื่องของความเป็นกรด-เบส ซึ่งมีความสำคัญต่อลักษณะโครงสร้างของซิลิกาและผลต่อขนาดของอนุภาค ตลอดจนเรื่องการกระจายตัวของโลหะโคบอลต์และเหล็กทั้งสองชนิดบนตัวรองรับ (Sierra *et al.*, 2000 และ Khodakov *et al.*, 2001) ประกอบกับตัวรองรับซิลิกาเองนั้นมีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาสูงและมีความจำเพาะในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์

ที่ดีในงานวิจัยที่ผ่านมาแล้ว ทำให้ผู้ทำการวิจัยเลือกที่จะใช้ตัวรองรับซิลิกา ซึ่งในงานวิจัยนี้จะทำการเตรียมด้วยวิธีโซล-เจล เพื่อแก้ปัญหการถ่ายเทมวลและช่วยปรับปรุงคุณสมบัติค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ตลอดจนการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนในช่วงก๊าซโซลีน ส่วนในเรื่องของโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำการศึกษาเพื่อหาสัดส่วนและเฟสต่างๆ ที่เหมาะสมต่อการเร่งปฏิกิริยา และหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนเหลวในช่วงที่ต้องการ โดยจะทำการศึกษาปัจจัยในเรื่องสัดส่วนการทำปฏิกิริยาของ  $H_2/CO$  อุณหภูมิ และการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์



## วัตถุประสงค์

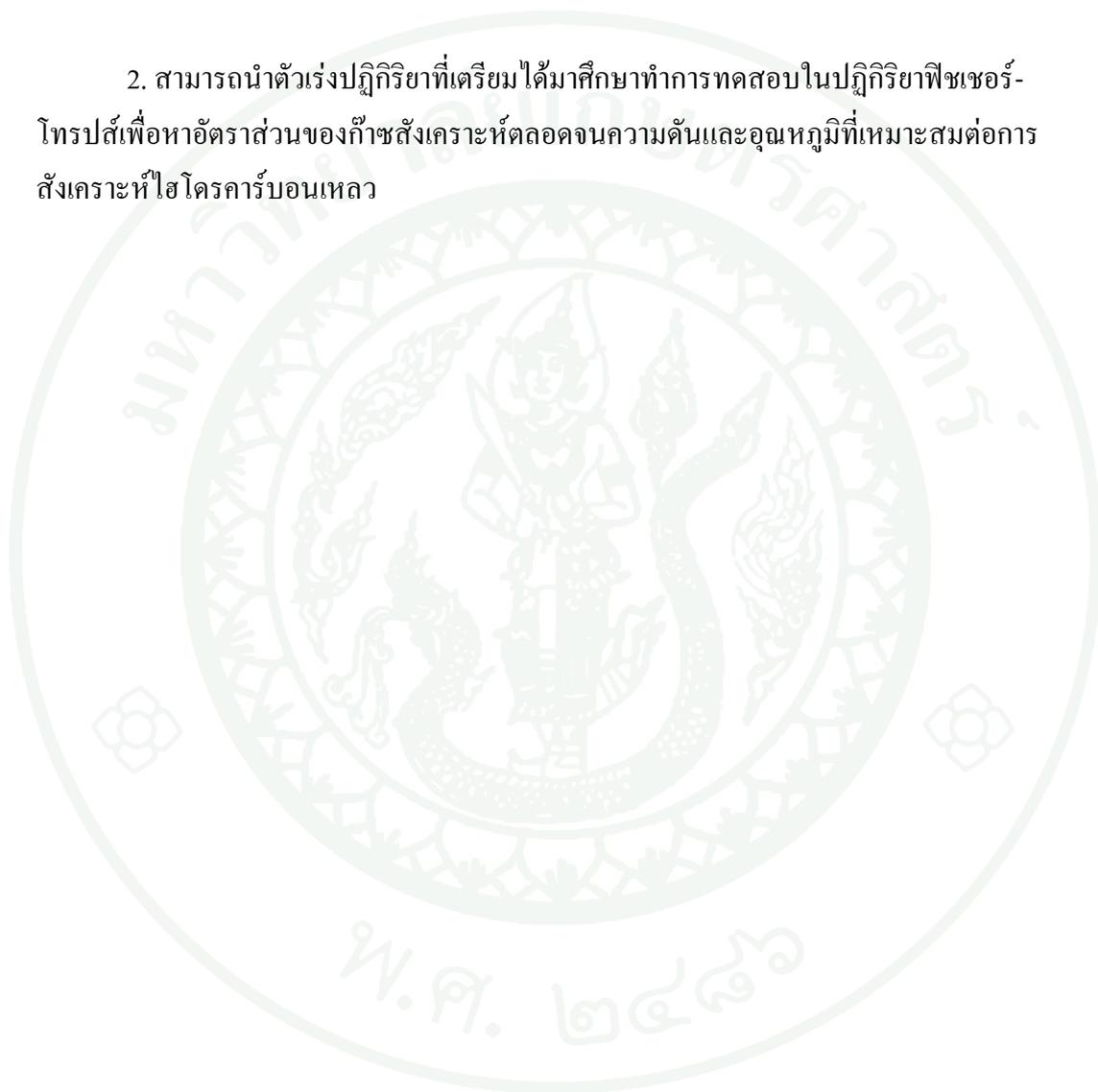
1. เพื่อศึกษาถึงผลของอัตราส่วนของโลหะเหล็กและโลหะโคบอลต์ที่มีต่อการสังเคราะห์เชื้อเพลิงเหลว โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปส์
2. ศึกษาคุณสมบัติทั้งทางกายภาพและทางเคมีและประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนของโลหะเหล็กและโคบอลต์ร่วมกัน
3. เพื่อศึกษาการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราส่วนของสารตั้งต้น ( $H_2:CO$ ) และหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนที่เป็นเชื้อเพลิงเหลวมาก

## ขอบเขตของงานวิจัย

1. ออกแบบและปรับปรุงระบบทดสอบปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ที่มีอยู่ให้สามารถใช้งานได้ที่ความดันสูงขึ้นที่ 5 บรรยากาศ
2. เตรียมตัวรองรับซลิคาที่สภาวะความเป็นกรดของสารละลายเท่ากับ 4 และทดสอบคุณสมบัติด้วยเทคนิคการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน (BET)
3. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์โดยวิธีฝังตัว (Impregnation) บนตัวรองรับที่เตรียมได้ที่อัตราส่วนโดยมวลของ Fe:Co เท่ากับ 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, และ 20:80 และศึกษาคุณสมบัติทั้งทางกายภาพ และทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม วิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้อันได้แก่ การวิเคราะห์ความเป็นผลึก (XRD) การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน (BET) การวิเคราะห์ลักษณะของอนุภาคและการกระจายตัวของโลหะ (SEM and TEM) และทดสอบคุณสมบัติในการรีดิวซ์ (TPR)
4. ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนเหลวในเครื่องปฏิกรณ์แบบ เบนดิ่ง (Tubular Fixed-bed Reactor) โดยศึกษาการใช้อัตราส่วนก๊าซสังเคราะห์ ( $H_2:CO$ ) เป็น 1:1, 2:1 และ 3:1 การทำปฏิกิริยาที่ความดัน 1-5 bar และอุณหภูมิในช่วง 200-500 °C เพื่อศึกษาถึงอิทธิพลและตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยา

### ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทำให้ทราบอัตราส่วนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูง
2. สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาศึกษาทำการทดสอบในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์เพื่อหาอัตราส่วนของก๊าซสังเคราะห์ที่ลดอุณหภูมิและความดันและอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนเหลว



## การตรวจเอกสาร

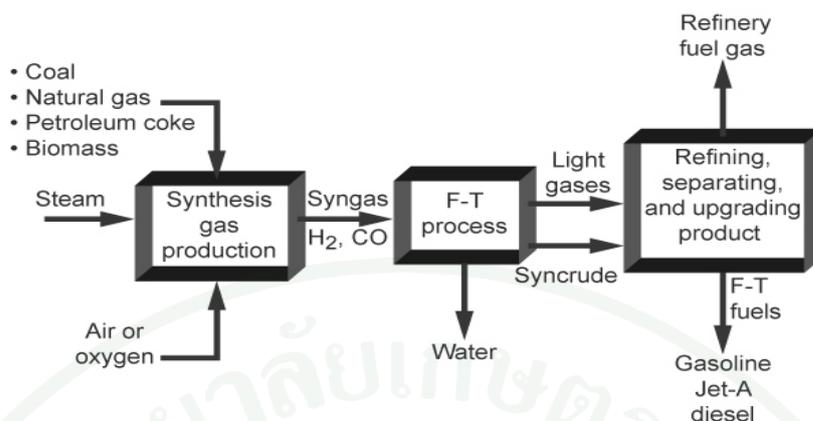
### ความเป็นมาของปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ (History of Fischer Tropsch Synthesis)

Fischer-Tropsch คือ ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งประเภทเหล็กหรือโคบอลต์ แล้วทำการเปลี่ยนสถานะจากสารตั้งต้น เช่น ก๊าซธรรมชาติ ชีวมวลหรือถ่านหินให้เป็นของเหลวในขั้นสุดท้ายก่อให้เกิดพลังงานเชื้อเพลิงทางเลือกใหม่ (Alternative Fuels) โดยเรียกการเปลี่ยนสถานะจากก๊าซธรรมชาติเป็นของเหลวว่า GTL-Gas to Liquid การเปลี่ยนชีวมวลให้เป็นของเหลว เรียกว่า BTL-Biomass to Liquid และการเปลี่ยนถ่านหินให้เป็นของเหลว เรียกว่า CTL-Coal to Liquid โดยกระบวนการแปรสภาพทั้งหมดจะให้สารที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกัน โดยการแปรวัตถุดิบที่ได้จากถ่านหินจำเป็นต้องมีการแปรสภาพของสารตั้งต้นให้เปลี่ยนเป็นก๊าซสังเคราะห์ (Synthesis Gas, Syngas or Hydrogen Rich Gas) ก่อน แล้วส่งผ่านมายังกระบวนการที่เรียกว่า การสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปส์ (Fischer-Tropsch Synthesis)

#### 1. กระบวนการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปส์ (Fischer Tropsch Synthesis)

การสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปส์ เป็นขั้นตอนที่เปลี่ยนสารตั้งต้นที่เรียกว่าก๊าซสังเคราะห์ให้เป็นของเหลวนั้นประกอบด้วย 3 กระบวนการหลัก คือ

- (1) การทำก๊าซสังเคราะห์จากก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน หรือ ไบโอมแอส
- (2) การนำก๊าซสังเคราะห์ผ่านกระบวนการ Fischer-Tropsch เพื่อแปลงเป็นเชื้อเพลิงเหลว
- (3) การปรับปรุงคุณภาพของเหลวเพื่อให้ได้น้ำมันดิบสังเคราะห์ ดังที่แสดงในภาพที่ 1



ภาพที่ 1 กระบวนการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

ที่มา: Tomsik. (2008)

ปัจจุบันมีผู้ผลิตหลายรายที่สามารถผลิตน้ำมันสังเคราะห์ได้ อาทิเช่น SMDS (Shell Middle Distillation Synthesis) ของรอยัลดัตช์เชลล์, SPD (Sasol Slurry Phase Distillate) ของซาโซลเชฟรอน จากประเทศอังกฤษ, และ GTL ของคอบโนโคฟิลลิปส์ จากประเทศสหรัฐอเมริกา อนึ่งผลผลิตที่ได้นั้นแตกต่างกันไปตามแต่ละเทคนิคของแต่ละผู้ผลิต ผลผลิตและผลพลอยได้ที่เกิดขึ้นของผู้ผลิตทั้ง 3 บริษัท ดังที่แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ผลกระทบและผลพลอยได้จากขั้นตอนการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงสังเคราะห์

| Elements of the Shell | Sasol Chevron            | ConocoPhillips              |
|-----------------------|--------------------------|-----------------------------|
| LCA                   |                          |                             |
| Life cycle inventory  |                          |                             |
| Systemprimary         | <u>BAU</u>               | <u>BAU</u>                  |
| Product&              | <i>Primary product:</i>  | <i>Primary products:</i>    |
| co-product            | ULS Gasoil               | Diesel                      |
|                       | Industrial Gas           | Gasoline                    |
|                       | LPG                      | Diesel                      |
|                       | Naphtha                  | <i>co-product:</i>          |
|                       | Kerosene                 | Heavy residual              |
|                       | Heavy fuel oil           | -Oil                        |
|                       | Base oil                 | Coke                        |
|                       | <u>SMDS</u>              | <u>GLT</u>                  |
|                       | <i>Primary products:</i> | <i>Primary products</i>     |
|                       | LPG                      | Diesel                      |
|                       | Naphtha                  | <i>co-products:</i>         |
|                       | &condensate              | LPG                         |
|                       | Base oils                | Naphtha                     |
|                       | n-paraffins              | (no significant co-product) |
|                       |                          | <u>Methanol</u>             |
|                       |                          | Methanol                    |

ที่มา: สำนักนโยบายและแผนยุทธศาสตร์ สำนักปลัดกระทรวงพลังงาน กระทรวงพลังงาน (2549)

## 2. ปฏิกิริยาและกลไกของปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ (Reaction on Fischer Tropsch synthesis) (Wender, 1996) ปฏิกิริยาที่พบในระบบของปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ ได้แก่



กลไกการเกิดปฏิกิริยา (Mechanisms on Fischer –Tropsch synthesis)

โดยปฏิกิริยาในการเกิดผลิตภัณฑ์ทั้งหมดจะเกิดผ่านกลไกดังแสดงในภาพที่ 2 โดยแบ่งออกเป็น

ขั้นเริ่มต้น (Initiation or compound formation)

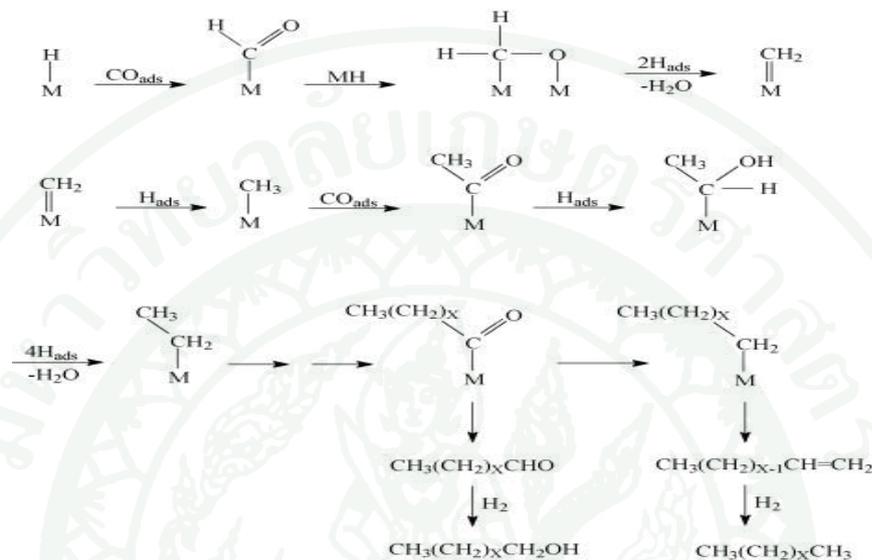
โมเลกุลก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนจะถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่เป็นโลหะแล้วเกิดการแตกตัวของพันธะระหว่างไฮโดรเจนและคาร์บอนกับออกซิเจน กลายเป็นอะตอมของคาร์บอน ออกซิเจนและไฮโดรเจน จากนั้นเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของ \*C ไปเป็น \*CH<sub>2</sub> จนเกิดเป็นสารกลุ่มเมทิลีน (Methylenes)

ขั้นเติบโต (Propagation of Hydrocarbon Chain Growth)

ในขั้นนี้เป็นการแทรกหมู่ –CH ลงในกลุ่มของสารที่อยู่ระหว่างปฏิกิริยาต่อกันเป็นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ขึ้นและยาวขึ้นเรื่อยๆ

ขั้นสิ้นสุด (Chain Termination)

เกิดการทำให้ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนกับสารที่อยู่ระหว่างปฏิกิริยาที่เป็น Alkyl chain ทำให้เกิดการรวมตัวเป็น Alkanes และเกิดการคายตัวของสารผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนออกจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา



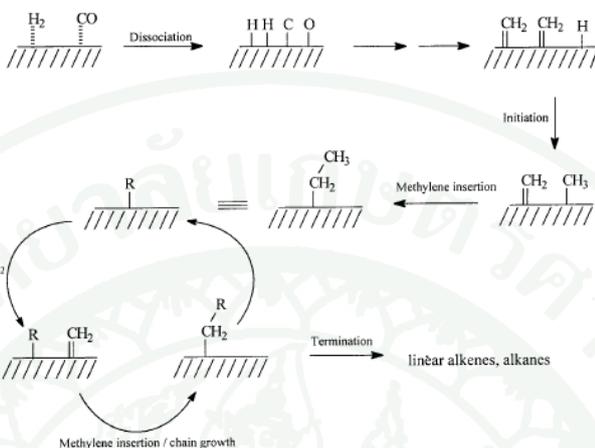
ภาพที่ 2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาขั้นเริ่มต้นและการเติบโตของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน

ที่มา: Wender (1996)

### 2.1 Alkyl mechanism for chain propagation and termination

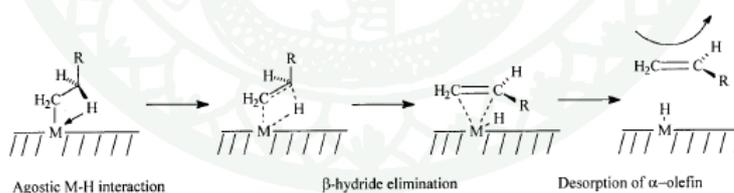
Brady and Pettit (1981) ทำการทดลองและพบว่า กลไกในการเกิดไฮโดรคาร์บอนประเภทต่างๆ ในกระบวนการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปส์นั้น จะเริ่มจากการผ่าน Diazomethane ไปยังบริเวณตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ Ni, Pd, Fe, Co, Ru หรือ Cu ซึ่งให้ผลการทดสอบเช่นเดียวกัน โดยกลไกดังกล่าวแสดงในภาพที่ 3 และผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่ได้เป็นลำดับแรก คือ Ethylene ซึ่งกลไกเริ่มต้นจาก  $\text{H}_2$  และ Diazomethane ถูกส่งผ่านไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วเกิดการแตกตัวของโมเลกุลทั้งสองบนตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นเกิดการทำให้ปฏิกิริยาได้เป็น Methyl แล้วเกิดการต่อขยายสายโซ่เกิดเป็นสายโซ่ที่ยาวและมีขนาดใหญ่ขึ้น (Chain growth propagation) โดยการแทรก (Insertion) ของ Methylene ไปยังพันธะระหว่าง Methyl-Alkyl และในขั้นตอนสุดท้ายของการขยายสายโซ่ก่อนเกิดเป็นผลิตภัณฑ์

จะเกิดการปล่อย  $\beta$ -hydride จากนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็น  $\alpha$ -olefins หรือ Alkanes นั้นขึ้นอยู่กับปฏิกิริยา ีร้ดักชั้นของ surface hydride แสดงในภาพที่ 4

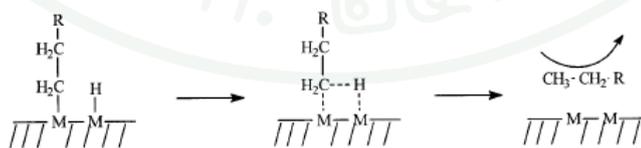


ภาพที่ 3 กลไกขั้นเริ่มต้นและขั้นต่อสายโซ่โมเลกุลของหมู่อัลคิลที่เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยา ฟิชเชอร์-โทรปส์

ที่มา: Overett *et al.* (2000)



a)  $\beta$ -elimination mechanism for the formation of  $\alpha$ -olefins



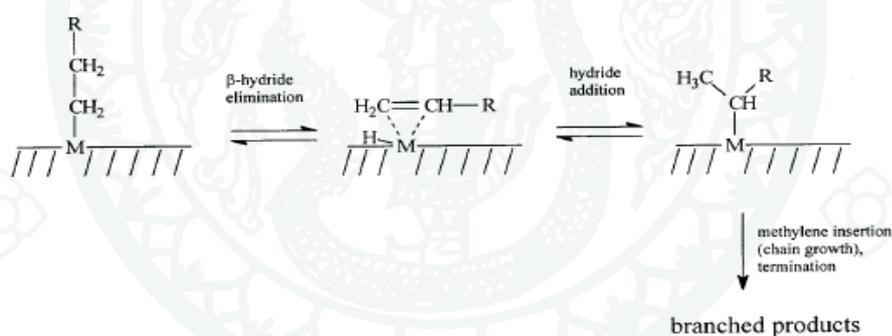
b) Surface hydride reduction of alkyl chain for the formation of alkanes

ภาพที่ 4 กลไกขั้นสิ้นสุดปฏิกิริยาการต่อสายโซ่โมเลกุลในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

ที่มา: Overett *et al.* (2000)

### Formation of branched Fischer-Tropsch products.

นอกเหนือจากผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่เป็น Methyl-branched ในปี 1988 Pichler และ Shulz ได้พบว่าผลิตภัณฑ์ที่รองลงมาอันประกอบไปด้วย linear olefins, alkanes และ oxygenates ล้วนมีอิทธิพลต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ด้วยเช่นกัน โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาจะเริ่มต้นที่ Methylene เข้าไปแทรกระหว่างพันธะ Methyl-Alkyl จากนั้นอะตอมของไฮโดรเจนจะถูกเปลี่ยนไปอยู่ใน Alkyl chain แทน แต่ในขั้นสิ้นสุดปฏิกิริยาก่อนที่จะเกิดเป็นผลิตภัณฑ์นั้น กลุ่มของ  $\beta$ -hydride ที่จะต้องถูกปล่อยออกจากโมเลกุล linear surface alkyl species แต่สำหรับปฏิกิริยานี้  $\beta$ -hydride สามารถผันกลับได้เนื่องจากการเติม Hydride ลงไปในขั้นสิ้นสุดการขยายสายโซ่ดังแสดงในภาพที่ 5 ผลิตภัณฑ์ที่ได้เกิดเป็นพวก Branched products ในขณะเดียวกันพวกที่เป็น Methyl-branched species อาจเกิดการฟอร์มตัวเป็นผลิตภัณฑ์ที่รองลงมา (Secondary products) โดยปฏิกิริยา Reabsorption ของ  $\alpha$ -olefins เป็น 1-methyl-branched alkyl species



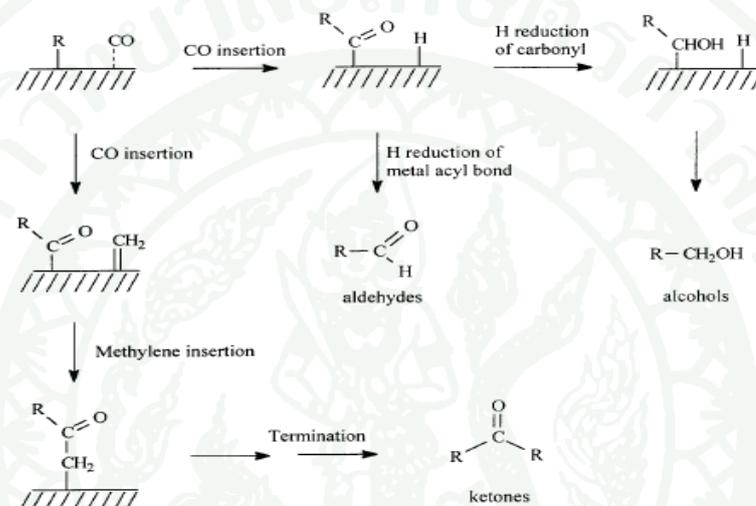
ภาพที่ 5 กลไกการเกิดเป็น โมเลกุลสายโซ่กิ่งของหมู่เมทิลในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

ที่มา: Overett *et al.* (2000)

### Carbonyl insertion: formation of Oxygenates.

การเกิดสารประกอบจำพวก Oxygenates ที่ประกอบไปด้วย Alcohols, Aldehydes, Acids และ Ketones ซึ่งผลิตภัณฑ์เหล่านี้มักเกิดจากปฏิกิริยาที่เรียกว่า Carbonyl insertion ที่ surface alkyl species ได้เป็น Surface acyl species จากนั้นไฮโดรเจนอะตอมจะทำปฏิกิริยารีดักชันกับพันธะ

ระหว่าง Metal-acyl species โดยผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยานี้โดยตรงก็คือ Alcohols และ Aldehydes แสดงในภาพที่ 6 และการเกิดสารประกอบพวก Oxygenates ต่างๆ ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์นั้น จะเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดใด ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและสภาวะในการทำปฏิกิริยา กรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กมักจะเกิดเป็น Ethanol, methanol, *n*-propanol, acetic acid ตามลำดับ (Dry, 2002)



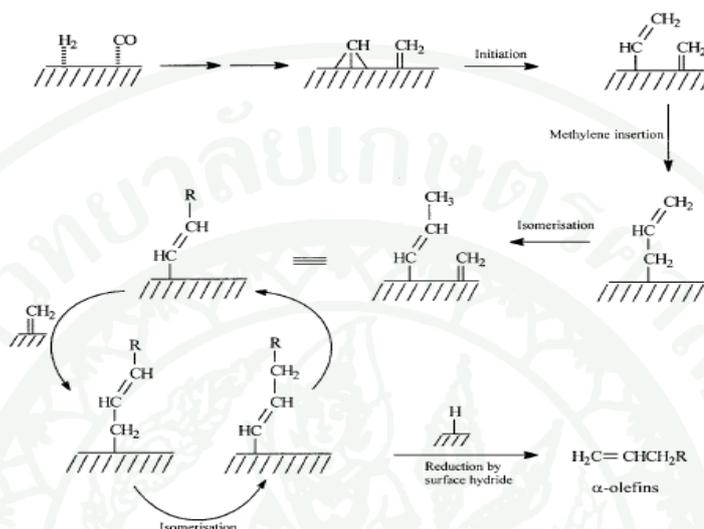
ภาพที่ 6 กลไกการเกิดสายโซ่โมเลกุลที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

ที่มา: Overett *et al.* (2000)

## 2.2 Alkenyl mechanism for chain propagation and termination.

Maitlis (2004) เสนอแนะกลไกการเกิดปฏิกิริยาของพวก Alkenyl ในการต่อขยายสายโซ่และการสิ้นสุดของปฏิกิริยาพบว่ากลไกนั้นคล้ายกับของ Alkyl แต่มีความซับซ้อนและยุ่งยากกว่า โดยขั้นเริ่มต้น Surface methyne ( $\equiv\text{CH}\equiv\text{CH}$ ) และ Surface methylene ( $=\text{CH}_2$ ) จะเกิดการรวมตัวกันจากนั้น Vinyl species จะเข้ามาทำปฏิกิริยาร่วมกับ Surface methylene ได้เป็น allyl species ( $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ) จากนั้นจะเกิดการขยายตัวของสายโซ่จะดำเนินต่อไปเรื่อยโดย Alkyl species จะทำปฏิกิริยา isomerisation ได้เป็น Alkenyl (vinylic) species

( $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ ) และในขั้นสิ้นสุดปฏิกิริยา surface alkenyl species ถูกรีดิวซ์โดย surface hydrogen แล้วเกิดเป็น free alkene แสดงในภาพที่ 7

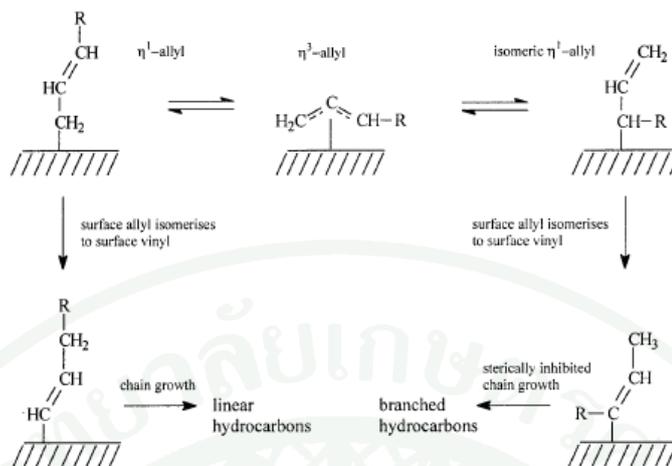


ภาพที่ 7 กลไกการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของหมู่ alkenyl ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

ที่มา: Overett *et al.* (2000)

#### Formation of branched hydrocarbons.

Maitlis (2004) ทำการเสนอแนะว่า linear  $\eta^1$ -allyl intermediates ( $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ) สามารถที่จะเกิดเป็น Isomer branched  $\eta^1$ -allyl ( $-\text{CH}(\text{R})\text{CH}=\text{CH}_2$ ) species โดยเกิดผ่าน  $\eta^3$ -species ได้ดังแสดงในภาพที่ 8 จากนั้น surface alkyl isomerizes จะเข้ามาทำปฏิกิริยาแล้วเกิดการเปลี่ยนไปเป็น surface alkenyl สายโซ่โมเลกุลเกิดการขยายตัวออกไปเรื่อยๆ จนกระทั่งเกิดเป็น โมเลกุลที่เป็นตัวยับยั้งที่เรียกว่า steric hindrance of the alkyl เข้าไปจับยังตำแหน่ง  $\alpha$ -chain ทำให้เกิดการสิ้นสุดของปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์เป็น Branched hydrocarbons ในทางกลับกันถ้า surface alkenyl เข้ามาทำปฏิกิริยาแล้วไม่เกิดลักษณะของ โมเลกุลดังที่กล่าวมาก่อนหน้า ผลิตภัณฑ์ที่ได้ในขั้นสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้เป็น Linear hydrocarbons แทน



ภาพที่ 8 การเชื่อมต่อของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนในกลไกอัลคินิล (Alkenyl mechanism)

ที่มา: Overett *et al.* (2000)

#### Formation of alkanes and oxygenates

กลไกการเกิด alkanes นั้นจะเกิดผ่าน alkenyl intermediates ให้ผลิตภัณฑ์เป็น Primary พวก  $\alpha$ -olefins จากนั้นกลไกทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ จะถูกควบคุมด้วยไฮโดรเจน ทำให้ผลิตภัณฑ์  $\alpha$ -olefins จะถูกเปลี่ยนไปเป็น Alkanes เมื่อให้อัตราการส่งผ่านก๊าซสูง การเลือกเกิดเป็น Alkanes จะมีค่าต่ำ ดังนั้นการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็น  $\alpha$ -olefins จะเพิ่มสูงขึ้นตามไปด้วย ส่วนการเกิดสารประกอบพวก oxygenates นั้น กลไกในการเกิดปฏิกิริยาเป็นเรื่องยากในการอธิบายถึงรายละเอียด แต่มีการอ้างอิงและสรุปได้ว่าการเกิดเป็นสารประกอบ oxygenates ต่างๆ นั้นขึ้นอยู่กับ การเข้าไปแทรกที่ตำแหน่ง surface hydrocarbon species ของโมเลกุลคาร์บอนมอนอกไซด์

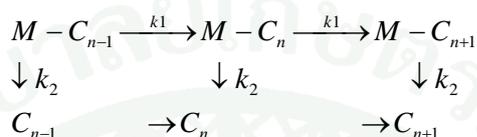
#### 3. ปัจจัยที่มีผลต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์และความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา

การเกิดผลิตภัณฑ์ (Selectivity) เป็นไฮโดรคาร์บอนประเภทต่างๆ ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์นั้น นอกจากจะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ยังขึ้นอยู่กับความสามารถในการต่อสายโซ่ของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งชนิดนั้นๆ ด้วย โดยความน่าจะเป็นนี้จะถูกพิจารณา

ในการต่อสายโซ่ในขั้น Terminal step ที่เรียกว่า “Chain growth probability parameter;  $\alpha$ ” ซึ่งได้จากการทดลองของ Anderson and Friedel เมื่อทำการพลอตค่าระหว่าง  $\log W_n / n$  กับ  $n$  เมื่อ  $n$  คือ carbon number  $W_n$  คือ mass particular product จะได้ความสัมพันธ์

$$\log(W_n / n) = n \log \alpha + \log((1 - \alpha)^2 / \alpha) \quad (7)$$

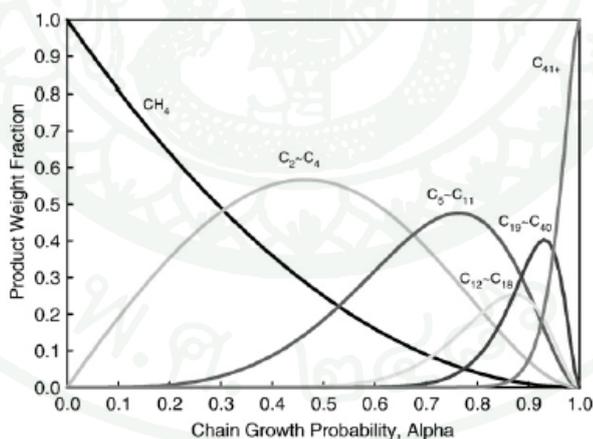
โดยจากกลไกการเกิดปฏิกิริยาจะเห็นว่า ค่า  $k_1/(k_1+k_2)$  จะเท่ากับค่า  $\alpha$



โดยที่ ถ้า  $k_1 \ll k_2$ ,  $\alpha \rightarrow 0$  ดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจะเป็นพวก Low molecular weight product เช่น  $C_1$  หรือ  $C_2-C_4$

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

ถ้า  $k_2 \ll k_1$ ,  $\alpha \rightarrow 1$  ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจะเป็นพวก High molecular weight product เช่น Wax



**ภาพที่ 9** ลักษณะการกระจายตัวของการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนกับความสามารถในการต่อสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่คำนวณได้จาก Anderson-Schultz-Flory distribution

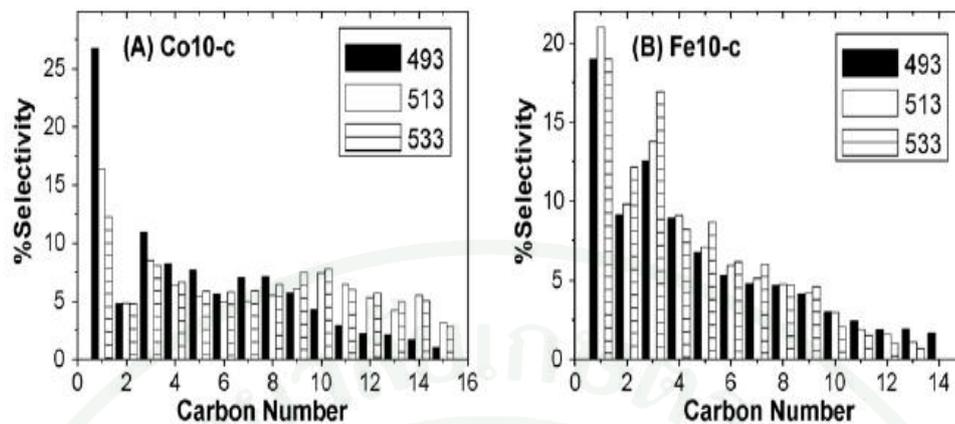
ที่มา: Dry. (1990)

ค่าพารามิเตอร์ดังกล่าวสามารถทำนายได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะเป็นพวกใด และจะมีปริมาณมากน้อยเท่าไรจากการคำนวณหาค่าโดยใช้ Anderson-Schultz-Flory Distribution ตัวอย่างการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน คือ โคบอลต์และเหล็ก จะเห็นได้ว่านอกจากค่า  $\alpha$ -parameter แล้วชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและสภาวะในการทำปฏิกิริยาก็มีผลต่อการแพร่ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในการเข้าทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งวงวอวของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นกัน โดยจะทำให้ลักษณะการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ต่างกันออกไป ตัวอย่างเช่น Low-temperature มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ คืออัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นตัวควบคุมผลิตภัณฑ์ โดยผลิตภัณฑ์ที่เป็นไฮโดรคาร์บอนเหลวจะไปปกคลุมที่รูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้อัตราการเข้าทำปฏิกิริยาของก๊าซเริ่มต้นกับการหลุดออกผลิตภัณฑ์เกิดช้าลง ทำให้เกิด  $C_{5+}$  Selectivity rate และ Selectivity ลดลง เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเหล็กดังแสดงในภาพที่ 10 และแสดงการเปรียบเทียบค่า  $\alpha$  ที่ในตารางที่ 2 อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ยังคงให้ลักษณะของการกระจายตัวในการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลสูงมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กดังแสดงในภาพที่ 11-12

ตารางที่ 2 อิทธิพลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อค่าพารามิเตอร์ในการต่อสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและโคบอลต์ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบนิ่ง

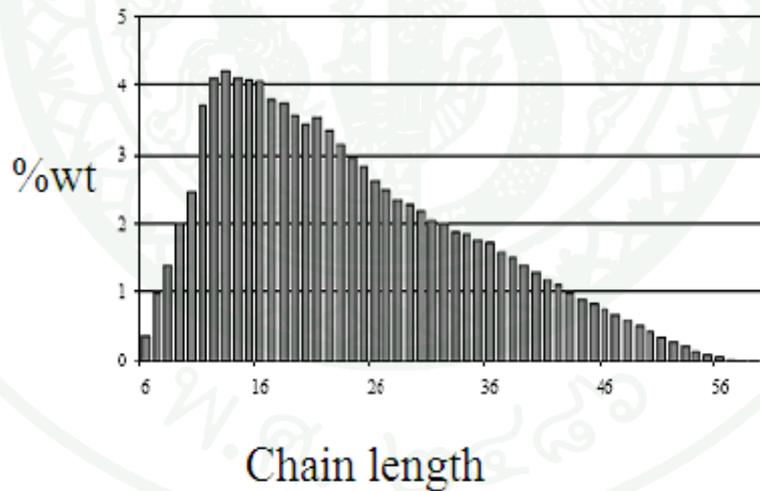
| Temperature<br>(K) | $\alpha$ -parameter |      |
|--------------------|---------------------|------|
|                    | Co                  | Fe   |
| 493                | 0.75                | 0.74 |
| 513                | 0.86                | 0.70 |
| 533                | 0.86                | 0.66 |

ที่มา: Fierro *et al.* (2007)



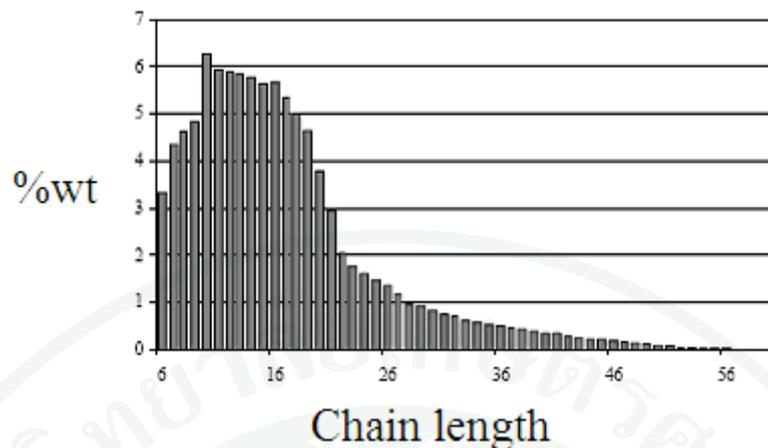
ภาพที่ 10 การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและโคบอลต์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบหนึ่งที่อุณหภูมิต่างๆ

ที่มา: Fierro *et al.* (2007)



ภาพที่ 11 การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์

ที่มา: Stefan *et al.* (2005)



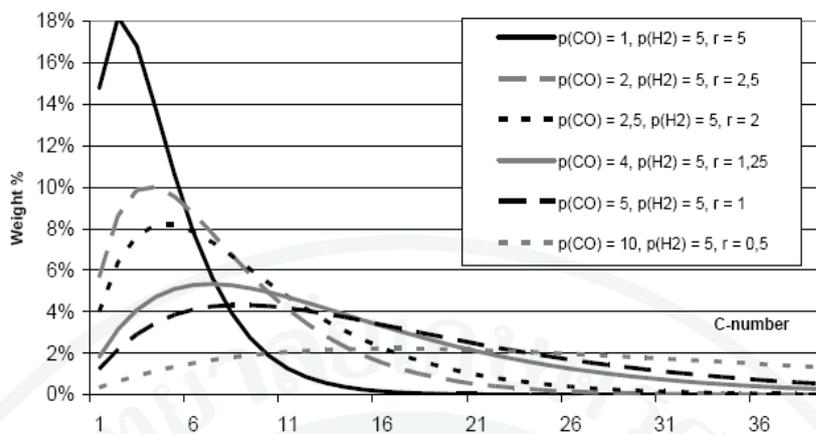
ภาพที่ 12 การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก

ที่มา: Stefan *et al.* (2005)

Log and Froment (1993) ได้ทำการทำการทดลองพร้อมเสนอโมเดลเกี่ยวกับการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แบบ Anderson-Schultz-Flory distribution ได้ความสัมพันธ์ดังสมการที่ 8

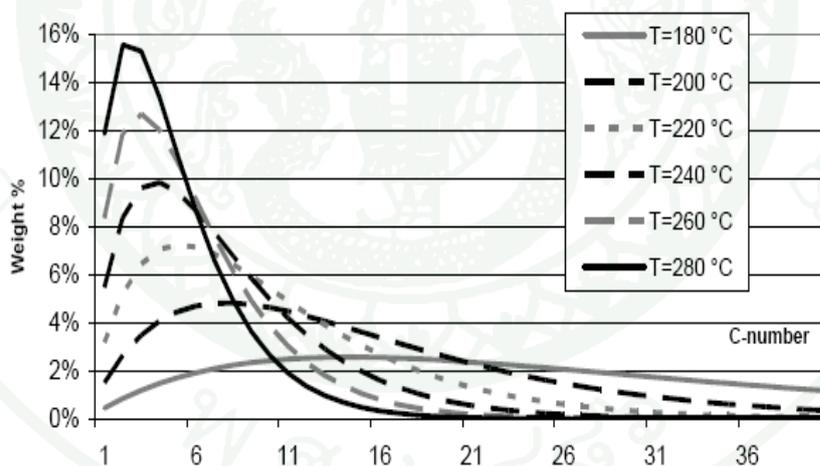
$$\alpha = \frac{k_{C1} * P_{CO}}{k_{C1} P_{CO} + k_{C5} P_{H_2} + k_{C6}} \quad (8)$$

ความสัมพันธ์ของสมการมาจากการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนที่สภาวะความดันย่อยของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ( $p(\text{CO})$ ) มีค่าต่างกันที่อุณหภูมิ 573 K ดังแสดงในภาพที่ 13 จากลักษณะดังกล่าว พบว่าถ้าปริมาณ CO ในการป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์มีค่าสูงจะทำให้ค่า  $\alpha$  เพิ่มขึ้น การเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน โมเลกุลขนาดใหญ่จึงเพิ่มมากขึ้น และเมื่อค่าอุณหภูมิมี่ค่าต่ำ จะทำให้ค่า  $\alpha$  มีค่าสูง ผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่มักเป็นผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลขนาดใหญ่ ดังแสดงในภาพที่ 14 เนื่องจากปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ เป็นปฏิกิริยาที่คายความร้อนสูง ทำให้สภาวะในการควบคุมปฏิกิริยาและการดูแลรักษาเครื่องปฏิกรณ์เป็นไปได้ยาก ทำให้ต้องมีอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ ช่วง 180-240 °C เป็นสภาวะที่เหมาะสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งโลหะเหล็กและโคบอลต์



ภาพที่ 13 อิทธิพลของสัดส่วนของ  $\text{H}_2/\text{CO}$  ต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่อุณหภูมิ 573 K

ที่มา: Lox *et al.* (1993)



ภาพที่ 14 อิทธิพลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่สัดส่วน  $\text{H}_2/\text{CO}$  เท่ากับ 2

ที่มา: Lox *et al.* (1993)

การเกิดผลิตภัณฑ์นั้นบางครั้งไม่จำเป็นต้องเป็นไปตามการกระจายตัวแบบ AFS-distribution เสมอไป (Kuipers *et al.*, 1996) เนื่องจาก removal rate of the products ในส่วนที่เป็น volatility products ที่รูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดสถานะที่ liquid wax ไปอยู่ในรูพรุน ทำให้เกิดปัญหาในเรื่องการหลุดออกของผลิตภัณฑ์ที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา การแพร่ออกของผลิตภัณฑ์จากภายในรูพรุน และ surface liquid film ทำให้ removal rates of alkenes มีค่าลดลง เมื่อ carbon number มีค่าเพิ่มขึ้น ตลอดจนการ re-adsorption ของ alkenes จะเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน แต่ผลิตภัณฑ์ที่เป็น ethene จะเป็นตัวขกเว้น เนื่องจาก ethene มีความ reactive มากเป็นพิเศษที่ตำแหน่งผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยัง strong re-adsorption ด้วย ทำให้ลักษณะการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ไม่ได้ขึ้นอยู่กับ AFS-distribution เพียงอย่างเดียว แต่ยังขึ้นกับ reaction conditions และ catalyst properties ด้วย

### 3.1 อิทธิพลของประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ (Fischer-Tropsch Catalysis for FTS)

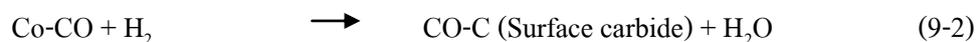
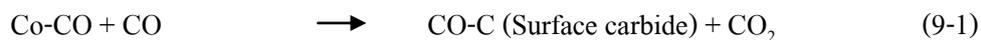
ตัวการเร่งปฏิกิริยาจะถูกแบ่งโดยการเทียบสถานะกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ประเภท

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalysts) คือตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะเดียวกับสารตั้งต้น ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยามักเป็นพวกสารประกอบเชิงซ้อนหรือสารประกอบโคออร์ดิเนชันของโลหะทรานซิชัน
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogenous catalysts) คือตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะต่างกับสารตั้งต้น เช่นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊ส ตัวเร่งปฏิกิริยาจะประกอบไปด้วย

อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและโคบอลต์บนปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ (Effect of Iron and Cobalt Catalysts on FTS)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะทรานซิชันสำหรับปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ ที่นิยมใช้ได้แก่ Fe, Co, Ni และ Ru โดยเมื่อพิจารณาราคาองค์ประกอบทั้งในด้านราคาและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์พบว่า Ru เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวที่สุดในบรรดาตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มทรานซิชันทั้งหมดแต่เนื่องจากมีราคาแพงและให้ผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนสูงที่อุณหภูมิและความดันสูง นอกจากนี้มีแนวโน้มการเลือกเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลสูงที่มีลักษณะเป็นไข (High molecular waxes) มากกว่า ในขณะที่ Ni แม้ราคาจะไม่แพงเท่ากับ Ru แต่มีความจำเพาะเจาะจงในการเกิดมีเทนปริมาณสูง ดังนั้นในปัจจุบันตัวเร่งที่พบว่ามีการใช้กันมากในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ คือ Fe และ Co โดยโคบอลต์นั้นถึงแม้ว่ามีราคาแพงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก แต่มีระยะเวลาการใช้งานสูงกว่าอีกทั้งยังสามารถเกิดผลิตภัณฑ์ปริมาณมากที่สุดส่วนของก๊าซสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วน  $H_2/CO$  สูงต่างจากเหล็กที่เกิดปฏิกิริยาและให้ผลิตภัณฑ์ปริมาณมากที่สุดส่วน  $H_2/CO$  ต่ำ นอกจากนี้ยังเลือกเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนพันธะเดี่ยวที่เป็นโซ่ตรง (Chaumette *et al.* 1995) ต่างจากเหล็กที่ถึงแม้ว่าจะมีความว่องไวน้อยกว่าโคบอลต์และให้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรคาร์บอนและไฮโดรคาร์บอนพันธะคู่ที่มีมวลโมเลกุลต่ำ นอกจากนี้ยังมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนไปเป็นสารจำพวกแอลกอฮอล์มากกว่าโคบอลต์ แต่เหล็กก็มีข้อได้เปรียบหลายอย่างเช่น มีราคาถูกกว่า เกิดผลิตภัณฑ์มีเทน ( $CH_4$ ) ปริมาณน้อย เร่งการเกิดปฏิกิริยาอะวอเตอร์ก๊าซซิฟ (water-gas-shift reaction) เกิดก๊าซไฮโดรเจนที่ช่วยเพิ่มอัตราส่วนก๊าซสังเคราะห์  $H_2/CO$  ในการทำปฏิกิริยาอีกด้วย โดย (Williams, 2002) ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบคุณสมบัติของเหล็กและโคบอลต์ แสดงไว้ในแสดงในตารางที่ 3

นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กสามารถเกิดเฟสเหล็กคาร์ไบด์ (iron carbides) โดยการรวมตัวกับคาร์บอนที่ได้จากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งนับได้ว่าเป็นส่วนหนึ่งที่เป็นพื้นผิวว่องไว (Active site) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กอีกชนิด (Hayakawa *et al.* 2006 และ Davis. 2009) แล้วนั้นโลหะโคบอลต์ก็สามารถเกิดปฏิกิริยานี้ได้เช่นกัน เกิดเป็นโคบอลต์คาร์ไบด์ โดยการเกิดเป็นคาร์ไบด์เฟสของโคบอลต์นั้นจะให้ by product เป็น  $CO_2$  หรือ  $H_2O$  นั้นขึ้นอยู่กับสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา ซึ่งถ้าถูกกระตุ้นด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ผลิตภัณฑ์ที่เป็น by product ก็คือ  $CO_2$  ในขณะที่ถ้ากระตุ้นด้วยก๊าซไฮโดรเจน ผลิตภัณฑ์ที่เป็น by product ก็คือ  $H_2O$  ดังแสดงในสมการ 9-1 และ 9-2



ตารางที่ 3 การเปรียบเทียบคุณสมบัติต่างๆระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและโคบอลต์บนปฏิกิริยา ฟิชเชอร์-โทรปส์

| Characteristics                  | Iron (Fe)   | Cobalt (Co)   |
|----------------------------------|---|---|
| Production                       | Precipitation fused                                     | Precipitation   |
| Substrate                        | None  | TiO <sub>2</sub> >Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >SiO <sub>2</sub> >MgO |
| H <sub>2</sub> /CO synthesis gas | 0.7 to 2  | W.G.S. reaction   |
| Active phase                     | Fe → Fe <sub>3</sub> C → Fe <sub>5</sub> C <sub>2</sub> | Metallic Co   |
| H <sub>2</sub> O effect          | Fe <sub>5</sub> C <sub>2</sub> to Fe <sub>3</sub> C     | None  |
| Activity                         | Limited efficiency                                      | Higher efficiency   |
| Selectivity                      | Mostly olefin   | Mostly paraffin   |
| Product distribution             | Less α  | More α  |
| By-products                      | CO <sub>2</sub>   | H <sub>2</sub> O  |
| Sensitivity                      | Sensitive to sulfur                                     | Higher Sensitivity to sulfur  |
| Flexibility                      | Large range of conditions                               | Limited   |
| Price                            | Low   | Expensive   |
| Life length                      | Short (a few weeks)                                     | Longer (a few years)  |
| Recycling potential              | None  | Yes   |

ที่มา: Williams (2002)

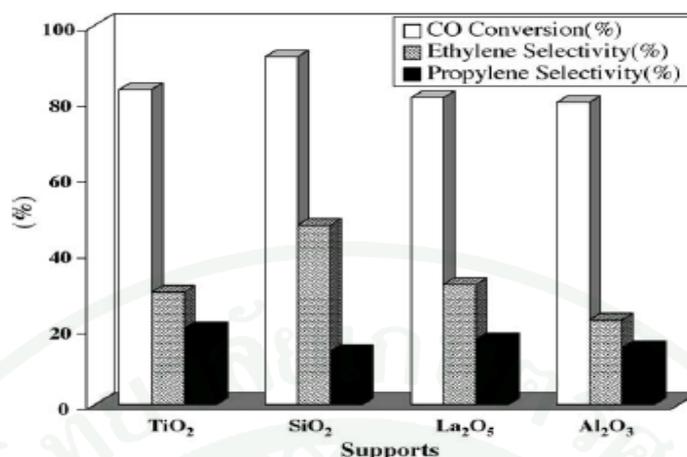
ตารางที่ 4 การเปรียบเทียบผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปส์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและโคบอลต์ ที่ความดัน 20 บาร์

| Catalyst Temperature, °C             | Iron 235 | Cobalt 220 |
|--------------------------------------|----------|------------|
| <b>C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub></b>  |          |            |
| % Alkanes                            | 29       | 60         |
| % Alkenes                            | 64       | 39         |
| % Aomatics                           | 0        | 0          |
| % Oxygenates                         | 7        | 1          |
| <b>C<sub>13</sub>-C<sub>18</sub></b> |          |            |
| % Alkanes                            | 44       | 95         |
| % Alkenes                            | 50       | 5          |
| % Aomatics                           | 0        | 0          |
| % Oxygenates                         | 6        | Low        |
| <b>C<sub>24</sub>-C<sub>35</sub></b> |          |            |
| % Alkenes                            | 10       | Low        |
| <b>C<sub>4</sub></b>                 |          |            |
| % 1-Butene                           | -        | -          |
| % Me-1-propene                       | -        | -          |
| <b>C<sub>6</sub></b>                 |          |            |
| % 1-Hexene                           | -        | -          |
| % Me-1-propene                       | -        | -          |
| <b>C<sub>6</sub></b>                 |          |            |
| % 1-Decene                           | -        | -          |
| % Me-1-propene                       | -        | -          |

ที่มา: Dry (2002)

### 3.2 อิทธิพลของตัวรองรับบนปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ (Effect of Supports on FTS.)

ตัวรองรับจัดเป็นองค์ประกอบหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากตัวรองรับจะทำหน้าที่ช่วยในเรื่องของโครงสร้างแล้วยังช่วยในเรื่องการกระจายตัวของโลหะด้วยเพราะถ้าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโลหะกับตัวรองรับมีค่าสูงจะทำให้การกระจายตัวของโลหะเกิดขึ้นได้ดี ตลอดจนการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ดังนั้นเราจึงต้องคำนึงถึงคุณสมบัติต่างๆของตัวรองรับ เช่น พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา ถ้าพื้นที่ผิวทั้งหมดเป็นตำแหน่งว่างไวในการเกิดปฏิกิริยาจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีและรวดเร็ว ในขณะที่เดียวกันเรื่องของรูปร่างและขนาดของรูพรุนก็สำคัญเนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปแบ่งได้หลายขั้นตอนซึ่งถ้าขั้นกำหนดปฏิกิริยา (Rate limiting step) เกิดภายในรูพรุนดังนั้นขนาดและรูปร่างของรูพรุนจะเป็นตัวกำหนดการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ นอกจากนี้ขนาดของรูพรุนยังเป็นตัวควบคุมขนาดของโลหะที่กระจายตัวบนตัวรองรับตลอดจนลดการเกิดอนุภาคของโลหะหลอมรวมตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ที่อุณหภูมิสูง เรียกว่า ซินเทอริง (Sintering) โดยปกติทั่วไปตัวรองรับที่นิยมใช้ได้แก่  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , Zeolites และ Activated carbon เป็นต้น จึงเกิดงานวิจัยที่ทำการศึกษาเกี่ยวกับตัวรองรับ พบว่าสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนตัวรองรับอะลูมินาใน Slurry Reactor ให้ค่าการเลือกเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนพันธะคู่สูงกว่าเมื่อเทียบกับบนตัวรองรับซิลิกา (Bukur and Sivaraj, 2002) ในทางตรงกันข้ามตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์พบว่าตัวรองรับที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาใน Slurry Reactor คือ อะลูมินา ที่มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง ไม่ถูกรีดิวซ์ได้ง่ายและเสียพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงต่ำกว่าตัวรองรับซิลิกาและไทเทเนียมและยังคงความว่างไวในการทำปฏิกิริยาได้ดีกว่าด้วย (Jacobs *et al.*, 2002) ต่อจากนั้นจึงเกิดงานวิจัยตามมาภายหลังเพื่อศึกษาชนิดตัวรองรับที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาตกตะกอนโลหะโคบอลต์-เหล็ก (Mirzaei *et al.*, 2005) ร่วมโดยตัวรองรับที่ใช้ได้แก่  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $La_2O_3$  และ  $Al_2O_3$  พบว่าตัวรองรับที่เหมาะสมสำหรับโลหะร่วมเหล็ก-โคบอลต์คือ  $SiO_2$  โดยพิจารณาจากค่าการแปลงผันของก๊าซและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์แสดงดังภาพที่ 15



ภาพที่ 15 อิทธิพลของตัวรองรับชนิดต่างๆที่ส่งผลต่อค่าความว่องไวและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ในการเกิดปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ที่มีเหล็ก-โคบอลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

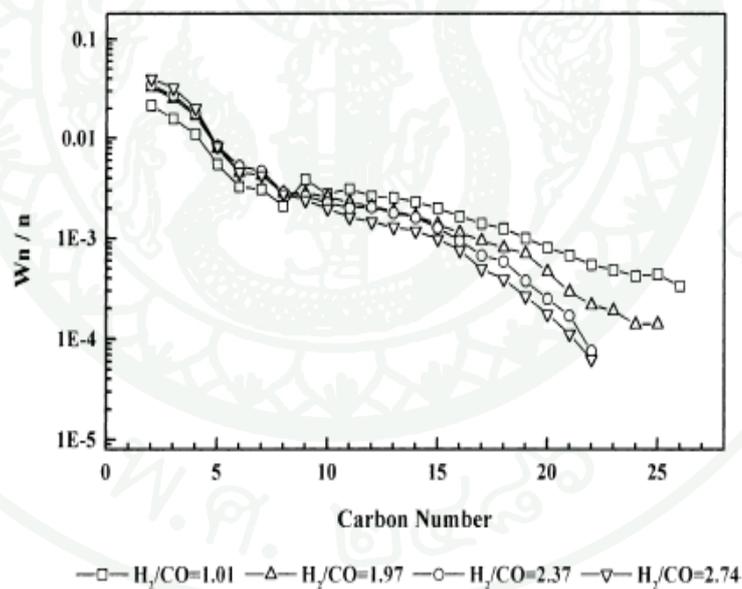
ที่มา: Mirzaei *et al.* (2005)

### 3.3 อิทธิพลของสภาวะในการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ (Effect of Reaction condition on Fischer-Tropsch synthesis)

#### 3.3.1 Effect of H<sub>2</sub>/CO ratio on FTS.

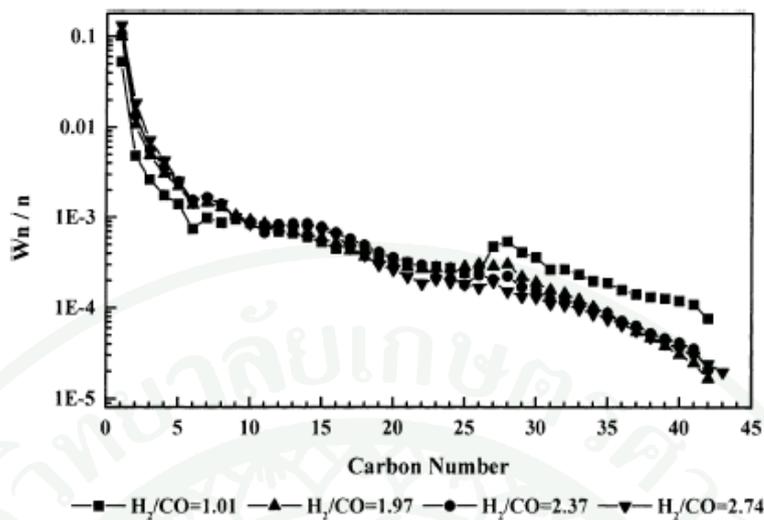
Ji *et al.* (2001) ได้ทำการทดลองเพื่อศึกษาเกี่ยวกับอิทธิพลของสภาวะในการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ โดยมีเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับโปรโมเตอร์คือแมงกานีส (Mn) ภายใต้สภาวะที่มีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของก๊าซตั้งเคราะห์ ในการเข้าทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ต่อการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน โดยทำการวิเคราะห์ด้วย AFS-distribution พบว่ามากกว่า 85 wt.% เป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีลักษณะเป็น linear 1-alkenes and linear alkanes ดังแสดงในภาพที่ 16 และ ภาพที่ 17 พบว่าลักษณะการกระจายตัวที่เห็นจากกราฟจะแบ่งออกเป็น 4 ช่วง ดังนี้คือช่วงที่ 1 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) ช่วงที่ 2 (C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>) ช่วงที่ 3 (C<sub>16</sub>-C<sub>27</sub>) และช่วงที่ 4 (C<sub>27+</sub>) โดยในส่วนที่ 1 การเกิด chain growth ของสายโซ่เป็นไปอย่างช้าๆ ในขณะที่ส่วนที่ 2 การเติบโตของ chain growth เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับส่วนอื่นและส่วนที่ 3 การเติบโตของ chain growth เมื่อเทียบกับส่วนที่ 1 สามารถเกิดได้ดีกว่าแต่ช้ากว่าส่วนที่ 2 สุดท้ายคือส่วนที่ 4 เป็นส่วนที่มีการ

เพิ่มขึ้นของปริมาณ alkanes ที่ตำแหน่ง  $C_{27+}$  จากผลการทดลองพบว่าในช่วงที่ 1  $C_1-C_6$  ของ alkenes และ alkanes จะเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วน  $H_2/CO$  มีเพิ่มขึ้นอันเนื่องมาจากค่า hydrogen partial pressure ที่มีค่าสูงทำให้มีปริมาณ hydrogen species บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากด้วยแล้วไปขัดขวางการรวมกันของ carbon species ดังนั้น การรวมตัวเป็น light hydrocarbons ในช่วงที่ 1 ซึ่งเกิดได้ดีและเร็วกว่าที่อัตราส่วน  $H_2/CO$  มีค่าสูงเมื่อเทียบกับที่สัดส่วน  $H_2/CO$  ที่มีค่าต่ำ เนื่องจากจะให้ค่าของ CO partial pressure จะมีค่าสูงทำให้การเกิด re-adsorption ได้น้อยการเกิดผลิตภัณฑ์เป็น heavy alkenes จึงมีค่ามากกว่าสังเกตลักษณะกราฟได้ในช่วงที่ 2-3 และเมื่อพิจารณาที่สัดส่วน  $H_2/CO > 1$  จะส่งผลกระทบต่อคาร์บอนที่เป็น alkanes ในช่วงที่ 4 จะมีค่าต่ำ เนื่องจากระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลานานทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็น alkenes เพิ่มมากขึ้นแต่เมื่อลด  $H_2/CO$  ลง ค่าของ alkanes จะเพิ่มขึ้นและมีลักษณะการกระจายตัวเหมือนกับการกระจายตัวของ heavy alkenes ในช่วงที่ 2-3 และจากการทดลองพบว่าอิทธิพลของอัตราส่วน  $H_2/CO$  มีผลต่อค่า selectivity ในการเกิดเป็น alkanes น้อยกว่าการเกิดเป็น alkenes



ภาพที่ 16 อิทธิพลของสัดส่วน  $H_2/CO$  ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นต่อการกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอน  
 พันธะคู่ ที่สภาวะ 573 K, 2.25MPa, 7000 h<sup>-1</sup>, CO conversion 63–80%

ที่มา: Ji *et al.* (2001)



ภาพที่ 17 อิทธิพลของสัดส่วน  $H_2/CO$  ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นต่อการกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอน  
พันธะเดี่ยว ที่สภาวะ 573 K, 2.25MPa, 7000  $h^{-1}$ , CO conversion 63-80%

ที่มา: Ji *et al.* (2001)

### 3.3.2 Effect of Temperature, Space velocity and Pressure condition on FTS.

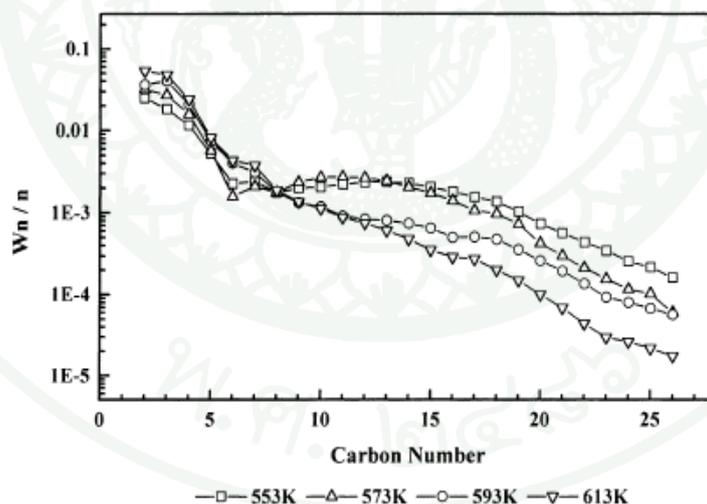
ในภาคอุตสาหกรรมจะแบ่งการทำปฏิกิริยาของกระบวนการฟิชเชอร์-โทรปส์ใน  
เชิงอุณหภูมิตามการทำปฏิกิริยาออกเป็น 2 ประเภท คือ (Dry M.E., 2002)

1. High-temperature mode (HTFT): เป็นการทำปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 300-  
350 °C ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ เหล็ก (Fe) ภายใต้สภาวะนี้มักจะให้ผลิตภัณฑ์จำพวก ก๊าซ  
โซลีนและพวก โอลิฟินส์ที่มีมวลโมเลกุลต่ำ นอกจากนี้ยังให้ผลิตภัณฑ์ที่มีเป็นออกซิเจนเนต  
ไฮโดรคาร์บอนเกิดขึ้นด้วย

2. Low-temperature mode (LTFT): เป็นการทำปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิในช่วง  
200-240 °C ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ โคบอลต์ (Co) และเหล็ก (Fe) ภายใต้สภาวะนี้มักจะให้  
ผลิตภัณฑ์จำพวกพาราฟินส์และไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลสูงรวมถึงไข เป็นต้น

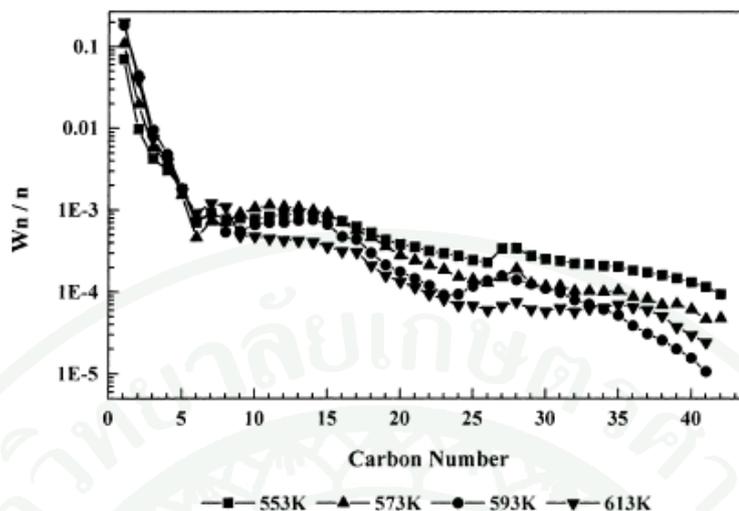
## 3.3.2.1 Effect of Temperature on FTS.

Ji *et al.* (2001) ทำการศึกษาถึงอิทธิพลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Mn ที่มีผลต่อการเลือกเกิดและการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่เป็น alkanes และ alkene ดังแสดงในภาพที่ 18-19 จะพบว่าผลิตภัณฑ์ที่เป็น  $C_1-C_6$  ทั้งที่เป็น alkanes และ alkenes จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เหตุเพราะที่อุณหภูมิมีค่าสูงมีผลต่อการต่อสายโซ่และการหลุดออกของ alkenes ทำให้กราฟในช่วงที่ 1 มีลักษณะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นและเมื่อพิจารณาในช่วงที่ 2-4 ก็พบว่าเกิดการเกิดเป็น heavy hydrocarbon เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิเช่นเดียวกัน สำหรับพวก alkenes  $C_2-C_7$  จะมีค่าสูง แต่เมื่อพิจารณาในช่วง  $C_9-C_{26}$  จะมีปริมาณต่ำกว่า เช่นเดียวกับ alkanes ที่  $C_1-C_7$  มีค่าสูงส่วน  $C_{15+}$  จะมีค่าต่ำกว่า โดยเมื่อพิจารณาลักษณะของกราฟจะเห็นว่ามีการกระจายตัวแบบเดียวกันทั้งผลิตภัณฑ์ที่เป็น alkanes และ alkenes นอกจากนี้อุณหภูมียังมีผลต่อปฏิกิริยาการรีดักชัน ที่ส่งผลต่อขนาดของโลหะเนื่องจากที่อุณหภูมิสูงตัวรองรับจะเข้ามาคลุมโลหะเกิดการหลอมรวมทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นเกิดการสูญเสียตำแหน่งว่างในการทำปฏิกิริยาปรากฏการณ์นี้เรียกว่า Strong Metal-Support Interactions (SMSI)



ภาพที่ 18 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนพันธะคู่ที่สภาวะ  $H_2/CO = 1.97$ ,  $2.25\text{MPa}$ ,  $2000\text{ h}^{-1}$ , CO conversion 90–96%

ที่มา: Ji *et al.* (2001)

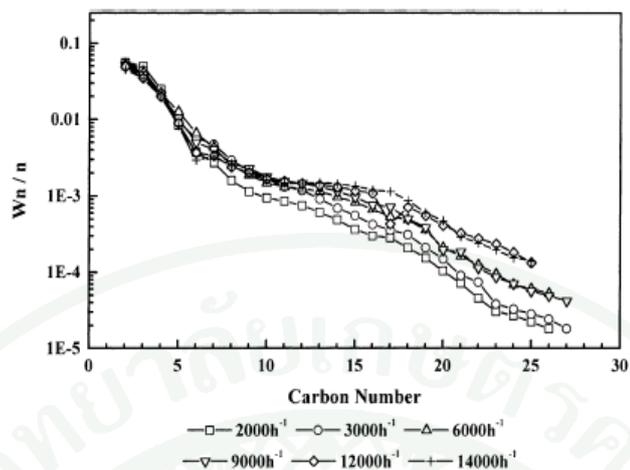


ภาพที่ 19 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนพันธะเดี่ยวที่  
สภาวะ  $H_2/CO = 1.97$ ,  $2.25\text{MPa}$ ,  $2000\text{ h}^{-1}$ , CO conversion 90-96%

ที่มา: Ji *et al.* (2001)

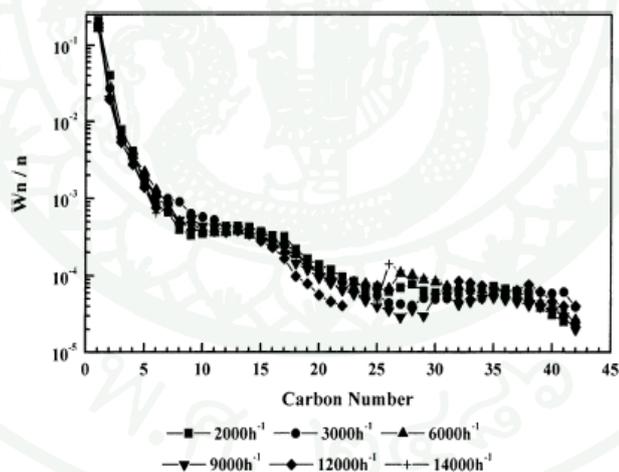
### 3.3.2.2 Effect of space velocity.

ในภาพที่ 20 จะแสดงให้เห็นว่าที่ค่า space velocities  $> 3000\text{ h}^{-1}$  ผลิตภัณฑ์  
ที่ได้จะเป็นจากผลการทดลองของ Ji *et al.* (2001) พบว่าค่าของ space velocity ของก๊าซในการเข้า  
ทำปฏิกิริยาก็มีผลต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนเช่นกัน โดยแสดงภาพที่ 20-21 พบว่า  
alkenes นั้นจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงมากนักเมื่อค่า space velocity เปลี่ยน โดยเฉพาะที่  $C_1-C_6$   
ในช่วงที่ 1 ในทางตรงข้ามผลิตภัณฑ์ที่เป็น  $C_8^+$  heavy hydrocarbons จะมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อ space  
velocity เพิ่มขึ้นสังเกตได้จากกราฟในช่วงที่ 2 พบว่า mass transfer limitation นั้นจะไม่ส่งผลต่อ  
ผลิตภัณฑ์ในช่วงที่ค่า space velocity  $< 14000\text{ h}^{-1}$  และที่ space velocity มีค่าสูงจะทำให้ค่า diffusion  
resistance มีค่าต่ำดังนั้นการหลุดออกของผลิตภัณฑ์ที่เป็น alkenes เกิดได้ง่ายส่วนการ re-adsorption  
ก็จะเกิดได้น้อยทำให้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่จึงเกิดเป็นพวก alkenes ในขณะที่เดียวกันเมื่อพิจารณาถึง  
ผลิตภัณฑ์ที่เป็น alkanes จะพบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อ space velocity  
เพิ่มขึ้น โดยสรุปทั่วไปพบว่าอิทธิพลของ space velocity มีผลต่อการเกิด alkanes น้อยกว่า alkenes



ภาพที่ 20 อิทธิพลของอัตราเร็วในการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนพันธะคู่ที่สภาวะ 613 K,  $H_2/CO = 1.97$ , 2.25MPa, CO conversion 48-96%

ที่มา: Ji *et al.* (2001)

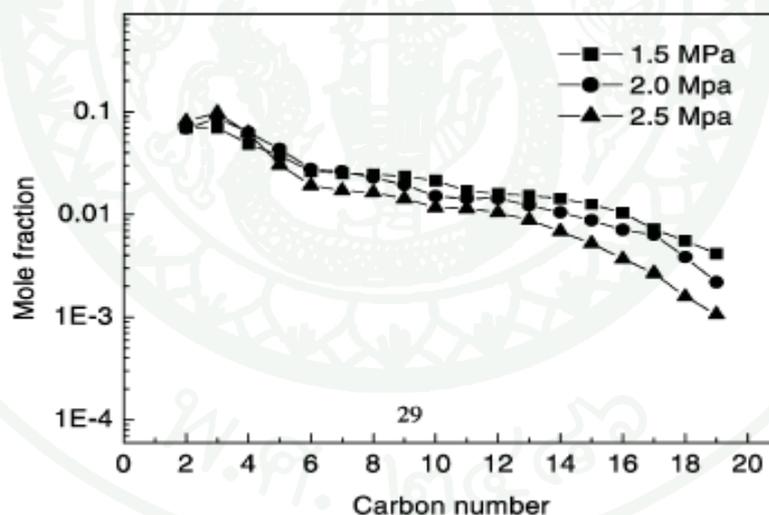


ภาพที่ 21 อิทธิพลของอัตราเร็วในการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนพันธะเดี่ยวที่สภาวะ 613 K,  $H_2/CO = 1.97$ , 2.25MPa, CO conversion 48-96%

ที่มา: Ji *et al.* (2001)

## 3.3.2.3 Effect of Pressure on FTS.

Wu *et al.* (2004) ทำการศึกษาถึงอิทธิพลของความดันที่ส่งผลต่อค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และความจำเพาะต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนต่างๆเมื่อทำการทดลองกับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่เตรียมจากวิธีการตกตะกอนและทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะ  $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratio = 1.0-2.0 NL/g-cat/h ผลจากการทดสอบแสดงดังตารางที่ 5 จากข้อมูลที่ได้สามารถสรุปได้ว่าเมื่อความดันมีค่าสูงขึ้นค่า CO conversion ก็จะแปรผันตาม โดยที่ความดันเท่ากับ 1.0 MPa มีค่าเท่ากับ 76.5% และเมื่อเพิ่มเป็น 2.5 MPa ค่า CO-conversion ก็เพิ่มสูงขึ้นเป็น 98.4% ค่าการเลือกเกิดเป็นมีเทนก็เพิ่มสูงตามไปด้วยนอกจากนี้ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็น ( $\text{C}_2\text{-C}_4$ ) ก็เพิ่มตามไปด้วยเป็นผลมาจากค่า partial pressure ของไฮโดรเจนมีค่าสูงทำให้การเลือกเกิดเป็น light hydrocarbons เพิ่มขึ้นและยังช่วยลด mole ratios ของ alkene ไปเป็น alkane ( $\text{C}_{2-4}$ ) สังเกตได้จากลักษณะกราฟในภาพที่ 22 จะพบว่าเมื่อความดันเพิ่มขึ้นผลิตภัณฑ์ที่เป็น  $\text{C}_{5+}$  olefins จะมีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว



ภาพที่ 22 ความสามารถในการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนพันธะคู่  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$  ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบดนิ่ง ที่สภาวะ  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 2.0 NL/g-cat/h, 2.0 MPa

ที่มา: Wu *et al.* (2004)

ตารางที่ 5 ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กในเครื่องปฏิกรณ์แบบนิ่ง

| Reaction conditions 230°C, 1.0 NL/g-cat/h, H <sub>2</sub> /CO= 2. |         |         |         |         |
|---|---------|---------|---------|---------|
|   | 1.1 MPa | 1.5 MPa | 2.0 MPa | 2.5 MPa |
| CO conversion (%)   | 76.5    | 90.1    | 96.4    | 98.4    |
| H <sub>2</sub> + CO conversion (%)                                | 46.5    | 57.6    | 62.7    | 65.6    |
| Extent of WGS, Kp   | 17.9    | 33.9.3  | 71.3    | 141.3   |
| HC selectivities (wt%)  |         |         |         |         |
| CH <sub>4</sub>   | 3.2     | 3.7     | 4.2     | 4.2     |
| C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>                                    | 11.1    | 14.7    | 15.0    | 16.2    |
| C <sub>5+</sub>   | 85.7    | 81.6    | 80.8    | 79.6    |
| C <sub>2-4</sub> <sup>-</sup> /C <sub>2-4</sub> <sup>0</sup>      | 2.81    | 2.42    | 2.09    | 1.89    |
| Catalyst productivity (g HC/g-cat/h)                              |         |         |         |         |
| C <sub>1+</sub>   | 0.088   | 0.098   | 0.129   | 0.133   |
| C <sub>5+</sub>   | 0.075   | 0.079   | 0.103   | 0.106   |

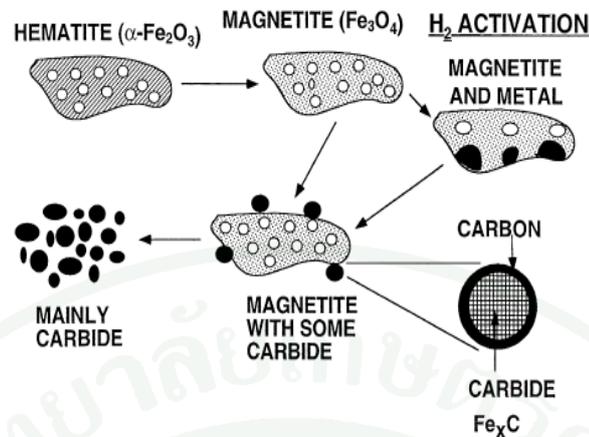
ที่มา: Wu *et al.* (2004)

### 3.4 อิทธิพลของการปรับสภาพด้วยก๊าซชนิดต่างๆที่มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาฟิเชอร์-โทโรปส์ (Effect of pretreatment gas reducing catalysts for FTS)

การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกระบวนการที่ใช้เพื่อเตรียมหรือเปลี่ยนสภาพหรือเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในสภาพที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา ซึ่งนับเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไว การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กนิยมใช้ก๊าซไฮโดรเจนในการปรับสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก โดย Herranz *et al.* (2006) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กถ้าเปลี่ยนก๊าซที่ใช้ในการปรับสภาพ จะให้ผลรับที่ต่างกันออกไปถ้าใช้ก๊าซไฮโดรเจนจะเกิดเฟสเป็นเหล็กแอลฟา ( $\alpha$ -Fe) ในขณะที่ถ้าปรับสภาพด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์หรือก๊าซสังเคราะห์ จะเกิดสารประกอบที่อยู่ในรูปของคาร์ไบด์ด้วย ดังแสดงในภาพที่ 23 ซึ่งพบว่า มีผลต่อความว่องไวต่อการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ให้ดีขึ้น อาจกล่าวได้ว่า

เป็นเฟสหนึ่งที่จะช่วยเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา โดยการปรับสภาพด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลักอยู่ในรูปของซีเมนต์ไทต์ (cementite;  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C) ในขณะที่ผลของการปรับสภาพ ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยก๊าซสังเคราะห์นั้นอยู่ในรูปแฮกคาร์ไบด์ (Hägg carbide;  $\chi$ -Fe<sub>2.5</sub>C) ซึ่งมีความว่องไวมากกว่าซีเมนต์ไทต์ อย่างไรก็ตามการปรับสภาพด้วยก๊าซสังเคราะห์ไม่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าความว่องไวสูงที่สุดเสมอไป Bukur *et al.* (1999) พบว่าการปรับสภาพด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ให้ความว่องไวสูงกว่า เนื่องมาจากเฟสคาร์ไบด์ที่ได้จากการปรับสภาพด้วยวิธีการทั้ง 2 นั้นสามารถเกิดขึ้นได้หลายรูป เช่น Fe<sub>2.5</sub>C, Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> เป็นต้น ซึ่งองค์ประกอบเหล่านี้ยังเป็นประเด็นโต้แย้งกันในหมู่นักวิจัยว่า เฟสใดหรือการปรับสภาพแบบใดทำให้เกิดความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา

ภายหลังมีการปรับสภาพเหล็กออกไซด์ด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปของโลหะคาร์ไบด์เช่นกัน เมื่อเริ่มทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์โลหะคาร์ไบด์ มีความสามารถในการแตกสลายพันธะของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้เป็นอย่างดี แต่เมื่อเวลาผ่านไป ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นเฟสแมกนีไทต์ และคาร์ไบด์ซึ่งเกิดระหว่างการทำปฏิกิริยา เป็นผลให้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์แตกตัวได้น้อยลง เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปของเหล็กแอลฟาและโลหะคาร์ไบด์ที่ได้จากการปรับสภาพใหม่ๆ อย่างไรก็ตามการปรับสภาพด้วยวิธีนี้ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูง และมีพื้นที่ผิวมากเป็น 5 เท่าของการปรับสภาพด้วยก๊าซไฮโดรเจน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวรองรับ อย่างไรก็ตามการปรับสภาพด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลสูงมากกว่า เมื่อเทียบปรับสภาพด้วยไฮโดรเจนหรือก๊าซสังเคราะห์ ที่เกิดไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลต่ำและก๊าซมีเทนเพิ่มขึ้น (Bian *et al.*, 2002)



ภาพที่ 23 การเปลี่ยนแปลงเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ภายใต้สภาวะการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

ที่มา: Davis (2009)

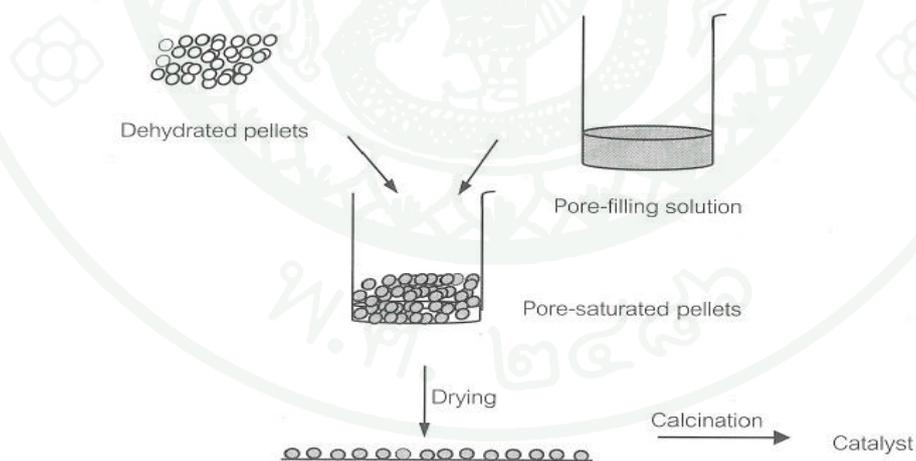
#### 4. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysts preparation)

วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีวิธีพื้นฐานที่แบ่งออกเป็นหลายวิธี เช่น การตกตะกอน (Precipitation) การตกตะกอนร่วม (co-Precipitation) การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-Exchange) และการฝังตัว (Impregnation) โดยแต่ละเทคนิคจะมีข้อดีแตกต่างกันไปตามวัตถุประสงค์ที่ต้องการ ซึ่งในงานวิจัยนี้นำเสนอการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการฝังตัว ซึ่งสามารถควบคุมปริมาณขององค์ประกอบโลหะที่เกาะบนตัวรองรับได้อย่างถูกต้อง

##### การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบฝังตัว (Incipient Wetness Impregnation)

เทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบฝังตัวนี้สามารถเรียกได้อีกชื่อว่าเทคนิคการทำให้อับซุ่ม โดยแบ่งออกเป็น การฝังตัวแบบเปียก (Wet Impregnation) และการฝังตัวแบบแห้ง (Incipient Wetness Impregnation) จัดเป็นเทคนิคที่ง่ายและสะดวกที่สุดเพราะโลหะจับตัวรองรับโดยตรง จุดประสงค์คือต้องการเติมรูพรุนด้วยสารละลายเกลือของโลหะที่มีความเข้มข้นเพียงพอสำหรับค่าปริมาณโลหะที่ต้องการ สารละลายที่ใช้จะมีปริมาณเหมาะสมที่จะเติมรูพรุนได้พอดี ขั้นตอนการเตรียมแสดงดังภาพที่ 24 ซึ่งเริ่มจากการให้ความร้อนแก่ตัวรองรับหรือนำไปสู่อากาศ

ออกด้วยสูญญากาศเพื่อกำจัดความชื้นในรูพรุน ซึ่งจะช่วยให้การแพร่ของสารละลายเข้าไปในรูพรุนเกิดได้ดีขึ้น จากนั้นหยดสารละลายในปริมาณที่พอดีที่จะเติมรูพรุนซึ่งทำให้ผิวหน้าภายนอกของตัวรองรับเปียกพอดี ลงไปบนตัวรองรับ ปริมาณดังกล่าวสามารถคำนวณได้ก่อนการเตรียมจากปริมาตรรูพรุนหรือทำการทดสอบก่อน โดยใช้ตัวทำละลายหยดลงบนตัวรองรับที่ทราบปริมาณแน่นอนแล้วทำการวัดปริมาตรที่ทำให้ตัวรองรับเปียกพอดี แล้วจึงนำปริมาตรตัวทำละลายที่ได้มาใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของสารละลายเพื่อให้ได้ปริมาณโลหะตามต้องการและการทำให้แห้งจะทำให้เกิดการตกผลึกของเกลือบนผิวหน้าของรูพรุนขั้นตอนนี้ถ้าไม่ระวังอาจจะทำให้การกระจายตัวของสารในรูพรุนไม่สม่ำเสมอ ถ้าการทำให้แห้งช้าเกินไปจะทำให้สารละลายเคลื่อนลงไปอยู่ตอนล่างของรูพรุนก่อนการเกิดตะกอนทำให้ผลึกที่ได้อยู่แต่ตอนล่างของรูพรุน ในทางตรงกันข้าม ถ้าทำให้แห้งเร็วเกินไปสารละลายจะติดอยู่เฉพาะตอนบนของรูพรุนทำให้ผลึกเกิดขึ้นเฉพาะช่วงบนของรูพรุน การทำให้แห้งในอัตราเร็วที่เหมาะสมจะทำให้ได้ขนาดของผลึกที่เท่าๆกัน แต่เนื่องจากความหลากหลายของขนาดและรูปร่างรูพรุน จึงเป็นการยากที่จะหาสภาพที่เหมาะสมที่สุดของรูพรุนแต่ละแบบ นอกจากนี้ การแคลไซน์เป็นขั้นตอนหนึ่งที่สำคัญเพราะถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาเจอกับความชื้นในอากาศ ผลึกในรูพรุนอาจจะละลายในน้ำที่เกิดจากการควบแน่นได้ การแคลไซน์จะหยุดการกระจายของสารละลายได้



ภาพที่ 24 แสดงขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียก

ที่มา: จตุพรและนุรักษ์ (2547)

## 5. ตัวรองรับชนิดซิลิกา (Silica supported)

การจำแนกชนิดของตัวรองรับซิลิกาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้นสามารถแบ่งได้ตามขนาดของรูพรุน (pore size) ซึ่งเป็นการแบ่งตาม IUPAC ได้แก่

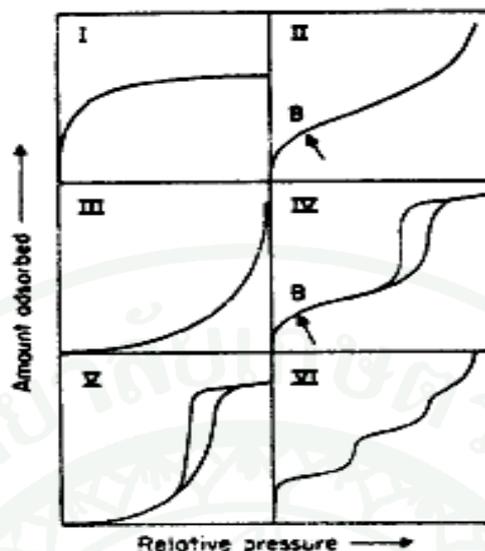
Microporous silica คือ ซิลิกาที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนน้อยกว่า 2 nm

Mesoporous silica คือ ซิลิกาที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนในช่วง 2-50 nm

Macroporous silica คือ ซิลิกาที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมากกว่า 50 nm

รูพรุนสามารถแบ่งออกได้หลายชนิดขึ้นอยู่กับเกณฑ์ที่ใช้แบ่ง เช่น แบ่งตามรูปร่างทางเรขาคณิต ได้แก่ รูพรุนที่เกิดจากแผ่นบาง (slits shape pore) ซึ่งพบมากใน activated clay รูพรุนที่มีรูปทรงกระบอก (cylinder shape pore) ซึ่งพบในออกไซด์บางประเภท เช่น อลูมินา, แมกนีเซียม เป็นต้น และรูพรุนที่เกิดจากช่องว่าง (void) ระหว่างอนุภาค เช่น ซิลิกา เป็นต้น รูพรุนอาจมีลักษณะเดียวกันตลอด (uniform size) หรืออาจมีลักษณะเหมือนอุโมงค์ (funnel shape) หรือมีลักษณะคล้ายขวดหมึก (ink bottle shape) โดยรูพรุนดังกล่าวอาจเป็นรูปิด (close pore) รูเปิดเพียงทางเดียว (blind pore) หรือรูเปิดผ่านตลอด (through pore) ซึ่งรูพรุนเหล่านี้ อาจแยกออกเป็นอิสระจากรูพรุนอื่น (isolate pore) หรืออาจมีการเชื่อม โดยยังติดต่อกับรูพรุนข้างเคียงเกิดเป็น pore network ขึ้น

โดยลักษณะของรูพรุนสามารถพิจารณาได้จากรูปแบบของ  $N_2$  adsorption-desorption isotherm ซึ่งสามารถแบ่งตาม IUPAC ได้ 6 รูปแบบ (type) ตามลักษณะโครงสร้างของรูพรุนของสาร โดย isotherm เหล่านี้จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของสารตัวอย่างกับความดันสัมพันธ์ ดังแสดงในภาพที่ 25



ภาพที่ 25 ไอโซเทอร์มของการดูดซับและคายซับด้วยก๊าซ  $N_2$  ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนทั้ง 6 รูปแบบแบ่งตาม IUPAC

ที่มา: Brunauer *et al.* (1940)

Type I isotherm มักพบในของแข็งที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (Microporous solids) ซึ่งมีพื้นที่ผิวภายนอกน้อย เช่น activated carbon, molecular sieve, Zeolites และออกไซด์บางชนิด การดูดซับแก๊สจะเกิดขึ้นที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำๆ ( $<0.3$ ) และเกิดการดูดซับในลักษณะที่เป็น mono-layer formation process

Type II isotherm เป็นรูปแบบ isotherm ที่เกิดจากสารดูดซับไม่มีรูพรุน (non-porous) หรือมีรูพรุนขนาดใหญ่ (macroporous) การดูดซับที่เกิดขึ้นมักเป็นแบบ monolayer-multilayer โดยมีการหักโค้งที่จุด B ซึ่งแสดงว่าการดูดซับแก๊สในลักษณะ monolayer เสร็จสมบูรณ์แล้ว และกำลังเกิดการดูดซับในชั้นอื่นๆ (multilayer) ต่อไป

Type III isotherm ไม่ค่อยพบบ่อยนักแต่เกิดกับบางระบบ เช่นในกรณีของแก๊สไนโตรเจนกับโพลีเอทีลีน ซึ่งการเกิด isotherm แบบนี้อันตรกิริยาระหว่าง adsorbent กับ adsorbate จะมีบทบาทสำคัญมาก

Type IV isotherm มีลักษณะเด่นที่สังเกตได้คือการมี hysteresis loop ซึ่งสัมพันธ์กับการเกิด capillary condensation ในรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous) ในตอนต้นที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำๆ การดูดซับแก๊สที่เกิดขึ้นจะเป็นแบบ monolayer-multilayer เช่นเดียวกับที่พบใน Type II isotherm หลังจากนั้นที่ความดันสัมพัทธ์สูงขึ้นการดูดซับในรูพรุนขนาดกลางจะเป็นลักษณะ multilayer จนกระทั่งถึงความดันค่าหนึ่ง จะเกิดการควบแน่นทำให้การดูดซับแก๊สเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ตัวอย่างสารที่ให้ isotherm รูปแบบนี้ ได้แก่ ออกไซด์ส่วนใหญ่ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในทางอุตสาหกรรม และสารดูดซับที่มีรูพรุนขนาดกลางทั้งหลาย

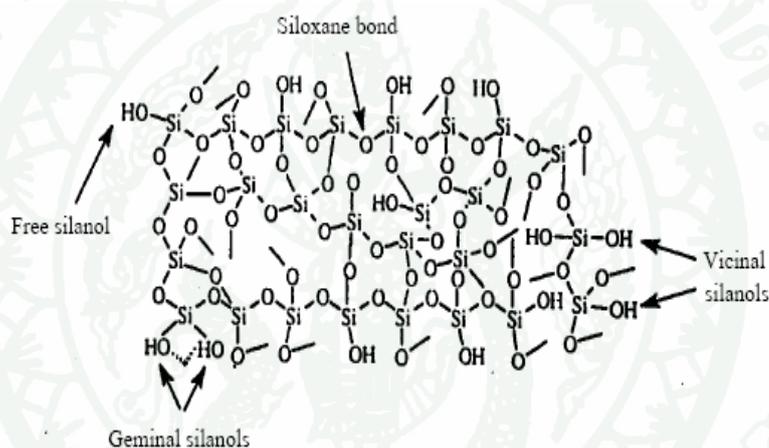
Type V isotherm นั้นพบไม่บ่อยนัก ต่างกับ Type III isotherm คือ อันตรกิริยาระหว่าง adsorbent กับ adsorbate นั้นมีน้อยมากหรือแทบไม่มีเลย Type V isotherm มักพบใน porous adsorbent บางชนิดเท่านั้น

Isotherm แบบสุดท้ายได้แก่ Type VI isotherm ซึ่งมีลักษณะเป็นขั้นบันได แสดงถึงการดูดซับในลักษณะ multilayer ที่มีลักษณะเป็นชั้นๆ บนพื้นผิวที่เป็น uniform non-porous หรือเป็น uniform ultramicroporous โดยความชันของแต่ละชั้นจะขึ้นกับระบบและอุณหภูมิที่ใช้ นอกจากนั้น ความสูงในแต่ละชั้นจะแสดงถึงความสามารถในการดูดซับของแก๊สในแต่ละ monolayer ตัวอย่างของระบบที่ให้ isotherm รูปแบบนี้ ได้แก่ การดูดซับแก๊สอาร์กอนหรือคริปทอนบน graphitized carbon blacks ที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว ซึ่งแบ่งตามลักษณะการจัดเรียงตัวของโครงสร้างได้ 2 แบบ คือ

2.1. Amorphous silica คือ ซิลิกาที่มีการจัดเรียงตัวในโครงสร้างอย่างไม่เป็นระเบียบ

2.2. Crystalline silica คือ ซิลิกาที่มีการจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ

ซิลิกา ( $\text{SiO}_2$ ) ประกอบด้วยอะตอมของซิลิกอนและออกซิเจนจัดเรียงตัวอยู่ในรูปแบบเตตระฮีดรัล (tetrahedral) แผ่ขยายออกไป 3 มิติ จนเกิดเป็นโครงร่างตาข่ายที่แข็งแรง คือมีลักษณะทางกายภาพเป็นของแข็งที่มีรูพรุน (pore) ซิลิกาประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญ 2 หมู่ ได้แก่ siloxane bond ( $\text{Si-O-Si}$ ) และ silanol group ( $\text{Si-OH}$ ) โดยเฉพาะ silanol group จัดเป็นหมู่ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากมีคุณสมบัติเป็นกรดอ่อนๆ ดังนั้นจึงได้มีการนำเอาคุณสมบัติที่ดีในข้อนี้ไปใช้ประโยชน์ในการแยกสาร ดังจะเห็นได้จากการนำซิลิกามาใช้เป็นเฟสคงที่ในคอลัมน์เพื่อใช้งานทางด้านโครมาโทกราฟีกันอย่างแพร่หลาย โดยหมู่ silanol ยังสามารถแบ่งออกเป็น free silanol, geminal silanol และ vicinal silanol ดังภาพที่ 26



ภาพที่ 26 ลักษณะโครงสร้างของซิลิกาที่เกิดจากการจับตัวกันของซิลิกอนและออกซิเจน

ที่มา: จตุพรและนุรักษ์ (2547)

### 5.1 การสังเคราะห์ซิลิกา

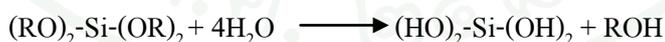
โดยทั่วไป การสังเคราะห์ซิลิกาในทางอุตสาหกรรม ทำได้โดยการนำทรายมาหลอมรวมกับโซเดียมคาร์บอเนต เพื่อให้เกิดเป็นโซเดียมซิลิเกตซึ่งละลายน้ำได้ จากนั้นจึงทำสารละลายให้เป็นกรดด้วยกรดซัลฟิวริก จะได้ซิลิกาที่มีลักษณะเป็นผงเกิดขึ้น การสังเคราะห์ซิลิกาในทางอุตสาหกรรมอีกวิธีหนึ่ง ทำได้โดยอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชันของไอระเหยของซิลิกอนเตตระคลอไรด์ตามสมการที่ (10) หรือ (11)



นอกจากนั้น ซิลิกาสามารถเตรียมได้โดยอาศัยกระบวนการโซล-เจลของซิลิกอนอัลคอกไซด์ (Brinker *et al.*, 1990) โดยวิธีโซลเจลเป็นกระบวนการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า “Sol” ที่อยู่ในรูปของสารแขวนลอยที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอน ให้เป็นของแข็งที่เรียกว่า “Gel” ปฏิกิริยาที่สำคัญในกระบวนการโซล-เจลมี 3 ปฏิกิริยา คือ

1. Hydrolysis:  $\text{M-O-R} + \text{H}_2\text{O} = \text{M-OH} + \text{R-OH}$
2. Water Condensation:  $\text{M-OH} + \text{OH-M} = \text{M-OM} + \text{H}_2\text{O}$
3. Alcohol Condensation:  $\text{M-OR} + \text{OH-M} = \text{M-OM} + \text{R-OH}$

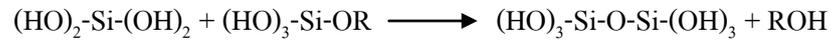
สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสลักษณะที่เกิดคือ



ในขณะที่เดียวกันปฏิกิริยาคอนเดนเซชันก็เกิดขึ้นพร้อมกัน โดยถ้าเป็น Water Condensation จะมีลักษณะการเกิดแบบ



หรือ Alcohol Condensation จะเกิดแบบ



สารประกอบที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยากอนเดนเซชันต่อไปจนกลายเป็น Silica Network อยู่ในสภาวะที่เรียกว่า “เจล” จึงเรียกปฏิกิริยานี้ว่า ปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน (Polycondensation)



ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ pH ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโมลของน้ำและโลหะ ตลอดจนอุณหภูมิ ดังนั้นการควบคุมปัจจัยเหล่านี้ที่สภาวะต่างกันจะส่งผลให้โซลและเจลที่ได้มีลักษณะ โครงสร้างและคุณสมบัติที่ต่างกัน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง pH ที่จะส่งผลต่อลักษณะ โครงสร้างอย่างเด่นชัดดังแสดงในภาพที่ 27

- Acid-catalyzed
  - yield primarily linear or randomly branched polymer



- Base-catalyzed
  - yield highly branched clusters

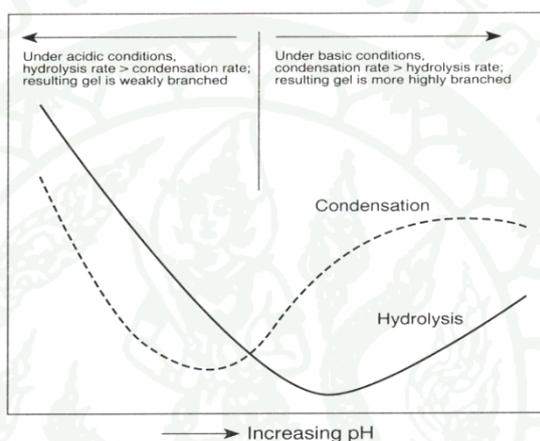


ภาพที่ 27 อิทธิพลของ pH ที่มีต่อลักษณะการรวมตัวของโครงสร้างของผลึกในปฏิกิริยาโซล-เจล

ที่มา: Brinker and Scherer (1990)

จากภาพที่ 27 จะเห็นได้ว่าที่สภาวะที่เป็นกรดลักษณะโครงสร้างที่ได้จะเป็น Branch chain Polymer ในขณะที่สภาวะเบสจะเกิดการรวมตัวเป็น Branch cluster ทั้งนี้เนื่องมาจาก

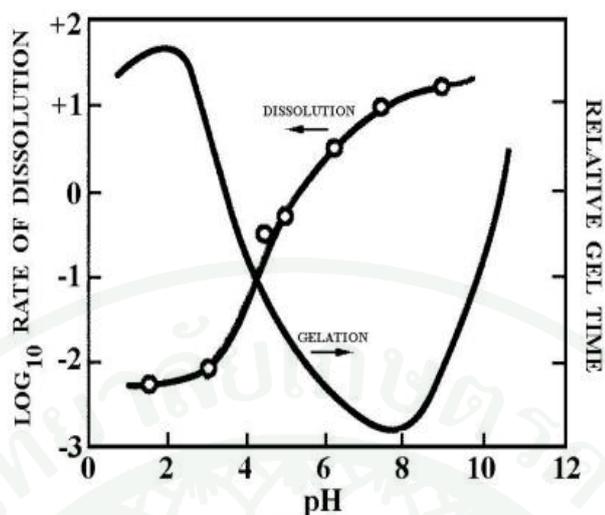
อัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างการเกิดปฏิกิริยา Hydrolysis และ Condensation โดย (Brinker and Schere, 1990) พบว่าที่ pH มีต่ำ Rate of Hydrolysis > Rate of Condensation ลักษณะเจลที่ได้จะรวมตัวกันอย่างหลวมๆทำให้เกิดการหลุดออกของหมู่ -OH ได้ง่ายจึงเกิดการต่อสายโซ่ยาวออกไปเรื่อยๆตรงข้ามกับสภาวะที่ pH มีค่าสูง Rate of Hydrolysis < Rate of Condensation ลักษณะเจลที่ได้จะรวมตัวกันอย่างหนาแน่น โดยจากการศึกษาที่สภาวะ pH ต่างๆพบว่าที่ pH ต่ำกว่า 2 การละลายของซิลิกาจะต่ำ แสดงในภาพที่ 28



ภาพที่ 28 อิทธิพลของ pH ที่มีต่อลักษณะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวในปฏิกิริยาโซล-เจล

ที่มา: Brinker and Scherer (1990)

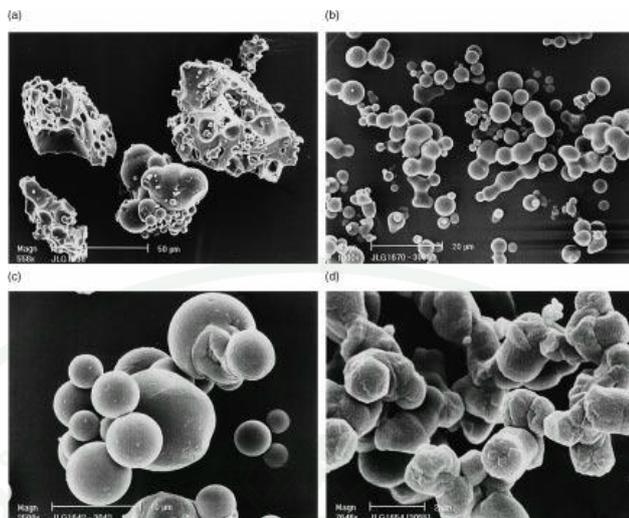
การเติบโตของสายโซ่โมเลกุลจะเกิดจากการเข้าทำปฏิกิริยาของ monomer ที่มีมวลโมเลกุลต่ำจากนั้นจะเกิดการรวมตัวกันในปฏิกิริยา condensation เพื่อต่อสายโซ่ให้มีลักษณะเป็นโครงร่างตาข่าย ในส่วนของความสามารถในการละลายมีค่าต่ำขนาดของอนุภาคจะหยุดอยู่ที่ 2-4 nm และที่ pH > 7 ลักษณะการต่อสายโซ่โพลิเมอร์จะคล้ายกับช่วง pH 2-4 แสดงในภาพที่ 29



ภาพที่ 29 อิทธิพลของ pH ที่มีผลต่อการละลายและการแข็งตัวของเจลในปฏิกิริยาโซล-เจล

ที่มา: Brinker and Scherer (1990)

ในภาพที่ 29 พบว่า Monomer จะเข้าทำปฏิกิริยากับกลุ่มของ condensation species ที่มีขนาดอนุภาคใหญ่มากกว่าจะรวมตัวกับ aggregation particle เนื่องจากความสามารถในการละลายที่เพิ่มมากขึ้นของซิลิกา ทำให้ขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นแต่ขนาดของอนุภาคจะหยุดขยายตัวเมื่อสภาวะของการละลายระหว่าง smallest และ largest particle มีค่าแตกต่างกันมาก ในสภาวะที่  $\text{pH} > 7$  นี้ค่า growth rate ขึ้นอยู่กับ particle size distribution. นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยของ Sierra *et al.* (2000) ที่เตรียมมีโซพอร์สซิลิกาจากโซเดียมซิลิเกต ในช่วง  $\text{pH}$  2-6 พบว่าลักษณะ formation และ aggregation เพื่อให้เกิดเป็น silica particles จะแปรผกผันตาม  $\text{pH}$  ที่เพิ่มขึ้นคือ เพิ่ม  $\text{pH}$  ขนาด particle size จะลดลงจาก 10 nm ไปเป็น 1 nm และที่  $\text{pH} > 5$  โดยอุณหภูมิการทำปฏิกิริยามีค่าสูง ลักษณะอนุภาคจะเป็น Spherical แต่ที่  $\text{pH} > 3$  โดยอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยามีค่าต่ำ ลักษณะของอนุภาคจะเป็น Polyhedral ดังแสดงในภาพที่ 3



**ภาพที่ 30** อิทธิพลของ pH ที่ส่งผลต่อลักษณะการรวมตัวของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM ที่สภาวะของ pH เท่ากับ (a) pH 1.85, 45 °C, scale bar 50 μm, (b) pH 3.90, 45 °C, scale bar 20 μm, (c) pH 4.20, 45 °C scale bar 10 μm and (d) pH 5.30, 45 °C, scale bar 2 μm

**ที่มา:** Sierra *et al.* (2000)

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่ทำการศึกษเกี่ยวกับซิลิกาโดย Sierra *et al.* (2000) เตรียม Mesoporous Silica โดยใช้โซเดียมซิลิเกตร่วมกับ non-Ionic surfactant ที่ pH 2.0-6.0 พบว่าเมื่อ pH มีค่าเพิ่มขึ้น จะทำให้ขนาดอนุภาคมีขนาดเล็กลงจาก 10 μm จนถึง 1 μm ที่ pH 1.85-6.00 และที่ pH มีค่าต่ำกว่าช่วง 3.2-3.5 จะส่งผลต่อการรวมตัวกันของอนุภาคทำให้มีลักษณะการรวมตัวคล้ายกับการเกิด Cement นอกจากนี้อุณหภูมิในการเตรียมมีผลร่วมด้วยคือที่สภาวะ pH มีค่าต่ำแต่อุณหภูมิสูงลักษณะที่ได้ของอนุภาคจะเป็น Spherical เนื่องจากอัตราการเกิดในช่วงระยะเวลาของการรวมตัวเป็น Micelles ต่อการเติบโตของผนังซิลิกา จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างแต่ในกรณีอัตรา lifetime of the micelle/growth time of silica wall มีค่าต่ำ ทำให้การรวมตัวของซิลิกาเกิดได้ช้า ในทางตรงกันข้ามเมื่ออุณหภูมิมีค่าต่ำจะให้ลักษณะอนุภาคเป็น Polyhedral ทุกๆค่าของ pH ค่า pH เป็นตัวควบคุมการเกิดเป็น micelles พบว่าที่ pH > 5 การเกิดเป็น micelles จะเกิดได้นาน ทำให้อัตราการเกิดเป็น polycondensation เกิดได้เร็วที่อุณหภูมิสูง การฟอร์มตัวเป็น meso-porous จะเกิดได้ดีอนุภาคที่ได้จะมีความเป็น crystalline มากกว่าการเกิดเป็น amorphous ที่เกิดได้ดีในสภาวะที่เป็นเบส

## งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Knoblich and Gerber (2001) ศึกษาเรื่องการรวมตัวเป็น  $\text{SiO}_2$  เนื่องจากอิทธิพลของ pH ที่ส่งผลต่อการเกิด โดยเตรียมจากสารตั้งต้นที่เป็น Sodium silicate solution ด้วยวิธีการเตรียมแบบโซลเจล ผลการทดลองพบว่าเริ่มแรกซิลิกาจะทำการปฏิกิริยาเกิดเป็น โซล แล้วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะเกิดการรวมตัวเป็นลักษณะของเจล ในสถานะเจลนี้เอง pH จะส่งผลอย่างมากต่อรูปร่างของการรวมตัว ขนาดของอนุภาคเริ่มต้นตลอดจนการกระจายตัวของ โมเลกุล โดยที่ pH 2-5.8 เวลาที่ใช้ในการเกิดเป็นเจลจะลดลงในขณะที่ขนาดอนุภาคที่รวมตัวกันที่เรียกว่า Cluster จะมีค่า Fractal dimension คงที่ที่ 2.2 ในขณะที่ pH มากกว่า 5.8 เวลาที่ใช้ของเกิดเป็นเจลจะเพิ่มขึ้นแต่ค่า Fractal dimension กลับมีค่าลดลงจนมีค่าประมาณ 1.7 อันเนื่องมาจากที่ pH เท่ากับ 2 ซึ่งเป็นจุดที่เรียกว่า Isoelectric point of  $\text{SiO}_2$  ณ จุดนี้พื้นที่ผิวของ  $\text{SiO}_2$  ที่เป็นตัวเริ่มต้นจะถูกควบคุมโดย  $\text{Si}_{\text{surface}}\text{OH}$  ที่ชอบจะฟอร์มพันธะกับ  $\text{SiO}_2$  ตัวอื่นเมื่อ pH มีค่าเพิ่มขึ้นจากจุดที่เป็น Isoelectric point โมเลกุล  $\text{SiO}_2$  ที่เป็น โซลจะเกิดการชนกันได้ง่ายทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของ Surface เกิดพันธะโควาเลนต์ระหว่างโมเลกุลแต่ ณ pH 5.8 ที่ค่า gelation time มีค่าต่ำทำให้บางส่วนของ Surface เกิดมี  $\text{Si}_{\text{surface}}\text{O}^-$  ขึ้น ที่ตำแหน่งนี้จะเป็นจุดควบคุมการแพร่ขยายการรวมตัวกันของ โมเลกุลที่เรียกว่า diffusion-limited aggregation จึงทำให้ที่ pH มีค่าสูงจึงมีขนาด Fractal dimension ต่ำลง

Chu *et al.* (1997) ทำการเตรียม micro-porous silica gel โดยมี alkyl silicates ทำหน้าที่เป็น precursor จากผลการวิเคราะห์พบว่าลักษณะโครงสร้างของรูพรุนจะขึ้นอยู่กับขนาดและการเรียงตัวกันของอนุภาค Si โดยทำการทดลองที่สภาวะทั้งกรด (Nitric acid) และเบส (Ammonium hydroxide) ที่สภาวะที่เป็นกรดขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยจะอยู่ที่ 6 nm ที่ pH = 10 และจะไม่เกิดการเพิ่มขนาดขึ้นอีกเลยและที่ pH = 3 ขนาดของอนุภาคจะมีค่าเท่ากับ 4 nm อัตราเกิดปฏิกิริยา Hydrolysis และอัตราการละลายของสารมีค่าต่ำ เมื่อพิจารณาในเรื่องการละลายจะพบว่าซิลิกาที่เป็น Silica acid จะละลายได้ดีขึ้นเมื่อ pH เพิ่มขึ้น ในสภาวะของเบสนี้เองลักษณะของ pore size จะเกิดเป็น micro-porosity ต่างจากสภาวะกรดที่จะได้ขนาดของอนุภาคและขนาด pore เล็กกว่าเนื่องจากค่า condensation rate และ solubility มีค่าต่ำ นอกจากนี้ยังถูก sintering ได้ง่ายที่อุณหภูมิ 400°C ต่างจากสภาวะที่เป็นเบสจะคงความเสถียรได้ดี เมื่อพิจารณาถึงขนาดของอนุภาคก็พบว่าที่ pH = 3 การรวมตัวของอนุภาคจะเป็นแบบ cluster-cluster ส่วนลักษณะ Surface ที่ได้จะขรุขระในทางตรงข้ามที่สภาวะเบส pH > 10 การรวมตัวของอนุภาคจะเป็นแบบ Ostwald ripening ทำให้ลักษณะของอนุภาคที่ได้จะเกิดเป็น smooth spherical shape นอกจากนี้เมื่อพิจารณาอัตราการรวมตัวกันของอนุภาคที่สภาวะกรดจะเกิด

ได้เร็วกว่า จึงมีงานวิจัยอื่นๆที่นำซิลิกามาเป็นตัวรองรับแล้วทำการศึกษาถึงผลิตภัณฑ์ตลอดจนการเร่งปฏิกิริยาของ โลหะทั้งเหล็กและ โคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาว่าให้ผลอย่างไรในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ที่สภาวะต่างๆ

Ernst *et al.* (1999) ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Co/SiO<sub>2</sub> โดยใช้เทคนิคโซล-เจล ร่วมกับการตกตะกอนของสารละลายโคบอลต์ในเตรท ที่อุณหภูมิ 70 °C ที่สัดส่วน Co/SiO<sub>2</sub> ต่างๆกันในสภาวะของสารละลายที่เป็นกรด (pH ≡ 1) และสภาวะที่เป็นเบส (pH ≡ 7.6) เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพและทดสอบปฏิกิริยา พบว่าซิลิกาที่เตรียมโดยวิธีโซล-เจลให้พื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าความว่างไวและค่าความจำเพาะเจาะจงในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลสูงมีค่าเพิ่มมากขึ้นตามพื้นที่ผิวที่เพิ่ม ทั้งนี้เพราะการถ่ายเทมวลทำได้ดีขึ้น เมื่อพิจารณาถึงขนาดอนุภาคของโคบอลต์ออกไซด์ที่กระจายตัวบนตัวรองรับ พบว่าที่สภาวะกรดขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 10-45 nm. แต่ในสภาวะที่เป็นเบสขนาดอนุภาคมีค่าอยู่ในช่วง 20-55 nm มี นอกจากนี้ถ้าพิจารณาถึงตัวรองรับพบว่าที่สภาวะเป็นกรด ตัวรองรับจะมีลักษณะของรูพรุนแบบ Micro-pore ต่างจากสภาวะที่เป็นเบสที่จะมีลักษณะเป็น Meso-pore โดยเฉพาะเมื่อพิจารณาที่โครงสร้างของตัวซิลิกาพบว่าที่สภาวะความเป็นกรดซิลิกาชอบที่จะต่อสายเป็นสายยาว ในขณะที่เดียวกันก็จะมีกิ่งสาขาเล็กน้อยเนื่องจาก rate of hydrolysis มีค่ามากกว่า rate of condensation ต่างจากสภาวะเบสที่จะเกิดเป็นลักษณะที่มีกิ่งสาขาปริมาณมาก

Hayakawa *et al.* (2006) ศึกษาถึงผลของการเติมซิลิกาลงในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนในสภาวะที่มีการกระตุ้นต่างกัน ใน Gas-phase และ Slurry-phase เพื่อศึกษาถึงประสิทธิภาพและความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ ซึ่งมีการเติมโลหะคอปเปอร์ลงไปสำหรับศึกษาปฏิกิริยารีดักชันของปฏิกิริยา พบว่าการเติมซิลิกาทำให้การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่เป็น C<sub>5+</sub> เพิ่มขึ้น 73% มากกว่าการไม่เติมซิลิกาและเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ไม่พบเฟสของ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ต่างจากกรณีที่ไม่เติมซิลิกาเนื่องด้วยซิลิกาจะไประงับการเกิดเป็น Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เมื่อพิจารณาภายหลังการกระตุ้นในสภาวะที่เป็น Gas-phase พบว่าเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เติมซิลิกาไปทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ ทำให้ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าสูงถึง 85%และคงที่ตลอดการทดลอง จากนั้นทำการทดสอบซ้ำแต่เปลี่ยนการกระตุ้นเป็นกระตุ้นใน Slurry-phase ในสภาวะนี้เมื่อนำไปตรวจด้วยเทคนิค XRD

พบว่าเกิดเฟสของคาร์ไบด์ภายหลังปฏิกิริยารีดักชันแทนแต่เมื่อทำการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมทั้งซิลิกาและคอปเปอร์ พบว่าหลังปฏิกิริยารีดักชันพบเฟสของ  $Fe_2O_3$  และ เฟสของคาร์ไบด์ เนื่องจากการที่มีซิลิการ่วมทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างพันธะของ  $Fe-SiO_2$  มีค่าสูง จึงยากต่อการรีดิวซ์ให้อยู่ในเฟส  $Fe_2O_3$  ทั้งหมดและเมื่อนำไปทำปฏิกิริยาก็กพบว่าค่าการแปลงผัน ของก๊าซ พบว่ามีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นตามเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นแต่เมื่อเปรียบเทียบกับใน Gas-phase ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมทั้งซิลิกาและโลหะคอปเปอร์จะให้ค่าการแปลงผันของก๊าซต่ำกว่าใน Gas phase ประมาณ 20% ที่ทุกๆเวลาในการทำปฏิกิริยาแต่ให้ค่าการเกิดผลิตภัณฑ์เป็น  $C_{5+}$  สูงกว่า จากนั้นจึงเกิดการทดลองเกี่ยวกับการเพิ่มขึ้นของปริมาณคอปเปอร์ซึ่งจากการทดลองผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าจะพบเฟสของ  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  และเฟสคาร์ไบด์ ทั้งยังเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิที่ลดต่ำลงด้วยคือที่  $565\text{ }^{\circ}C$  จากเดิมที่ต้องรีดิวซ์อุณหภูมิ  $650-610\text{ }^{\circ}C$  และพบว่าเกิดผลิตภัณฑ์  $C_{5+}$  เพิ่มขึ้นถึง 86% ตามปริมาณคอปเปอร์ที่เพิ่มขึ้นเช่นกัน

Ning *et al.* (2006) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กด้วยวิธีการตกตะกอนแล้วนำมาศึกษาถึงผลกระทบของการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นกราฟไฟต์และศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมและไม่เติมตัวโปรโมเตอร์ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ที่ความดัน 1.6 MPa อุณหภูมิ  $230\text{ }^{\circ}C$  ในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง ซึ่งโปรโมเตอร์ดังกล่าวประกอบด้วย K, Zn และ Cu ผลจากการทดลองพบว่าในกรณีที่ไม่เติมโปรโมเตอร์ ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาไม่เกิน 8 ชั่วโมงจะให้ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดแต่จะค่อยๆลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ในทางตรงข้ามผลของการเติมโปรโมเตอร์จะช่วยเพิ่มค่าการแปลงผันสูงขึ้นและคงสภาพการทำปฏิกิริยาได้นานขึ้นถึง 29 ชั่วโมง นอกจากนี้เมื่อนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าการเติมโปรโมเตอร์ทำให้เกิดเป็นเฟสคาร์ไบด์ต่ำหรือไประงับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กคาร์ไบด์ซึ่งตรงข้ามกับการไม่เติมโปรโมเตอร์ที่ชอบที่จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็กคาร์ไบด์เปลี่ยนเฟสไปเป็น  $Fe_2O_3$  และเวลาที่ 29 ชั่วโมงของการทำปฏิกิริยาจะพบการเกิดเป็นแกรไฟต์ ซึ่งแกรไฟต์นี้ถูกจัดให้เป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

Hayakawa *et al.* (2007) ทำการศึกษาเกี่ยวกับคุณสมบัติต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยา เหล็กตกตะกอนร่วมกับซิลิกา โดยหลังจากการเตรียมแล้วได้นำไปตรวจสอบขนาดอนุภาคพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่มีซิลิการ่วมด้วยนี้จะมีขนาดของรูพรุนเป็น  $< 10\text{ nm}$  ซึ่งเมื่อทำการเปรียบเทียบกับ การไม่มีซิลิการ่วมด้วยจะพบว่าขนาดของรูพรุนจะมีขนาดอยู่ในช่วง  $10-100\text{ nm}$  จากนั้นเมื่อนำไปทดสอบกับปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ พบว่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็น  $C_{5+}$  มีค่าสูงขึ้นไปถึง 81.6%

ถึงแม้ว่าค่าการแปลงผันของก๊าซจะต่ำกว่าตัวเร่งที่ไม่มีซีลีกา แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งที่ไม่มีซีลีกาถึงแม้จะมี activity ดีกว่าแต่ Selectivity ต่อการเกิดเป็น  $C_{5+}$  จะต่ำและเมื่อพิจารณาการเกิดผลิตภัณฑ์มีเทนจะเห็นว่าตัวเร่งที่มีซีลีกาเข้าร่วมจะให้ค่าการเกิดมีเทนน้อยกว่าเช่นเดียวกัน นอกจากนี้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยายังได้มีการเติม โพแทสเซียมเพื่อทำการศึกษาถึงอิทธิพลต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เช่นกันพบว่าที่ปริมาณของ  $K/SiO_2$  เท่ากับ 0.30 เป็นค่าที่ให้ผลการทดสอบของปฏิกิริยามีค่าสูงสุดและเป็นค่าที่เรียกได้ว่าเป็น Optimal for catalytic performance โดยที่ค่าสัดส่วนระหว่างโพแทสเซียมกับซีลีกามากกว่านี้จะทำให้เกิดสถานะที่เป็นการยับยั้งปฏิกิริยาเนื่องจากจะไปลดปริมาณโลหะเหล็กทั้งที่โดยปกติโพแทสเซียมจะเป็นตัวเพิ่มค่าการต่อสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนและเมื่อพิจารณา Olefin selectivity พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่มีซีลีการ่วมจะให้ค่าสูงสุดถึง 75.6% และเมื่อพิจารณาที่ความดันในการทำปฏิกิริยาพบว่าเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่เป็น  $C_{5+}$  จะแปรตามด้วยต่างจากอิทธิพลของอุณหภูมิที่เมื่อเพิ่มสูงขึ้นตัวเร่งที่มีซีลีการ่วมจะให้ค่าต่ำลง

Fierro *et al.* (2007) ทำการศึกษาเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด คือเหล็ก โคบอลต์และเหล็ก-โคบอลต์ร่วมกันในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ในสถานะ fix-bed และ slurry bed โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมแบบฝังตัวบนตัวรองรับซีลีกา โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณเหล็ก 10Fe โคบอลต์ 10Co และเหล็ก-โคบอลต์รวม 10Co/1Fe และ 10Co/5Fe ตามลำดับ เมื่อทำการทดสอบใน Fixed-bed reactor พบว่าที่ค่าของอุณหภูมิต่ำกว่า 500 K ตัวเร่งปฏิกิริยา 10Fe ให้ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งชนิดอื่น 20% แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 530 K ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นจะให้ค่าการแปลงผันของก๊าซดีกว่าตามลำดับคือ 10Co/5Fe > 10Fe > 10Co/1Fe > 10Co โดยเฉพาะที่ 10Co/5Fe จะให้ค่าสูงถึง 65% อย่างไรก็ตามพบว่าที่อุณหภูมิเดียวกันตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น 10Co จะให้ค่าการแปลงผันต่ำที่สุดประมาณ 35% นอกจากนี้เมื่อศึกษาถึงความจำเพาะเจาะจงในการเกิดผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรคาร์บอนพบว่าตัวเร่ง 10Fe มีค่าสูงกว่า 10Co และเมื่อเทียบกับ 10Co/1Fe และ 10Co/5Fe ที่ชอบที่จะเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอน  $C_1-C_4$  ค่อนข้างสูง แต่มีแนวโน้มเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวมากขึ้น เนื่องจากมีค่าการต่อสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน (Chain Growth Probability Parameter) สูง ซึ่งตรงข้ามกับ 10Fe และ 10Co ที่ชอบเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนสายสั้นๆมากกว่า เมื่อพิจารณาถึงปฏิกิริยาใน Slurry-bed Reactor พบว่า 10Co ให้ค่าการแปลงผันสูงสุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นและในสถานะนี้เหล็กจะเกิดการเสถียรความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายเมื่อเวลาผ่านไปไม่ถึง 5 ชั่วโมง ซึ่งมีความจำเพาะเจาะจงต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจำพวกโอเลฟินส์ ในส่วนของความว่องไวและความจำเพาะในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นดังนี้คือ 10Co > 10Co/1Fe > 10Co/5Fe นั่นคือปริมาณเหล็กที่เพิ่มขึ้นจะทำให้การเลือก

เกิดผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรคาร์บอนจำพวกพาราฟินมวลโมเลกุลต่ำๆมากกว่าเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนให้มีมวลโมเลกุลสูง

Mirzaei *et al.* (2006) ทำการเตรียมและศึกษาถึงอิทธิพลของตัวรองรับโปรโมเตอร์และสัดส่วนของโลหะเหล็ก-โคบอลต์ที่เหมาะสมต่อปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ โดยทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนที่สัดส่วนต่างๆแล้วทำการทดลองภายใต้สภาวะ  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/4$  ที่อุณหภูมิ  $450^\circ\text{C}$  ซึ่งได้ทำการศึกษาแล้วว่าเป็นค่าที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สัดส่วน  $40\%\text{Fe}-60\%\text{Co}$  ให้ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ถึง 85% และให้ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนถึง 35% ซึ่งสูงกว่าตัวเร่งที่สัดส่วนอื่น จากนั้นจึงนำตัวเร่งที่ได้มาทำการศึกษาถึงชนิดและค่าที่เหมาะสมของตัวรองรับ  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{SiO}_2$  จากการตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพด้วยเทคนิค XRD และ SEM แล้วพบว่าตัวรองรับ  $\text{SiO}_2$  เป็นตัวรองรับที่เหมาะสม โดยปริมาณที่ใช้คือ 15%wt ให้ค่า CO conversion 90% การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนถึง 50% นอกจากนี้สำหรับตัวโปรโมเตอร์ที่ทำการทดสอบอันประกอบไปด้วย Li, K, Rb และ Mg โดยจากการทดลองสรุปได้ว่า K ที่ปริมาณ 1.5%wt ให้ค่า CO conversion และการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนสูงกว่าโปรโมเตอร์ชนิดอื่น ส่วนเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแล้วให้ผลของการแปลงผันก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ มากที่สุดคือ 2 ชั่วโมงโดยที่ตัวเร่งที่เตรียมได้จะคงมีเสถียรภาพได้นานถึง 72 ชั่วโมงจึงจะเกิดการเสื่อมสภาพในขณะที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดคือที่  $450^\circ\text{C}$

Ma *et al.* (2006) ทำการทดลองเพื่อศึกษาเกี่ยวกับตัวรองรับที่ส่งผลต่อ Activity และ Selectivity บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กโคบอลต์ร่วมที่สัดส่วน  $9\%\text{Fe}/9\%\text{Co}$  สำหรับปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ โดยได้ทำการเตรียมตัวเร่งแบบฝังตัวบนตัวรองรับได้ตัวเร่งทั้งหมดที่จะทำการเปรียบเทียบ 4 ชนิดคือ Fe-Co/AlCl, Fe-Co/AC2, Fe-Co/ $\gamma$ -alumina และ Fe-Co/silica gel จากนั้นทำการทดสอบที่สภาวะในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 493 K ความดัน 1.5 MPa และ  $\text{H}_2/\text{CO}$  เท่ากับ 1.6 พบว่า ตัวรองรับที่เป็น Silica ให้ค่า CO conversion สูงสุดคือ 50.3% นอกจากนี้ยังให้ค่าการเกิดเป็นมีเทนต่ำถึง 7.4% แม้ว่า  $\text{Al}_2\text{O}_3$  จะให้ค่าการเกิดมีเทนต่ำกว่าก็ตามแต่เมื่อพิจารณาที่ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์แล้วจะพบว่ามีความต่ำมากเมื่อเปรียบเทียบกับตัวรองรับที่เป็น Activated carbon และ Silica เมื่อพิจารณาที่การเกิดผลิตภัณฑ์เป็น  $\text{C}_{5+}$  ก็พบว่าตัวรองรับซิลิกาให้ค่ามากที่สุดถึง 83.1% จากนั้นนำไปหาคุณสมบัติในเรื่องพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนในการทำปฏิกิริยาและขนาดของรูพรุน พบว่าตัวรองรับที่เป็นซิลิกามีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาต่ำกว่าตัวรองรับชนิดอื่นคือมีค่าเท่ากับ  $198 \text{ m}^2/\text{g}$  และ  $9.6 \text{ nm}$

ตามลำดับซึ่งต่างจากตัวรองรับชนิดอื่นค่อนข้างมากที่จะให้ค่าพื้นที่ผิวของการทำปฏิกิริยาสูงถึง 208-385 m<sup>2</sup>/g และขนาดของรูพรุน 25.7-19.4 nm.

Ma *et al.* (2009) ทำการศึกษาถึงสัดส่วนของ Fe-Co/SiO<sub>2</sub> โดยวิธีการฝังตัว จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าไม่เกิดอัลลอยด์เฟสระหว่าง Fe-Co ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ อันเนื่องมาจากขนาดของอนุภาคที่เล็กมากจนไม่สามารถเกิดแรงพันธะระหว่างกันแต่ภายหลังการทำปฏิกิริยาแล้วพบว่ามีเฟสของอัลลอยด์เกิดขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Co และเกิดเฟสของเหล็กคาร์ไบด์ด้วยเช่นกัน กรณีโลหะ Fe/SiO<sub>2</sub> สาเหตุมาจากการแตกตัวของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO association) บนพื้นที่ผิวของเหล็ก แต่มักไม่เกิดบนโลหะโคบอลต์ และไม่เกิดเป็นคาร์ไบด์ของอัลลอยด์ Fe-Co ด้วย จากผลที่วิเคราะห์ด้วย XRD เนื่องจากอนุภาคของอัลลอยด์มีขนาดใหญ่จนบดบังเฟสคาร์ไบด์ของเหล็กและโคบอลต์ ในกรณีของ Fe/SiO<sub>2</sub> กับ Co/SiO<sub>2</sub> นอกจากนี้ยังพบว่าค่าการแปลงผันของก๊าซของโลหะรวม Fe-Co ให้ค่าสูงสุด เมื่อเทียบกับโลหะ Fe/SiO<sub>2</sub> หรือ Co/SiO<sub>2</sub> เมื่อพิจารณาที่สัดส่วน Fe-Co/SiO<sub>2</sub> พบว่าเมื่อโคบอลต์มีปริมาณมากขึ้นจะให้ค่าการเกิดไฮโดรคาร์บอน C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> เพิ่มขึ้นและส่วนทางการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน C<sub>5+</sub> ที่จะลดลง

Mirzaei *et al.* (2010) ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Co/SiO<sub>2</sub> ที่เตรียมด้วยกระบวนการโซลเจล โดยพบว่าที่สัดส่วน 40Fe-60Co เป็นสัดส่วนที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยา พบว่าอิทธิพลของสัดส่วนสารตั้งต้น H<sub>2</sub>/CO ส่งผลต่อการค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และการเกิดไฮโดรคาร์บอน C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ได้ดีที่สุดคือ สัดส่วน 2:1 และพบว่าการเตรียมด้วยเทคนิคโซลเจลจะก่อให้เกิดสารประกอบอัลลอยด์ระหว่าง Fe-Co ตั้งแต่การเผาที่อุณหภูมิสูงและยังพบด้วยว่าภายหลังการทำปฏิกิริยาจะเกิดอัลลอยด์เฟสมากขึ้น โดยสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาคือที่อุณหภูมิ 350 °C ความดัน 3 บาร์ จะให้ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจำพวกโอเลฟินส์มวลโมเลกุลต่ำมากที่สุด และวิธีการเตรียมแบบโซลเจลนี้ยังทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนต่ำอีกด้วย

## อุปกรณ์และวิธีการ

### อุปกรณ์

#### 1. สารเคมี

##### 1.1 สำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์

- 1.1.1 กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นร้อยละ 37.5 โดยน้ำหนัก (37.5 %wt conc. HCl)
- 1.1.2 น้ำกลั่น
- 1.1.3 เหล็กไนเตรต  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ผลิตโดย Quality Reagent Chemical Product ความบริสุทธิ์ 99%
- 1.1.4 โคบอลต์ไนเตรต  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ผลิตโดย Carlo Erba Reagents ความบริสุทธิ์ 95%
- 1.1.5 โซเดียมซิลิเกต  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  (27 wt%  $\text{SiO}_2$ )

##### 1.2 สำหรับการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

- 1.2.1 ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ( $\text{CO}$ ) บริสุทธิ์ 99.99% จากบริษัทไทยอินดัสเทรียลแก๊ส จำกัด (มหาชน)
- 1.2.2 ก๊าซไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ ) บริสุทธิ์ 99.99% จากบริษัทไทยอินดัสเทรียลแก๊ส จำกัด(มหาชน)
- 1.2.3 ก๊าซไนโตรเจน ( $\text{N}_2$ ) บริสุทธิ์ 99.99% จากบริษัทไทยอินดัสเทรียลแก๊ส จำกัด(มหาชน)
- 1.2.4 ก๊าซฮีเลียม ( $\text{He}$ ) บริสุทธิ์ 99.995% จากบริษัทนครหลวงเซ็นเตอร์ จำกัด
- 1.2.5 ก๊าซไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ ) บริสุทธิ์ 99.99% จากบริษัทนครหลวงเซ็นเตอร์ จำกัด
- 1.2.6 ก๊าซอากาศบริสุทธิ์ (Air Zero) บริสุทธิ์ 99.99% จากบริษัทนครหลวงเซ็นเตอร์ จำกัด
- 1.2.7 ไยแก้ว (Glass wool)
- 1.2.8 Quartz Sand Silica

1.2.9 ก๊าซมาตรฐาน (Standard gas) สำหรับคาร์บอนมอนอกไซด์  
คาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรคาร์บอน C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

-5% Carbon monoxide, CO

-5% Carbondioxide, CO<sub>2</sub>

-5% Methane, CH<sub>4</sub>

-5% Ethylene, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

-5% Ethane, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

-5% Propylene, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

-5% Propane, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

-5% Butene, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>

-5% Butane, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>

## 2. อุปกรณ์การทดลอง

### 2.1 อุปกรณ์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

2.1.1 ขวดก้นกลม ขนาด 250 มิลลิลิตร (Round Bottle flask 250 ml) และ  
คอนเดนเซอร์

2.1.2 พีเอชมิเตอร์ (pH Meter) ผลิตโดย iSTEK รุ่น 720P บีกเกอร์ขนาด 50,  
100, 500 มิลลิลิตร (Beaker 50, 100,500 ml)

2.1.3 แท่งแก้วคนสาร (stirring rod)

2.1.4 แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (Magnetic Bar)

2.1.5 กระจกนาฬิกา (Glass plate)

2.1.6 ถ้วยกระเบื้องทนความร้อน (Porcelain crucible)

2.1.7 กระบอกตวง (Cylinder)

2.1.8 เครื่องให้ความร้อนและกวนแบบแม่เหล็ก (Hot Plate and Magnetic Stirrer)

2.1.9 เครื่องชั่งน้ำหนัก ผลิตโดย Mettler Toledo รุ่น PR 503

2.1.9 เตาอบ ผลิตโดย WTB binder รุ่น 7200 Tuttlingen

2.1.10 เตาเผา ผลิตโดย Sciencetific Promotion รุ่น Carbolite

2.1.11 ชุดอุปกรณ์กรองสารแบบสุญญากาศ (Suction flask + buchner funnel )

2.2 อุปกรณ์ในการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.2.1 ชุดทดสอบคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ (ภาพที่ 31)

2.2.2 ท่ออุปกรณ์แบบบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา (Packed bed reactor) เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกเท่ากับ 3/8 นิ้ว

2.2.3 เครื่องควบคุมอัตราการไหลเชิงของมวลของก๊าซ (Mass Flow Controller) CO และ H<sub>2</sub> (Aalborg, Model GFC17 and GFM17)

2.2.4 เครื่องควบคุมความดันระบบ (Back pressure regulator; BPR)

2.2.5 เตาควบคุมอุณหภูมิอัตโนมัติ (Tubular Furnace)

2.2.6 แถบให้ความร้อน (Heating Tape)

2.2.7 เทอร์โมคอปเปิ้ล (Thermocouple)

2.2.8 เครื่องวัดอัตราการไหลของก๊าซรวม โดยใช้ฟองอากาศ (Bubble Flow Meter)

2.2.9 เครื่องตรวจวิเคราะห์ห้องปฏิบัติการของผลิตภัณฑ์ Gas chromatography (GC)  
-GC-FID Varian-Model CP-3800 (column Rt-Q-BOND) สำหรับวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

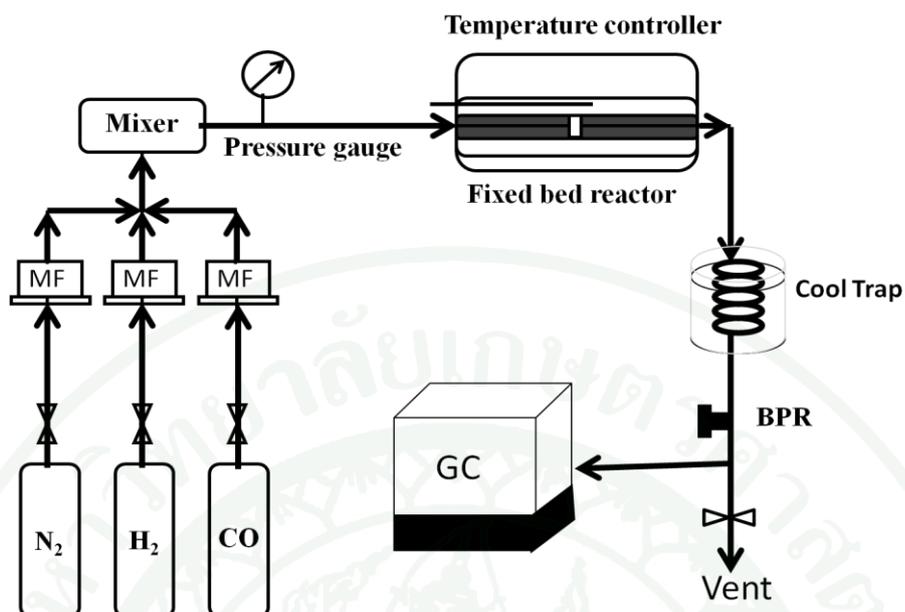
-GC-FID Agilent-Model 6820 (column ZB-1) สำหรับวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน C<sub>5+</sub>

-GC-TCD SHIMADZU-Model GC-2014 (Unibeads C 60/80) สำหรับวิเคราะห์ก๊าซ CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> และ CH<sub>4</sub>

2.2.10 เครื่อง Quantachrome Autosorb-1C และ โปรแกรมวิเคราะห์ผล Quantachrome Corporation

2.2.11 เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) ผลิตโดย SIEMENS รุ่น D 5000 (CuK $\alpha$  40 kV, 40 mA, Ni filter)

2.2.12 เครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM) ผลิตโดย JEOL รุ่น 5410-LV



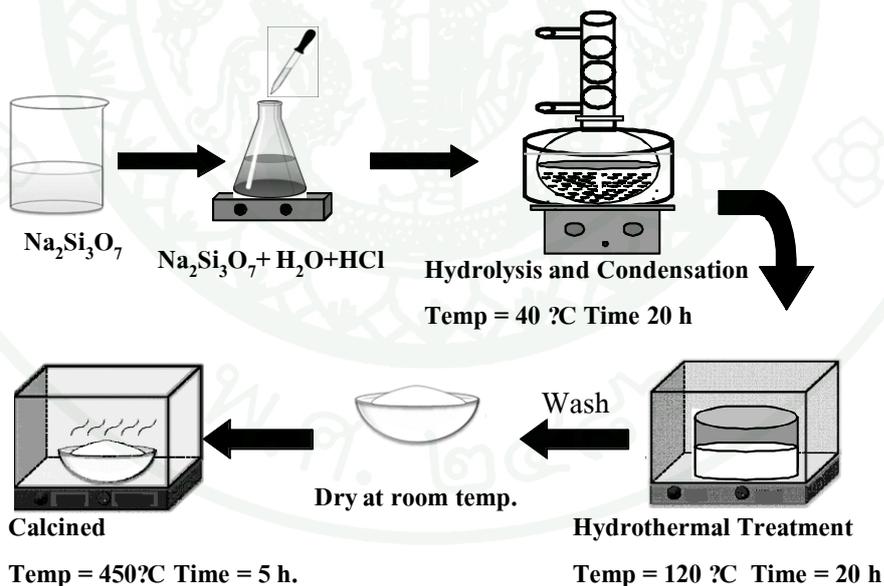
ภาพที่ 31 ชุดอุปกรณ์ทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

## วิธีการดำเนินงาน

### 1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-Co/SiO<sub>2</sub> (Catalysts preparation)

#### 1.1 วิธีการเตรียมตัวรองรับโดยวิธีโซล-เจล (Sol-Gel method)

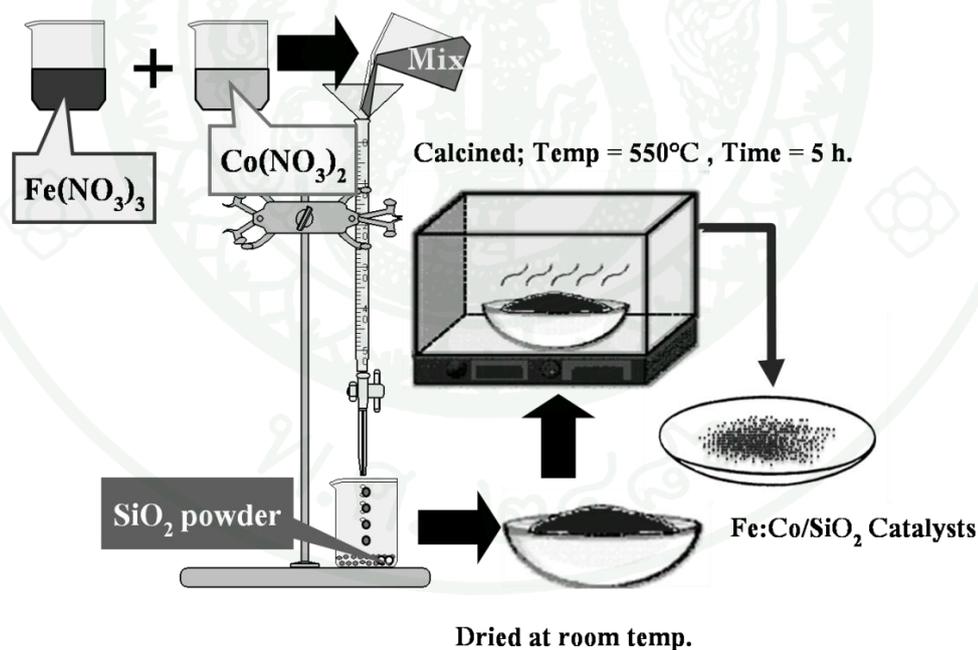
การสังเคราะห์ตัวรองรับซิลิกา SiO<sub>2</sub> ให้มีลักษณะของรูพรุนแบบมีโซพอร์ส จากสารละลายโซเดียมซิลิเกตด้วยวิธีโซล-เจล (Witoon *et al.*, 2008) เริ่มจากสารละลายโซเดียมซิลิเกต (Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) ซึ่งเป็นสารตั้งต้น ปรับให้มี pH เท่ากับ 4 ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (conc.HCl) แล้วนำไปทำปฏิกิริยา Hydrolysis ที่อุณหภูมิ 40 °C ความเร็วรอบในการปั่นกวน 350 rpm นาน 20 ชั่วโมง จากนั้นทำปฏิกิริยา Vapor condensation ใน Autoclave ที่อุณหภูมิ 120 °C นาน 20 ชั่วโมง กรองด้วยน้ำกลั่นและทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง เตาเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนและความชื้นที่อุณหภูมิ 110 °C นาน 2 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 450 °C (2 °C/min) นาน 5 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 32



ภาพที่ 32 แผนภาพวิธีการเตรียมตัวรองรับซิลิกาด้วยวิธีโซล-เจล

## 1.2 วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์โดยการฝังตัว (Impregnation)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO<sub>2</sub> ที่อัตราส่วนต่างๆด้วยวิธีฝังตัวแบบแห้ง (Dry Impregnation) โดยนำสารละลายผสมของสารละลายเหล็ก Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (Ajax Finechem, 99%) และสารละลายของโคบอลต์ Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Carlo erba, 98%) ที่สัดส่วนโดยมวลของโลหะเหล็กและโลหะโคบอลต์คิดเป็นร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้น ทำการเติมโลหะที่สัดส่วนต่างๆ ได้แก่ 100%Fe, 80%Fe:20%Co, 60%Fe:40Co, 50%Fe:50%Co, 40%Fe:60%Co, 20%Fe:80%Co และ 100%Co จากนั้นนำมาทำการฝังตัวลงบนตัวรองรับที่เตรียมได้จากวิธีโซล-เจล ตั้งทิ้งไว้ให้อิ่มตัว นำไปกำจัดสารตกค้างและความชื้นโดยนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 °C นาน 2 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผา (Calcination) ใช้เตาเผาความร้อนสูง (Muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง แสดงในภาพที่ 33 เพื่อให้เป็นที่เข้าใจง่ายจึงได้ทำการกำหนดสัญลักษณ์การเติมโลหะ เช่น 80Fe:20Co แทนตัวเร่งปฏิกิริยา 80%Fe:20%Co บนตัวรองรับ SiO<sub>2</sub>



ภาพที่ 33 แผนภาพการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO<sub>2</sub> ด้วยวิธีการฝังตัว (Dry Impregnation)

## 2. วิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพ

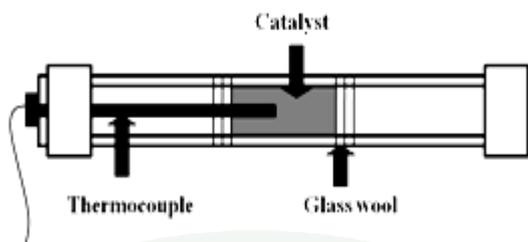
วิเคราะห์ลักษณะผลึกหรือเฟส (Phase) ของเหล็กและ โคบอลต์ที่เป็นองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาภายหลังการเผาที่อุณหภูมิสูง หาได้จากเครื่อง X-ray diffractometer (รุ่น SIEMENS D 5000, CuK $\alpha$  40 kV, 40 mA, Ni filter) ทำ scanning step เท่ากับ 0.02°/sec โดย scan ที่  $2\theta$  ระหว่าง 10 ถึง 80 degrees

วิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิว การกระจายตัวของรูพรุนและขนาดรูพรุน (BET surface area measurements/BJH pore-size distributions) โดยใช้เทคนิค N<sub>2</sub>-physisorption (รุ่น Quantachrome Absorb-1C) ก่อนเริ่มวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกกำจัดความชื้นออกภายใต้สุญญากาศ (Outgas) ที่อุณหภูมิ 250 °C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการวิเคราะห์ ที่อุณหภูมิ -196 °C เป็นเวลา 372 นาที

วิเคราะห์หาลักษณะของอนุภาคและการกระจายตัวของโลหะเหล็กและ โคบอลต์บนตัวรองรับ โดยข้อมูลที่ได้จะถูกวิเคราะห์ด้วย Scanning Electron Microscope (SEM) (JEOL: JSM-5410 LV) และTransmission Electron Microscope (TEM) (JEOL: JEM-1230) และวิเคราะห์หาความสามารถในการรีดิวซ์ด้วยเทคนิค Temperature programmed reduction (TPR)

## 3. วิเคราะห์หาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา

นำตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO<sub>2</sub> ที่สัดส่วนต่างๆที่เตรียมโดยวิธีการแบบฝังตัวบรรจุในปฏิกรณ์แบบแพคเบด (แอสตันเลส 316) ปริมาณ 0.5 กรัม Dilute ด้วย Quartz sand 1.5 กรัม และให้เบดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ระหว่างชั้นใยแก้ว (Glass wool) เพื่อป้องกันไม่ให้เบดของตัวเร่งปฏิกิริยาเคลื่อนที่ดังภาพที่ 34 หลังจากทีบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นที่เรียบร้อยแล้ว นำปฏิกรณ์ประกอบเข้ากับชุดอุปกรณ์การสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรปส์ ดังภาพที่ 31 โดยในการทดลองครั้งนี้ทำการศึกษาโดยควบคุมการไหลของก๊าซที่ใช้ทำปฏิกิริยาเท่ากับ 30 มิลลิลิตรต่อนาที นอกจากนี้ยังให้อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 2 °C/นาที และควบคุมอุณหภูมิภายหลังการเข้าสู่สภาวะสมดุลนาน 20 ชั่วโมงเพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของก๊าซสังเคราะห์ที่ใช้ทำปฏิกิริยา



ภาพที่ 34 การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO<sub>2</sub> ในท่อปฏิกรณ์แบบแพคเบด

### 3.1 ศึกษาอิทธิพลของการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO<sub>2</sub>

ทำการศึกษาอิทธิพลของก๊าซที่ใช้ในการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สัดส่วน 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub> สำหรับการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ เพื่อหาก๊าซที่เหมาะสมกับตัวเร่งปฏิกิริยารวม Fe:Co โดยศึกษาการปรับสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซสังเคราะห์ (Syngas) ที่อุณหภูมิ 280 °C ความดัน 5 บาร์ สัดส่วนการทำปฏิกิริยาของ H<sub>2</sub>:CO เท่ากับ 2:1 แล้วทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

ตารางที่ 6 องค์ประกอบของก๊าซที่ใช้ในการทดสอบอิทธิพลของการปรับสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยากับก๊าซ H<sub>2</sub>, CO และ Syngas (H<sub>2</sub>:CO = 1:1)

| ตัวเร่งปฏิกิริยา           | อุณหภูมิ (°C) | ความดัน (bar) | ก๊าซที่ใช้ในการปรับสภาพ | สัดส่วนของก๊าซที่ใช้ปรับสภาพ |
|----------------------------|---------------|---------------|-------------------------|------------------------------|
| 50Fe:50Co/SiO <sub>2</sub> | 280           | 5             | H <sub>2</sub>          | 1:1                          |
|                            | 280           | 5             | CO                      | 1:1                          |
|                            | 280           | 5             | Syngas                  | 1:1                          |

### 3.2 ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO<sub>2</sub>

ทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่สำหรับการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub> เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม Fe:Co ที่อุณหภูมิในช่วง 240-300 °C ที่ความดัน 5 บาร์ สัดส่วน H<sub>2</sub>:CO เท่ากับ 2:1 ปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยก๊าซไฮโดรเจนที่สัดส่วน 1:1 แล้วทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี

#### ตารางที่ 7 ค่าอุณหภูมิต่างๆที่ใช้เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

| ตัวเร่งปฏิกิริยา           | ก๊าซที่ใช้ในการปรับสภาพ | ความดัน<br>(bar) | อุณหภูมิที่ใช้<br>°C |
|----------------------------|-------------------------|------------------|----------------------|
| 50Fe:50Co/SiO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub>          | 5                | 240                  |
|                            | H <sub>2</sub>          | 5                | 260                  |
|                            | H <sub>2</sub>          | 5                | 280                  |
|                            | H <sub>2</sub>          | 5                | 300                  |

### 3.3 ศึกษาอิทธิพลของสัดส่วน H<sub>2</sub>:CO ที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO<sub>2</sub>

ทำการศึกษาอิทธิพลสัดส่วนของก๊าซที่ใช้สำหรับการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub> เพื่อหาสัดส่วนก๊าซที่เหมาะสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม Fe:Co โดยศึกษาที่สัดส่วน H<sub>2</sub>:CO เท่ากับ 1:1, 2:1 และ 3:1 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 280 °C ความดัน 5 บาร์ ปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยก๊าซไฮโดรเจน แล้วทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี

ตารางที่ 8 สัดส่วนของก๊าซสังเคราะห์ที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

| ตัวเร่งปฏิกิริยา           | ก๊าซที่ใช้ในการ<br>ปรับสภาพ | อุณหภูมิที่ใช้<br>(°C) | ความดัน<br>(bar) | อัตราส่วน<br>H <sub>2</sub> /CO |
|----------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------|---------------------------------|
| 50Fe:50Co/SiO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub>              | 280                    | 5                | 1:1                             |
|                            | H <sub>2</sub>              | 280                    | 5                | 2:1                             |
|                            | H <sub>2</sub>              | 280                    | 5                | 3:1                             |

### 3.4 ศึกษาอิทธิพลของสัดส่วน Fe:Co ที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

ทำการศึกษาอิทธิพลสัดส่วนของ Fe:Co ในการเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่สัดส่วนต่างๆ 100Co, 20Fe:80Co, 40Fe:60Co, 50Fe:50Co, 60Fe:40Co, 80Fe:20Co และ 100Fe ตามลำดับ โดยศึกษาที่อุณหภูมิ 280 °C ความดัน 5 บาร์ ที่สัดส่วน H<sub>2</sub>/CO เท่ากับ 2:1 ปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยก๊าซไฮโดรเจน แล้วทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี เพื่อหาสัดส่วนที่เหมาะสม

ตารางที่ 9 สัดส่วนของ Fe:Co ที่เหมาะสมสำหรับการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

| ตัวเร่งปฏิกิริยา           | ก๊าซที่ใช้ในการ<br>ปรับสภาพ | อุณหภูมิที่ใช้<br>°C | ความดัน<br>(บาร์) | อัตราส่วน<br>H <sub>2</sub> /CO |
|----------------------------|-----------------------------|----------------------|-------------------|---------------------------------|
| 100Co/SiO <sub>2</sub>     | H <sub>2</sub>              | 280                  | 5                 | 2:1                             |
| 20Fe:80Co/SiO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub>              | 280                  | 5                 | 2:1                             |
| 40Fe:60Co/SiO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub>              | 280                  | 5                 | 2:1                             |
| 50Fe:50Co/SiO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub>              | 280                  | 5                 | 2:1                             |
| 60Fe:40Co/SiO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub>              | 280                  | 5                 | 2:1                             |
| 80Fe:20Co/SiO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub>              | 280                  | 5                 | 2:1                             |
| 100Fe/SiO <sub>2</sub>     | H <sub>2</sub>              | 280                  | 5                 | 2:1                             |

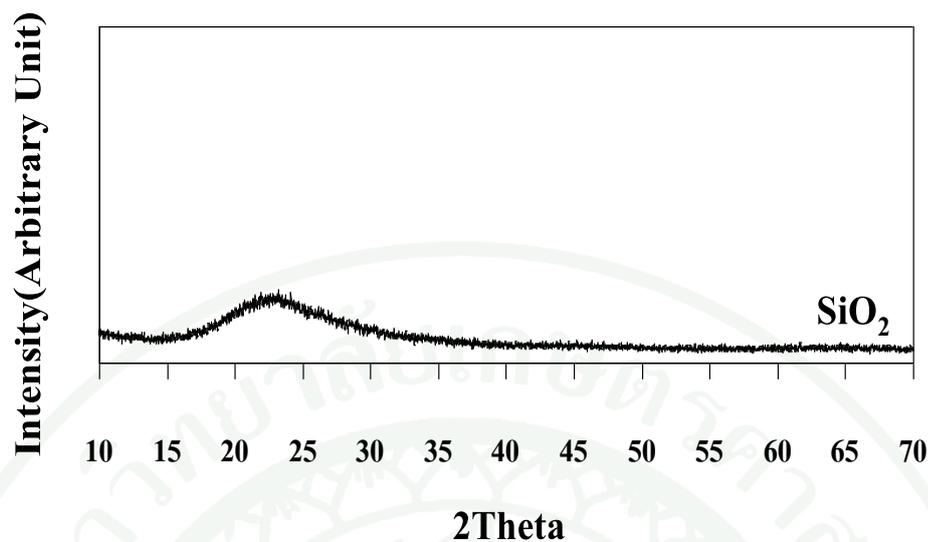
## ผลและวิจารณ์

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้มุ่งเน้นพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเหล็ก-โคบอลต์ เพื่อให้สามารถสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลสูงได้มากขึ้น จึงทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเหล็ก-โคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาซีโรเจลที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล แล้วนำมาหาสถานะของการปรับสภาพ สัดส่วนของสารตั้งต้น ( $H_2:CO$ ) และอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สัดส่วน  $50Fe:50Co$  จากนั้นจึงทำการศึกษาเรื่องสัดส่วนของโลหะโดยวิธีฝังตัวที่สัดส่วนโดยน้ำหนัก (wt%/wt%) ของโลหะเหล็ก-โคบอลต์ ดังนี้  $100Co$ ,  $20Fe:80Co$ ,  $40Fe:60Co$ ,  $50Fe:50Co$ ,  $60Fe:40Co$ ,  $80Fe:20Co$  และ  $100Fe$  ตามลำดับ โดยผลการทดสอบแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ 1. การวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ 2. หาสถานะที่เหมาะสมต่อการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะเหล็กและโคบอลต์ จากนั้นจึงหาสัดส่วนที่เหมาะสมของโลหะเหล็กและโคบอลต์ในการเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลสูง พร้อมทั้งวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาภายหลังการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

### 1. สมบัติและคุณลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $Fe:Co/SiO_2$

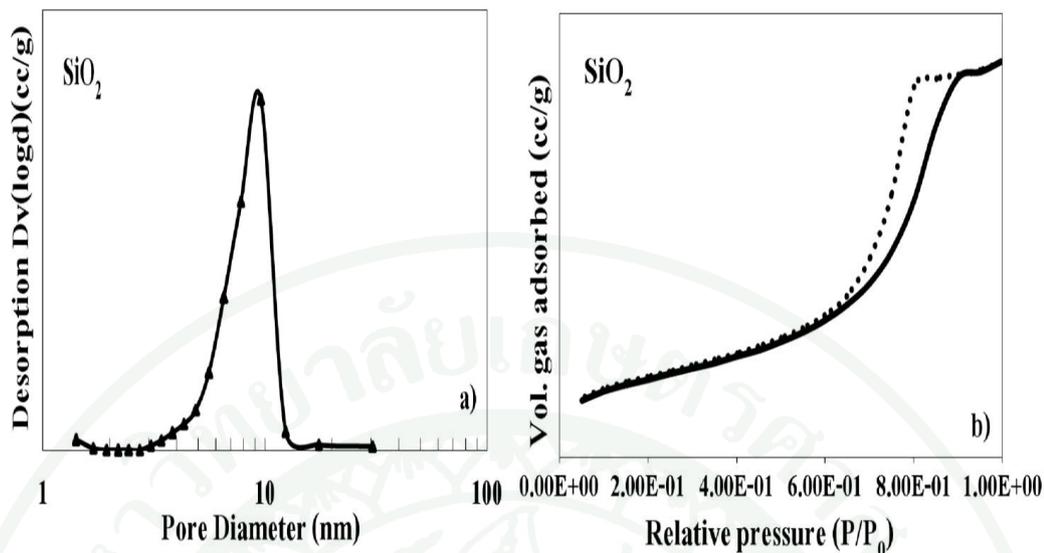
1.1 ลักษณะการจัดเรียงตัวและขนาดของรูพรุนของตัวรองรับซิลิกาที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล ด้วยเทคนิค Powder X-Ray Diffraction (XRD)

ตัวรองรับซิลิกาที่ทำการเตรียมในงานวิจัยนี้เป็นซิลิกาจำพวกซีโรเจล ซึ่งเตรียมได้จากกระบวนการที่เรียกว่าโซล-เจล เพื่อควบคุมขนาดรูพรุนและพื้นที่ผิวให้เหมาะสมกับการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ เมื่อนำมาทดสอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าซิลิกาที่เตรียมได้นั้นมีลักษณะของการจัดเรียงตัวแบบไม่เป็นผลึก เรียกลักษณะการจัดเรียงตัวของซิลิกาในรูปแบบนี้ว่า ซิลิกาอสัณฐาน (non-crystalline silica) แสดงดังภาพที่ 35 โดยมีรูปแบบของ XRD ของอสัณฐานซึ่งมีค่าจุดกึ่งกลางประมาณ  $2\theta$  เท่ากับ  $21.8$  สอดคล้องกับงานวิจัยอื่น (Martinez *et al.*, 2006) ที่เตรียมจากเทคนิคโซล-เจล



ภาพที่ 35 รูปแบบ XRD ของตัวรองรับ SiO<sub>2</sub> ที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล หลังจากเผาที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

เมื่อนำซิลิกามาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET เพื่อหาลักษณะของรูพรุนและพื้นที่ผิว ในการทำปฏิกิริยาพบว่า ซิลิกาที่เตรียมได้จากเทคนิคโซล-เจลนั้นมีค่าพื้นที่ผิวสูงถึง 497 m<sup>2</sup>/g มีขนาดของการกระจายตัวของรูพรุนอยู่ที่ 8.86 นาโนเมตร ดังแสดงในภาพที่ 36 a) ซึ่งสอดคล้องกับผลของงานวิจัยของ Song and Li (2006) ที่พบว่าตัวรองรับซิลิกาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน C<sub>5+</sub> นั้น ควรมีค่าอยู่ในช่วง 6-10 นาโนเมตร ซึ่งซิลิกาที่เราเตรียมโดยวิธีโซล-เจลนั้นให้ค่าของขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงเดียวกัน โดยซิลิกาที่เราเตรียมได้นั้นมีลักษณะโครงสร้างแบบมีโซพอร์ส แบบ type IV ดูได้จากลักษณะของไอโซเทอรัมในภาพที่ 36 b)

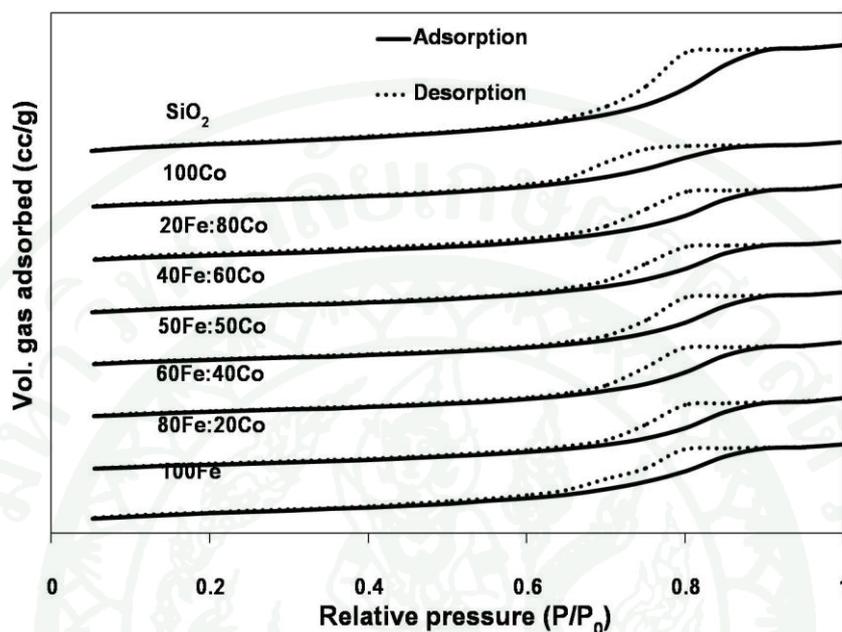


**ภาพที่ 36** การกระจายตัวของรูพรุนและการดูดซับ-คายซับของก๊าซไนโตรเจนบนตัวรองรับ SiO<sub>2</sub> ที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล ภายหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดย a) BJH desorption of pore size distribution และ b) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of type IV for mesoporous material

### 1.2 คุณสมบัติพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO<sub>2</sub> โดยเทคนิค N<sub>2</sub>-physisorption

ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO<sub>2</sub> ที่เตรียมด้วยวิธีฝังตัว (Impregnation) บนตัวรองรับซิลิกา นั้นคิดเป็นสัดส่วนปริมาณของโลหะต่อตัวรองรับได้โดยมีปริมาณ โลหะรวมเท่ากับร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก (wt%/wt%) แต่มีสัดส่วนโดยมวลของ Fe และ Co ต่างๆกัน เพื่อศึกษาอิทธิพลของสัดส่วนของโลหะทั้งสองชนิดในการทำปฏิกิริยา ได้แก่ 100Fe, 80Fe:20Co, 60Fe:40Co, 50Fe:50Co, 40Fe:60Co, 20Fe:80Co และ 100Co ตามลำดับ นำมาวิเคราะห์หาความเปลี่ยนแปลงภายหลังการฝังตัวของโลหะเหล็ก-โคบอลต์ด้วยเทคนิค N<sub>2</sub>-physisorption พบว่าการเติมโลหะทั้งสองชนิดลงไปบนตัวรองรับซิลิกาไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงมากนักในเรื่องรูปร่างหรือโครงสร้างของรูพรุนจากโครงสร้างแบบ Meso-structure นอกจากนี้ยังมีลักษณะการดูดซับและคายซับคล้ายคลึงกันในทุกๆ

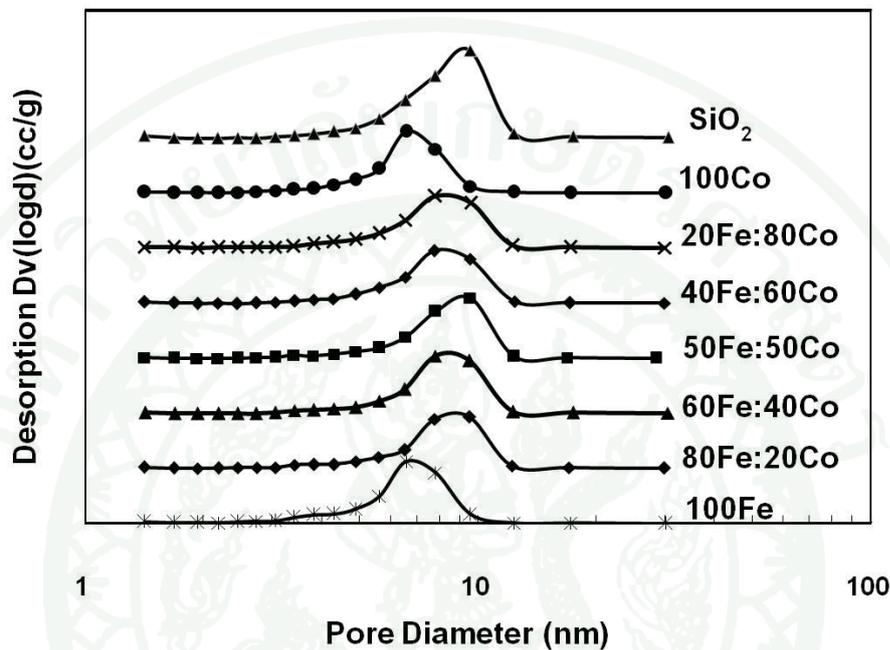
สัดส่วนของโลหะที่เติมลงไป ดังแสดงในภาพที่ 37 ที่แสดงลักษณะ Isotherm type IV ในทุกสัดส่วนของการเติมโลหะเหล็ก-โคบอลต์



ภาพที่ 37 ลักษณะไอโซเทิร์มของการดูดซับของไนโตรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO<sub>2</sub> ที่สัดส่วนต่างๆ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 550 °C

เมื่อพิจารณาลักษณะการกระจายตัวของรูพรุนภายหลังการเติมโลหะร่วมเหล็ก-โคบอลต์เปรียบเทียบกับลักษณะการกระจายตัวของรูพรุนของตัวรองรับ แสดงลักษณะดังภาพที่ 38 พบว่าการเติมโลหะ 100Co และ 100Fe นั้นทำให้รูพรุนที่ได้เบี่ยงจากรูพรุนเดิมของตัวรองรับซิลิกา มีค่าลดลงเล็กน้อยแต่เมื่อมีการเติมโลหะผสมระหว่าง Fe:Co พบว่ามีลักษณะการกระจายตัวของรูพรุนในทางบวกเพิ่มขึ้น โดยขนาดรูพรุนเฉลี่ยของ 100Co และ 100Fe มีค่าเท่ากับ 7.23 และ 7.86 นาโนเมตรตามลำดับ ในขณะที่ Fe:Co จะพบว่าโดยเฉลี่ยอยู่ในช่วง 8.3-8.7 นาโนเมตร ซึ่งพบว่าไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงมากนักจากการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนระหว่างโลหะเหล็กและโคบอลต์เมื่อทำการเปรียบเทียบที่สัดส่วนด้วยกันเอง แต่อย่างไรก็ดีแต่ยังคงให้ขนาดของรูพรุนที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลสูง (C<sub>5+</sub>) ตามที่มีงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่เสนอว่าที่ขนาดรูพรุน 1-6 นาโนเมตร จะให้ค่าความว่องไวและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน C<sub>5+</sub> ได้ดีขึ้นสำหรับ

กระบวนการฟิชเชอร์-โทรปส์ (Song and Li., 2006, Saib *et al.*, 2002) เนื่องจากขนาดรูพรุนที่เหมาะสม ทำให้เกิดการดูดซับของสารตั้งต้น (CO adsorption) บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม (Dechen *et al.*, 2006, Cao *et al.*, 2007)



ภาพที่ 38 ลักษณะการกระจายตัวของรูพรุน BJH pore size distribution curve calculated from nitrogen desorption isotherm ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO<sub>2</sub> ที่สัดส่วนต่างๆ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 550 °C

พิจารณาในเรื่องของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องมาจากการเติม โลหะ พบว่าพื้นที่ผิวของตัวรองรับมีค่าเท่ากับ 497 m<sup>2</sup>/g เมื่อเติมโลหะจะทำให้พื้นที่ผิวมีขนาดลดลงเล็กน้อย โดยการเติมเหล็ก 100 Fe จะให้พื้นที่ผิวลดลงน้อยกว่าการเติมโลหะ โคบอลต์ 100Co อาจเป็นเพราะออกไซด์ของโลหะ โคบอลต์จะถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่าออกไซด์ของโลหะเหล็ก เมื่อทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูง จึงทำให้อนุภาคของโคบอลต์ออกไซด์เกิดการรวมตัวเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ (Sintering) ทำให้เกิดการสูญเสียพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาส่วนหนึ่งไปทำให้พื้นที่ผิวของ 100Co จึงมีค่าน้อยกว่า 100Fe และที่สัดส่วนของเหล็ก-โคบอลต์ร่วมกันขนาดพื้นที่ผิวมีค่าลดลงมากกว่าการเติมโลหะเพียงชนิดเดียวโดยสัดส่วนของโลหะผสมเหล็ก-โคบอลต์จะมีค่าใกล้เคียงกัน โดยพื้นที่ผิวส่วนใหญ่จะมีค่าอยู่

ในช่วง 330-360 m<sup>2</sup>/g ดังแสดงในตารางที่ 10 ในขณะที่เดียวกันขนาดของรูพรุนก็มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยคือมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่อมีโลหะสองชนิดอยู่ร่วมกัน โดยอยู่ในช่วง 8.3-8.7 นาโนเมตร ซึ่งเป็นค่าใกล้เคียงกับขนาดของตัวรองรับ แต่การเติมโลหะ 100Fe หรือ 100Co จะให้ค่าที่ต่ำกว่าคือ 7.23 และ 7.86 นาโนเมตร ตามลำดับ ในขณะที่ปริมาตรของรูพรุนจะไม่แตกต่างกันมากนักไม่ว่าในกรณีการมีโลหะเพียงชนิดเดียวหรือสองชนิดร่วมกันและยังคงทำให้ปริมาตรของรูพรุนมีขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับตัวรองรับก่อนทำการเติมโลหะ โดยมีค่าอยู่ในช่วง 0.7-0.8 cm<sup>3</sup>/g ดังแสดงในตารางที่ 10

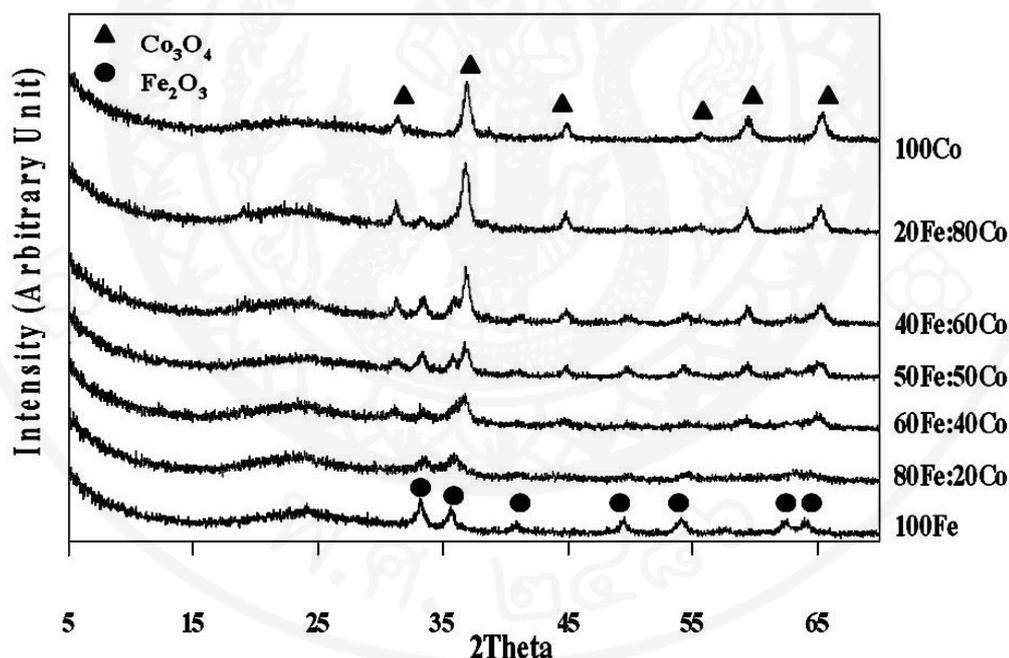
ตารางที่ 10 คุณสมบัติของพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม Fe:Co ด้วยเทคนิค N<sub>2</sub>-physisorption

| Catalysts        | N <sub>2</sub> -physisorption        |                    |  |
|------------------|--------------------------------------|--------------------|--|
|                  | Surface area BET (m <sup>2</sup> /g) | Pore Diameter (nm) | Total Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g) |
| SiO <sub>2</sub> | 497                                  | 8.86               | 1.103                                  |
| 100Co            | 385                                  | 7.23               | 0.69                                   |
| 20Fe:80Co        | 356                                  | 8.73               | 0.77                                   |
| 40Fe:60Co        | 353                                  | 8.39               | 0.74                                   |
| 50Fe:50Co        | 334                                  | 8.78               | 0.75                                   |
| 60Fe:40Co        | 346                                  | 8.87               | 0.77                                   |
| 80Fe:20Co        | 338                                  | 8.76               | 0.74                                   |
| 100Fe            | 454                                  | 7.86               | 0.79                                   |

### 1.3 ลักษณะการจัดเรียงตัวและขนาดของผลึกด้วยเทคนิค Powder X-Ray Diffraction (XRD)

ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO<sub>2</sub> ที่เตรียมด้วยวิธีฝังตัวบนตัวรองรับซิลิกานั้นคิดเป็นสัดส่วนปริมาณของโลหะต่อตัวรองรับได้โดยมีปริมาณโลหะรวมเท่ากับร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก (wt%/wt%) แต่มีสัดส่วนโดยมวลของ Fe และ Co ต่างๆ กัน ได้แก่ 100Fe, 80Fe:20Co, 60Fe:40Co, 50Fe:50Co,

40Fe:60Co, 20Fe:80Co และ 100Co ตามลำดับ เพื่อศึกษาอิทธิพลของสัดส่วนของโลหะทั้งสองชนิดในการทำปฏิกิริยา พบว่าลักษณะของการจัดเรียงตัวและค่าความเป็นผลึกของโลหะแต่ละชนิดบนตัวรองรับซิลิกา ก่อนทำปฏิกิริยานั้นมีแนวโน้มไปในเชิงที่มีความเป็นผลึกมากขึ้นเมื่อปริมาณโลหะเพิ่มขึ้น กล่าวคือ เมื่อเพิ่มปริมาณ โลหะเหล็กขนาดของผลึกที่ตำแหน่งของเหล็กนั้นจะเพิ่มสูงขึ้นแสดงในภาพที่ 39 ในทำนองเดียวกันถ้าเพิ่มปริมาณ โคบอลต์ขนาดของผลึก ณ ตำแหน่งของโคบอลต์ก็จะเพิ่มสูงขึ้นเช่นกัน ซึ่งยืนยันผลด้วยการวิเคราะห์จากเทคนิค XRD นอกจากนี้ยังทราบอีกด้วยว่าออกไซด์ของเหล็กและออกไซด์โคบอลต์ก่อนทำปฏิกิริยานั้น อยู่ในเฟสของ ฮีมาไทต์ (Hematite)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ตามลำดับ ทั้งในตัวเร่งปฏิกิริยา 100Fe, 100Co และที่สัดส่วนผสม Fe:Co ไม่พบเฟสองค์ประกอบของสารประกอบใหม่หรืออัลลอยด์ระหว่าง โลหะเหล็กกับโคบอลต์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยอื่น (de la Peña O'Shea *et al.*, 2007, Mirzaei *et al.*, 2006 และ Ma *et al.*, 2006)



ภาพที่ 39 ลักษณะและเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO<sub>2</sub> ที่สัดส่วนต่างๆ ก่อนการทำปฏิกิริยาเผาผลึกที่อุณหภูมิ 550 °C

ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้งานจะผ่านขั้นตอนการเผาผนึกด้วยความร้อนในบรรยากาศ ซึ่งเป็นการเพิ่มออกซิเจนให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนจากสารประกอบในรูปโลหะไนเตรตเป็นโลหะออกไซด์ ไม่ทำให้โมเลกุลของโลหะเหล็กหรือโคบอลต์เกิดการแตกตัวหรือหลุดออกของอิเล็กตรอนในโมเลกุลแล้วเกิดการแทนที่ จนเกิดเป็นสารประกอบระหว่างโลหะเหล็ก-โคบอลต์ขึ้นที่พบได้ภายหลังการเผาผนึกนั้น พบว่าเกิดเพียงการรวมตัวของอนุภาคขนาดเล็กได้เป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น (Galarrage, 1998) ที่เรียกว่าเกิดการรวมตัวของอนุภาค (Agglomeration) เมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิสูง โดยในงานวิจัยนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา 100Fe มีลักษณะผลึกเป็น Rhombohedral ที่มีมุม  $2\theta$  เท่ากับ 33.33, 35.78, 49.70, 54.36, 62.74, และ 64.30 ตามลำดับ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 100Co พบผลึกของ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ที่ลักษณะผลึกเป็น Cubic ที่มีมุม  $2\theta$  เท่ากับ 31.346, 36.936, 44.921, 59.510, และ 65.408 เมื่อนำไปคำนวณด้วยสมการ Scherrer เพื่อหาขนาดของผลึกในตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 100Co มีขนาดผลึกที่ใหญ่ที่สุดของ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  มีขนาดประมาณ 13.8 นาโนเมตร และของตัวเร่งปฏิกิริยา 100Fe มี  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ขนาด 5.2 นาโนเมตร ด้วยการคำนวณจากสมการของ Scherrer เพื่อหาขนาดผลึกของโลหะออกไซด์ พบว่าขนาดของอนุภาคของโลหะที่ได้จากการเติมโลหะเหล็ก-โคบอลต์รวมมีขนาดอนุภาคของโลหะออกไซด์แต่ละชนิดมีขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับการเติมโลหะ 100Fe หรือ 100Co ดังแสดงในตารางที่ 2 ในกรณีที่มีการเติมโลหะโคบอลต์มากที่สุดที่สัดส่วน 20Fe:80Co จะพบว่าขนาดของอนุภาคของออกไซด์ของโลหะโคบอลต์  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ลดลงจาก 13 นาโนเมตร เป็น 8 นาโนเมตร และที่วัดส่วนที่มีปริมาณโคบอลต์น้อยที่สุด คือ 80Fe:20Co ขนาดอนุภาคของออกไซด์ของโลหะโคบอลต์  $\text{Co}_3\text{O}_4$  มีขนาดเพียง 0.4 นาโนเมตร ในทำนองเดียวกันเมื่อทำการพิจารณาที่ออกไซด์ของโลหะเหล็ก  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  จะพบว่ามีขนาดลดลงเช่นเดียวกัน โดยที่ 20Fe:80Co จะมีขนาดของอนุภาคออกไซด์ของโลหะเหล็ก  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  เพียง 0.4 นาโนเมตร และเมื่อเพิ่มปริมาณโลหะเหล็กมากขึ้นเป็น 80Fe:20Co อนุภาคที่วัดได้มีค่าเท่ากับ 5.0 นาโนเมตร ลดลงเล็กน้อยหรือแทบจะไม่เปลี่ยนแปลงซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับ 100Fe ที่มีขนาด 5.2 นาโนเมตร จากการคำนวณด้วยสมการของ Scherrer พบว่าภายหลังการเติมโลหะทั้งสองร่วมกันในทุกๆ สัดส่วนจะทำให้ขนาดอนุภาคของโลหะทั้งสองจะมีขนาดลดลง ทั้งนี้อาจเป็นเพราะการกระจายตัวของโลหะทั้งสองบนตัวรองรับเกิดได้อย่างทั่วถึง ทำให้ลดโอกาสที่ผลึกชนิดเดียวกันรวมตัวเป็นผลึกขนาดใหญ่เมื่อได้รับความร้อน ดังแสดงในตารางที่ 11 แต่อย่างไรก็ตามโดยการคำนวณจากสมการ Scherrer อาจให้ขนาดของอนุภาคคลาดเคลื่อนบ้างเนื่องจากเทคนิควิธีการคำนวณทำให้ต้องนำไปทดสอบด้วยเทคนิค TEM ร่วมด้วยเพื่อดูขนาดอนุภาคที่แท้จริง

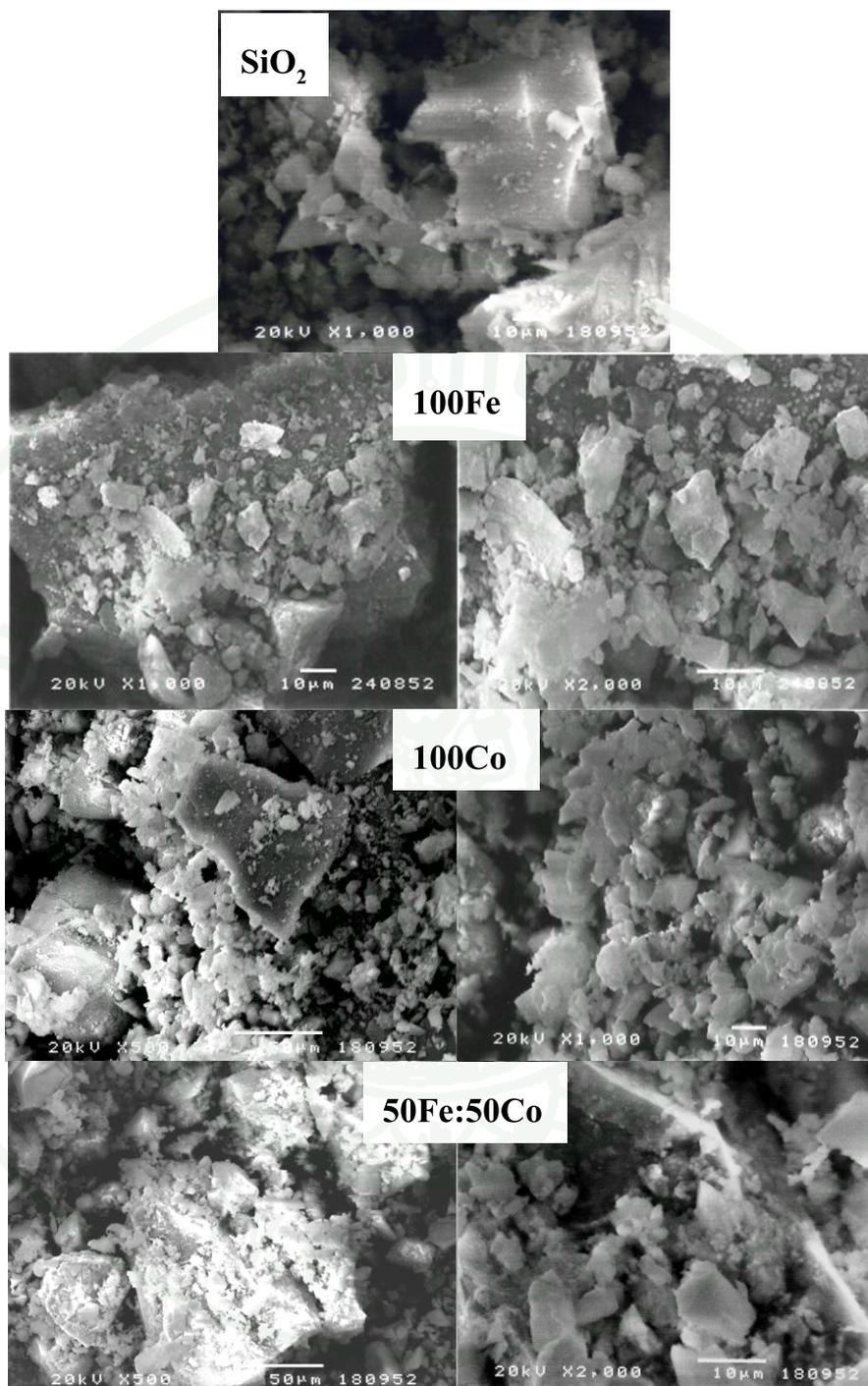
ตารางที่ 11 ขนาดของผลึกในรูปออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO<sub>2</sub> ที่ได้จากการคำนวณด้วย Debye-Scherrer equation

| Catalysts        | Phase and crystal size from XRD |      |  |
|------------------|---------------------------------|------|--|
|                  | Crystal size <sup>d</sup>       |      | Phase  |
|                  | (nm)                            |      |  |
|                  | Fe                              | Co   |  |
| SiO <sub>2</sub> | N/A                             | N/A  | Amorphous  |
| 100Co            | N/A                             | 13.8 | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Cubic)                         |
| 20Fe:80Co        | 0.4                             | 8.0  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |
| 40Fe:60Co        | 0.5                             | 4.0  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |
| 50Fe:50Co        | 1.1                             | 3.5  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |
| 60Fe:40Co        | 1.9                             | 4.2  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |
| 80Fe:20Co        | 5.0                             | 0.4  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |
| 100Fe            | 5.2                             | N/A  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Rhombohedral)                  |

#### 1.4 การกระจายตัวของโลหะเหล็กและโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM)

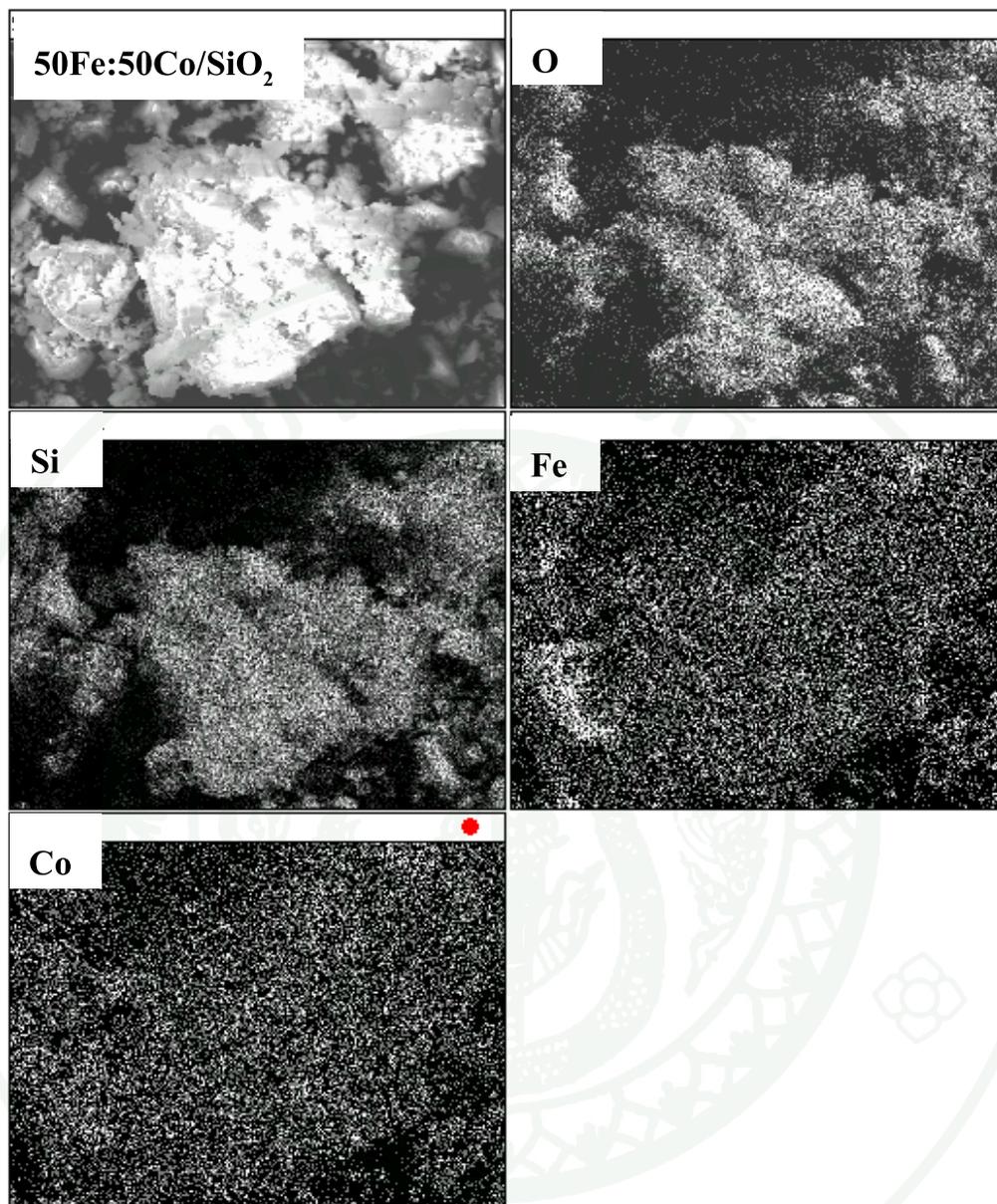
จากผลการทดสอบลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโลหะเหล็กและโคบอลต์ด้วยเทคนิค SEM เทียบกับตัวรองรับก่อนเติมโลหะ จากเทคนิค SEM ทำให้ทราบว่า ซิลิกาที่เตรียมได้มีลักษณะของอนุภาคที่ไม่เป็นระเบียบและไม่มีรูปร่างที่แน่ชัด เนื่องมาจากในขั้นตอนการเตรียมที่ทำให้เมื่อนำมาวิเคราะห์ จึงพบอนุภาคที่มีขนาดแตกต่างกันปนอยู่ในโครงสร้าง จากนั้นเมื่อทำการเติมโลหะเพื่อวิเคราะห์ผลของการเติมโลหะลงไปบนตัวรองรับ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะทำการทดสอบนั้น คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา 100Co, 100Fe และ 50Fe:50Co เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้งานผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เพื่อดูลักษณะของอนุภาคภายหลังที่มีเติมโลหะ พบว่าลักษณะของโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา 100Co, 100Fe และ 50Fe:50Co มีความแตกต่างจากเดิมเล็กน้อย เมื่อเทียบกับซิลิกาที่เป็นตัวรองรับ ดังแสดงในภาพที่ 40 อนุภาคที่มีการเติมโลหะลงไปทำให้พื้นผิว

ของอนุภาคมีความขรุขระมากขึ้น โดยภาพรวมจะพบลักษณะของกลุ่มก้อนของอนุภาคขนาดเล็ก เกาะกันอย่างหนาแน่นบนพื้นผิวของตัวรองรับ โดยการเติมโลหะเหล็ก 100 Fe จะทำให้อนุภาคที่ได้ มีลักษณะเป็นทรงสี่เหลี่ยมกระจายตัวบนตัวรองรับ ในขณะที่เติมโลหะ โคบอลต์ 100Co อนุภาคที่เกิดขึ้นพบว่า มีลักษณะเป็นค่อนข้างเป็นทรงกลมเกาะกลุ่มกัน เนื่องจากอนุภาคของโลหะโคบอลต์ เมื่อทำการเติมในปริมาณมากมักจะรวมกลุ่มกันแน่น (Dense) จนทำให้ลักษณะภายนอกมีลักษณะ เป็นกลุ่มก้อนที่ค่อนข้างกลม และเมื่อเติมโลหะทั้งสองชนิดในปริมาณที่เท่ากันคือ 50Fe:50Co จะทำให้อนุภาคที่เกาะอยู่บนตัวรองรับนั้นมีลักษณะเป็นแผ่นสี่เหลี่ยมมากกว่าจะรวมกันเป็นทรงกลมเมื่อเทียบกับ 100Co ทั้งนี้ต้องทำการวิเคราะห์ที่กำลังขยายที่สูงกว่านี้ เพื่อการจัดเรียงตัวของอนุภาค ภายในว่ามีลักษณะที่แน่นอนอย่างไร โดยในการวิเคราะห์นี้เป็นเพียงการดูลักษณะภายนอกเท่านั้น ซึ่งพบเพียงว่าการเติมโลหะทั้งสองชนิดลงไปนั้นยังคงมีภาพรวมของอนุภาคโดยทั่วไปที่มีรูปร่างไม่ เป็นระเบียบแน่ชัด (non-uniform)



ภาพที่ 40 ลักษณะโครงสร้างของตัวรองรับ SiO<sub>2</sub> และตัวเร่งปฏิกิริยา 100Co, 100Fe, 50Fe:50Co บนตัวรองรับ SiO<sub>2</sub> ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

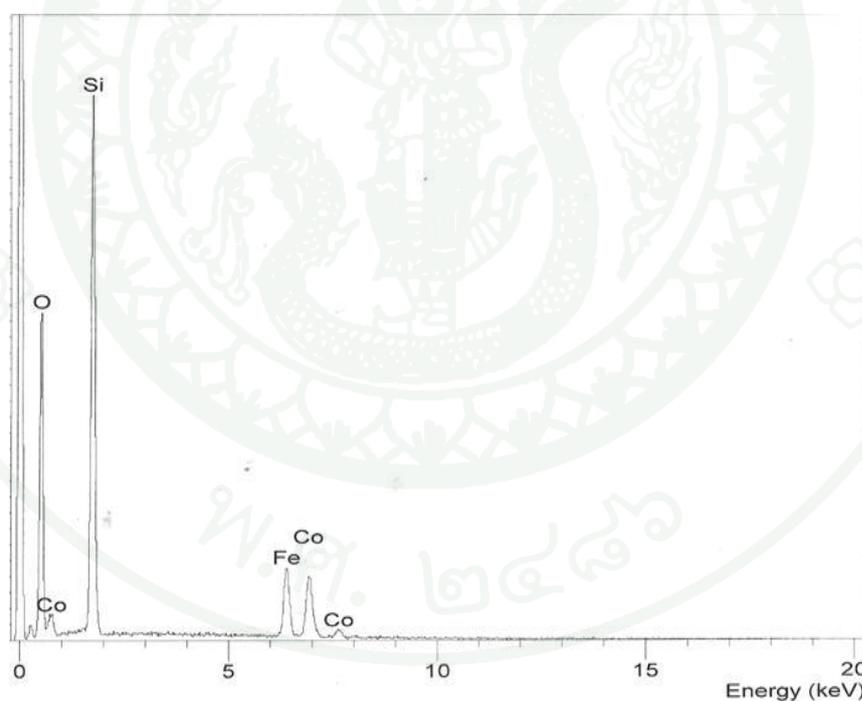
เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยา  $50\text{Fe}:50\text{Co}/\text{SiO}_2$  วิเคราะห์ด้วย SEM-mapping เพื่อศึกษาว่าอนุภาคดังกล่าวเป็นอนุภาคของโลหะชนิดใด พบว่าอนุภาคที่มีลักษณะเป็นแผ่นนั้นเป็นอนุภาคของโลหะเหล็กและโคบอลต์กระจายตัวอยู่บนตัวรองรับซิลิกา พบว่ามีลักษณะการกระจายตัวของโลหะเหล็กและโลหะโคบอลต์สม่ำเสมอแทรกอยู่ด้วยกันทุกจุดบนพื้นผิวของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงให้เห็นว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการฝังตัวของสารละลายผสมของเหล็กและโคบอลต์ทำให้เกิดการกระจายตัวที่ดีระหว่างกันของโลหะเหล็กและโคบอลต์ ดังแสดงในภาพที่ 41 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการกระจายตัวของธาตุแต่ละชนิดที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา  $50\text{Fe}:50\text{Co}/\text{SiO}_2$  ซึ่งประกอบไปด้วยธาตุออกซิเจน (O), ซิลิกา (Si), เหล็ก (Fe) และโคบอลต์ (Co) ซึ่งจะเห็นได้ชัดว่าอนุภาคนาคนาดใหญ่นั้นเป็นโครงสร้างของตัวรองรับซิลิกา ในขณะที่โลหะเหล็กและโคบอลต์ต่างกระจายตัวอยู่บนตัวรองรับที่เป็นโครงสร้างของซิลิกา



ภาพที่ 41 ลักษณะการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub> ที่ทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub> มาพิจารณาองค์ประกอบของธาตุที่อยู่ในด้วยเทคนิค SEM-EDX ซึ่งแสดงในภาพที่ 7 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub> ก่อนการใช้งานในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์นั้น อยู่ในรูปออกไซด์ของโลหะเหล็กและออกไซด์ของโลหะโคบอลต์

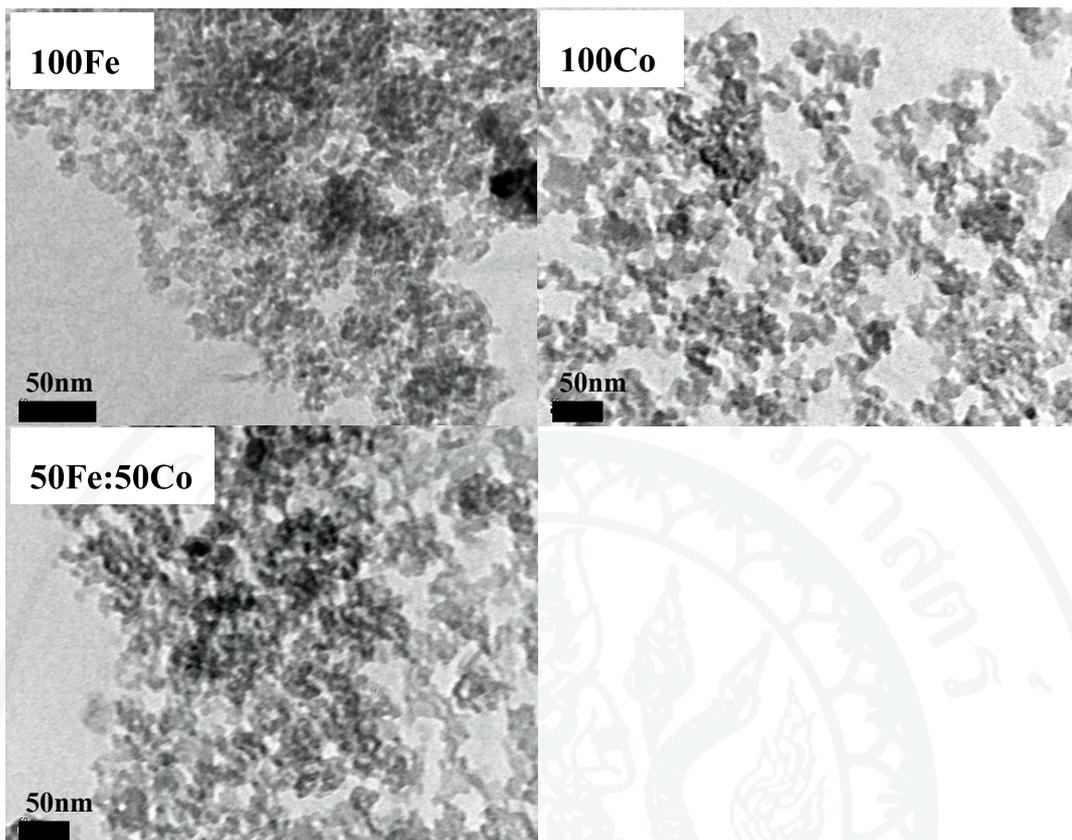
สอดคล้องกับผลที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ในภาพที่ 39 ซึ่งพบเพียงออกไซด์ในรูป  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  เท่านั้น นอกจากนี้รูปแบบของพีคของธาตุยังไม่เกิดการซ้อนทับกันของตำแหน่งของธาตุเหล็กและโคบอลต์ ต่างจากงานวิจัยโดยมีงานวิจัยก่อนหน้า (Mirzaei *et al.*, 2005, 2010) ที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคโซล-เจลและเทคนิคการตกตะกอนร่วม พบว่าเกิดการทำปฏิกิริยากันระหว่างโลหะเหล็กและโคบอลต์ลักษณะพีคที่ได้จึงเกิดการซ้อนทับกันเกิดสารประกอบระหว่างเหล็ก-โคบอลต์ได้เป็นสารประกอบของเหล็กและโคบอลต์ในรูป  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  แต่จากงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $50\text{Fe}:50\text{Co}/\text{SiO}_2$  ด้วยเทคนิคฝังตัวแบบเปียก (Wet Impregnation) ของสารละลายผสมของโลหะเหล็ก-โคบอลต์ ซึ่งพบว่า การเตรียมด้วยเทคนิคฝังตัวนี้ไม่ทำให้โลหะเหล็กและโคบอลต์ทำปฏิกิริยาเกิดเป็นสารประกอบชนิดใหม่ขึ้น และที่พื้นที่ได้กราฟทำให้ทราบว่าปริมาณเหล็กและโคบอลต์ที่ทำการเติมลงบนตัวรองรับมีปริมาณเท่าๆกันเป็นการยืนยันได้อีกทางหนึ่งว่าการเติมโดยสัดส่วนระหว่างเหล็กและโคบอลต์ที่  $50\text{Fe}:50\text{Co}$  คงมีปริมาณที่ใกล้เคียงกัน



ภาพที่ 42 การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา  $50\text{Fe}:50\text{Co}/\text{SiO}_2$  ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $550^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

1.5 ศึกษาลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา 100Fe, 100Co, 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub> ด้วยเทคนิค Transmission electron microscopy (TEM)

พิจารณาลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ ของ 100Fe/SiO<sub>2</sub>, 100Co/SiO<sub>2</sub> และ 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub> ด้วยเทคนิค TEM เพื่อวิเคราะห์รูปร่างทั่วไปของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างโลหะเหล็กและโคบอลต์ ที่ผ่านการเผาผนึกด้วยความร้อน ดังแสดงในภาพ 43a), 43b) และ 43c) ตามลำดับ โดยจุดที่บ่งแสดงอนุภาคของออกไซด์ของโลหะเหล็กและออกไซด์ของโลหะโคบอลต์ที่กระจายตัวอยู่บนอนุภาคของตัวรองรับ พบว่าการเติมโลหะแต่ละชนิดลงไปมีผลต่อการกระจายตัวและขนาดของอนุภาคของโลหะบนตัวรองรับ อนุภาคของโลหะเหล็กมีขนาดเล็กเมื่อเทียบกับโลหะโคบอลต์โดยมีขนาดประมาณ 2-9 นาโนเมตร ซึ่งเป็นขนาดโดยส่วนใหญ่ของอนุภาค ในขณะที่โลหะโคบอลต์มีขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่ามีขนาดประมาณ 4-16 นาโนเมตร โดยพบว่าลักษณะการกระจายของโลหะโคบอลต์บนตัวรองรับเกาะกลุ่มกันมากกว่าเมื่อทำการเปรียบเทียบกับโลหะเหล็กและเมื่อทำการเติมโลหะเหล็กและโคบอลต์ที่สัดส่วน 50Fe:50Co พบว่าอนุภาคของโลหะ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> หรือ Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> โดยรวมมีขนาดใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง 3-20 นาโนเมตร แต่ไม่สามารถระบุได้ว่าอนุภาคของโลหะชนิดใดมีขนาดเท่าไรเนื่องจากการวัดผลจาก TEM เพียงอย่างเดียวไม่สามารถระบุชนิดของโลหะได้ แต่อย่างไรก็ตามผลของ TEM ทำให้เราทราบว่าอนุภาคของโลหะทั้งสองมีขนาดใกล้เคียงกันและการเติมโลหะสองชนิดยังคงทำให้อนุภาคโดยรวมมีค่าใกล้เคียงกันกับอนุภาคของทั้ง 100Fe และ 100Co

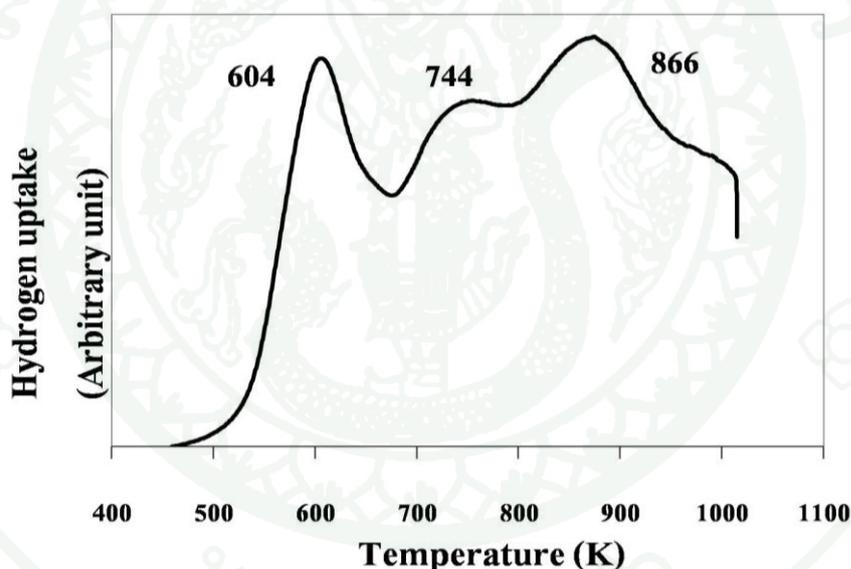


ภาพที่ 43 ลักษณะ โครงสร้างและการกระจายตัวของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา 100Fe/SiO<sub>2</sub>, 100Co/SiO<sub>2</sub> และ 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub> ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาที่ก่้างขยาย 200000เท่า a) ตัวเร่งปฏิกิริยา 100Fe/SiO<sub>2</sub> b) ตัวเร่งปฏิกิริยา 100Co/SiO<sub>2</sub> และ c) ตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub>ก่อนทำปฏิกิริยา โดยทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 550°C

#### 1.6 ศึกษาความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub> ด้วยเทคนิค Temperature programmed reduction (TPR)

ตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub> นำมาเป็นตัวแทนเพื่อศึกษาถึงความสามารถในการรีดิวซ์ของการอยู่ร่วมกันของโลหะเหล็กและโคบอลต์ด้วยก๊าซ H<sub>2</sub> จากเทคนิค TPR พบว่าเกิดอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสด้วยกันสามช่วงคือ 604, 744 และ 866 K ตามลำดับ แสดงในภาพที่ 9 ซึ่งเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้า (Ma *et al.*, 2006, Ma *et al.*, 2009, Mirzaei *et al.*,

2010) จะพบว่ามีลักษณะใกล้เคียงกันกล่าวคือเมื่อมีการเติมโลหะสองชนิดร่วมกันระหว่างเหล็กและโคบอลต์จะทำให้อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสโดยรวมมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหรือโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกา ซึ่งธรรมชาติของโลหะทั้งสองชนิดจะเกิดการเปลี่ยนแปลงจากออกไซด์ของโลหะโคบอลต์  $\text{Co}_3\text{O}_4$  จะถูกรีดิวซ์เป็น  $\text{CoO}$  และ  $\text{Co}^0$  ในขั้นตอนสุดท้าย โดยมีช่วงอุณหภูมิของการเปลี่ยนแปลงคือ 571 และ 717 K (Xiangdong *et al.*, 2009) ในขณะที่โลหะเหล็กจะถูกรีดิวซ์จาก  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  เป็น  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  จากนั้นเป็น  $\text{FeO}$  และ  $\text{Fe}^0$  โดยช่วงอุณหภูมิในการเปลี่ยนแปลงคือ 679, 856 และ 993 K ตามลำดับ (Dutta *et al.*, 2004) แต่เมื่อนำโลหะสองชนิดมารวมกัน พบว่ามีความซับซ้อนในการรีดิวซ์มากขึ้น และเกิดอุณหภูมิในการรีดิวซ์ของโลหะร่วมเหล็ก-โคบอลต์มีค่าลดลง ซึ่งบ่งชี้ว่าแรงยึดเหนี่ยวพันธะระหว่างโลหะออกไซด์-ตัวรองรับ (Metal oxide-support interaction) มีค่าลดลง (Lögberg *et al.*, 2009)



ภาพที่ 44 H<sub>2</sub>-TPR profile ของตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub> ก่อนทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 550 °C

จากภาพที่ 44 พบว่าการมีโลหะร่วมระหว่างเหล็กและโคบอลต์ทำให้อุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์มีอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะลดลง แต่อุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของโลหะโคบอลต์กลับมีค่าเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งมีค่าสูงกว่าอุณหภูมิในการใช้เพื่อ

เปลี่ยนเลขออกซิเดชันเสตของ  $100\text{Co}/\text{SiO}_2$  อาจเป็นเพราะการเติมโลหะโคบอลต์ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กทำให้อุณหภูมิของโคบอลต์มีขนาดเล็กลง เมื่ออุณหภูมิมีขนาดเล็กทั้งออกไซด์ของเหล็กและออกไซด์ของโคบอลต์บนตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเหล็ก-โคบอลต์ จึงรีดิวซ์ได้ยากขึ้นอุณหภูมิที่ใช้จึงมีค่าสูง ทั้งนี้เป็นผลจากการกระจายตัวที่ดีของโลหะบนตัวรองรับ ทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างพันธะของโลหะกับตัวรองรับมีค่าสูง จึงต้องใช้อุณหภูมิสูงในการสลายพันธะ (Kababji *et al.*, 2009) อย่างไรก็ตามพบว่าเติมโลหะโคบอลต์เป็นการเพิ่มความสามารถในการรีดิวซ์ (Reducibility) ทำให้อุณหภูมิในการรีดิวซ์ของออกไซด์เหล็กในรูป  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  เปลี่ยนเป็น  $\text{Fe}^0$  มีค่าลดลงในทุกๆช่วงของการเปลี่ยนแปลงเฟสของเหล็กเมื่อเปรียบเทียบการรีดิวซ์  $100\text{Fe}$  บนตัวรองรับ (Braganca *et al.*, 2010)

## 2. ผลการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}:\text{Co}/\text{SiO}_2$

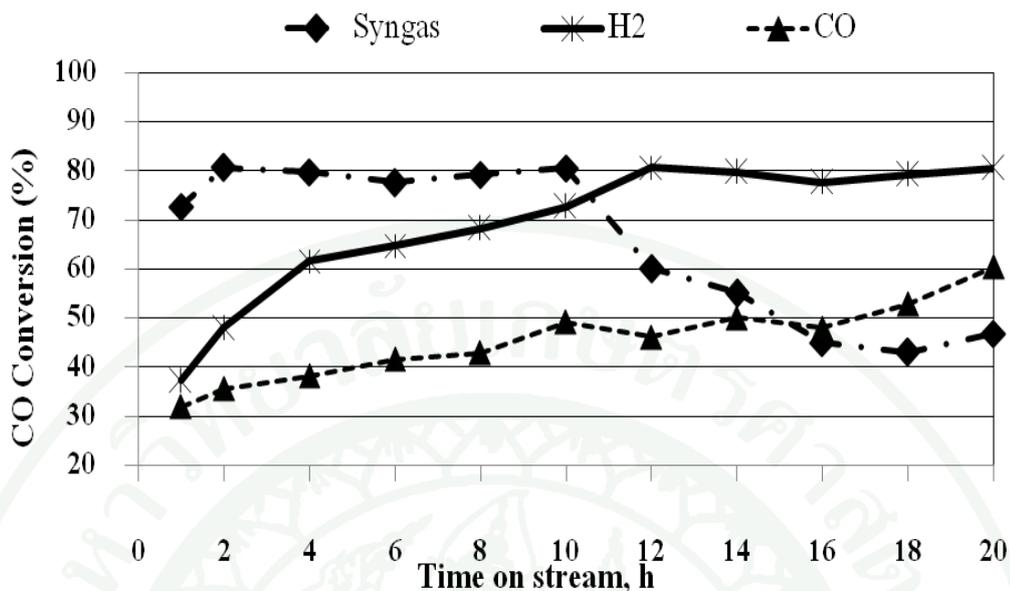
สภาวะที่เหมาะสมต่อการเร่งปฏิกิริยานั้นจะส่งผลต่อความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่สัดส่วน  $50\text{Fe}:50\text{Co}/\text{SiO}_2$  เป็นตัวแทนเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีทั้งโลหะเหล็กและโลหะโคบอลต์ร่วมกัน โดยทำการศึกษาเรื่องของการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนของสารตั้งต้นและอุณหภูมิ จากนั้นจึงนำมาหาสัดส่วนที่เหมาะสมต่อการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์เป็นขั้นตอนสุดท้าย

### 2.1 อิทธิพลของก๊าซที่ใช้ในการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

งานวิจัยที่ผ่านมาในอดีต (Bukur *et al.*, 1995 และ V.A. de la Pena o'Shea *et al.*, 2004) ที่ทดสอบการปรับสภาพด้วยก๊าซชนิดต่างๆ บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและโคบอลต์ พบว่าการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลต่อความว่องไวและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กจะว่องไวต่อการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เมื่อปรับสภาพด้วยก๊าซสังเคราะห์ แต่ให้ค่าการเลือกเกิด  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$  สูงสุดเมื่อปรับสภาพด้วย  $\text{H}_2$  ในขณะที่การปรับสภาพด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะว่องไวต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ในช่วง  $\text{C}_{12+}$  ดีที่สุด ทำนองเดียวกันตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์จะว่องไวต่อการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เมื่อปรับสภาพด้วยก๊าซสังเคราะห์ แต่เมื่อพิจารณาค่าการเลือกเกิด  $\text{C}_{5+}$  จะให้ค่าสูงสุดเมื่อปรับสภาพด้วยก๊าซไอโครเจน

ทั้งนี้ความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาไม่ได้ขึ้นอยู่กับสภาพเพียงอย่างเดียวยังขึ้นอยู่กับสถานะในการทำปฏิกิริยาร่วมด้วย

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาถึงการปรับสภาพด้วยก๊าซที่เหมาะสมต่อการมีโลหะเหล็กและโคบอลต์รวมอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกัน โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยา  $50\text{Fe}:50\text{Co}/\text{SiO}_2$  มาทำการทดสอบพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $50\text{Fe}:50\text{Co}/\text{SiO}_2$  ก่อนการปรับสภาพ (Fresh catalyst) เหล็กจะอยู่ในรูปของ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ในขณะที่โคบอลต์อยู่ในรูปของ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ซึ่งโลหะทั้งสองอยู่ในรูปที่ไม่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา ภายหลังการปรับสภาพด้วยก๊าซ  $\text{H}_2$ , CO และ Syngas (1:1) แล้วจึงนำมาทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ที่อุณหภูมิ  $280\text{ }^\circ\text{C}$  ความดัน 5 บาร์ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง พบว่าให้ผลแตกต่างกันดังแสดงในภาพที่ 45 ซึ่งพบว่าการปรับสภาพด้วยก๊าซต่างชนิดจะให้ผลของการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ต่างๆ กัน คือ ในช่วง 10 ชั่วโมงแรก การปรับสภาพด้วย Syngas ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูงสุดประมาณ 80% แต่เมื่อพิจารณาที่ค่าการแปลงผันของก๊าซที่ทำปฏิกิริยาในชั่วโมงที่ 13 เป็นต้นไป พบว่ามีค่าลดลงและในการทดลองครั้งนี้ได้ทำการทดลองเพิ่มเติมโดยเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาถึงชั่วโมงที่ 35 พบว่าเกิดการหยุดไหลของก๊าซผ่านท่อปฏิกิริยา เกิดการอุดตันบนตัวเร่งปฏิกิริยา ภายหลังสิ้นสุดปฏิกิริยาเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับสภาพด้วยก๊าซสังเคราะห์ออกมาพบว่าลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยามีกลิ่นเหม็นคล้ายกลิ่นของน้ำมันที่ถูกเผาไหม้และมีคราบของเหลวเหนียวปกคลุมอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่เมื่อทำการปรับสภาพด้วยก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์จะมีความว่องไวเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป โดยให้ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงสุดที่ชั่วโมงที่ 18 มีค่าเท่ากับ 80% และ 60% ตามลำดับ



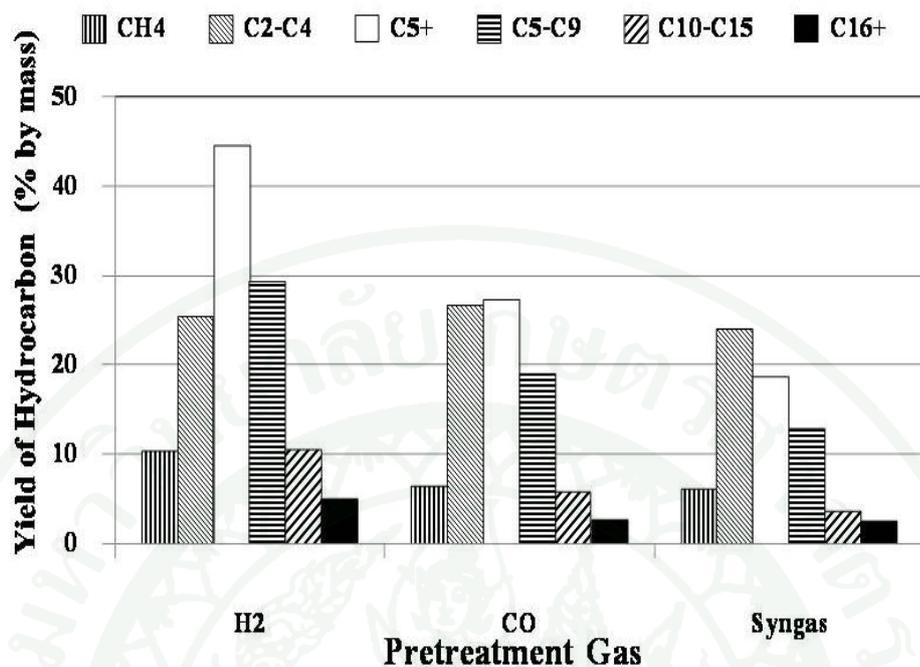
ภาพที่ 45 อิทธิพลของการปรับสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub> ที่ส่งผลต่อค่าการแปลงผันของก๊าซ ที่อุณหภูมิ 280 °C โดยความดัน 5 บาร์ H<sub>2</sub>:CO= 2:1 เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยก๊าซที่ใช้ในการปรับสภาพคือ Syngas (1:1), H<sub>2</sub> และ CO โดยทำการปรับสภาพที่อุณหภูมิ 420°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

เมื่อพิจารณาค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ชั่วโมงการทดลองที่ 18 พบว่าการปรับสภาพด้วยก๊าซไฮโดรเจนจะให้ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จำพวก C<sub>5+</sub> สูงสุด ดังแสดงในตารางที่ 12 โดยผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่ได้จากการปรับสภาพด้วยก๊าซไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub> เป็น C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> ประมาณ 55% การปรับด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเท่ากับ 31% และการปรับด้วยก๊าซสังเคราะห์มีค่าเท่ากับ 26% ตามลำดับ ในขณะที่การปรับสภาพด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะให้ค่าการเลือกเกิด CH<sub>4</sub> ต่ำกว่าการปรับสภาพด้วยก๊าซชนิดอื่น

**ตารางที่ 12** อิทธิพลของก๊าซปรับสภาพต่อค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub> (ภายหลังปรับสภาพด้วยก๊าซ H<sub>2</sub> สัดส่วนของ H<sub>2</sub>:CO= 2:1 ความดัน 5 บาร์)

| Catalyst       | CO conversion (%) | CO <sub>2</sub> selectivity (mol%) | Hydrocarbon selectivity (% by mass) |                                |                 |                                |                                  |                  |
|----------------|-------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|----------------------------------|------------------|
|                |                   |                                    | C <sub>1</sub>                      | C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | C <sub>5+</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub> | C <sub>10</sub> -C <sub>15</sub> | C <sub>16+</sub> |
| H <sub>2</sub> | 80.08             | 3.66                               | 12.87                               | 31.52                          | 55.6            | 36.45                          | 12.96                            | 6.19             |
| CO             | 60.15             | 3.07                               | 10.38                               | 44.23                          | 45.38           | 31.44                          | 9.47                             | 4.47             |
| syngas         | 48.74             | 3.89                               | 12.46                               | 49.11                          | 38.42           | 26.17                          | 7.12                             | 5.13             |

เมื่อพิจารณาผลของร้อยละในการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจะพบว่าที่สัดส่วนผสมระหว่างเหล็กกับโคบอลต์การปรับสภาพด้วยก๊าซไฮโดรเจนมีผลต่อร้อยละของการเกิดผลิตภัณฑ์ C<sub>5+</sub> มากกว่าการปรับสภาพด้วยก๊าซชนิดอื่นดังแสดงในภาพที่ 46 พบว่าอิทธิพลของการปรับสภาพนอกจากจะมีผลต่อความว่องไวในการทำปฏิกิริยาแล้วยังส่งผลต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์อีกด้วย พบว่าก๊าซไฮโดรเจนในค่าร้อยละของการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์เป็น C<sub>5+</sub> เท่ากับ 45% มากกว่าการปรับสภาพด้วยก๊าซชนิดอื่น และยังให้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนในช่วง C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> สูงถึง 29% C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> สูงถึง 10% โดยเมื่อเปรียบเทียบกับ การปรับสภาพด้วยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซสังเคราะห์ที่ให้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นพวก C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> สูงถึง 20-30% ให้ผลิตภัณฑ์เป็น C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> และ C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> เท่ากับ 12-18% และ 5-7% ตามลำดับ ซึ่งมีค่าต่ำกว่าการปรับสภาพด้วยก๊าซไฮโดรเจนด้วยเช่นเดียวกัน ซึ่งจากค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ร้อยละของผลที่เกิดไฮโดรคาร์บอนและค่าความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา จะพบว่าก๊าซไฮโดรเจนมีผลต่อการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโลหะสองชนิดในการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์อาจเป็นเพราะก๊าซไฮโดรเจนจะไปกระตุ้นให้โลหะเหล็กและโคบอลต์อยู่ในเฟสที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาได้ดี (Mirzaei *et al.* 2010) และเมื่อทำการเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมาในตัวเร่งปฏิกิริยา 100% เหล็กหรือโคบอลต์



ภาพที่ 46 ค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่เกิดเนื่องจากอิทธิพลของก๊าซที่ใช้ในการปรับสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub> โดยก๊าซที่ใช้คือ Syngas (1:1), H<sub>2</sub> และ CO โดยทำการปรับสภาพที่อุณหภูมิ 420 °C เวลา 20 ชั่วโมงที่ส่งผลต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 280 °C โดยความดัน 5 บาร์ H<sub>2</sub>:CO = 2:1 ที่ชั่วโมงที่ 18

## 2.2 อิทธิพลของอัตราส่วนก๊าซสังเคราะห์ (H<sub>2</sub>:CO) ต่อการเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

ผลของสัดส่วน H<sub>2</sub>:CO มีผลต่อค่าการความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub> โดยพบว่าค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์แปรผันตรงกับสัดส่วนที่เพิ่มขึ้นของ H<sub>2</sub>:CO ดังแสดงในตารางที่ 13 ซึ่งพบว่าเมื่ออัตราส่วนของ H<sub>2</sub>:CO มีค่าเพิ่มขึ้น ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น และยังส่งผลต่อค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ C<sub>1</sub> และ C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ทำให้มีค่าเพิ่มมากขึ้นด้วย ในขณะที่ค่าของ C<sub>5+</sub> มีค่าลดลง โดยที่สัดส่วน 1:1 และ 2:1 จะให้ค่าที่ใกล้เคียงกันในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ C<sub>5+</sub> แต่พบว่าเมื่อเพิ่มสัดส่วนเป็น 3:1 จะเกิดการลดลงอย่างเห็นได้ชัด แสดงให้เห็นว่าสัดส่วนของ H<sub>2</sub>:CO มีผลต่อค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ C<sub>5+</sub> มีงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้พบว่าพฤติกรรมของเหล็กและโคบอลต์

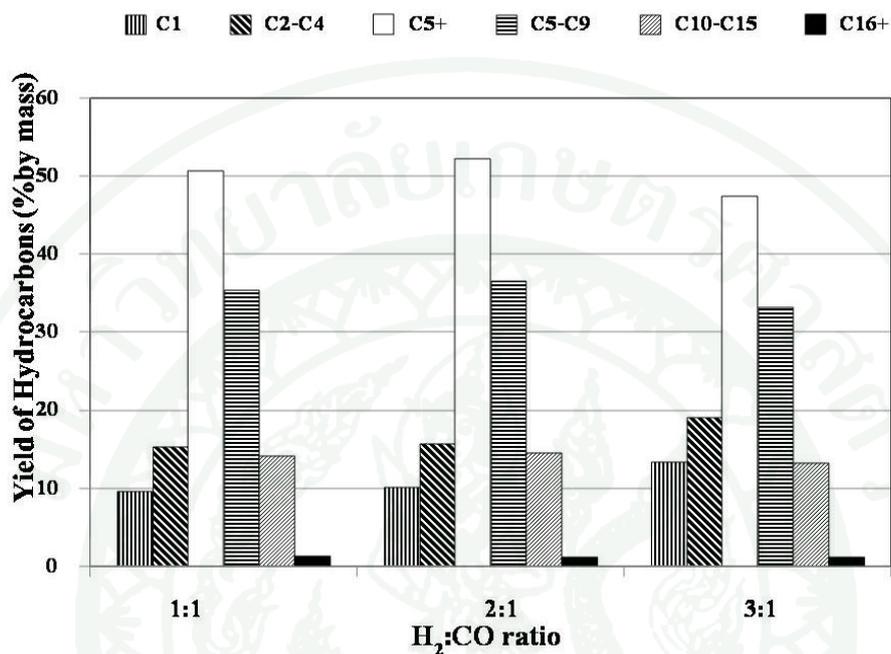
ต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์  $C_{5+}$  มีความคล้ายคลึงกัน คือ มีแนวโน้มจะลดลงเมื่อสัดส่วนระหว่าง  $H_2:CO$  เพิ่มขึ้น (Sharifnia *et al.*, 2005, Liu *et al.* 2007) เนื่องจากค่า CO adsorption rate มีค่าน้อยกว่า Hydrogen adsorption rate ความว่องไวต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาจึงมีค่าน้อยลงมีผลต่อการต่อสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลสูงลดน้อยลง โดยที่อะตอมของไฮโดรเจน (H-atom) จะไปขัดขวางการเข้าคู่กันของปฏิกิริยาระหว่าง C-C ซึ่งมีผลต่อการต่อสายโซ่ในขั้นตอนที่เรียกว่า propagation และ terminal ของ methyl groups ซึ่งเป็นตัวบ่งชี้ได้ว่าปฏิกิริยาจะหยุดการขยายสายโซ่เมื่อใด (Zhou *et al.*, 2006) นอกจากนี้ค่าการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนพันธะคู่ลดลง (Tian *et al.*, 2010) และค่าการเกิด  $CO_2$  จะลดลง เนื่องจากทำให้ปฏิกิริยาออกเตอร์-ก๊าสซิฟเกิดในทิศทางตรงกันข้าม ได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำหรือ CO มากขึ้น

**ตารางที่ 13** ผลของอัตราส่วนระหว่าง  $H_2:CO$  ต่อค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $50Fe:50Co/SiO_2$  (ภายหลังปรับสภาพด้วยก๊าซ  $H_2$  สัดส่วนของ อุณหภูมิ  $280^\circ$  ความดัน 5 บาร์)

| $H_2:CO$ | Catalysts 50Fe:50Co |                           | Hydrocarbon selectivity (% by mass) |           |          |           |                 |           |
|----------|---------------------|---------------------------|-------------------------------------|-----------|----------|-----------|-----------------|-----------|
|          | CO conversion (%)   | $CO_2$ selectivity (mol%) | $C_1$                               | $C_2-C_4$ | $C_{5+}$ | $C_5-C_9$ | $C_{10}-C_{15}$ | $C_{16+}$ |
| 1:1      | 75.54               | 5.21                      | 12.67                               | 20.16     | 67.15    | 46.76     | 18.68           | 1.71      |
| 2:1      | 77.89               | 4.87                      | 12.85                               | 20.12     | 67.03    | 46.91     | 18.56           | 1.56      |
| 3:1      | 79.64               | 4.11                      | 16.61                               | 23.82     | 59.55    | 41.58     | 16.53           | 1.44      |

เมื่อพิจารณาถึงร้อยละของผลได้ของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากภาพที่ 47 จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $50Fe:50Co/SiO_2$  มีแนวโน้มของการเกิด  $CH_4$  และ  $C_2-C_4$  เพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วน  $H_2:CO$  เพิ่มขึ้น แต่  $C_{5+}$  จะลดลงที่สัดส่วน  $H_2:CO$  เท่ากับ 1:1 ร้อยละการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์  $CH_4$  และ  $C_2-C_4$  และ  $C_{5+}$  เท่ากับ 9%, 15% และ 50% ในขณะที่  $H_2:CO$  เท่ากับ 2:1 มีค่าเท่ากับ 10%, 15% และ 52% ตามลำดับ นอกจากนี้ที่  $H_2:CO$  มีค่าเท่ากับ 3:1 เท่ากับ 13%, 18% และ 47% ตามลำดับ พบว่าที่สัดส่วน  $H_2:CO$  เท่ากับ 3:1 ร้อยละของผลผลิตไฮโดรคาร์บอน  $C_{5+}$  มีค่าลดลงและเกิดเป็นร้อยละ

ของผลิตภัณฑ์  $C_2-C_4$  และ  $C_1$  มากขึ้น ดังนั้นอาจกล่าวได้สัดส่วนระหว่าง  $H_2:CO$  มีผลต่อร้อยละของผลิตภัณฑ์จำพวกมวลโมเลกุลเบามากกว่ามวลโมเลกุลสูงเมื่อเทียบเทียบกัน

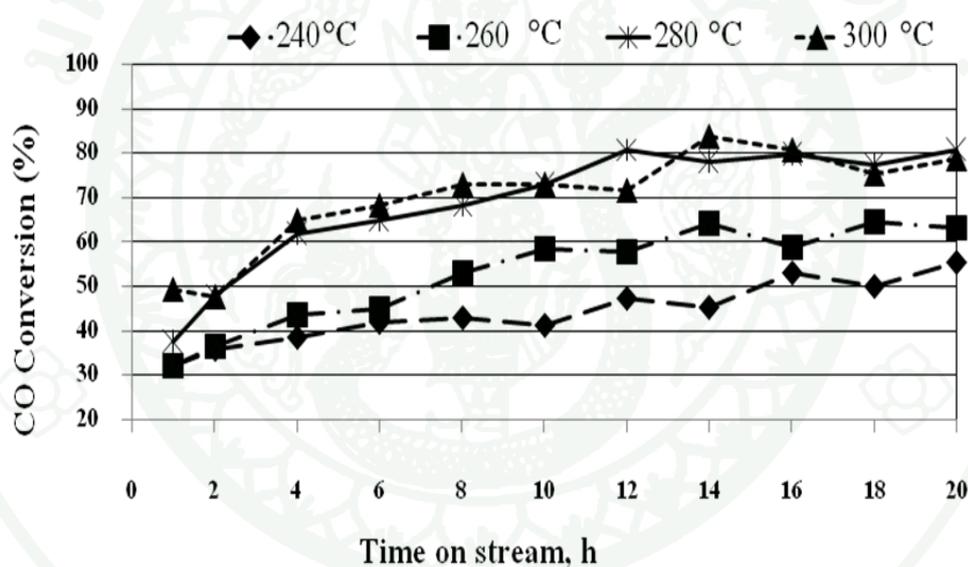


ภาพที่ 47 ร้อยละของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่เกิดเนื่องจากอิทธิพลของสัดส่วนก๊าซสังเคราะห์  $H_2:CO$  (1:1, 2:1, 3:1) ในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา  $50Fe:50Co/SiO_2$  ที่อุณหภูมิ  $280^\circ C$  ความดัน 5 บาร์ ที่ชั่วโมง การทดลองที่ 12 โดยทำการปรับสภาพด้วยก๊าซ  $H_2$  อุณหภูมิ  $420^\circ C$  เวลาในการทดสอบ 20 ชั่วโมง

### 2.3 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

การทดสอบอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ร่วมนั้นมี ความสำคัญ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและโคบอลต์มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่ สภาวะของการทำปฏิกิริยาต่างกัน โดยในงานวิจัยนี้จะทำการทดลองเพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อ การทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีทั้งเหล็กและโคบอลต์ร่วมกันที่สัดส่วน  $50Fe:50Co/SiO_2$  โดย ทดสอบในช่วงอุณหภูมิ  $240-300^\circ C$  ซึ่งที่อุณหภูมิ  $240^\circ C$  เป็นอุณหภูมิที่ทำให้โลหะโคบอลต์มี ความว่องไวสูง ในทำนองเดียวกันที่อุณหภูมิ  $300^\circ C$  เป็นอุณหภูมิที่ทำให้โลหะเหล็กมีความว่องไว

เช่นกัน โดยช่วงอุณหภูมิที่ศึกษาเป็นการศึกษาเพื่อหาว่าอุณหภูมิใดจะทำให้ทั้งโลหะเหล็กและโคบอลต์ทำงานร่วมกันได้ดี ซึ่งพบว่าอุณหภูมิมิผลต่อการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังแสดงในภาพที่ 48 คือ เมื่อให้อุณหภูมิมิค่าสูงขึ้นค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ก็เพิ่มสูงขึ้นด้วย โดยแนวโน้มนั้นจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นทุกค่าของอุณหภูมิ เมื่อเวลาผ่านไปจนกระทั่งเข้าสู่ช่วงเวลาที่ 12 เป็นชั่วโมงที่เกิดการเข้าสู่สภาวะคงตัว (Steady state) จะพบผลของการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด โดยค่าการแปลงผันของก๊าซในชั่วโมงที่เข้าสู่สภาวะคงตัวนี้จะแสดงในตารางที่ 12 พบว่าค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงที่สุดเท่ากับ 79% ที่อุณหภูมิ 280 °C หลังจากนั้นเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นช่วงอุณหภูมิที่ 280 °C และ 300 °C พบว่าให้ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าใกล้เคียงกัน



ภาพที่ 48 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ภายใต้อุณหภูมิ 240-300 °C โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub> ที่ความดัน 5 บาร์, ปรับสภาพด้วยก๊าซไฮโดรเจน (H<sub>2</sub>) ที่อุณหภูมิ 420 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง

พิจารณาผลของการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนพบว่าที่อุณหภูมิ 240°C ให้ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ C<sub>5+</sub> สูงสุดเมื่อเทียบกับอุณหภูมิต่างๆ โดยพบว่า ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนมวล โมเลกุลสูงจะลดลงเมื่ออุณหภูมิมิค่าสูงขึ้นดังแสดงในตารางที่ 14 และเมื่อ

พิจารณาในกลุ่มของ  $C_{5+}$  จะพบว่าผลิตภัณฑ์ในช่วง  $C_5-C_9$ ,  $C_{10}-C_{15}$  และ  $C_{16+}$  จะมีแนวโน้มลดลง เช่นเดียวกัน โดยอุณหภูมิที่มีค่าสูงมากจะไปตัดสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีมวลโมเลกุลขนาดเล็กเพิ่มขึ้น โดยค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์นั้นจะแปรผกผันกับค่าของอุณหภูมิและค่าของการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งเป็นลักษณะการทำปฏิกิริยาของโลหะเหล็กและโคบอลต์ที่มีพฤติกรรมคล้ายคลึงกันในการแปลงผันก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ คือ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะเกิดได้ดีขึ้นจนถึงสถานะหนึ่งที่อุณหภูมิจะทำให้การแปลงผันของก๊าซมีค่าลดลง (Hao *et al.* 2007, Kumabe *et al.* 2010, Sharifnia *et al.* 2005) เนื่องจากอุณหภูมิมิผลโดยตรงกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยอุณหภูมิจะเป็นตัวกระตุ้นให้เกิดการชนกันของโมเลกุลของก๊าซในการทำปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น แต่สาเหตุที่มีการลดลงของค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์อาจเกิดเพราะธรรมชาติตัวเร่งปฏิกิริยาคือเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีแตกต่างกันออกไป โดยเฉพาะโลหะโคบอลต์ที่มักเกิดการรวมตัวเป็นผลึกขนาดใหญ่ (Sintering) ทำให้สูญเสียพื้นที่ผิวหรือตำแหน่งว่างไว้ในการทำปฏิกิริยาไปเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

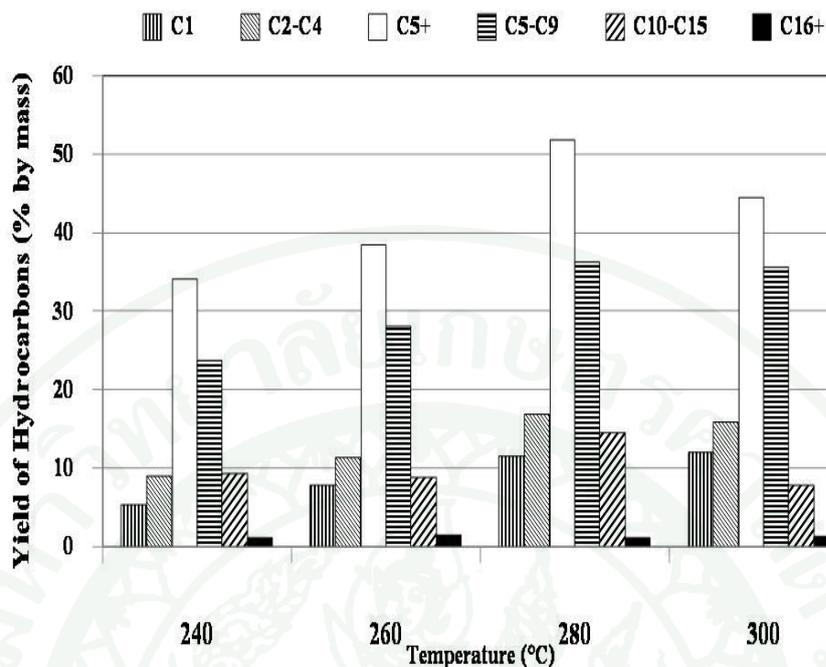
**ตารางที่ 14** อิทธิพลของอุณหภูมิต่อค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $50Fe:50Co/SiO_2$  (ภายหลังปรับสภาพด้วยก๊าซ  $H_2$  สัดส่วนของ  $H_2:CO=2:1$  ความดัน 5 บาร์)

| Catalyst<br>50Fe:50Co | CO<br>conversion | CO <sub>2</sub><br>selectivity | Hydrocarbon selectivity (% by mass) |                                |                 |                                |                                  |                  |
|-----------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|----------------------------------|------------------|
|                       |                  |                                | C <sub>1</sub>                      | C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | C <sub>5+</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub> | C <sub>10</sub> -C <sub>15</sub> | C <sub>16+</sub> |
| Temperature (C°)      | (%)              | (mol%)                         |                                     |                                |                 |                                |                                  |                  |
| 240                   | 48.31            | 3.66                           | 10.87                               | 18.38                          | 70.65           | 49.04                          | 19.13                            | 2.48             |
| 260                   | 57.48            | 3.87                           | 13.42                               | 19.76                          | 66.8            | 48.73                          | 15.35                            | 2.72             |
| 280                   | 79.02            | 5.31                           | 14.21                               | 21.08                          | 64.69           | 45.18                          | 18.06                            | 1.45             |
| 300                   | 72.19            | 6.29                           | 16.48                               | 21.83                          | 61.62           | 48.13                          | 11.71                            | 1.78             |

ผลของอุณหภูมิมิผลต่อร้อยละของผลได้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน พบว่าเมื่ออุณหภูมิมีค่าสูงขึ้นทำให้เกิด CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> และ C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ในขณะที่ C<sub>5+</sub> จะมีค่าเพิ่มขึ้น แสดงในภาพที่ 49

เนื่องจากช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองจึงเป็นอุณหภูมิที่กระตุ้นโลหะเหล็กได้ดีทำให้เกิดปฏิกิริยาออกเตอร่ากซ์ซิฟได้ดีค่า  $\text{CO}_2$  จึงมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ในขณะที่เมื่ออุณหภูมิสูงถึง  $300\text{ }^\circ\text{C}$  จะทำให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์  $\text{C}_{5+}$  ลดลง เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีเทนเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้อาจเป็นเพราะธรรมชาติของโลหะโคบอลต์ที่จะว่องไวต่อการเกิดมีเทนเมื่ออุณหภูมิสูงแต่อย่างไรก็ตามการมีเหล็กร่วมกับโลหะโคบอลต์ช่วยในเรื่องของการทำปฏิกิริยาที่ดีขึ้นกล่าวคือ โลหะโคบอลต์สามารถทนอุณหภูมิสูงขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลสูงได้ดีขึ้น

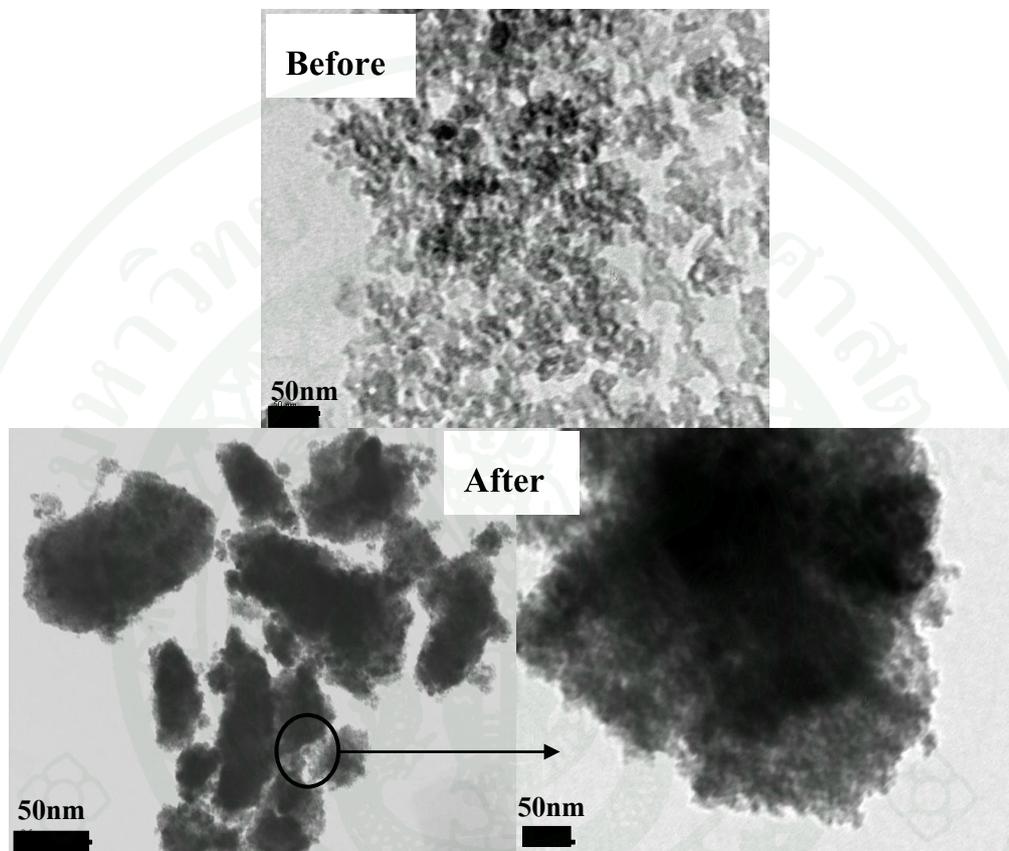
นอกจากนี้พบว่าที่อุณหภูมิ  $280\text{ }^\circ\text{C}$  ให้ค่าร้อยละของการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนสูงสุดถึง  $52\%$  และเมื่อพิจารณาในกลุ่มของผลิตภัณฑ์  $\text{C}_{5+}$  จะพบว่าผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ในกลุ่ม  $\text{C}_5\text{-C}_9$  เท่ากับ  $37\%$  ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับที่วิเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $300\text{ }^\circ\text{C}$  ในขณะที่เมื่อเปรียบเทียบกับเป็นผลิตภัณฑ์ในกลุ่ม  $\text{C}_{10}\text{-C}_{15}$  จะพบว่ามีความแตกต่างโดยที่  $280\text{ }^\circ\text{C}$  ให้ค่าร้อยละของการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์  $\text{C}_{10}\text{-C}_{15}$  สูงกว่าเท่ากับ  $15\%$  และเมื่ออุณหภูมิสูงถึง  $300\text{ }^\circ\text{C}$  กลับลดลงเหลือเพียง  $8\%$  โดยพบว่าเกิดเป็นเกิดผลิตภัณฑ์เป็น  $\text{C}_2\text{-C}_4$  และมีเทนมากขึ้นสอดคล้องกับงานวิจัยของ Lui *et al.* (2007) ที่พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงเหล็กจะให้ค่า  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  และ light hydrocarbons มากขึ้น โดยส่วนมากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $50\text{Fe:}50\text{Co/SiO}_2$  คือ ผลิตภัณฑ์ในช่วงก๊าซโซลีน  $\text{C}_5\text{-C}_9$  ในทุกๆค่าของอุณหภูมิที่ทดสอบ คิดเป็นร้อยละ  $25\text{-}35\%$  ของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนทั้งหมด ดังแสดงในภาพที่ 49 จึงกล่าวได้ว่าช่วงอุณหภูมิ  $240\text{-}280\text{ }^\circ\text{C}$  เป็นช่วงที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ก๊าซโซลีนในปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $50\text{Fe:}50\text{Co/SiO}_2$  และเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลสูงเพิ่มมากขึ้นสำหรับงานวิจัยนี้คืออุณหภูมิ  $280\text{ }^\circ\text{C}$  คือ อุณหภูมิที่เหมาะสม



ภาพที่ 49 ค่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่เกิดเนื่องจากอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ภายใต้สภาวะของอุณหภูมิในช่วง 240-300 °C โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub> ที่ความดัน 5 บาร์ ที่ชั่วโมงการทำปฏิกิริยาที่ 12 ชั่วโมงโดยทำการปรับสภาพด้วยก๊าซ H<sub>2</sub> อุณหภูมิ 420 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

ภายหลังการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub> ที่ปรับสภาพด้วยก๊าซไฮโดรเจน และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 280 °C โดยมีสัดส่วนของ H<sub>2</sub>:CO เท่ากับ 2 เป็นเวลา 20 ชั่วโมง เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไปดูลักษณะของอนุภาคหลังการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ พบว่าโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปจากก่อนทำการเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในภาพ 50a) เกิดเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคขนาดใหญ่ (Sintered particle) ที่เกิดจากอนุภาคของโลหะเกิดการหลอมรวมกันเอง (Sintering) หรือหลอมรวมกับตัวรองรับ (Strong Metal-Support Interaction, SMSI) ภายหลังการปรับสภาพและทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงเป็นเวลานาน ทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นดังแสดงในภาพ 50b) และเมื่อพิจารณาลงไปในกลุ่มก้อนของอนุภาคจะพบว่ามีอนุภาคขนาดเล็กรวมกลุ่มกันในภาพ 50c) คาดว่าอนุภาคโลหะที่รวมตัวกันอยู่นั้นจะเป็นคาร์ไบด์ของโลหะเหล็กที่เกิดขึ้นภายหลังการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ ซึ่งจะสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค

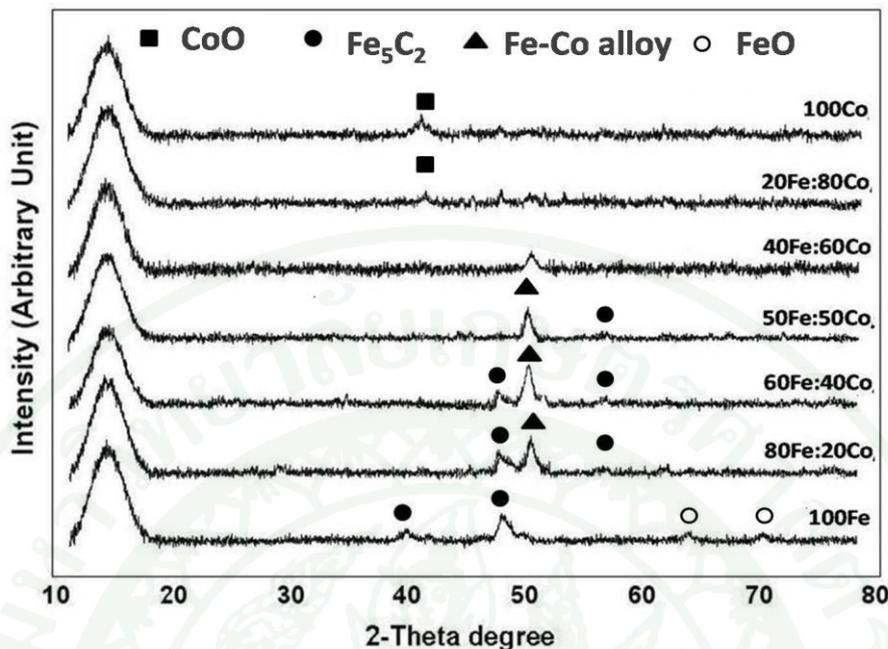
XRD ภายหลังจากทดสอบการเร่งปฏิกิริยาที่พบเฟสของคาร์ไบด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาหลังใช้งาน สอดคล้องกับงานวิจัยของ *Thay et al.* (2001)



ภาพที่ 50 ลักษณะโครงสร้างและการกระจายตัวของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา  $50\text{Fe}:50\text{Co}/\text{SiO}_2$  : a) ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำปฏิกิริยา b) ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยา เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ที่ สัดส่วน  $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$  อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ  $280^\circ\text{C}$  ภายใต้ความดัน 5 บาร์ และปรับสภาพด้วยก๊าซ  $\text{H}_2$  ที่อุณหภูมิ  $420^\circ\text{C}$  c) ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการใช้งานที่เกิดเป็น โลหะเหล็กคาร์ไบด์

## 2.4 อิทธิพลของสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co ต่อการเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์

ภายหลังการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วมาวิเคราะห์หาองค์ประกอบ พบว่าเกิดเฟสใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสัดส่วนระหว่าง Fe:Co เกิดเป็นอัลลอยด์เฟสระหว่างเหล็กและโคบอลต์ (Fe-Co alloy) และเกิดคาร์ไบด์เฟสของเหล็ก ( $\text{Fe}_5\text{C}_2$ ) ซึ่งมีตำแหน่งอยู่ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 52.18 และ 47.3 ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 51 นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 100Fe ปรากฏเฟสของเหล็กคาร์ไบด์ Hägg carbide;  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  (Zhang *et al.*, 2010) และ FeO โดยเหล็กคาร์ไบด์เกิดจากการทำปฏิกิริยากับคาร์บอนนอกไซค์ซึ่งจะแตกตัวอย่างรวดเร็ว (CO disassociation) บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กแล้วเกิดอันตรกิริยากับเหล็กในรูป  $\text{Fe}^0$  จนในที่สุดอยู่ในฟอร์มที่ว่องไวต่อการฟอร์มตัวเป็นคาร์ไบด์ (Schulz *et al.*, 2005, Moon *et al.* 1985, Cameron *et al.* 1988) ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 100Co พบเพียงออกไซค์ในรูป CoO แต่ไม่พบสารประกอบคาร์ไบด์ของโลหะโคบอลต์ ( $\text{Co}_2\text{C}$ ) เนื่องจากโคบอลต์คาร์ไบด์มักจะเป็นสารตัวกลาง (Intermediate) เมื่อทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเกิดเป็นโคบอลต์อัลคิล ( $\text{Co-CH}_2-$ ) จากนั้นเกิดการต่อสายโซ่โมเลกุลเป็นไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวในที่สุดและเมื่อเกิดการหลุดออกของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอน โคบอลต์จะอยู่ในรูป  $\text{Co}^0$  ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดเป็นออกไซค์ในฟอร์ม CoO (Davis, 2008) เมื่อพิจารณาร่วมกับการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์พบว่าการมีเหล็กคาร์ไบด์เกิดขึ้นทำให้ค่าของการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์  $\text{C}_{5+}$  เกิดได้ดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 100Fe และ 100Co อาจเป็นสาเหตุให้เมื่อนำไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ พบว่าค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์  $\text{C}_{5+}$  มีค่าถึง 54% ดังนั้นในงานวิจัยนี้เฟสคาร์ไบด์ของเหล็กอาจเป็นเป็นตัวช่วยเร่งปฏิกิริยาให้เกิดค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนได้ดีขึ้น



ภาพที่ 51 ลักษณะและเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO<sub>2</sub> ที่สัดส่วนต่างๆภายหลังจากการทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 280 °C, Pressure= 5 bar, H<sub>2</sub>:CO = 2:1 และปรับสภาพด้วยก๊าซ H<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิ 420 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง

พิจารณาถึงความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO<sub>2</sub> ที่สัดส่วนต่างๆดังแสดงในตารางที่ 12 เมื่อผ่านการปรับสภาพด้วยก๊าซ H<sub>2</sub> แล้วนำมาทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 280 °C และความดัน 5 บาร์ เพื่อศึกษาถึงสัดส่วนที่เหมาะสมต่อการเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ พบว่าสัดส่วนของ Fe:Co มีผลต่อค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ทำให้ค่าของการแปลงผันก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนของโลหะ โคบอลต์มีค่าเพิ่มจาก 80Fe:20Co ไปเป็น 20Fe:80Co ค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 70% เป็น 85% ซึ่งให้ค่าสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีเดิมโลหะเหล็ก 100Fe แต่มีค่าต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ 100Co นอกจากนี้ถ้าพิจารณาเปรียบเทียบกับที่สัดส่วน 50Fe:50Co จะพบว่าการเพิ่มปริมาณโลหะโคบอลต์จนกระทั่งถึงสัดส่วน 20Fe:80Co มีแนวโน้มค่าการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น แต่ถ้าเพิ่มโลหะเหล็กจนถึงสัดส่วน 80Fe:20Co จะมีแนวโน้มลดลง อาจกล่าวได้ว่าเหล็กทำ

ให้ความว่องไวโดยรวมของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลง ซึ่งแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของค่าการแปลงผันก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นไปในทิศทางเพิ่มสัดส่วนโลหะโคบอลต์ แสดงในตารางที่ 15

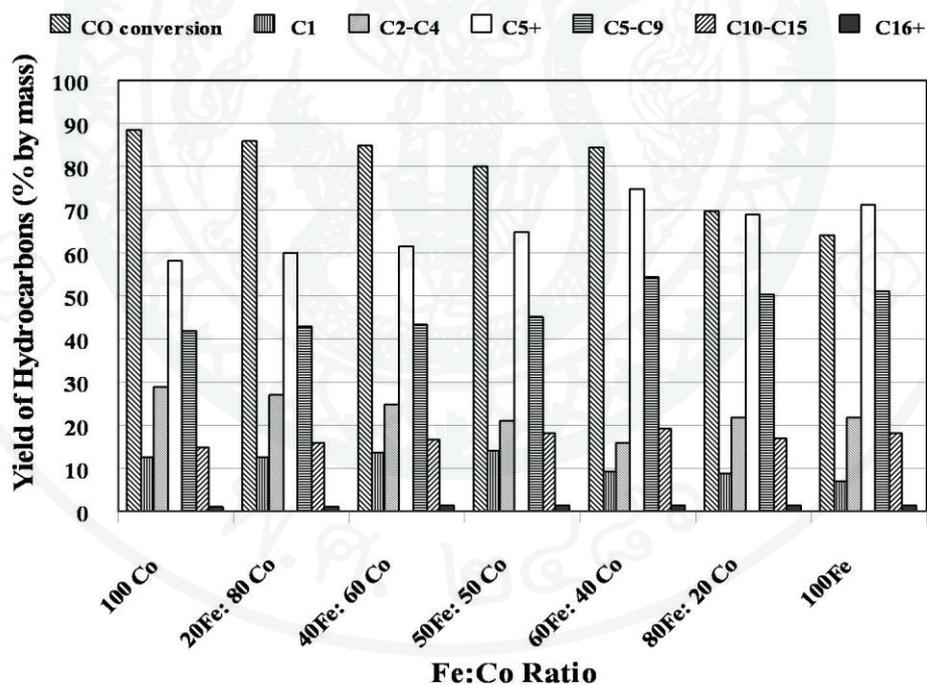
ตารางที่ 15 ร้อยละของการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนสำหรับเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO<sub>2</sub> ที่สัดส่วนต่างๆที่อุณหภูมิ 280 °C ความดัน 5 บาร์ ที่ชั่วโมงที่ 12

| Fe:Co ratio | CO conversion (%) | CO <sub>2</sub> selectivity (%mol) | Hydrocarbon selectivity (% by mass) |                                |                 |                                |                                  |                  |
|-------------|-------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|----------------------------------|------------------|
|             |                   |                                    | C <sub>1</sub>                      | C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | C <sub>5+</sub> | C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub> | C <sub>10</sub> -C <sub>15</sub> | C <sub>16+</sub> |
| 100 Co      | 88.58             | 8.39                               | 12.56                               | 28.89                          | 58.18           | 41.99                          | 14.97                            | 1.22             |
| 20Fe:80 Co  | 85.82             | 7.27                               | 12.75                               | 27.16                          | 60.08           | 42.91                          | 15.89                            | 1.28             |
| 40Fe:60 Co  | 84.64             | 5.78                               | 13.78                               | 24.69                          | 61.52           | 43.36                          | 16.85                            | 1.31             |
| 50Fe:50 Co  | 80.02             | 6.16                               | 14.21                               | 21.08                          | 64.69           | 45.18                          | 18.06                            | 1.45             |
| 60Fe:40 Co  | 84.56             | 6.54                               | 9.13                                | 16.05                          | 74.79           | 54.32                          | 19.08                            | 1.39             |
| 80Fe:20Co   | 69.77             | 4.82                               | 9.02                                | 22.03                          | 68.93           | 50.24                          | 17.14                            | 1.55             |
| 100Fe       | 64.09             | 6.24                               | 7.07                                | 21.82                          | 71.01           | 51.27                          | 18.11                            | 1.63             |

พิจารณาร้อยละของค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน CH<sub>4</sub> และ C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ที่มีแนวโน้มเพิ่มสูงตามสัดส่วนของโลหะโคบอลต์ พบว่าโดยที่สัดส่วนผสมระหว่างเหล็ก-โคบอลต์จะให้ค่าในช่วง 9-12% และ 16-27% ตามลำดับ อาจเป็นเพราะอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับโลหะเหล็กมากกว่าโลหะโคบอลต์ทำให้ที่สัดส่วนของโลหะโคบอลต์มีปริมาณมากเกิดผลิตภัณฑ์จำพวกมีเทนและ light hydrocarbons ได้ดีขึ้นที่อุณหภูมิสูง (Tihay *et al.*, 2000, Ishihara *et al.*, 1987) ในทางตรงข้ามการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน C<sub>5+</sub> จะมีค่าลดลงเมื่อสัดส่วนของโคบอลต์เพิ่มขึ้น โดยค่าที่ได้อยู่ในช่วง 60-64% และที่สัดส่วน 60Fe:40Co ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ C<sub>5+</sub> มีค่าสูงสุดเท่ากับ 74.79% โดยพิจารณาลงไปในช่วงของผลิตภัณฑ์ C<sub>5+</sub> จะพบว่าเกิดการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ในช่วง C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> ก่อนข้างสูงคิดเป็น 40-50% ของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดถึงแม้ว่าที่ปริมาณโคบอลต์ต่ำๆ จะให้ค่าความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาต่ำ แต่ก็มีผลต่อการต่อสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลสูง อาจเป็นด้วยอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 280 °C

เป็นอุณหภูมิที่กระตุ้นให้เหล็กมีความว่องไวดีกว่าโคบอลต์ จึงทำให้ค่าการแปลงผันของก๊าซมี  
แนวโน้มไปในเชิงของเหล็กเมื่อปริมาณโคบอลต์มีค่าต่ำ

ร้อยละของผลผลิตการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจะพบว่ามีกระจายตัว  
ของผลิตภัณฑ์ในช่วงของ  $C_5-C_9$  ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากการทดลองที่สภาวะการทำปฏิกิริยา  
280 °C พบว่าการลดปริมาณโคบอลต์จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์  $C_{5+}$  คีขึ้นจากสัดส่วน 20Fe:80Co ถึง  
80Fe:20Co มีค่าจาก 51% เป็น 48% เมื่อพิจารณาในส่วน of ผลิตภัณฑ์จำพวก light hydrocarbons  
( $C_2-C_4$ ) ต้องเลือกที่สัดส่วนของโคบอลต์มีค่าสูง โดยจะมีค่าเพิ่มมากขึ้นจาก สัดส่วน 80Fe:20Co ถึง  
20Fe:80Co เท่ากับ 15% ถึง 23% โดยที่สัดส่วน 60Fe:40Co จะให้ค่าร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดร  
คาร์บอน  $C_{5+}$  สูงสุดเท่ากับ 63% โดยเป็นผลิตภัณฑ์จำพวก  $C_5-C_9$  เท่ากับ 45% ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลัก  
ที่ได้จากสภาวะในการทดลองครั้งนี้ แสดงในภาพที่ 52



ภาพที่ 52 ร้อยละของผลได้ (%Yield) ของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนเนื่องจากอิทธิพลของตัวเร่ง  
ปฏิกิริยาที่สัดส่วน Fe:Co ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 280 °C ความดัน 5 บาร์ ปรับสภาพด้วย  
ก๊าซ  $H_2$  ทำที่เวลา 12 ชั่วโมง

การมีสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ ต่างๆกันทำให้ค่าของการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน  $C_{5+}$  ได้ดีขึ้น แต่ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสถานะในการทำปฏิกิริยาด้วย ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 280 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ส่งเสริมให้โลหะเหล็กทำงานได้ดี ทำให้พบว่าค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจะมีพฤติกรรมก่อนไปทางโลหะเหล็ก เมื่อมีปริมาณโลหะเหล็กในสัดส่วนมีค่ามาก ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลสูงจึงมีค่ามากขึ้นแปรผันตามสัดส่วน อย่างไรก็ตามที่สัดส่วน 60Fe:40Co อาจยังไม่ใช่สัดส่วนที่เหมาะสมที่สุดสำหรับสถานะการทำปฏิกิริยาอื่น ตลอดจนก๊าซและสถานะที่ใช้ในการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อความว่องไวและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ดังนั้นจึงควรต้องมีการศึกษาต่อไปว่าที่สถานะที่เหมาะสมของแต่ละสัดส่วนเป็นอย่างไร

## สรุปและข้อเสนอแนะ

### สรุป

ผลจากการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-โคบอลต์ พบว่าการเติมโลหะเหล็กและโลหะโคบอลต์ลงบนตัวรองรับซีลิกาซีโรเจล สามารถสังเคราะห์ให้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน  $C_{5+}$  ได้ดีและมีความว่องไวสูง เมื่อทำการปรับสภาพด้วยก๊าซไฮโดรเจน และใช้สัดส่วนของสารตั้งต้น  $H_2:CO$  เท่ากับ 2:1 ซึ่งเหมาะสมสำหรับงานวิจัยนี้ นอกจากนี้อุณหภูมิยังส่งผลต่อการต่อสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนอีกด้วย พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลสูงเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน  $C_{5+}$  คือ  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  ในขณะที่สัดส่วนของโลหะเหล็ก-โคบอลต์ที่เหมาะสมต่อสภาวะดังกล่าวคือ  $60\text{Fe}:40\text{Co}$  ซึ่งให้ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน  $C_{5+}$  สูงถึง 74.8% และการแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สูงถึง 84.56% โดยช่วงของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลสูงในช่วง  $C_5-C_9$  มีค่าเท่ากับ 54.32% และในช่วง  $C_{10}-C_{14}$  เท่ากับ 19.08% ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ในช่วงดีเซล

เมื่อพิจารณาคูสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเหล็ก-โคบอลต์จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีขนาดรูพรุนที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลสูง โดยผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่อยู่ในช่วงของไฮโดรคาร์บอน  $C_5-C_9$  โดยคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำการทำปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์นั้นโลหะทั้งสองชนิดอยู่ในรูปออกไซด์  $Fe_2O_3$  และ  $Co_3O_4$  ตามลำดับ โดยมีการกระจายตัวค่อนข้างดีบนตัวรองรับ จากนั้นภายหลังการทำปฏิกิริยาเมื่อนำมาตรวจสอบพบอนุภาคจะเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน เมื่อตรวจสอบภายหลังพบว่าอนุภาคที่เกิดขึ้นนั้นเป็นสารประกอบอัลลอยด์ระหว่าง Fe-Co และเกิดคาร์ไบด์เฟสกับโลหะเหล็กอยู่ในรูป  $Fe_5C_2$  นอกจากนี้ยังเกิดเฟสของออกไซด์  $FeO$  และ  $CoO$  ด้วย

การเติมโลหะสองชนิดทั้งเหล็กและโคบอลต์ร่วมกันช่วยให้ค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลสูงเกิดได้ดี โดยงานวิจัยนี้ใช้อุณหภูมิ  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  ในการทำปฏิกิริยา พบว่าการเพิ่มโลหะโคบอลต์ที่สภาวะนี้ จะทำให้การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนก่อนไปทาง  $C_2-$

$C_4$  และมีเทนมากขึ้น ตรงกันข้ามการเพิ่มโลหะหนักจะทำให้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน  $C_2-C_4$  มีค่าต่ำลงแต่ให้  $C_{5+}$  มีสูงขึ้น



### ข้อเสนอแนะ

1. สามารถออกแบบการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ต้องวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC ให้เป็นระบบออนไลน์จะทำให้มีความสะดวกและแม่นยำมากขึ้น
2. เนื่องจากปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนดังนั้นควรมีระบบปรับอากาศเพื่อการควบคุมอุณหภูมิภายในปฏิกรณ์ให้ดีขึ้น
3. การศึกษาในเรื่องของการปรับสภาพด้วยก๊าซสังเคราะห์ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมเนื่องจากให้ความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนสูงแต่เนื่องจากการอุดตันของมวลระหว่างการทำปฏิกิริยาภายหลังจากการปรับสภาพด้วย Syngas ควรทำการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการปรับสภาพด้วย Syngas
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเหล็ก-โคบอลต์มีลักษณะที่แตกต่างไปจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหรือโคบอลต์เพียงอย่างเดียวควบคู่กับการเติมโปรโมเตอร์ แต่การเติมโปรโมเตอร์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเหล็ก-โคบอลต์ยังไม่มีการศึกษามากนัก ดังนั้นจึงควรมีการศึกษาเพิ่มเติมในเรื่องของโปรโมเตอร์ต่อไป

## เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- จตุพร วิชาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. 2547. การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์. พิมพ์ครั้งที่ 1 โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, กรุงเทพฯ.
- สำนักนโยบายและแผนยุทธศาสตร์ สำนักปลัดกระทรวงพลังงาน กระทรวงพลังงาน 2549. **Fischer-Tropsch diesel**. แหล่งที่มา: <http://www.energy.go.th>. 20 มกราคม 2550.
- Bian, G., A. Oonuki, N. Koizumi, H. Nomoto and M. Yamada. 2002. Studies with a precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst reduced by H<sub>2</sub> or CO. **J. Mol. Catal. A: Chem.** 186: 203-213.
- Braganc, L.F. Avilezb, I. P Maria. 2010. Synthesis of cobalt-iron bimetallic nanocrystals supported on mesoporous silica using different templates. **Coll. Surf. A: Phy. Eng. Aspects.** 358: 79-87.
- Brinker, C.J. and G.W. Scherer. 1990. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel. **Processing. Academic Press, Inc.: New York.** 493-505.
- Brunauer S., L.S. Deming, W.S. Deming and E. Teller, J. Am. 1940. **Chem. Soc.** 62:1723.
- Bukur, D.B., X. Lang and Y. Ding. 1999. Pretreatment effect studies with a precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst in a slurry reactor. **Appl. Catal. A: Gen.** 186:255-275.
- Bukur, D.B., C. Sivaraj. 2002. Supported iron catalysts for slurry phase Fischer-Tropsch synthesis. **Appl. Catal. A: Gen.** 231: 201-214.

- Burtron H. Davis .2009. Fischer-TropschSynthesis: Reaction mechanisms for iron catalysts **Catal. Today**. 141: 25-33.
- Cao C., DR. Palo, AY. Tonkovich, and Y. Wang. 2007. Catalyst Screening and Kinetic Studies Using Microchannel Reactors. **Catal. Today**. 125: 29-33.
- Chaumette P., P. Courty, A. Kiennemann and B. Ernst. 1995. Higher alcohol and paraffin synthesis on cobalt based catalysts: Comparison of mechanistic aspects. **Top. Catal.** 2: 117-126.
- Chu, L. M.I. Tejedor, M.A. Anderson. 1997. Particular sol-gel route or microporous silica gel. **Micro. Mat.** 8: 207-213.
- Davis .B. H., 2009. Fischer-TropschSynthesis: Reaction mechanisms for iron catalysts. **Catal. Today**. 141: 25-33.
- de la Peña O'Shea V A, Menéndez NN, Tornero J D, Fierro J LG. 2007. Fischer-Tropsch synthesis on mono- and bimetallic Co and Fe catalysts in fixed-bed and slurry reactors. **Catal. A: Gen.** 326: 65-73.
- Dechen S. and Jinlin Li. 2006. Effect of catalyst pore size on the catalytic performance of silica supported cobalt Fischer-Tropschcatalysts. **J. M. Catal. A: Chem.** 247: 206-212.
- Dry. M.E. 1990. The Fischer-Tropschprocess-commercial aspects. **Catal. Today**. 6: 183-206.
- Dry. M.E. 2002. The Fischer-Tropschprocess: 1950-2000. **Catal. 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. 2004. Silica Xerogel Supported Cobalt Metal Fischer-Tropsch Catalysts for Syngas to Diesel Range Fuel Conversion. **Energy & Fuels**. 18: 1519-1521.
- Dunn, B.C., P. Cole, D. Covington, M.C. Webster, R.J. Pugmire, R.D. Ernst, E.M. Eyring, N. Shah, G.P. Huffman. 2005. Silica aerogel supported catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Appl. Catal. A: Gen.** 278: 233-238.
- Dutta P., N. O. Elbashir, A. Manivannan, M. S. Seehra, C. B. Roberts. 2004. Characterization of Fischer-Tropschcobalt-based catalytic systems (Co/SiO<sub>2</sub> and Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by X-ray diffraction and magnetic measurements. **Catal. Lett.** 98: 203.
- Ernst, B., S. Libs, P. Chaumette, A. Kiennemann. 1999. Preparation and characterization of Fischer-Tropsch active Co/SiO<sub>2</sub> catalysts. **Appl. Catal. A: G.** 186: 145-168.
- Galarrga, E. 1998. Hetrogeneous Catalyst for The Synthesis of Middle Distillate Hvdrocarbons. **Faculty of Graduate Studies**. The University of Western Ontario London.
- González, O.; H. Pérez, P. Navarro, L.C. Almeida, J.G. Pacheco and M. Montes. 2009. Use of different mesostructured materials based on silica as cobalt supports for the Fischer-Tropschsynthesis. **Catal. Today**. 148: 140-147.
- Hao, Q.L., F.X. Liu, H. Wang, J. Chang, C.H. Zhang, L. Bai, H.W. Xiang, Y.W. Li, F. Yi and B.F. Xu. 2006. Effect of reduction temperature on a spray-dried iron-based catalyst for slurry Fischer-Tropschsynthesis. **J. Mol. Catal. A: Chem.** 261: 104-111.
- Hayakawa, H., H. Tanaka and K. Fujimoto. 2006. Studies on precipitated iron catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Appl. Catal. A: Gen.** 310: 24-30.

- Hayakawa, H., H Tanaka, K Fujimoto. 2007. Studies on catalytic performance of precipitated iron/silica catalyst Fischer-Tropsch synthesis. **App.l Catal. A: Gen.** 328: 117-123.
- Herranz, T., S. Rojas, F.J.P. Alonso, M. Ojeda, P. Terreros and J.L.G. Fierro. 2006. Hydrogenation of carbon oxides over promoted Fe-Mn catalysts prepared by the microemulsion methodology. **Appl. Catal. A: Gen.** 311: 66-75.
- Herranz T, S. Rojas , J. F. Pérez-Alonso, M. Ojeda, P.Terreros, J. L. G. Fierro. 2006. Genesis of iron carbides and their role in the synthesis of hydrocarbons from synthesis gas. **J. Catal.** 243: 199-211.
- Hao Q-L, F-X. Liu, H. Wang, J. Changa, C-H. Zhang, L.Bai.,H-W Xiang, Y-W. Li , Fan Yic, B-F. Xuc. 2007. Effect of reduction temperature on a spray-dried iron-based catalyst for-slurry Fischer-Tropsch synthesis. **J. Mol. Catal. A: Chem.** 26: 104-111.
- Jacobs, G., T. K. Das, Y. Zhang, J. Li, G. Racoillet, B.H. Davis. 2002. Fischer-Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts **Appl. Catal. A: Gen.** 233: 263-281.
- Jager, B.; M.E Dry; T Shingles; A.P. Steynberg. 1998. Experience with a new type of reactor for Fischer-Tropsch synthesis, **Catal. Lett.** 7: 293-302.
- Ji, Y.Y., H.W. Xiang, J.L. Yang, Y.Y. Xu, Y. W. Li, B. Zhong. 2001. Effect of reaction conditions on the product distribution during Fischer-Tropsch synthesis over an industrial Fe-Mn catalyst. **Appl. Catal. A: Gen.** 214: 77-86.
- Jothimurugesan., K., J.J. Spivey, S.K. Gangwal, J.G. Goodxin. 1998. **Surf. Sci. Catal.** 119: 215.

- Kababji A. H., B. Joseph, J. T. Wolan. 2009. Silica-Supported Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis: Effects of Calcination Temperature and Support Surface Area on Cobalt Silicate Formation. **Catal. Lett.** 130: 72-78.
- Khodakov. A. Y., A. Griboval-Constant, R. Bechara, V. L. Zholobenko. 2002. Pore Size Effects Mesoporous Silicas in Fischer Tropsch Synthesis over Cobalt-Supported. **J. Catal.** 206: 230-241.
- Knoblich, B and Th. Gerber. 2001. Aggregation in  $\text{SiO}_2$  sol from sodium silicate solution. **J. Non-Cryst Solids.** 283: 109-113.
- Kuipers, E. W., J. H. Scheper, I. H. Wilson, Vinkenburg, H. Oosterbeek. 1996. Non-ASF Product Distributions Due to Secondary Reactions during Fischer-Tropsch Synthesis. **J. Catal.** 158: 288-300.
- Kumabe K., T. Sato, K. Matsumoto, Y. Ishida, T. Hasegawa. 2010. Production of hydrocarbons in Fischer-Tropsch synthesis with Fe-based catalyst: Investigations of primary kerosene yield and carbon mass balance. **Fuel.** 89: 2088-2095.
- Liu, Y., B.T. Teng, X.H. Guo, Y. Li, J. Chang, L. Tian, X. Hao, Y. Wang, H.W. Xiang, Y.Y. Xu, and Y.W. Li. 2007. Effect of reaction conditions on the catalytic performance of Fe-Mn catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. **J. Mol. Catal. A: Chem.** 272:182-190.
- Lögberg S., D. Tristantini, Ø. Borg, L. Ilver, B. Gevert, S. Järas, E.A. Blekkan, A. Holmen. 2009. **Appl. Catal. B: Env.** 89:167-182.

- Ma X., Q. Sun, F. Cao, W. Ying and D. Fang. 2009. Effects of the ratio of Fe to Co over Fe-Co/SiO<sub>2</sub> bimetallic catalysts on their catalytic performance for Fischer-Tropsch synthesis. **J. Nat. Gas Chem.** 18: 232-236.
- 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. **J. Nat. Gas Chem** 15: 335-339.
- Maitlis, P.M. 2004. Fischer-Tropsch, organometallic, and other friends. **J. Organomet Chem.** 689: 4366-4374.
- Mansker, L. D., Y. Jin, D.B. Bukur and A.K. Datye. 1999. Characterization of slurry phase iron catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. **Appl. Catal. A: Gen.** 186: 277-296.
- Martinez, J. R., Palomares, S., Ortega-Zarzosa, G., Ruiz, F., Chumakov, Y. 2006. Rietveld refinement of amorphous SiO<sub>2</sub> prepared via sol-gel method. **Mater. Lett.** 60: 3526.
- Mirzaei, A.A., R. Habibpour, F. Mostafa, K. Eslam. 2005. Preparation and Optimization of mixed iron-cobalt oxide catalysts for conversion of synthesis gas to light olefins. **Appl. Catal. A: Gen.** 301: 272-283.
- Mirzaei, A.A., R. Habibpour, F. Mostafa, K. Eslam. 2006. Characterization of iron-cobalt oxide catalysts: Effect of different supports and promoters upon the structure and morphology of precursors and catalysts. **Appl. Catal. A: Gen.** 301: 272-283.
- Mirzaei A.A., A. B. Babaei, M. Galavy, A. Youssefi. 2010. A silica supported Fe-Cobimetallic catalyst prepared by the sol/gel technique: Operating conditions, catalytic properties and characterization **Fuel Proc. Tech.** 91: 335-347.

- Mondal, K., H. Lorethova, E. Hippo, T. Wiltowski and S.B. Lalvani. 2004. Reduction of iron oxide in carbon monoxide atmosphere-reaction controlled kinetics. **Fuel Proc. Tech.** 86: 33-47.
- Ning, W., N. Koizumi, H. Chang, T. Mochizuki, T. Itoh, M. Yamada. 2006. Phase transformation of unpromoted and promoted Fe catalysts and the formation of carbonaceous compounds during Fischer-Tropsch synthesis reaction. **Appl. Catal. A: Gen.** 312: 35-44.
- Okabe, K., X. Li, M. Wei, H. Arakawa. 2004. Fischer-Tropsch Synthesis over Co-SiO<sub>2</sub> Catalysts Prepared by the Sol-Gel Method. **Catal. Today.** 89: 431-438.
- Overett, M.J, R.O. Hill, J.R. Moss. 2000. Organometallic chemistry and surface science: mechanistic models for the Fischer-Tropsch synthesis. **J. Coord. Chem. Reviews.** 206-207: 581-605.
- Saib A. M., Claeys M, van Steen E. 2002. **Catal Today.** 71: 395.
- Schulz, H. 1999. Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis. **Appl. Catal. A: Gen.** 3-12.
- Sharifnia S., Y. Mortazavi, A. Khodadadi. 2005. Enhancement of distillate selectivity in Fischer-Tropsch synthesis on a Co/SiO<sub>2</sub> catalyst by hydrogen distribution along a fixed-bed reactor. **Fuel Proc. Tech.** 86: 1253-1264.
- Sierra, L., B. Lopez, 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. **Micro. Meso. Mat.** 39: 519-527.

- Song D. and J. Li. Journal of Molecular. 2006. Effect of catalyst pore size on the catalytic performance of silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts **Catal. A: Chem.** 247: 206-212.
- Tihay F., A.C. Rogera, A. Kiennemanna, G. Pourroyb. 2000. Fe-Cobased metal/spinel to produce light olefins from syngas. **Catal. Today.** 58: 263-269.
- Tihay F., A.C. Roger, A. Kiennemann, G. Pourroy. 2002. Effect of Fischer-Tropsch synthesis on the microstructure of Fe-Co-based metal/spinel composite materials. **Appl. Catal. A: Gen.** 206: 29-42.
- Tomsik T. M. 2008. Natural gas, coal, and biomass converted to liquids via the Fischer-Tropsch (F-T) process. **Alternative Fuels Research Laboratory Construction Completed.** Available. Source: <http://www.grc.nasa.gov/WWW/RT/2007/Aeroprop/04-RTB-tomsik.html>.
- Wender, I. 1996. Reaction of Synthesis Gas. **Fuel proc. Tech.** 48: 189-297.
- Williams. 2002. Fischer Tropsch synthesis, **Oral presentation by Richid Oukaci at the 2<sup>nd</sup> Annual Global GTL Summit Executive Briefing.** May 28-30, London, UK.
- Witoon, T., M. Chareonpanich, J. Limtrakul. 2008. Synthesis of Bimodal Porous Silica from Rice Husk Ash via Sol-Gel Process using Chitosan as Template. **Mater. Lett.** 62: 1476-1479.
- Wu, B., L. Bai, H. Xiang, Y.W. Li, Z. Zhang, B. Zhong. 2004. An active iron catalyst containing sulfur for Fischer-Tropsch synthesis. **Fuel.** 83: 205-212.

- Yang J. I., J. H. Yang, J. H. Kim, H. Jung, D. H. Chun, H.T. Lee. 2010. Slurry-Phase Fischer-Tropsch Synthesis Using Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co/SiO<sub>2</sub> and Co/TiO<sub>2</sub>; Effect of Support on Catalyst Aggregation. **Fuel**. 89: 237-243.
- 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 SiO<sub>2</sub>. **Appl. Catal. A: Gen.** 284: 105-122.
- Zhang Y., Y. Liu, G. Yang, S. Sun, N. Tsubaki. 2007. Effects of Impregnation Solvent on Co/SiO<sub>2</sub> Catalyst for Fischer Tropsch Synthesis : A Highly Active and Stable Catalyst with Bimodal Sized Cobalt Particles. **Appl. Catal. A. Gen.** 321:79-85.
- Zhang C., G. Zhao, K. Liu, Y. Yang, H. Xiang, Y. Li. 2010. Adsorption and reaction of CO and hydrogen on iron-based Fischer-Tropsch. synthesis catalysts. **J. Mol. Catal. A: Chem.** 328: 35-43.



ภาคผนวก



ภาคผนวก ก

การคำนวณเกี่ยวกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO<sub>2</sub>

**การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Fe: Co/SiO<sub>2</sub> โดยวิธีการฝังตัวแบบเปียก**

Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O มวลโมเลกุล = 404.02 Fe มวลโมเลกุล = 55.85

Co (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O มวลโมเลกุล = 291.04 Co มวลโมเลกุล = 58.93

ตัวอย่าง ถ้าต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub> ปริมาณ 3 กรัม

โดยคิดเป็นร้อยละ 20 ของปริมาณโลหะที่ทำการฝังตัว ดังนั้นต้องใช้ตัวรองรับเท่ากับ 2.4 กรัมต่อโลหะปริมาณเท่ากับ 0.6 กรัม คิดเป็นจำนวนโมลได้เท่ากับ 0.0052 โมล

ต้องใช้ Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> เท่ากับ  $0.5 \times 0.00052 \times 55.85 = 0.1425$  โมล

Co (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> เท่ากับ  $0.5 \times 0.00052 \times 58.93 = 0.1532$  โมล

โมลรวมเท่ากับ  $0.1452 + 0.1532 = 0.2984$  โมล

ดังนั้น g Fe = 0.292      g Co = 0.308

โดยเตรียมจาก Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O =  $(404.02 \times 0.6 \times 0.1452) / (55.85 \times 0.2984) = 2.11$  g

Co (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O =  $(291.04 \times 0.6 \times 0.1532) / (58.93 \times 0.2984) = 1.52$  g

**ตารางผนวกที่ 1** ปริมาณโลหะเหล็กและโคบอลต์ที่ต้องใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Fe:Co/SiO<sub>2</sub> ที่สัดส่วนต่างๆ

| Catalysts | Fe:Co<br>(mole ratio) | Weight (g)  |   |
|-----------|-----------------------|---|---|
|           |                       | Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O | Co (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O |
| 100Co     | 0:0.357               | 0   | 2.96  |
| 20Fe:80Co | 0.058:0.245           | 0.83  | 2.39  |
| 40Fe:60Co | 0.116:0.183           | 1.68  | 1.82  |
| 50Fe:50Co | 0.145:0.153           | 2.11  | 1.52  |
| 60Fe:40Co | 0.174:0.122           | 2.55  | 1.22  |
| 80Fe:20Co | 0.232:0.061           | 3.44  | 0.61  |
| 100Fe     | 0.358:0               | 4.34  | 0   |

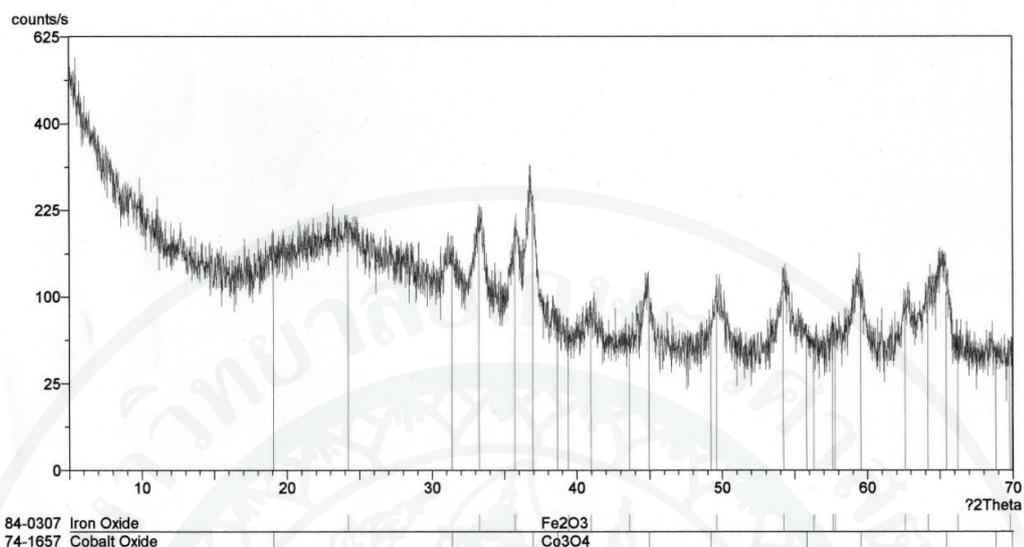


ภาคผนวก ข

ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องเอกซเรย์คิฟเฟรคโตรมิเตอร์ (XRD)

X'Pert Graphics & Identify  
Graph: CoFe

Payoon  
13/2/09 15:22



Department of Materials Engineering

ภาพผนวกที่ ข1 ลักษณะความเป็นผลึกและตำแหน่งของเฟสของโลหะเหล็กออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเหล็กโคบอลต์  $50\text{Fe}:50\text{Co}/\text{SiO}_2$

## References

### Name and formula

Reference code: 01-074-1657 ICSD name: Cobalt Oxide

Empirical formula:  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Chemical formula:  $\text{Co}_3\text{O}_4$

### Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic Space group: Fd-3m

a ( $\alpha$ ): 8.0650 b ( $\beta$ ): 8.0650 c ( $\gamma$ ): 8.0650

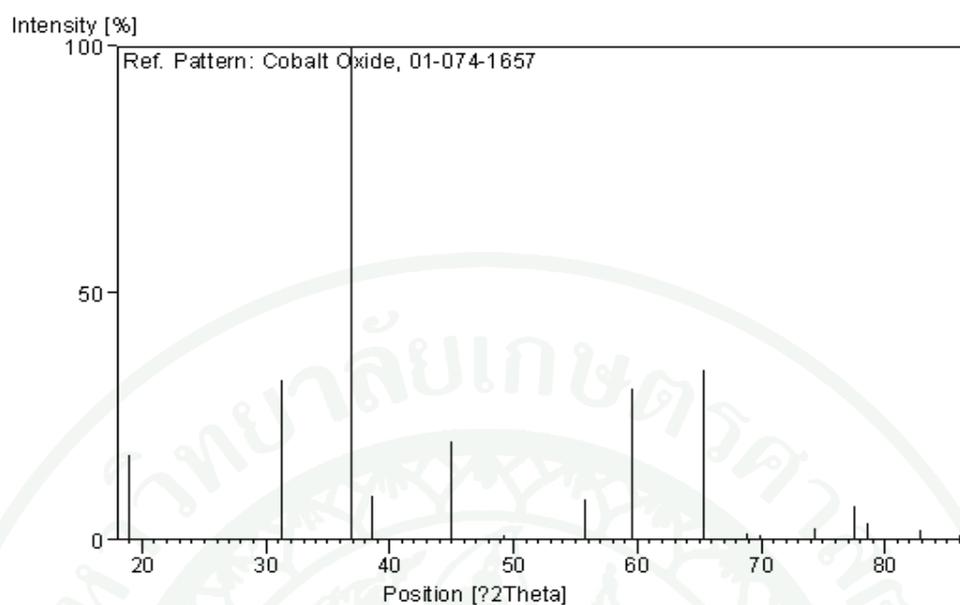
Alpha ( $\alpha$ ): 90.0000 Beta ( $\beta$ ): 90.0000 Gamma ( $\gamma$ ): 90.0000

Calculated density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ): 6.10 Volume of cell ( $10^6 \text{ pm}^3$ ): 524.58

## References

Primary reference: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Structure: Roth, W.L., J. Phys. Chem. Solids, **25**, 1, (1964)



ภาพผนวกที่ ข2 ตำแหน่งของเฟสของโลหะโคบอลต์ออกไซด์

### Peak list

| No. | h | k | l | d [Å]   | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------------|-------|
| 1   | 1 | 1 | 1 | 4.65633 | 19.045      | 17.1  |
| 2   | 2 | 2 | 0 | 2.85141 | 31.346      | 32.3  |
| 3   | 3 | 1 | 1 | 2.43169 | 36.936      | 100.0 |
| 4   | 2 | 2 | 2 | 2.32817 | 38.642      | 8.9   |
| 5   | 4 | 0 | 0 | 2.01625 | 44.921      | 20.0  |
| 6   | 3 | 3 | 1 | 1.85024 | 49.205      | 0.1   |
| 7   | 4 | 2 | 2 | 1.64626 | 55.797      | 8.1   |
| 8   | 5 | 1 | 1 | 1.55211 | 59.510      | 30.6  |
| 9   | 4 | 4 | 0 | 1.42570 | 65.408      | 34.5  |
| 10  | 5 | 3 | 1 | 1.36323 | 68.812      | 1.2   |
| 11  | 4 | 4 | 2 | 1.34417 | 69.929      | 0.1   |
| 12  | 6 | 2 | 0 | 1.27519 | 74.323      | 2.4   |
| 13  | 5 | 3 | 3 | 1.22990 | 77.557      | 6.7   |
| 14  | 6 | 2 | 2 | 1.21584 | 78.626      | 3.4   |
| 15  | 4 | 4 | 4 | 1.16408 | 82.863      | 1.9   |
| 16  | 5 | 5 | 1 | 1.12933 | 86.014      | 0.7   |

**Name and formula**

Reference code: 01-084-0310 ICSD name: Iron Oxide

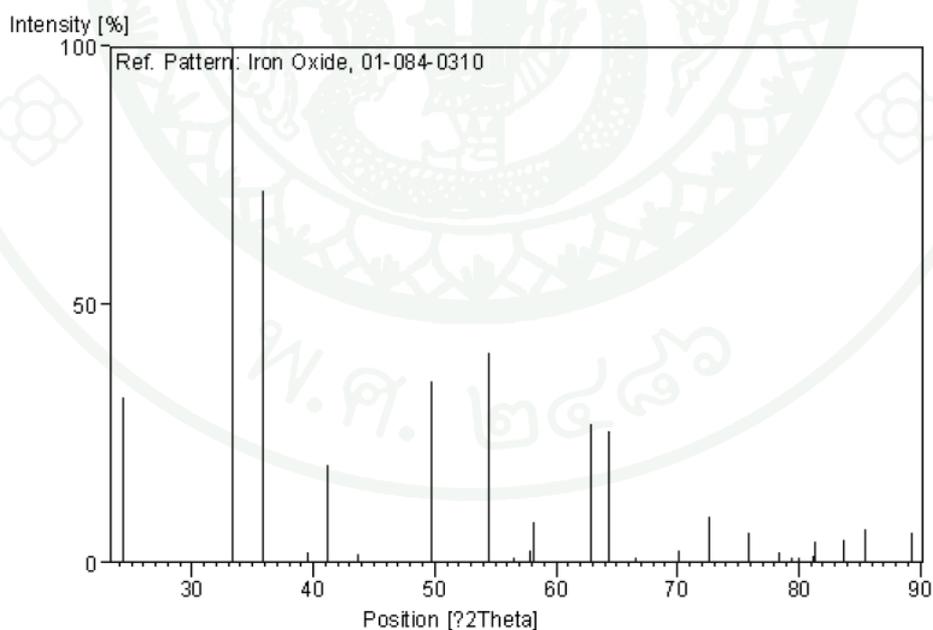
Empirical formula:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Chemical formula:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ **Crystallographic parameters**

Crystal system: Rhombohedral Space group: R-3c

a ( $\alpha$ ): 5.0065 b ( $\beta$ ): 5.0065 c ( $\gamma$ ): 13.6411Alpha ( $\alpha$ ): 90.0000 Beta ( $\beta$ ): 90.0000 Gamma ( $\gamma$ ): 120.0000Calculated density ( $\text{g/cm}^3$ ): 5.37 Volume of cell ( $10^6 \text{ pm}^3$ ): 296.11**References**

Primary reference: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Structure: Finger, L.W., Hazen, R.M., J. Appl. Phys., 51, 5362, (1980)



ภาพผนวกที่ ข3 ตำแหน่งของเฟสของโลหะเหล็กออกไซด์

**Peak list**

| No. | h | k | l  | d [Å]   | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|----|---------|-------------|-------|
| 1   | 0 | 1 | 2  | 3.65903 | 24.306      | 32.2  |
| 2   | 1 | 0 | 4  | 2.68048 | 33.402      | 100.0 |
| 3   | 1 | 1 | 0  | 2.50325 | 35.844      | 72.1  |
| 4   | 0 | 0 | 6  | 2.27352 | 39.609      | 1.9   |
| 5   | 1 | 1 | 3  | 2.19290 | 41.130      | 18.9  |
| 6   | 2 | 0 | 2  | 2.06603 | 43.782      | 1.7   |
| 7   | 0 | 2 | 4  | 1.82951 | 49.801      | 35.0  |
| 8   | 1 | 1 | 6  | 1.68299 | 54.477      | 40.6  |
| 9   | 2 | 1 | 1  | 1.62706 | 56.514      | 0.6   |
| 10  | 1 | 2 | 2  | 1.59341 | 57.819      | 2.2   |
| 11  | 0 | 1 | 8  | 1.58683 | 58.082      | 7.8   |
| 12  | 2 | 1 | 4  | 1.47707 | 62.867      | 26.7  |
| 13  | 3 | 0 | 0  | 1.44525 | 64.415      | 25.3  |
| 14  | 1 | 2 | 5  | 1.40481 | 66.505      | 0.3   |
| 15  | 2 | 0 | 8  | 1.34024 | 70.164      | 2.5   |
| 16  | 1 | 0 | 10 | 1.30123 | 72.595      | 8.8   |
| 17  | 2 | 2 | 0  | 1.25162 | 75.968      | 5.7   |
| 18  | 3 | 0 | 6  | 1.21968 | 78.330      | 2.1   |
| 19  | 2 | 2 | 3  | 1.20674 | 79.335      | 0.8   |
| 20  | 1 | 3 | 1  | 1.19788 | 80.040      | 0.1   |
| 21  | 3 | 1 | 2  | 1.18426 | 81.151      | 1.4   |
| 22  | 1 | 2 | 8  | 1.18155 | 81.376      | 4.0   |
| 23  | 0 | 2 | 10 | 1.15456 | 83.700      | 4.3   |
| 24  | 1 | 3 | 4  | 1.13408 | 85.567      | 6.6   |
| 25  | 2 | 2 | 6  | 1.09645 | 89.262      | 5.9   |



ข้อมูลไอโซเทอมของตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub>

Quantachrome Corporation

Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report

Autosorb for Windows® Version 1.24

|                       |                            |                    |          |                      |           |
|-----------------------|----------------------------|--------------------|----------|----------------------|-----------|
| <b>Sample</b>         | 50Fe:50Co/SiO <sub>2</sub> |                    |          |                      |           |
| <b>Sample Weight</b>  | 0.0437 g                   |                    |          |                      |           |
| <b>Adsorbate</b>      | Nitrogen                   | <b>Outgas Temp</b> | 250 °C   | <b>Operator</b>      | -         |
| <b>Cross-sec Area</b> | 16.2 A <sup>2</sup> /mol   | <b>Outgas Time</b> | 15.0 hrs | <b>Analysis Time</b> | 482.4 min |
| <b>Nonideality</b>    | 6.58E-05                   | <b>P/Po Toler</b>  | 0        | <b>Station</b>       | 1         |
| <b>M.W.</b>           | 28.0134 g/mol              | <b>Equil Time</b>  | 3        | <b>Equil Temp</b>    | 77.35     |

| <b>P/Po Volume</b> |          | <b>P/Po Volume</b> |          | <b>P/Po Volume</b> |          |
|--------------------|----------|--------------------|----------|--------------------|----------|
| <b>[cc/g] STP</b>  |          | <b>[cc/g] STP</b>  |          | <b>[cc/g] STP</b>  |          |
| 5.34E-02           | 72.6245  | 7.01E-01           | 213.6886 | 6.50E-01           | 200.2794 |
| 1.02E-01           | 82.841   | 7.50E-01           | 252.4096 | 6.00E-01           | 178.4918 |
| 1.52E-01           | 90.7471  | 8.00E-01           | 313.3364 | 5.49E-01           | 162.4233 |
| 2.02E-01           | 97.727   | 8.50E-01           | 408.6156 | 4.97E-01           | 149.8403 |
| 2.52E-01           | 104.4298 | 9.02E-01           | 464.7346 | 4.47E-01           | 140.2568 |
| 3.02E-01           | 111.0229 | 9.52E-01           | 473.2426 | 3.99E-01           | 130.865  |
| 3.51E-01           | 117.9149 | 9.96E-01           | 487.2815 | 3.49E-01           | 123.067  |
| 4.02E-01           | 125.4906 | 9.45E-01           | 472.659  | 2.99E-01           | 115.6359 |
| 4.50E-01           | 134.0762 | 8.94E-01           | 469.0504 | 2.48E-01           | 108.5597 |
| 5.01E-01           | 144.1304 | 8.50E-01           | 465.0984 | 1.98E-01           | 101.7755 |
| 5.50E-01           | 155.2366 | 8.00E-01           | 458.0778 | 1.48E-01           | 94.495   |
| 6.02E-01           | 169.9982 | 7.51E-01           | 327.3936 | 9.82E-02           | 86.186   |
| 6.51E-01           | 189.0616 | 7.00E-01           | 238.5904 | 4.89E-02           | 75.587   |

ข้อมูลพื้นผิว (BET surface area) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub>

Quantachrome Corporation

Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report

Autosorb for Windows® Version 1.24

|                |                            |             |          |                 |       |
|----------------|----------------------------|-------------|----------|-----------------|-------|
| Sample         | 50Fe:50Co/SiO <sub>2</sub> |             |          |                 |       |
| Sample (g)     | 0.0437                     |             |          |                 |       |
| Adsorbate      | Nitrogen                   | Outgas Temp | 250 °C   | Operator        | -     |
| Cross-sec Area | 16.2 A <sup>2</sup> /mol   | Outgas Time | 15.0 hrs | Anal Time (min) | 482.4 |
| Nonideality    | 6.58E-05                   | P/Po Toler  | 0        | Station         | 1     |
| M.W.           | 28.0134 g/mol              | Equil Time  | 3        | Equil Temp      | 77.35 |

MULTIPOINT BET

| P/Po     | Volume [cc/g] STP | 1/(W((Po/P)-1)) |
|----------|-------------------|-----------------|
| 1.02E-01 | 82.841            | 1.10E+00        |
| 1.52E-01 | 90.7471           | 1.58E+00        |
| 2.02E-01 | 97.727            | 2.07E+00        |
| 2.52E-01 | 104.4298          | 2.58E+00        |
| 3.02E-01 | 111.0229          | 3.12E+00        |

Area = 3.44E+02 m<sup>2</sup>/g

Slope = 1.01E+01

Y - Intercept = 5.28E-02

Correlation Coefficient = 0.999786

Langmuir constant K = 1.4300E+01

ข้อมูลพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนของตัวตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub>

Quantachrome Corporation

Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report

Autosorb for Windows® Version 1.24

|                |                            |             |          |                 |       |
|----------------|----------------------------|-------------|----------|-----------------|-------|
| Sample         | 50Fe:50Co/SiO <sub>2</sub> |             |          |                 |       |
| Sample (g)     | 0.0437                     |             |          |                 |       |
| Adsorbate      | Nitrogen                   | Outgas Temp | 250 °C   | Operator        | -     |
| Cross-sec Area | 16.2 A <sup>2</sup> /mol   | Outgas Time | 15.0 hrs | Anal Time (min) | 482.4 |
| Nonideality    | 6.58E-05                   | P/Po Toler  | 0        | Station         | 1     |
| M.W.           | 28.0134 g/mol              | Equil Time  | 3        | Equil Temp      | 77.35 |

#### AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

#### SURFACE AREA DATA

|   |                             |
|---|-----------------------------|
| Multipoint BET                                | 3.435E+02 m <sup>2</sup> /g |
| Langmuir Surface Area                         | 5.855E+02 m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area | 3.780E+02 m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Desorption Surface Area | 3.972E+02 m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Adsorption Surface Area  | 3.830E+02 m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Desorption Surface Area  | 4.008E+02 m <sup>2</sup> /g |
| t-Method External Surface Area                | 3.270E+02 m <sup>2</sup> /g |
| t-Method Micro Pore Surface Area              | 1.648E+01 m <sup>2</sup> /g |
| DR Method Micro Pore Area                     | 4.868E+02 m <sup>2</sup> /g |

**PORE VOLUME DATA**

|  |                |
|--|----------------|
| Total Pore Volume for pores with Diameter less than 4783.1 Å at P/Po = 0.99598 | 7.537E-01 cc/g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume                                   | 7.565E-01 cc/g |
| BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume                                   | 7.581E-01 cc/g |
| DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume                                    | 7.414E-01 cc/g |
| DH Method Cumulative Desorption Pore Volume                                    | 7.425E-01 cc/g |
| t-Method Micro Pore Volume   | 7.628E-03 cc/g |
| DR Method Micro Pore Volume  | 1.730E-01 cc/g |
| HK Method Cumulative Pore Volume   | 1.404E-01 cc/g |
| SF Method Cumulative Pore Volume   | 1.436E-01 cc/g |

**PORE SIZE DATA**

|  |             |
|--|-------------|
| Average Pore Diameter                      | 8.776E+01 Å |
| BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode) | 9.556E+01 Å |
| BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode) | 9.573E+01 Å |
| DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)  | 9.556E+01 Å |
| DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)  | 9.573E+01 Å |
| DR Method Micro Pore Width                 | 1.145E+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)             | 2.768E+01 Å |
| Average Pore Diameter                      | 1.140E+02 Å |
| BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode) | 5.199E+00 Å |
| BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode) | 1.409E+01 Å |
| DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)  | 5.199E+00 Å |

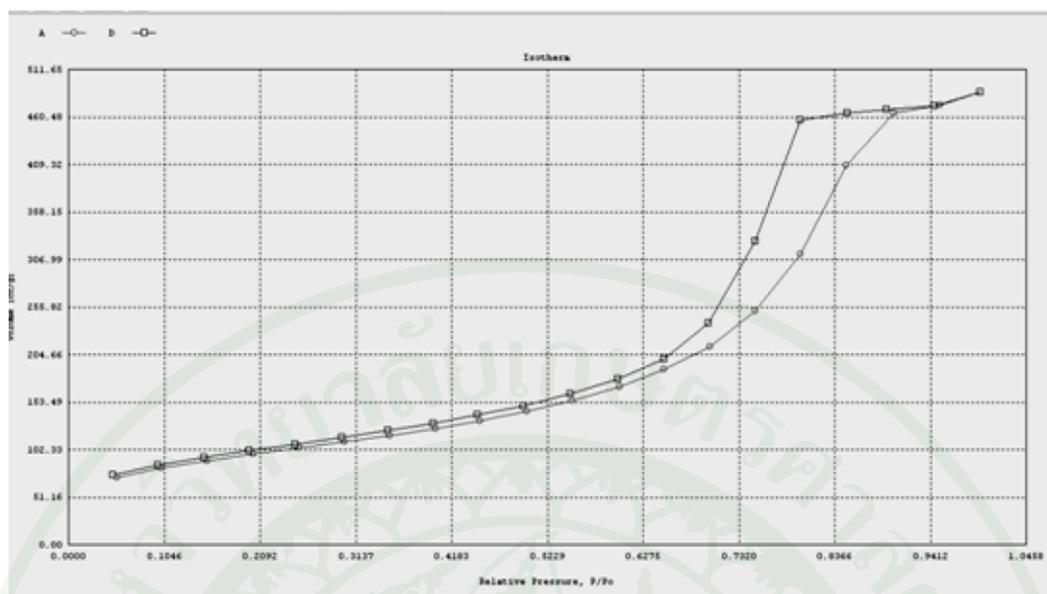
|   |             |
|---|-------------|
| DH Method Desorption Pore Diameter (Mode) | 1.409E+01 Å |
| DR Method Micro Pore Width                | 2.571E+01 Å |
| DA Method Pore Diameter (Mode)            | 1.320E+01 Å |
| HK Method Pore Width (Mode)               | 4.375E+00 Å |
| SF Method Pore Diameter (Mode)            | 7.475E+00 Å |

#### DATA REDUCTION PARAMETERS

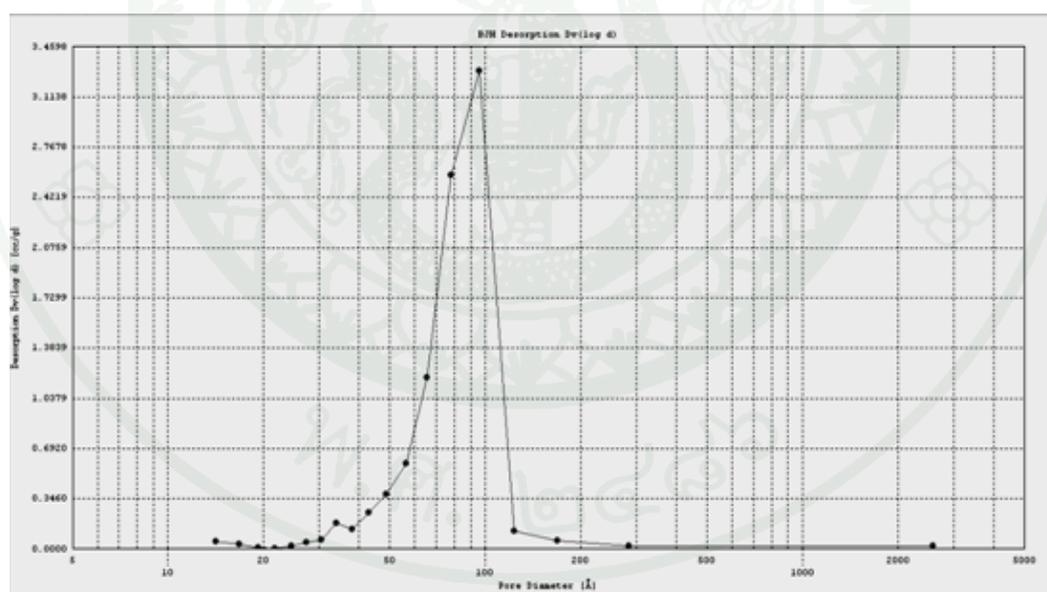
|  |                                |
|--|--------------------------------|
| Thermal Transpiration : OFF                              | Last Po Acquired 777.05 mm Hg  |
| MaxiDose : ON  | Initial Fill : OFF             |
| DoseWizard : OFF   | BJH/DH Moving Average Size : 1 |
| Interaction Constant (K) 2.9600 nm <sup>3</sup> x kJ/mol |                                |

#### ADSORBATE MODEL PARAMETERS

|   |  |
|---|--|
| Adsorbate Type = Nitrogen   | Adsorbate Temp. = 77.3500 K                              |
| Molecular Weight = 28.0134 g/mol  | Cross-Sect. Area = 16.2000 Å <sup>2</sup> /molecule      |
| Liquid Density = 0.8080 g/cc  | Critical Temp. = 126.2000 K                              |
| Critical Pressure = 33.5000 atm   | Average Diameter = 0.3000 nm                             |
| Polarizability = 1.4600 (cc/mole <sup>2</sup> )x1e <sup>-24</sup>                 | Magnetic Suscept. = 2.0000 (cc/mole <sup>2</sup> )x1e-29 |
| Molecular Density = 6.7000 (mole <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )x1e <sup>14</sup> | Surface Tension = 8.8500 erg/cm <sup>2</sup>             |
| Contact Angle = 0.0000 degrees  | Supercritical Ads. Constant K = 1.0000                   |



ภาพผนวกที่ ค1 ลักษณะไอโซเทอร์มของตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub>



ภาพผนวกที่ ค2 ลักษณะการกระจายตัวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา 50Fe:50Co/SiO<sub>2</sub>

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

|                |                               |             |          |               |              |
|----------------|-------------------------------|-------------|----------|---------------|--------------|
| Sample ID      | 737                           |             |          |               |              |
| Description    | SiO2/N                        |             |          |               |              |
| Comments       |                               |             |          |               |              |
| Sample Weight  | 0.0514 g                      |             |          |               |              |
| Adsorbate      | NITROGEN                      | Outgas Temp | 250.0 °C | Operator      | TOME         |
| Cross-Sec Area | 16.2 Å <sup>2</sup> /molecule | Outgas Time | 15.0 hrs | Analysis Time | 532.3 min    |
| NonIdeality    | 6.580E-05                     | P/Po Toler  | 0        | End of Run    | 08/27/2009 1 |
| Molecular Wt   | 28.0134 g/mol                 | Equil Time  | 3        | File Name     | KWAN9.RAW    |
| Station #      | 1                             | Bath Temp.  | 77.35    | PC SW Version | 1.24         |

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

|  |           |                   |
|--|-----------|-------------------|
| Multipoint BET.....                                | 4.979E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| Langmuir Surface Area.....                         | 8.476E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... | 5.591E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Desorption Surface Area..... | 5.947E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....  | 5.667E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....  | 6.036E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| t-Method External Surface Area.....                | 4.818E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| t-Method Micro Pore Surface Area.....              | 1.612E+01 | m <sup>2</sup> /g |
| DR Method Micro Pore Area.....                     | 6.996E+02 | m <sup>2</sup> /g |

PORE VOLUME DATA

|  |           |      |
|--|-----------|------|
| Total Pore Volume for pores with Diameter<br>less than 5090.5 Å at P/Po = 0.99623..... | 1.103E+00 | cc/g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....                                      | 1.112E+00 | cc/g |
| BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....                                      | 1.121E+00 | cc/g |
| DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....                                       | 1.090E+00 | cc/g |
| DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....                                       | 1.099E+00 | cc/g |
| t-Method Micro Pore Volume.....  | 6.281E-03 | cc/g |
| DR Method Micro Pore Volume.....   | 2.486E-01 | cc/g |
| HK Method Cumulative Pore Volume.....  | 2.019E-01 | cc/g |
| SF Method Cumulative Pore Volume.....  | 2.067E-01 | cc/g |

PORE SIZE DATA

|   |           |   |
|---|-----------|---|
| Average Pore Diameter.....                      | 8.857E+01 | Å |
| BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... | 9.589E+01 | Å |
| BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... | 9.554E+01 | Å |
| DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....  | 9.589E+01 | Å |
| DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....  | 9.554E+01 | Å |
| DR Method Micro Pore Width .....                | 1.144E+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 774.97 mm Hg  
MaxiDose : ON  
Initial Fill : OFF  
DoseWizard : OFF

BJH/DH Moving Average Size : 1

Interaction Constant (K) 2.9600 nm<sup>3</sup> x kJ/mol

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

|                |                               |             |          |               |            |
|----------------|-------------------------------|-------------|----------|---------------|------------|
| Sample ID      | 399                           |             |          |               |            |
| Description    | 100Fe                         |             |          |               |            |
| Comments       |                               |             |          |               |            |
| Sample Weight  | 0.0187 g                      |             |          |               |            |
| Adsorbate      | NITROGEN                      | Outgas Temp | 250.0 °C | Operator      | Tom        |
| Cross-Sec Area | 16.2 Å <sup>2</sup> /molecule | Outgas Time | 15.0 hrs | Analysis Time | 383.0 min  |
| NonIdeality    | 6.580E-05                     | P/Po Toler  | 0        | End of Run    | 10/25/2008 |
| Molecular Wt   | 28.0134 g/mol                 | Equil Time  | 3        | File Name     | C8.RAW     |
| Station #      | 1                             | Bath Temp.  | 77.35    | PC SW Version | 1.24       |

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

|  |           |                   |
|--|-----------|-------------------|
| Multipoint BET.....                                | 4.544E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| Langmuir Surface Area.....                         | 7.738E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... | 5.041E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Desorption Surface Area..... | 5.468E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....  | 5.119E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....  | 5.528E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| t-Method External Surface Area.....                | 4.403E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| t-Method Micro Pore Surface Area.....              | 1.414E+01 | m <sup>2</sup> /g |
| DR Method Micro Pore Area.....                     | 6.398E+02 | m <sup>2</sup> /g |

PORE VOLUME DATA

|  |           |      |
|--|-----------|------|
| Total Pore Volume for pores with Diameter<br>less than 7342.9 Å at P/Po = 0.99739..... | 7.971E-01 | cc/g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....                                      | 8.016E-01 | cc/g |
| BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....                                      | 8.049E-01 | cc/g |
| DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....                                       | 7.861E-01 | cc/g |
| DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....                                       | 7.885E-01 | cc/g |
| t-Method Micro Pore Volume.....  | 5.442E-03 | cc/g |
| DR Method Micro Pore Volume.....   | 2.274E-01 | cc/g |
| HK Method Cumulative Pore Volume.....  | 1.842E-01 | cc/g |
| SF Method Cumulative Pore Volume.....  | 1.984E-01 | cc/g |

PORE SIZE DATA

|   |           |   |
|---|-----------|---|
| Average Pore Diameter.....                      | 7.017E+01 | Å |
| BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... | 9.589E+01 | Å |
| BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... | 6.530E+01 | Å |
| DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....  | 9.589E+01 | Å |
| DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....  | 6.530E+01 | Å |
| DR Method Micro Pore Width .....                | 1.150E+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).....             | 2.768E+01 | Å |

DATA REDUCTION PARAMETERS

Thermal Transpiration : OFF  
Last Po Acquired 777.72 mm Hg  
MaxiDose : ON  
Initial Fill : OFF  
DoseWizard : OFF

BJH/DH Moving Average Size : 1

Interaction Constant (K) 2.9600 nm<sup>3</sup> x kJ/mol

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

|                |                               |             |          |               |            |
|----------------|-------------------------------|-------------|----------|---------------|------------|
| Sample ID      | 708                           |             |          |               |            |
| Description    | 80Fe                          |             |          |               |            |
| Comments       |                               |             |          |               |            |
| Sample Weight  | 0.0553 g                      |             |          |               |            |
| Adsorbate      | NITROGEN                      | Outgas Temp | 250.0 °C | Operator      | TOME       |
| Cross-Sec Area | 16.2 Å <sup>2</sup> /molecule | Outgas Time | 15.0 hrs | Analysis Time | 573.6 min  |
| NonIdeality    | 6.580E-05                     | P/Po Toler  | 0        | End of Run    | 07/28/2001 |
| Molecular Wt   | 28.0134 g/mol                 | Equil Time  | 3        | File Name     | KWAN2.RAV  |
| Station #      | 1                             | Bath Temp.  | 77.35    | PC SW Version | 1.24       |

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

|  |           |                   |
|--|-----------|-------------------|
| Multipoint BET.....                                | 3.377E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| Langmuir Surface Area.....                         | 5.782E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... | 3.742E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Desorption Surface Area..... | 4.115E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....  | 3.789E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....  | 4.154E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| t-Method External Surface Area.....                | 3.312E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| t-Method Micro Pore Surface Area.....              | 6.451E+00 | m <sup>2</sup> /g |
| DR Method Micro Pore Area.....                     | 4.750E+02 | m <sup>2</sup> /g |

PORE VOLUME DATA

|  |           |      |
|--|-----------|------|
| Total Pore Volume for pores with Diameter<br>less than 9524.8 Å at P/Po = 0.99799..... | 7.396E-01 | cc/g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....                                      | 7.449E-01 | cc/g |
| BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....                                      | 7.517E-01 | cc/g |
| DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....                                       | 7.297E-01 | cc/g |
| DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....                                       | 7.360E-01 | cc/g |
| t-Method Micro Pore Volume.....  | 1.718E-03 | cc/g |
| DR Method Micro Pore Volume.....   | 1.688E-01 | cc/g |
| HK Method Cumulative Pore Volume.....  | 1.362E-01 | cc/g |
| SF Method Cumulative Pore Volume.....  | 1.393E-01 | cc/g |

PORE SIZE DATA

|   |           |   |
|---|-----------|---|
| Average Pore Diameter.....                      | 8.762E+01 | Å |
| BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... | 9.597E+01 | Å |
| BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... | 7.751E+01 | Å |
| DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....  | 9.597E+01 | Å |
| DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....  | 7.751E+01 | Å |
| DR Method Micro Pore Width .....                | 1.163E+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).....             | 2.787E+01 | Å |

DATA REDUCTION PARAMETERS

Thermal Transpiration : OFF  
Last Po Acquired 777.64 mm Hg  
MaxiDose : ON  
Initial Fill : OFF  
DoseWizard : OFF

BJH/DH Moving Average Size : 1

Interaction Constant (K) 2.9600 nm<sup>3</sup> x kJ/mol

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

|                |                               |             |          |               |            |
|----------------|-------------------------------|-------------|----------|---------------|------------|
| Sample ID      | 736                           |             |          |               |            |
| Description    | 60Fe:40Co                     |             |          |               |            |
| Comments       |                               |             |          |               |            |
| Sample Weight  | 0.0316 g                      |             |          |               |            |
| Adsorbate      | NITROGEN                      | Outgas Temp | 250.0 °C | Operator      | TOME       |
| Cross-Sec Area | 16.2 Å <sup>2</sup> /molecule | Outgas Time | 15.0 hrs | Analysis Time | 400.8 min  |
| NonIdeality    | 6.580E-05                     | P/Po Toler  | 0        | End of Run    | 08/26/2009 |
| Molecular Wt   | 28.0134 g/mol                 | Equil Time  | 3        | File Name     | KWAN8.RAW  |
| Station #      | 1                             | Bath Temp.  | 77.35    | PC SW Version | 1.24       |

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

|  |           |                   |
|--|-----------|-------------------|
| Multipoint BET.....                                | 3.469E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| Langmuir Surface Area.....                         | 5.903E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... | 3.848E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Desorption Surface Area..... | 4.152E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....  | 3.894E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....  | 4.200E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| t-Method External Surface Area.....                | 3.326E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| t-Method Micro Pore Surface Area.....              | 1.428E+01 | m <sup>2</sup> /g |
| DR Method Micro Pore Area.....                     | 4.910E+02 | m <sup>2</sup> /g |

PORE VOLUME DATA

|  |           |      |
|--|-----------|------|
| Total Pore Volume for pores with Diameter<br>less than 3890.9 Å at P/Po = 0.99506..... | 7.697E-01 | cc/g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....                                      | 7.742E-01 | cc/g |
| BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....                                      | 7.789E-01 | cc/g |
| DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....                                       | 7.585E-01 | cc/g |
| DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....                                       | 7.632E-01 | cc/g |
| t-Method Micro Pore Volume.....  | 6.318E-03 | cc/g |
| DR Method Micro Pore Volume.....   | 1.745E-01 | cc/g |
| HK Method Cumulative Pore Volume.....  | 1.413E-01 | cc/g |
| SF Method Cumulative Pore Volume.....  | 1.446E-01 | cc/g |

PORE SIZE DATA

|   |           |   |
|---|-----------|---|
| Average Pore Diameter.....                      | 8.875E+01 | Å |
| BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... | 9.578E+01 | Å |
| BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... | 7.775E+01 | Å |
| DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....  | 9.578E+01 | Å |
| DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....  | 7.775E+01 | Å |
| DR Method Micro Pore Width .....                | 1.150E+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 774.78 mm Hg  
MaxiDose : ON  
Initial Fill : OFF  
DoseWizard : OFF

BJH/DH Moving Average Size : 1

Interaction Constant (K) 2.9600 nm<sup>3</sup> x kJ/mol

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

|                |                               |             |          |               |              |
|----------------|-------------------------------|-------------|----------|---------------|--------------|
| Sample ID      | 730                           |             |          |               |              |
| Description    | 50Fe:50Co                     |             |          |               |              |
| Comments       |                               |             |          |               |              |
| Sample Weight  | 0.0437 g                      |             |          |               |              |
| Absorbate      | NITROGEN                      | Outgas Temp | 250.0 °C | Operator      | TOME         |
| Cross-Sec Area | 16.2 Å <sup>2</sup> /molecule | Outgas Time | 15.0 hrs | Analysis Time | 482.4 min    |
| Ion Ideality   | 6.580E-05                     | P/Po Toler  | 0        | End of Run    | 08/20/2009 1 |
| Molecular Wt   | 28.0134 g/mol                 | Equil Time  | 3        | File Name     | KWAN7.RAW    |
| Station #      | 1                             | Bath Temp.  | 77.35    | PC SW Version | 1.24         |

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

|  |           |                   |
|--|-----------|-------------------|
| Multipoint BET.....                                | 3.435E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| Langmuir Surface Area.....                         | 5.855E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... | 3.780E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Desorption Surface Area..... | 3.972E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....  | 3.830E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....  | 4.008E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| t-Method External Surface Area.....                | 3.270E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| t-Method Micro Pore Surface Area.....              | 1.648E+01 | m <sup>2</sup> /g |
| DR Method Micro Pore Area.....                     | 4.868E+02 | m <sup>2</sup> /g |

PORE VOLUME DATA

|  |           |      |
|--|-----------|------|
| Total Pore Volume for pores with Diameter<br>less than 4783.1 Å at P/Po = 0.99598..... | 7.537E-01 | cc/g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....                                      | 7.565E-01 | cc/g |
| BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....                                      | 7.581E-01 | cc/g |
| DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....                                       | 7.414E-01 | cc/g |
| DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....                                       | 7.425E-01 | cc/g |
| t-Method Micro Pore Volume.....  | 7.628E-03 | cc/g |
| DR Method Micro Pore Volume.....   | 1.730E-01 | cc/g |
| HK Method Cumulative Pore Volume.....  | 1.404E-01 | cc/g |
| SF Method Cumulative Pore Volume.....  | 1.436E-01 | cc/g |

PORE SIZE DATA

|   |           |   |
|---|-----------|---|
| Average Pore Diameter.....                      | 8.776E+01 | Å |
| BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... | 9.556E+01 | Å |
| BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... | 9.573E+01 | Å |
| DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....  | 9.556E+01 | Å |
| DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....  | 9.573E+01 | Å |
| DR Method Micro Pore Width .....                | 1.145E+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).....             | 2.768E+01 | Å |

DATA REDUCTION PARAMETERS

Thermal Transpiration : OFF  
Last Po Acquired 782.58 mm Hg  
MaxiDose : ON  
Initial Fill : OFF  
DoseWizard : OFF

BJH/DH Moving Average Size : 1

Interaction Constant (K) 2.9600 nm<sup>3</sup> x kJ/mol

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

|                |                               |             |          |               |           |
|----------------|-------------------------------|-------------|----------|---------------|-----------|
| Sample ID      | 729                           |             |          |               |           |
| Description    | 40Fe:60Co                     |             |          |               |           |
| Comments       |                               |             |          |               |           |
| Sample Weight  | 0.0415 g                      |             |          |               |           |
| Adsorbate      | NITROGEN                      | Outgas Temp | 250.0 °C | Operator      | TOME      |
| Cross-Sec Area | 16.2 Å <sup>2</sup> /molecule | Outgas Time | 15.0 hrs | Analysis Time | 401.8 min |
| NonIdeality    | 6.580E-05                     | P/Po Toler  | 0        | End of Run    | 08/19/200 |
| Molecular Wt   | 28.0134 g/mol                 | Equil Time  | 3        | File Name     | KWAN6.RAW |
| Station #      | 1                             | Bath Temp.  | 77.35    | PC SW Version | 1.24      |

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

|  |           |                   |
|--|-----------|-------------------|
| Multipoint BET.....                                | 3.533E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| Langmuir Surface Area.....                         | 5.992E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... | 3.911E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Desorption Surface Area..... | 4.132E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....  | 3.964E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....  | 4.181E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| t-Method External Surface Area.....                | 3.369E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| t-Method Micro Pore Surface Area.....              | 1.645E+01 | m <sup>2</sup> /g |
| DR Method Micro Pore Area.....                     | 4.987E+02 | m <sup>2</sup> /g |

PORE VOLUME DATA

|  |           |      |
|--|-----------|------|
| Total Pore Volume for pores with Diameter<br>less than 3491.0 Å at P/Po = 0.99448..... | 7.413E-01 | cc/g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....                                      | 7.448E-01 | cc/g |
| BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....                                      | 7.482E-01 | cc/g |
| DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....                                       | 7.300E-01 | cc/g |
| DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....                                       | 7.334E-01 | cc/g |
| t-Method Micro Pore Volume.....  | 7.439E-03 | cc/g |
| DR Method Micro Pore Volume.....   | 1.772E-01 | cc/g |
| HK Method Cumulative Pore Volume.....  | 1.442E-01 | cc/g |
| SF Method Cumulative Pore Volume.....  | 1.475E-01 | cc/g |

PORE SIZE DATA

|   |           |   |
|---|-----------|---|
| Average Pore Diameter.....                      | 8.393E+01 | Å |
| BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... | 9.592E+01 | Å |
| BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... | 7.740E+01 | Å |
| DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....  | 9.592E+01 | Å |
| DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....  | 7.740E+01 | Å |
| DR Method Micro Pore Width .....                | 1.137E+02 | Å |
| DA Method Pore Diameter (Mode).....             | 1.780E+01 | Å |
| HK Method Pore Width (Mode).....                | 1.462E+01 | Å |
| SF Method Pore Diameter (Mode).....             | 2.750E+01 | Å |

DATA REDUCTION PARAMETERS

Thermal Transpiration : OFF  
Last Po Acquired 779.81 mm Hg  
MaxiDose : ON  
Initial Fill : OFF  
DoseWizard : OFF

BJH/DH Moving Average Size : 1

Interaction Constant (K) 2.9600 nm<sup>3</sup> x kJ/mol

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

|                |                               |             |          |               |            |
|----------------|-------------------------------|-------------|----------|---------------|------------|
| Sample ID      | 722                           |             |          |               |            |
| Description    | 20Fe:80Co                     |             |          |               |            |
| Comments       |                               |             |          |               |            |
| Sample Weight  | 0.0178 g                      |             |          |               |            |
| Adsorbate      | NITROGEN                      | Outgas Temp | 250.0 °C | Operator      | TOME       |
| Cross-Sec Area | 16.2 Å <sup>2</sup> /molecule | Outgas Time | 15.0 hrs | Analysis Time | 371.2 min  |
| NonIdeality    | 6.580E-05                     | P/Po Toler  | 0        | End of Run    | 08/11/2009 |
| Molecular Wt   | 28.0134 g/mol                 | Equil Time  | 3        | File Name     | KWAN3.RAW  |
| Station #      | 1                             | Bath Temp.  | 77.35    | PC SW Version | 1.24       |

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

|  |           |                   |
|--|-----------|-------------------|
| Multipoint BET.....                                | 3.559E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| Langmuir Surface Area.....                         | 6.050E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... | 3.930E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Desorption Surface Area..... | 4.488E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....  | 3.977E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....  | 4.532E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| t-Method External Surface Area.....                | 3.351E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| t-Method Micro Pore Surface Area.....              | 2.081E+01 | m <sup>2</sup> /g |
| DR Method Micro Pore Area.....                     | 5.065E+02 | m <sup>2</sup> /g |

PORE VOLUME DATA

|  |           |      |
|--|-----------|------|
| Total Pore Volume for pores with Diameter<br>less than 5851.3 Å at P/Po = 0.99672..... | 7.765E-01 | cc/g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....                                      | 7.791E-01 | cc/g |
| BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....                                      | 7.869E-01 | cc/g |
| DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....                                       | 7.632E-01 | cc/g |
| DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....                                       | 7.707E-01 | cc/g |
| t-Method Micro Pore Volume.....  | 1.011E-02 | cc/g |
| DR Method Micro Pore Volume.....   | 1.800E-01 | cc/g |
| HK Method Cumulative Pore Volume.....  | 1.463E-01 | cc/g |
| SF Method Cumulative Pore Volume.....  | 1.496E-01 | cc/g |

PORE SIZE DATA

|   |           |   |
|---|-----------|---|
| Average Pore Diameter.....                      | 8.727E+01 | Å |
| BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... | 9.564E+01 | Å |
| BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... | 7.794E+01 | Å |
| DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....  | 9.564E+01 | Å |
| DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....  | 7.794E+01 | Å |
| DR Method Micro Pore Width .....                | 1.145E+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).....             | 2.787E+01 | Å |

DATA REDUCTION PARAMETERS

Thermal Transpiration : OFF  
Last Po Acquired 768.62 mm Hg  
MaxiDose : ON  
Initial Fill : OFF  
DoseWizard : OFF

BJH/DH Moving Average Size : 1

Interaction Constant (K) 2.9600 nm<sup>3</sup> x kJ/mol

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

|                |                               |             |          |               |              |
|----------------|-------------------------------|-------------|----------|---------------|--------------|
| Sample ID      | 391                           |             |          |               |              |
| Description    | 100Co                         |             |          |               |              |
| Comments       |                               |             |          |               |              |
| Sample Weight  | 0.0410 g                      |             |          |               |              |
| Adsorbate      | NITROGEN                      | Outgas Temp | 250.0 °C | Operator      | Tom          |
| Cross-Sec Area | 16.2 Å <sup>2</sup> /molecule | Outgas Time | 15.0 hrs | Analysis Time | 435.4 min    |
| NonIdeality    | 6.580E-05                     | P/Po Toler  | 0        | End of Run    | 10/19/2008 1 |
| Molecular Wt   | 28.0134 g/mol                 | Equil Time  | 3        | File Name     | C4.RAW       |
| Station #      | 1                             | Bath Temp.  | 77.35    | PC SW Version | 1.24         |

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

|  |           |                   |
|--|-----------|-------------------|
| Multipoint BET.....                                | 3.856E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| Langmuir Surface Area.....                         | 6.570E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... | 4.318E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Desorption Surface Area..... | 4.588E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....  | 4.379E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....  | 4.628E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| t-Method External Surface Area.....                | 3.744E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| t-Method Micro Pore Surface Area.....              | 1.121E+01 | m <sup>2</sup> /g |
| DR Method Micro Pore Area.....                     | 5.431E+02 | m <sup>2</sup> /g |

PORE VOLUME DATA

|  |           |      |
|--|-----------|------|
| Total Pore Volume for pores with Diameter<br>less than 4041.8 Å at P/Po = 0.99524..... | 6.975E-01 | cc/g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....                                      | 7.031E-01 | cc/g |
| BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....                                      | 7.059E-01 | cc/g |
| DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume.....                                       | 6.893E-01 | cc/g |
| DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....                                       | 6.911E-01 | cc/g |
| t-Method Micro Pore Volume.....  | 4.193E-03 | cc/g |
| DR Method Micro Pore Volume.....   | 1.930E-01 | cc/g |
| HK Method Cumulative Pore Volume.....  | 1.562E-01 | cc/g |
| SF Method Cumulative Pore Volume.....  | 1.599E-01 | cc/g |

PORE SIZE DATA

|   |           |   |
|---|-----------|---|
| Average Pore Diameter.....                      | 7.234E+01 | Å |
| BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... | 7.806E+01 | Å |
| BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... | 6.559E+01 | Å |
| DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode).....  | 7.806E+01 | Å |
| DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....  | 6.559E+01 | Å |
| DR Method Micro Pore Width .....                | 1.152E+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 779.94 mm Hg  
MaxiDose : ON  
Initial Fill : OFF  
DoseWizard : OFF

BJH/DH Moving Average Size : 1

Interaction Constant (K) 2.9600 nm<sup>3</sup> x kJ/mol



ภาคผนวก ง

การคำนวณค่าร้อยละการแปลงผันคาร์บอนมอนอกไซด์ และร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์

### การคำนวณค่าการแปลงผันคาร์บอนมอนอกไซด์

การแปลงผันของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO conversion) คือ จำนวนโมลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกใช้ไปในระหว่างเกิดปฏิกิริยาเทียบกับจำนวนโมลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในตอนเริ่มต้นที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของสมการได้ดังนี้

$$\text{CO conversion (mol\%)} = ((\text{moles CO}_{\text{in}} - \text{mole CO}_{\text{out}}) / \text{moles CO}_{\text{in}}) \times 100$$

โดยที่ moles CO<sub>in</sub> คือ จำนวน โมลเริ่มต้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

moles CO<sub>out</sub> คือ จำนวน โมลสุดท้ายของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

### การคำนวณค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์

การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (Selectivity) คือจำนวน โมลของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการเทียบกับจำนวน โมลของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นทั้งหมด สามารถแสดงได้ด้วยสมการ

$$\text{Selectivity \%} = (\text{mol A/mol P}) \times 100$$

หรือ คิดเป็นเปอร์เซ็นต์โดยมวล       $\text{Selectivity \%} = (\text{Area C}_i / \text{Area T}) \times 100$

โดยที่ mol A คือ จำนวน โมลของผลิตภัณฑ์ A ที่ต้องการ

mol P คือ จำนวน โมลของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นทั้งหมด

Area C<sub>i</sub> คือ มวลของผลิตภัณฑ์ C<sub>i</sub> ที่ต้องการ

Area T คือ มวลของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นทั้งหมด

### การคำนวณหาร้อยละของการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (Yield)

การเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการเทียบกับจำนวน โมลของสารตั้งต้น สามารถเขียนให้อยู่ในรูปสมการได้ดังนี้

$$\text{Yield}\% = (\text{mol A} / \text{mol Co}_{\text{in}}) \times 100$$

โดยที่ mol A คือ จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ  
mol Co<sub>in</sub> คือ จำนวนโมลของคาร์บอนมอนอกไซด์เริ่มต้น



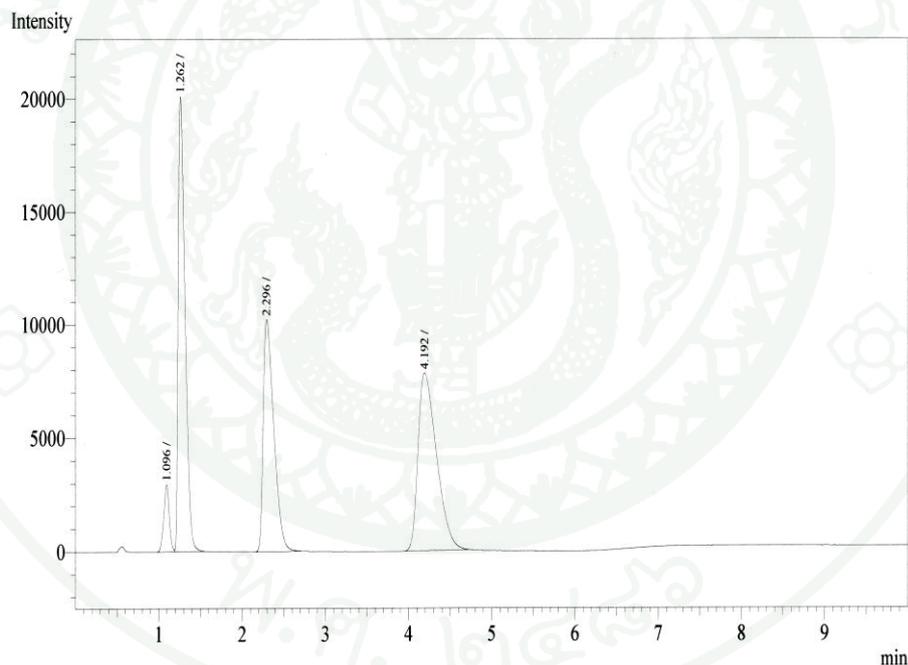
ภาคผนวก จ

กราฟมาตรฐาน (Calibration curve) สำหรับวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี

กราฟมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟที่สามารถวิเคราะห์ผลได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ กล่าวคือ ตำแหน่งพีค (Peak) ที่อ่านได้จากโครมาโทแกรม (Chromatogram) เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับตำแหน่งพีคที่อ่านได้จากโครมาโทแกรมเมื่อนำมาวิเคราะห์มาตรฐาน แสดงว่าเป็นสารชนิดเดียวกัน และพื้นที่ใต้พีคที่อ่านได้จากโครมาโทแกรมแสดงปริมาณสารนั้นๆ โดยเทียบสัดส่วนกับพื้นที่ใต้พีคเมื่อนำมาวิเคราะห์มาตรฐานที่ทราบความเข้มข้น

Analysis Date & Time : 30/4/2553 19:57:08  
 User Name : Admin  
 Vial# : 1  
 Sample Name : STD CO  
 Sample ID : 0.5  
 Sample Type : Unknown  
 Injection Volume : 1.00  
 ISTD Amount :

Data Name : C:\Documents and Settings\Administrator\Desktop\Kwan\STD new\0.5.gcd  
 Method Name : C:\Documents and Settings\Administrator\Desktop\Note\123456.gcm



| Peak# | Ret. Time | Area   | Height | Conc. | Unit Mark | ID# | Cmpd Name |
|-------|-----------|--------|--------|-------|-----------|-----|-----------|
| 1     | 1.096     | 13567  | 2951   | 0.000 |           |     |           |
| 2     | 1.262     | 114017 | 20072  | 0.000 | V         |     |           |
| 3     | 2.296     | 90479  | 10217  | 0.000 |           |     |           |
| 4     | 4.192     | 120512 | 7823   | 0.000 |           |     |           |
| Total |           | 338575 | 41063  |       |           |     |           |

ภาพผนวกที่ ๑1 โครมาโทแกรมที่ได้จากสารมาตรฐานคาร์บอนมอนอกไซด์, คาร์บอนไดออกไซด์, ไฮโดรเจนและมีเทน

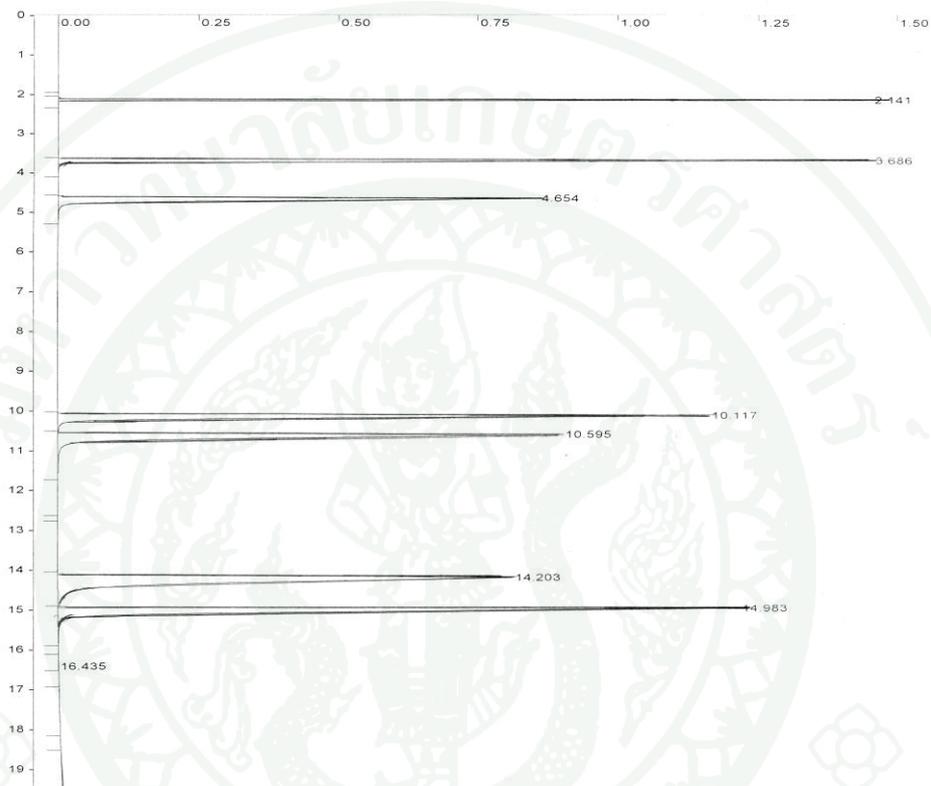
: c:\star\data\3800.44580.run  
 e : C:\Documents and Settings\USER\Desktop\view\Method CH on.mth  
 : Manual Sample

Date: 11/8/2552 12:11 Calculation Date: 11/8/2552 12:32

: rachata Detector Type: 3800 (1 Volt)  
 n: Bus Address : 44  
 : Varian CP-3800 Sample Rate : 10.00 Hz  
 : Middle = FID Run Time : 21.387 min

station Version 6.20 \*\* 03109-2790-826-0665 \*\*

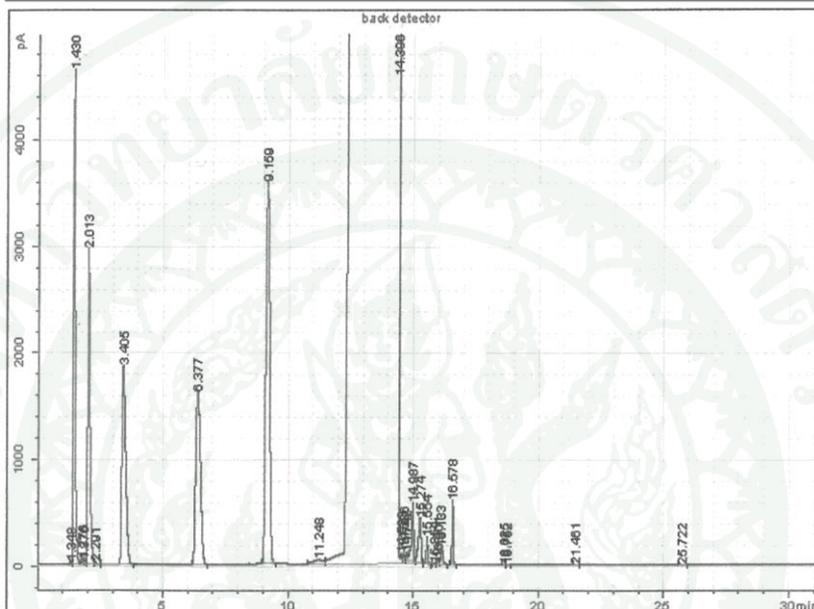
d = 1.01 cm/min Attenuation = 7054 Zero Offset = 2%  
 = 0.000 min End Time = 21.387 min Min / Tick = 1.00



| Peak Name | Result<br>( ) | Ret. Time<br>(min) | Time Offset<br>(min) | Area<br>(counts) | Sep. Code | Width<br>1/2<br>(sec) |
|-----------|---------------|--------------------|----------------------|------------------|-----------|-----------------------|
| CH4       | 4.7083        | 2.141              | 0.000                | 1851012          | VB        | 1.7                   |
| C2H4      | 10.2936       | 3.686              | 0.000                | 4046792          | BB        | 3.8                   |
| C2H6      | 11.0375       | 4.654              | 0.000                | 4339246          | BB        | 4.6                   |
| C3H6      | 15.5630       | 10.117             | 0.000                | 6118385          | BV        | 5.8                   |
| C3H8      | 16.3179       | 10.595             | 0.000                | 6415157          | VB        | 6.5                   |
| C4H8      | 21.7707       | 14.203             | 0.000                | 8558849          | BV        | 9.4                   |
| C4H10     | 20.2972       | 14.983             | 0.000                | 7979587          | VB        | 7.4                   |
|           | 0.0119        | 16.435             | 0.000                | 4666             | BV        | 14.4                  |
| Totals:   | 100.0001      |                    | 0.000                | 39313694         |           |                       |

ภาพผนวกที่ ๑๒ โครมาโทแกรมที่ได้จากสารมาตรฐานไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็ก C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

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

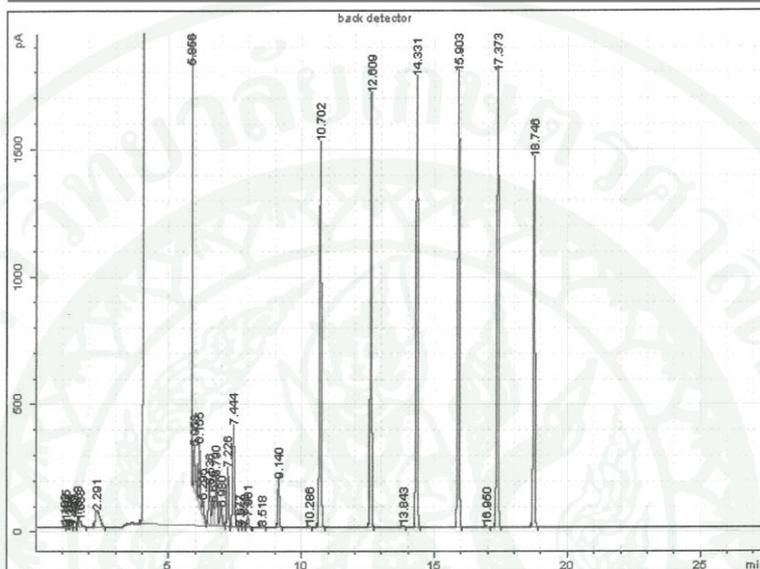


| Signal | Retention Time [min] | Type | Width [min] | Area [pA*s]    | Area %   |
|--------|----------------------|------|-------------|----------------|----------|
| 1      | 1.348                | PV   | 0.043       | 60.44940       | 0.00035  |
| 1      | 1.430                | VB S | 0.066       | 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

ภาพผนวกที่ ๓ โครมาโทแกรมที่ได้จากสารมาตรฐานไฮโดรคาร์บอน  $C_3H_{12}-C_9H_{20}$

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: 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      | 1.102                | 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

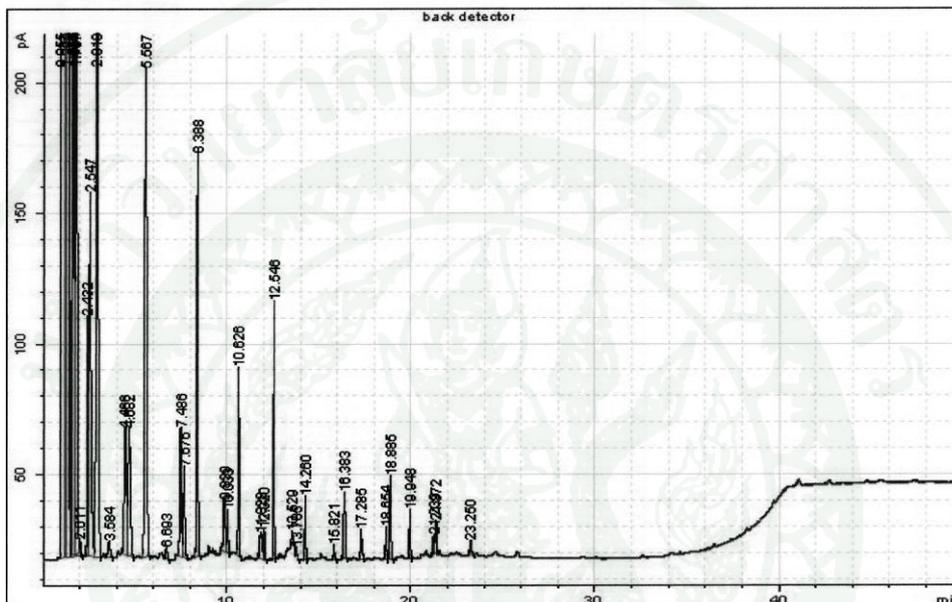
ภาพผนวกที่ ๑4 โครมาโทแกรมที่ได้จากสารมาตรฐาน ไอโคคาร์บอน  $C_{10}H_{22}$ - $C_{15}H_{32}$



ภาคผนวก จ

ตัวอย่างโครมาโทแกรมที่ได้จากการสังเคราะห์แบบพีชเชอร์-โทรปส์

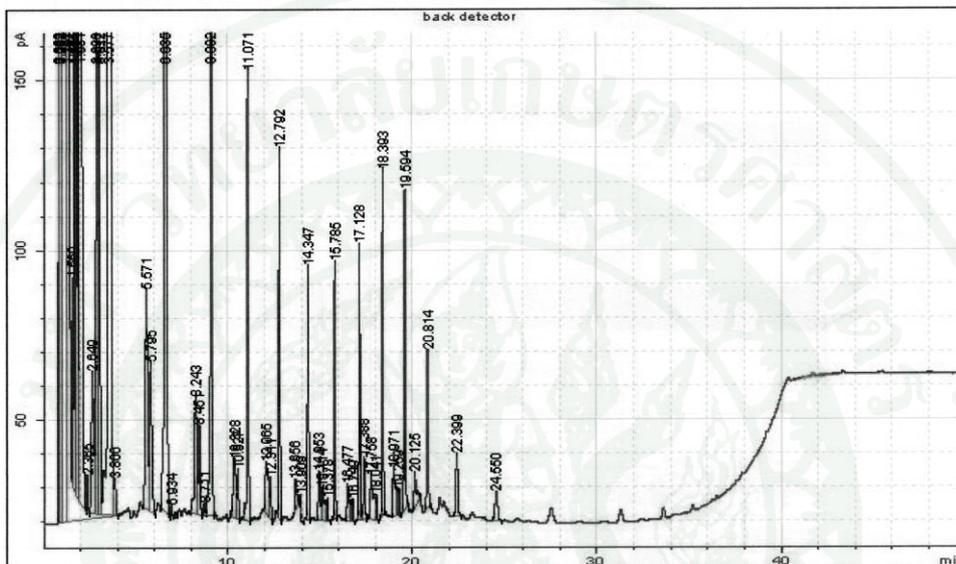
Sample name: 100Co/2/12h  
 Sample note:  
 Submission time: Saturday, February 27, 2010 8:58:41 PM  
 Operator:  
 Injection date: Sunday, February 28, 2010 8:55:28 AM  
 GC Description: GC6820 - SN: CN10536007  
 Signal description: FID1 B, back detector  
 Method: Test C5++  
 Method last saved: Friday, February 05, 2010 6:11:26 PM



| Signal | Retention Time [min] | Type | Width [min] | Area [pA*s]  | Area %   |
|--------|----------------------|------|-------------|--------------|----------|
| 1      | 0.955                | BV S | 0.049       | 556236.05344 | 95.28730 |
| 1      | 1.214                | VV S | 0.049       | 2286.12999   | 0.39163  |
| 1      | 1.284                | VB S | 0.078       | 9069.06558   | 1.55360  |
| 1      | 1.573                | BV T | 0.056       | 893.76328    | 0.15311  |
| 1      | 1.654                | VV T | 0.064       | 979.68735    | 0.16783  |
| 1      | 1.767                | VV T | 0.077       | 4629.39411   | 0.79305  |
| 1      | 2.011                | VB T | 0.072       | 25.16994     | 0.00431  |
| 1      | 2.432                | BV   | 0.076       | 449.85094    | 0.07706  |
| 1      | 2.547                | VV   | 0.102       | 982.48465    | 0.16831  |
| 1      | 2.919                | VB   | 0.098       | 2535.10380   | 0.43428  |
| 1      | 3.584                | PB   | 0.129       | 49.55577     | 0.00849  |
| 1      | 4.466                | BV   | 0.134       | 435.87682    | 0.07467  |
| 1      | 4.682                | VB   | 0.136       | 453.27939    | 0.07765  |
| 1      | 5.567                | BB   | 0.119       | 1457.32029   | 0.24965  |
| 1      | 6.693                | PP   | 0.103       | 32.00299     | 0.00548  |
| 1      | 7.486                | BV   | 0.100       | 309.13190    | 0.05296  |
| 1      | 7.676                | VB   | 0.091       | 205.54381    | 0.03521  |
| 1      | 8.388                | BB   | 0.078       | 765.98224    | 0.13122  |
| 1      | 9.839                | BV   | 0.128       | 156.36873    | 0.02679  |
| 1      | 10.033               | VP   | 0.071       | 76.68153     | 0.01314  |
| 1      | 10.626               | BB   | 0.069       | 318.84270    | 0.05462  |
| 1      | 11.828               | BV   | 0.138       | 105.86263    | 0.01814  |
| 1      | 12.020               | VP   | 0.068       | 49.77659     | 0.00853  |
| 1      | 12.546               | BB   | 0.063       | 398.90355    | 0.06834  |
| 1      | 13.529               | PB   | 0.082       | 30.86212     | 0.00529  |
| 1      | 13.785               | PP   | 0.038       | 6.16120      | 0.00106  |
| 1      | 14.260               | BP   | 0.063       | 97.82034     | 0.01676  |
| 1      | 15.821               | BP   | 0.064       | 23.44842     | 0.00402  |
| 1      | 16.383               | BB   | 0.109       | 173.43179    | 0.02971  |
| 1      | 17.285               | BB   | 0.085       | 65.96481     | 0.01130  |
| 1      | 18.654               | BB   | 0.063       | 49.81837     | 0.00853  |
| 1      | 18.885               | BB   | 0.080       | 166.79964    | 0.02857  |
| 1      | 19.948               | BB   | 0.065       | 76.13200     | 0.01304  |
| 1      | 21.239               | PV   | 0.089       | 48.34913     | 0.00828  |
| 1      | 21.372               | VB   | 0.080       | 67.03254     | 0.01148  |
| 1      | 23.250               | BP   | 0.111       | 38.62973     | 0.00662  |

Total Area = 583746.282

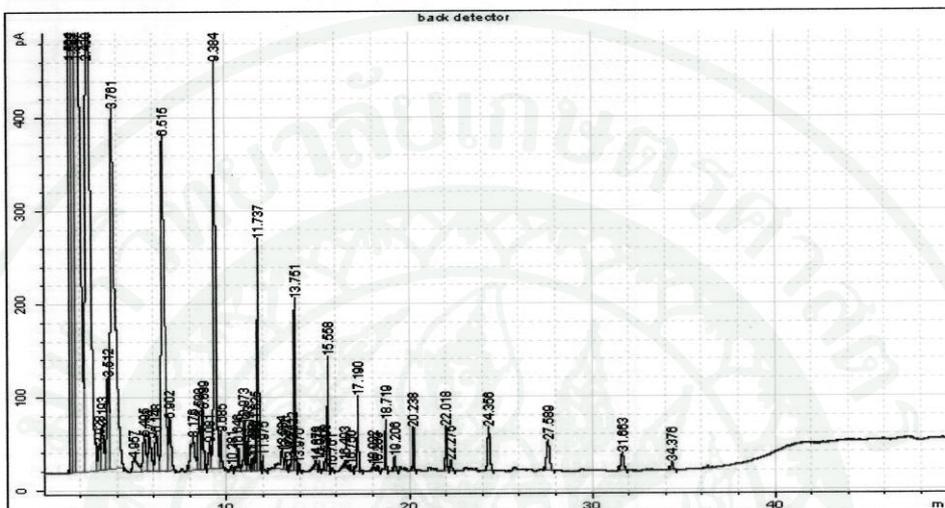
**Sample name:** 20Fe:80Co/12h  
**Sample note:**  
**Submission time:** Wednesday, February 17, 2010 10:58:43 AM  
**Operator:**  
**Injection date:** Wednesday, February 17, 2010 11:45:42 PM  
**GC Description:** GC6820 - SN: CN10536007  
**Signal description:** FID1 B, back detector  
**Method:** 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      | 0.833                | BV S | 0.034       | 343439.55431 | 67.25250 |
| 1      | 0.902                | VV S | 0.045       | 78049.03942  | 15.28360 |
| 1      | 1.024                | VV S | 0.061       | 36354.48782  | 7.11895  |
| 1      | 1.191                | BV T | 0.031       | 729.94555    | 0.14294  |
| 1      | 1.241                | VV T | 0.031       | 427.80042    | 0.08377  |
| 1      | 1.307                | VB S | 0.058       | 19635.81165  | 3.84509  |
| 1      | 1.560                | BV X | 0.059       | 237.77889    | 0.04656  |
| 1      | 1.695                | VV X | 0.049       | 977.07608    | 0.19133  |
| 1      | 1.761                | VV X | 0.073       | 1993.46836   | 0.39036  |
| 1      | 1.981                | VV X | 0.072       | 10618.92827  | 2.07940  |
| 1      | 2.365                | VV X | 0.078       | 54.15796     | 0.01061  |
| 1      | 2.649                | VV X | 0.124       | 345.99377    | 0.06775  |
| 1      | 2.890                | VV X | 0.095       | 908.06152    | 0.17782  |
| 1      | 3.017                | VV X | 0.099       | 903.32681    | 0.17689  |
| 1      | 3.577                | VV X | 0.114       | 5598.44909   | 1.09629  |
| 1      | 3.860                | VB X | 0.103       | 75.11644     | 0.01471  |
| 1      | 5.571                | PV   | 0.134       | 559.68141    | 0.10960  |
| 1      | 5.795                | VP   | 0.128       | 377.29339    | 0.07388  |
| 1      | 6.635                | PP   | 0.112       | 2468.73834   | 0.48343  |
| 1      | 6.934                | BB   | 0.057       | 10.50151     | 0.00206  |
| 1      | 8.243                | BV   | 0.136       | 348.45362    | 0.06823  |
| 1      | 8.451                | VP   | 0.086       | 155.86482    | 0.03052  |
| 1      | 8.711                | BV   | 0.086       | 22.35822     | 0.00438  |
| 1      | 9.092                | VP   | 0.092       | 1169.61918   | 0.22904  |
| 1      | 10.328               | BV   | 0.156       | 187.28323    | 0.03667  |
| 1      | 10.527               | VP   | 0.073       | 71.82062     | 0.01406  |
| 1      | 11.071               | BP   | 0.081       | 699.79974    | 0.13704  |
| 1      | 12.065               | BV   | 0.155       | 182.95441    | 0.03583  |
| 1      | 12.311               | VP   | 0.074       | 58.66314     | 0.01149  |
| 1      | 12.792               | BP   | 0.072       | 501.95842    | 0.09829  |
| 1      | 13.656               | PB   | 0.098       | 64.99772     | 0.01273  |
| 1      | 13.909               | PP   | 0.034       | 6.34578      | 0.00124  |
| 1      | 14.347               | BP   | 0.070       | 340.34221    | 0.06665  |
| 1      | 14.953               | PV   | 0.116       | 107.15190    | 0.02098  |
| 1      | 15.114               | VB   | 0.137       | 97.43820     | 0.01908  |
| 1      | 15.378               | BP   | 0.076       | 34.96820     | 0.00685  |
| 1      | 15.785               | BP   | 0.071       | 343.78301    | 0.06732  |
| 1      | 16.477               | PB   | 0.142       | 106.53692    | 0.02086  |
| 1      | 16.749               | BP   | 0.076       | 34.19211     | 0.00670  |
| 1      | 17.128               | BB   | 0.073       | 377.42038    | 0.07391  |
| 1      | 17.388               | BB   | 0.098       | 116.13953    | 0.02274  |
| 1      | 17.758               | PB   | 0.158       | 145.91803    | 0.02857  |
| 1      | 18.041               | BP   | 0.072       | 36.15733     | 0.00708  |
| 1      | 18.393               | BB   | 0.072       | 464.55393    | 0.09097  |
| 1      | 18.971               | PB   | 0.145       | 150.40044    | 0.02945  |
| 1      | 19.259               | BP   | 0.071       | 38.89285     | 0.00762  |
| 1      | 19.594               | BB   | 0.079       | 472.82618    | 0.09259  |
| 1      | 20.125               | PB   | 0.115       | 78.94942     | 0.01546  |
| 1      | 20.814               | BB   | 0.085       | 256.06538    | 0.05014  |
| 1      | 22.399               | BP   | 0.121       | 145.44106    | 0.02848  |
| 1      | 24.550               | PP   | 0.165       | 89.31505     | 0.01749  |

Total Area = 510671.822

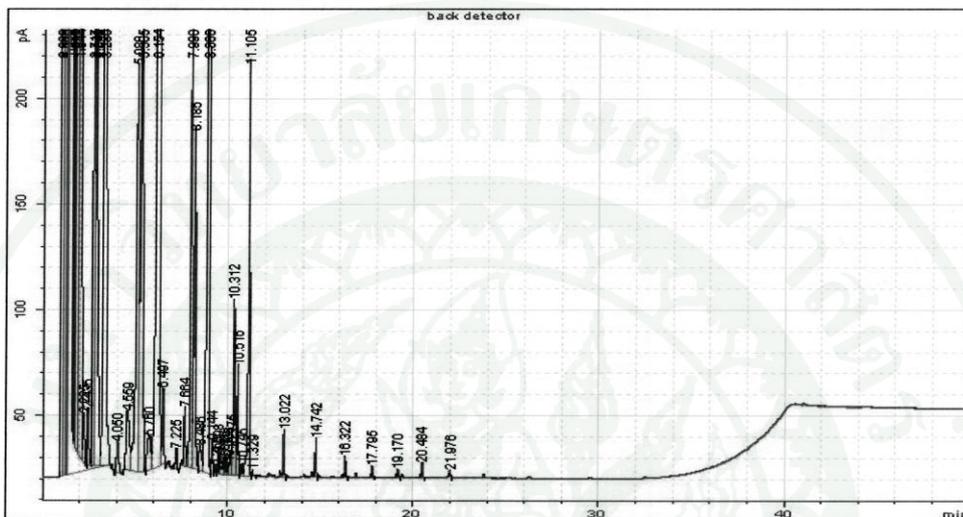
**Sample name:** Kwan/3/40Fe:60Co/12h  
**Sample note:**  
**Submission time:** Tuesday, April 06, 2010 9:40:21 AM  
**Operator:**  
**Injection date:** Tuesday, April 06, 2010 10:50:52 PM  
**GC Description:** GC6820 - SN: CN10536007  
**Signal description:** FID1 B, back detector  
**Method:** Test C5++  
**Method last saved:** Friday, February 05, 2010 6:11:26 PM



| Signal | Retention Time [min] | Type | Width [min] | Area [pA*s] | Area %   |
|--------|----------------------|------|-------------|-------------|----------|
| 1      | 1.504                | PV   | 0.097       | 27772.24021 | 25.04792 |
| 1      | 1.592                | VV   | 0.108       | 27555.08154 | 24.85207 |
| 1      | 1.847                | VV   | 0.174       | 16976.29170 | 15.31100 |
| 1      | 2.430                | VV   | 0.216       | 10559.27118 | 9.52346  |
| 1      | 3.028                | VV   | 0.119       | 219.57073   | 0.19803  |
| 1      | 3.193                | VV   | 0.152       | 513.40553   | 0.46304  |
| 1      | 3.512                | VV   | 0.146       | 966.36676   | 0.87157  |
| 1      | 3.761                | VB   | 0.239       | 6632.25840  | 5.98167  |
| 1      | 4.957                | BB   | 0.272       | 290.50803   | 0.26201  |
| 1      | 5.495                | BV   | 0.171       | 452.42578   | 0.40805  |
| 1      | 5.774                | VV   | 0.179       | 447.21390   | 0.40334  |
| 1      | 6.148                | VV   | 0.152       | 444.63350   | 0.40102  |
| 1      | 6.515                | VV   | 0.186       | 4736.11287  | 4.27152  |
| 1      | 6.902                | VB   | 0.140       | 539.95439   | 0.48699  |
| 1      | 8.176                | BV   | 0.210       | 565.07122   | 0.50964  |
| 1      | 8.500                | VV   | 0.131       | 475.98050   | 0.42929  |
| 1      | 8.699                | VV   | 0.116       | 486.02877   | 0.43835  |
| 1      | 9.081                | VV   | 0.128       | 247.04912   | 0.22281  |
| 1      | 9.384                | VV   | 0.117       | 3514.49364  | 3.16974  |
| 1      | 9.685                | VB   | 0.093       | 230.13214   | 0.20756  |
| 1      | 10.281               | BP   | 0.103       | 36.73209    | 0.03313  |
| 1      | 10.646               | VV   | 0.106       | 173.41748   | 0.15641  |
| 1      | 10.973               | VV   | 0.100       | 350.93323   | 0.31651  |
| 1      | 11.143               | VV   | 0.086       | 193.05891   | 0.17412  |
| 1      | 11.388               | VV   | 0.074       | 65.53500    | 0.05911  |
| 1      | 11.485               | VV   | 0.076       | 82.08164    | 0.07403  |
| 1      | 11.625               | VV   | 0.076       | 232.65310   | 0.20983  |
| 1      | 11.737               | VP   | 0.080       | 1338.03657  | 1.20678  |
| 1      | 11.975               | VP   | 0.065       | 63.76898    | 0.05751  |
| 1      | 13.034               | BV   | 0.171       | 244.60795   | 0.22061  |
| 1      | 13.212               | VV   | 0.082       | 98.53596    | 0.08887  |
| 1      | 13.427               | VV   | 0.076       | 31.61616    | 0.02851  |
| 1      | 13.622               | VV   | 0.111       | 200.03299   | 0.18041  |
| 1      | 13.751               | VP   | 0.071       | 852.10877   | 0.76852  |
| 1      | 13.970               | BB   | 0.061       | 31.58656    | 0.02849  |
| 1      | 14.879               | BV   | 0.121       | 89.77254    | 0.08097  |
| 1      | 15.072               | VP   | 0.059       | 33.78793    | 0.03047  |
| 1      | 15.393               | BV   | 0.098       | 84.75193    | 0.07644  |
| 1      | 15.558               | VP   | 0.067       | 531.66537   | 0.47951  |
| 1      | 15.761               | BB   | 0.064       | 14.36340    | 0.01295  |
| 1      | 16.493               | BB   | 0.104       | 51.32611    | 0.04629  |
| 1      | 16.750               | PP   | 0.043       | 12.18307    | 0.01099  |
| 1      | 17.190               | BB   | 0.072       | 378.39564   | 0.34128  |
| 1      | 18.022               | PB   | 0.080       | 27.61070    | 0.02490  |
| 1      | 18.289               | PP   | 0.046       | 7.02555     | 0.00634  |
| 1      | 18.719               | BP   | 0.068       | 234.39451   | 0.21140  |
| 1      | 19.206               | PP   | 0.092       | 94.53921    | 0.08527  |
| 1      | 20.238               | BP   | 0.076       | 227.22911   | 0.20494  |
| 1      | 22.018               | BV   | 0.100       | 307.19764   | 0.27706  |
| 1      | 22.275               | VB   | 0.119       | 88.63161    | 0.07994  |
| 1      | 24.356               | BP   | 0.135       | 414.42741   | 0.37377  |
| 1      | 27.589               | PP   | 0.189       | 385.55279   | 0.34773  |
| 1      | 31.663               | BP   | 0.154       | 209.73943   | 0.18917  |
| 1      | 34.376               | BP   | 0.122       | 65.03516    | 0.05866  |

Total Area = 110876.424

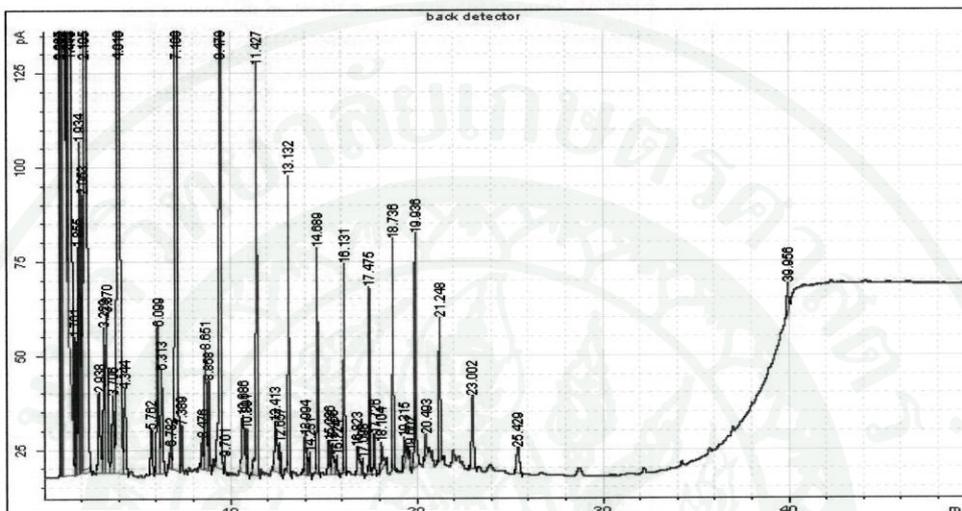
**Sample name:** 50Fe:50Co/2/1h  
**Sample note:**  
**Submission time:** Wednesday, March 03, 2010 2:40:56 PM  
**Operator:**  
**Injection date:** Wednesday, March 03, 2010 2:58:53 PM  
**GC Description:** GC6820 - SN: CN10536007  
**Signal description:** FID1 B, back detector  
**Method:** Test C5++  
**Method last saved:** Friday, February 05, 2010 6:11:26 PM



| Signal | Retention Time [min] | Type | Width [min] | Area [pA*s]  | Area %   |
|--------|----------------------|------|-------------|--------------|----------|
| 1      | 0.999                | PV S | 0.059       | 462153.13663 | 74.75418 |
| 1      | 1.140                | VV S | 0.073       | 70277.95590  | 11.36760 |
| 1      | 1.298                | VV S | 0.060       | 7833.77642   | 1.26713  |
| 1      | 1.379                | VB S | 0.095       | 25461.57525  | 4.11846  |
| 1      | 1.717                | BV X | 0.068       | 2709.99692   | 0.43835  |
| 1      | 1.812                | VV X | 0.076       | 2849.26010   | 0.46087  |
| 1      | 1.944                | VV X | 0.090       | 9740.32420   | 1.57552  |
| 1      | 2.225                | VV X | 0.086       | 129.28758    | 0.02091  |
| 1      | 2.435                | VV T | 0.092       | 166.95272    | 0.02700  |
| 1      | 2.717                | VV T | 0.087       | 1169.01235   | 0.18909  |
| 1      | 2.849                | VV T | 0.117       | 2512.28619   | 0.40637  |
| 1      | 3.280                | VB T | 0.117       | 7168.31646   | 1.15949  |
| 1      | 4.050                | PP   | 0.129       | 119.67479    | 0.01936  |
| 1      | 4.559                | BV   | 0.168       | 350.76458    | 0.05674  |
| 1      | 5.080                | VV   | 0.153       | 2029.80916   | 0.32833  |
| 1      | 5.305                | VP   | 0.138       | 2018.97434   | 0.32657  |
| 1      | 5.760                | VV   | 0.168       | 228.39037    | 0.03694  |
| 1      | 6.154                | VV   | 0.116       | 10715.99592  | 1.73333  |
| 1      | 6.497                | VB   | 0.093       | 218.68096    | 0.03537  |
| 1      | 7.225                | BP   | 0.090       | 54.64846     | 0.00884  |
| 1      | 7.664                | BB   | 0.094       | 177.20704    | 0.02866  |
| 1      | 7.998                | BV   | 0.096       | 1471.89864   | 0.23808  |
| 1      | 8.185                | VV   | 0.091       | 929.06040    | 0.15028  |
| 1      | 8.486                | VV   | 0.132       | 111.29867    | 0.01800  |
| 1      | 8.886                | VP   | 0.083       | 5119.52803   | 0.82809  |
| 1      | 9.144                | VV   | 0.071       | 74.74725     | 0.01209  |
| 1      | 9.350                | VV   | 0.086       | 24.54682     | 0.00397  |
| 1      | 9.508                | VV   | 0.083       | 53.89398     | 0.00872  |
| 1      | 9.711                | VV   | 0.102       | 42.05766     | 0.00680  |
| 1      | 9.835                | VV   | 0.086       | 38.75951     | 0.00627  |
| 1      | 10.006               | VV   | 0.084       | 32.63547     | 0.00528  |
| 1      | 10.175               | VV   | 0.092       | 79.53291     | 0.01286  |
| 1      | 10.312               | VV   | 0.111       | 626.55392    | 0.10135  |
| 1      | 10.516               | VP   | 0.076       | 255.89648    | 0.04139  |
| 1      | 10.745               | VV   | 0.092       | 34.35453     | 0.00556  |
| 1      | 11.105               | VP   | 0.073       | 933.63946    | 0.15102  |
| 1      | 11.329               | BB   | 0.065       | 11.23456     | 0.00182  |
| 1      | 13.022               | BP   | 0.074       | 109.08452    | 0.01764  |
| 1      | 14.742               | PP   | 0.062       | 72.53332     | 0.01173  |
| 1      | 16.322               | PP   | 0.063       | 39.73471     | 0.00643  |
| 1      | 17.795               | PP   | 0.056       | 18.83056     | 0.00305  |
| 1      | 19.170               | BP   | 0.062       | 16.70054     | 0.00270  |
| 1      | 20.484               | BP   | 0.068       | 30.77618     | 0.00498  |
| 1      | 21.976               | BP   | 0.078       | 17.14876     | 0.00277  |

Total Area = 618230.473

**Sample name:** 60Fe:40Co/12h  
**Sample note:**  
**Submission time:** Friday, February 12, 2010 12:48:28 PM  
**Operator:**  
**Injection date:** Saturday, February 13, 2010 12:53:55 AM  
**GC Description:** GC6820 - SN: CN10536007  
**Signal description:** FID1 B, back detector  
**Method:** Test C5++  
**Method last saved:** Friday, February 05, 2010 6:11:26 PM

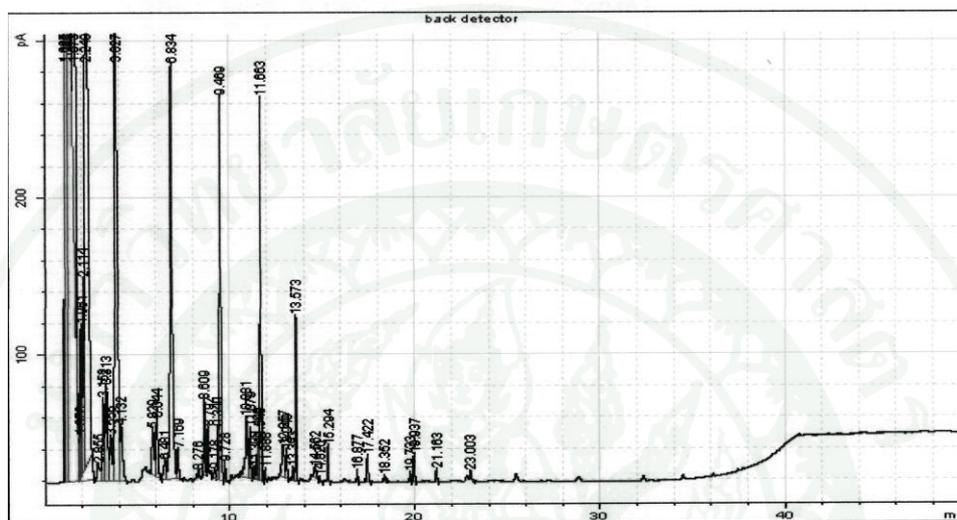


| Signal | Retention Time [min] | Type | Width [min] | Area [pA*s] | Area %   |
|--------|----------------------|------|-------------|-------------|----------|
| 1      | 0.867                | BV S | 0.043       | 40147.62761 | 42.21189 |
| 1      | 0.949                | VV S | 0.056       | 15846.87718 | 16.66167 |
| 1      | 1.088                | VB S | 0.074       | 11509.19960 | 12.10097 |
| 1      | 1.278                | BV T | 0.036       | 150.18417   | 0.15791  |
| 1      | 1.355                | VV T | 0.030       | 445.85301   | 0.46878  |
| 1      | 1.413                | VV T | 0.065       | 7188.51181  | 7.55812  |
| 1      | 1.701                | VV T | 0.069       | 174.23822   | 0.18320  |
| 1      | 1.855                | VV T | 0.057       | 232.50857   | 0.24446  |
| 1      | 1.934                | VV T | 0.070       | 412.25997   | 0.43346  |
| 1      | 2.053                | VV T | 0.065       | 316.56897   | 0.33285  |
| 1      | 2.185                | VB T | 0.085       | 5464.41438  | 5.74538  |
| 1      | 2.938                | BV   | 0.110       | 165.23887   | 0.17373  |
| 1      | 3.229                | VV   | 0.103       | 262.21162   | 0.27569  |
| 1      | 3.370                | VB   | 0.108       | 309.90185   | 0.32584  |
| 1      | 3.706                | BV   | 0.118       | 166.08788   | 0.17463  |
| 1      | 4.016                | VV   | 0.128       | 3725.72743  | 3.91729  |
| 1      | 4.344                | VP   | 0.120       | 171.49930   | 0.18032  |
| 1      | 5.762                | BV   | 0.116       | 87.81867    | 0.09233  |
| 1      | 6.099                | VV   | 0.120       | 308.21572   | 0.32406  |
| 1      | 6.313                | VB   | 0.117       | 206.41510   | 0.21703  |
| 1      | 6.782                | BV   | 0.092       | 37.31738    | 0.03924  |
| 1      | 7.106                | VV   | 0.106       | 2420.68431  | 2.54515  |
| 1      | 7.389                | VP   | 0.083       | 64.37873    | 0.06769  |
| 1      | 8.476                | BV   | 0.081       | 42.89519    | 0.04510  |
| 1      | 8.651                | VV   | 0.123       | 263.12294   | 0.27665  |
| 1      | 8.858                | VP   | 0.085       | 132.07309   | 0.13886  |
| 1      | 9.479                | BP   | 0.086       | 1139.30840  | 1.19789  |
| 1      | 9.701                | VB   | 0.051       | 10.21973    | 0.01075  |
| 1      | 10.686               | BV   | 0.150       | 157.06071   | 0.16514  |
| 1      | 10.891               | VP   | 0.075       | 57.95187    | 0.06093  |
| 1      | 11.427               | BP   | 0.079       | 552.64298   | 0.58106  |
| 1      | 12.413               | BV   | 0.139       | 139.54602   | 0.14672  |
| 1      | 12.657               | VP   | 0.070       | 39.04582    | 0.04105  |
| 1      | 13.132               | BP   | 0.069       | 350.03366   | 0.36803  |
| 1      | 13.994               | BB   | 0.118       | 86.67965    | 0.09114  |
| 1      | 14.251               | BP   | 0.078       | 32.38102    | 0.03405  |

|   |        |    |       |           |         |
|---|--------|----|-------|-----------|---------|
| 1 | 14.689 | BP | 0.069 | 266.48911 | 0.28019 |
| 1 | 15.286 | PV | 0.109 | 61.05860  | 0.06420 |
| 1 | 15.456 | VB | 0.128 | 73.36999  | 0.07714 |
| 1 | 15.724 | BP | 0.076 | 26.24991  | 0.02760 |
| 1 | 16.131 | BP | 0.071 | 250.17833 | 0.26304 |
| 1 | 16.823 | PB | 0.134 | 70.83103  | 0.07447 |
| 1 | 17.098 | BP | 0.072 | 20.76740  | 0.02184 |
| 1 | 17.475 | BB | 0.070 | 221.46415 | 0.23285 |
| 1 | 17.726 | BB | 0.089 | 62.85571  | 0.06609 |
| 1 | 18.104 | PB | 0.118 | 53.91217  | 0.05668 |
| 1 | 18.736 | BB | 0.066 | 262.10560 | 0.27558 |
| 1 | 19.315 | PB | 0.104 | 51.37846  | 0.05402 |
| 1 | 19.602 | PP | 0.039 | 4.79310   | 0.00504 |
| 1 | 19.936 | BB | 0.081 | 326.72240 | 0.34352 |
| 1 | 20.493 | PB | 0.089 | 35.00451  | 0.03680 |
| 1 | 21.248 | PB | 0.096 | 229.37582 | 0.24117 |
| 1 | 23.002 | PP | 0.129 | 158.13574 | 0.16627 |
| 1 | 25.429 | BP | 0.160 | 78.65197  | 0.08270 |
| 1 | 39.956 | BP | 0.082 | 39.71340  | 0.04176 |

Total Area = 95109.759

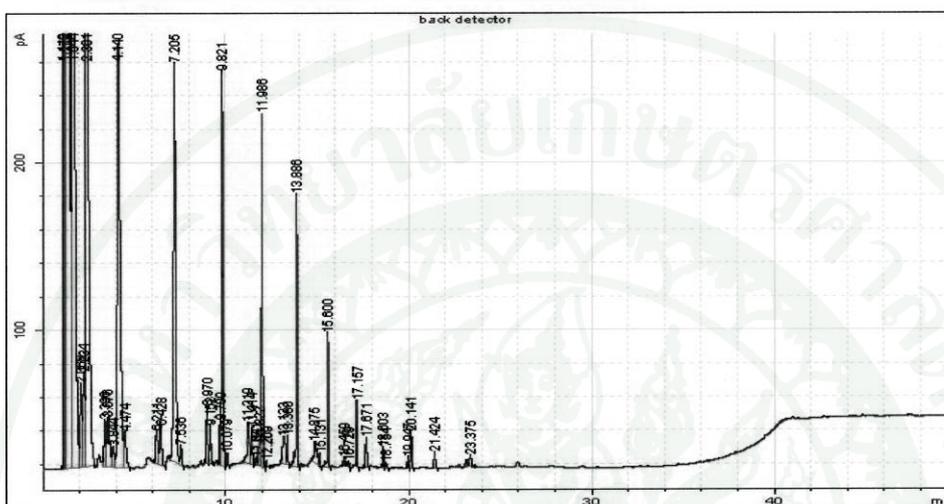
Sample name: Kwan/3/80Fe:20Co/12h  
 Sample note:  
 Submission time: Thursday, April 08, 2010 10:03:27 AM  
 Operator:  
 Injection date: Thursday, April 08, 2010 10:54:23 PM  
 GC Description: GC6820 - SN: CN10536007  
 Signal description: FID1 B, back detector  
 Method: Test C5++  
 Method last saved: Friday, February 05, 2010 6:11:26 PM



| Signal | Retention Time [min] | Type | Width [min] | Area [pA*s] | Area %   |
|--------|----------------------|------|-------------|-------------|----------|
| 1      | 1.097                | PV S | 0.051       | 34714.94070 | 29.26005 |
| 1      | 1.142                | VV S | 0.067       | 33605.10149 | 28.32460 |
| 1      | 1.276                | VB S | 0.130       | 22234.22557 | 18.74048 |
| 1      | 1.573                | BV T | 0.107       | 7840.39843  | 6.60841  |
| 1      | 1.873                | VV T | 0.046       | 93.00099    | 0.07839  |
| 1      | 1.961                | VV T | 0.084       | 544.99037   | 0.45935  |
| 1      | 2.114                | VV T | 0.085       | 714.99363   | 0.60264  |
| 1      | 2.248                | VB T | 0.129       | 5661.28335  | 4.77170  |
| 1      | 2.855                | BV   | 0.167       | 127.84540   | 0.10776  |
| 1      | 3.152                | VV   | 0.111       | 387.74224   | 0.32681  |
| 1      | 3.313                | VV   | 0.124       | 513.03736   | 0.43242  |
| 1      | 3.556                | VV   | 0.123       | 242.24978   | 0.20418  |
| 1      | 3.827                | VV   | 0.146       | 3402.86113  | 2.86816  |
| 1      | 4.132                | VB   | 0.123       | 307.19153   | 0.25892  |
| 1      | 5.829                | PV   | 0.127       | 251.10601   | 0.21165  |
| 1      | 6.044                | VP   | 0.114       | 314.51571   | 0.26509  |
| 1      | 6.481                | BV   | 0.129       | 129.95496   | 0.10953  |
| 1      | 6.834                | VV   | 0.122       | 2248.06569  | 1.89482  |
| 1      | 7.169                | VP   | 0.087       | 119.84629   | 0.10101  |
| 1      | 8.276                | BB   | 0.068       | 23.84187    | 0.02010  |
| 1      | 8.609                | BV   | 0.083       | 264.22888   | 0.22271  |
| 1      | 8.792                | VB   | 0.073       | 134.57533   | 0.11343  |
| 1      | 9.178                | PV   | 0.098       | 42.66603    | 0.03596  |
| 1      | 9.349                | VV   | 0.077       | 167.86644   | 0.14149  |
| 1      | 9.469                | VP   | 0.078       | 1320.23128  | 1.11278  |
| 1      | 9.728                | VB   | 0.070       | 55.35077    | 0.04665  |
| 1      | 10.881               | BV   | 0.116       | 366.16765   | 0.30863  |
| 1      | 11.079               | VB   | 0.075       | 166.98918   | 0.14075  |
| 1      | 11.308               | BV   | 0.078       | 46.30706    | 0.03903  |
| 1      | 11.496               | VV   | 0.071       | 118.74166   | 0.10008  |
| 1      | 11.549               | VV   | 0.051       | 80.38032    | 0.06775  |
| 1      | 11.663               | VP   | 0.068       | 1081.95632  | 0.91194  |
| 1      | 11.888               | BP   | 0.061       | 31.17412    | 0.02628  |
| 1      | 12.857               | BV   | 0.128       | 208.37572   | 0.17563  |
| 1      | 13.049               | VB   | 0.066       | 79.32036    | 0.06686  |
| 1      | 13.393               | PV   | 0.104       | 64.04671    | 0.05398  |
| 1      | 13.573               | VP   | 0.064       | 432.64062   | 0.36466  |
| 1      | 14.562               | BP   | 0.114       | 61.89237    | 0.05217  |
| 1      | 14.820               | BP   | 0.043       | 7.24381     | 0.00611  |
| 1      | 15.294               | BP   | 0.059       | 90.10986    | 0.07595  |
| 1      | 16.877               | BP   | 0.060       | 32.38610    | 0.02730  |
| 1      | 17.422               | BP   | 0.093       | 101.80877   | 0.08581  |
| 1      | 18.352               | PP   | 0.054       | 13.41284    | 0.01131  |
| 1      | 19.733               | BP   | 0.062       | 27.06367    | 0.02281  |
| 1      | 19.937               | VP   | 0.079       | 93.06756    | 0.07844  |
| 1      | 21.163               | BP   | 0.078       | 42.85608    | 0.03612  |
| 1      | 23.003               | PP   | 0.096       | 34.74426    | 0.02928  |

Total Area = 118642.796

Sample name: 100Fe/12h  
 Sample note:  
 Submission time: Wednesday, February 24, 2010 2:36:04 PM  
 Operator:  
 Injection date: Thursday, February 25, 2010 1:39:43 AM  
 GC Description: GC6820 - SN: CN10536007  
 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      | 1.119                | PV   | 0.052       | 11925.76662 | 17.20565 |
| 1      | 1.173                | VV   | 0.069       | 19672.44114 | 28.38200 |
| 1      | 1.314                | VV   | 0.103       | 13826.33441 | 19.94765 |
| 1      | 1.644                | VV   | 0.129       | 7555.91130  | 10.90113 |
| 1      | 2.068                | VV   | 0.096       | 318.84269   | 0.46000  |
| 1      | 2.234                | VV   | 0.096       | 376.75896   | 0.54356  |
| 1      | 2.391                | VB   | 0.149       | 4582.13086  | 6.61077  |
| 1      | 3.396                | BV   | 0.121       | 229.93162   | 0.33173  |
| 1      | 3.576                | VV   | 0.137       | 275.26885   | 0.39714  |
| 1      | 3.844                | VV   | 0.134       | 118.09660   | 0.17038  |
| 1      | 4.140                | VV   | 0.158       | 2796.27501  | 4.03427  |
| 1      | 4.474                | VB   | 0.141       | 203.64354   | 0.29380  |
| 1      | 6.211                | PV   | 0.128       | 164.01382   | 0.23663  |
| 1      | 6.428                | VP   | 0.123       | 192.15352   | 0.27723  |
| 1      | 7.205                | BV   | 0.115       | 1863.29203  | 2.68822  |
| 1      | 7.536                | VP   | 0.088       | 69.01465    | 0.09957  |
| 1      | 8.970                | BV   | 0.086       | 187.11067   | 0.26995  |
| 1      | 9.152                | VB   | 0.073       | 103.29310   | 0.14902  |
| 1      | 9.700                | PV   | 0.081       | 134.96609   | 0.19472  |
| 1      | 9.821                | VP   | 0.078       | 1203.85772  | 1.73684  |
| 1      | 10.079               | BP   | 0.068       | 34.19864    | 0.04934  |
| 1      | 11.219               | BV   | 0.122       | 220.18082   | 0.31766  |
| 1      | 11.414               | VB   | 0.072       | 104.27742   | 0.15044  |
| 1      | 11.641               | BV   | 0.080       | 25.49818    | 0.03679  |
| 1      | 11.822               | VV   | 0.105       | 120.87949   | 0.17440  |
| 1      | 11.986               | VP   | 0.067       | 899.57349   | 1.29784  |
| 1      | 12.209               | BB   | 0.061       | 15.48877    | 0.02235  |
| 1      | 13.123               | BV   | 0.140       | 176.91718   | 0.25524  |
| 1      | 13.360               | VB   | 0.064       | 71.61899    | 0.10333  |
| 1      | 13.886               | BP   | 0.068       | 725.29555   | 1.04640  |
| 1      | 14.875               | BV   | 0.128       | 117.63060   | 0.16971  |
| 1      | 15.131               | VP   | 0.060       | 29.32730    | 0.04231  |
| 1      | 15.600               | BP   | 0.067       | 343.44238   | 0.49549  |
| 1      | 16.459               | PB   | 0.078       | 25.83580    | 0.03727  |
| 1      | 16.729               | PP   | 0.046       | 7.65941     | 0.01105  |
| 1      | 17.157               | BP   | 0.061       | 154.87802   | 0.22345  |
| 1      | 17.671               | PP   | 0.097       | 112.78776   | 0.16272  |
| 1      | 18.603               | BV   | 0.061       | 49.39289    | 0.07126  |
| 1      | 18.754               | VP   | 0.086       | 18.41443    | 0.02657  |
| 1      | 19.947               | BV   | 0.063       | 27.62026    | 0.03985  |
| 1      | 20.141               | VP   | 0.082       | 114.12056   | 0.16465  |
| 1      | 21.424               | BP   | 0.081       | 51.67796    | 0.07456  |
| 1      | 23.375               | BP   | 0.148       | 67.28135    | 0.09707  |

Total Area = 69313.100

## ประวัติการศึกษาและการทำงาน

|                      |  |
|----------------------|--|
| ชื่อ –นามสกุล        | นางสาวสุภาพร พลิตสกุล  |
| วัน เดือน ปี ที่เกิด | วันที่ 21 มกราคม 2526  |
| สถานที่เกิด          | จังหวัดสุโขทัย   |
| ประวัติการศึกษา      | ระดับอุดมศึกษา วท.บ. (วิทยาศาสตร์)<br>ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์<br>สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ<br>กรุงเทพมหานคร (พ.ศ. 2548) |
| ทุนการศึกษาที่ได้รับ | ทุนผู้ช่วยสอนจากโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและ<br>วิจัยด้านวิศวกรรม ภาควิชาวิศวกรรมเคมี<br>มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (2549)                             |