

การเตรียมตัวเร่งปฏิบัติการโบลต์บนเส้นใยซิลิกาโดยเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิงสำหรับการ
สังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์



นางสาว พัชรมน ยอดวัลลภ

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF Co/SiO_2 FIBER BY ELECTROSPINNING TECHNIQUE FOR FISCHER-
TROPSCH SYNTHESIS



Miss Pattamon Yodwanlop

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกาโดย
เทคนิคอิเล็กโทรสปินนิงสำหรับการสังเคราะห์ฟอสเฟต-ทรอปซ์

โดย

นางสาว พัชรมน ยอดวัลลภ

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

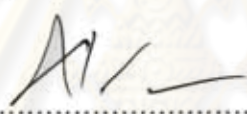
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

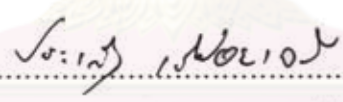
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เวียบริ้อยเจริญ

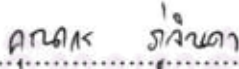
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบัณฑิต


..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์.ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตสานต์)


..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เวียบริ้อยเจริญ)


..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.คุณากร ภูจินดา)


..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนาธิป สามารต)

พัทธมน ยอดวัลลภ : การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกาโดยเทคนิค
อิเล็กโทรสปินนิงสำหรับการสังเคราะห์ฟิสเชอร์-ทรอปช์ (PREPARATION OF
Co/SiO₂ FIBER BY ELECTROSPINNING TECHNIQUE FOR FISCHER-
TROPSCHE SYNTHESIS) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ.ดร.ประเสริฐ เรียบร้อย
เจริญ, 78 หน้า.

ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกาสำหรับการสังเคราะห์ฟิสเชอร์-ทรอปช์ เริ่ม
จากการเตรียมเส้นใยซิลิกาโดยเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิงด้วยภาวะที่เหมาะสม คือ ระยะทาง
ระหว่างปลายเข็มและฉาก 10 เซนติเมตร, ความต่างศักย์ 20 กิโลโวลต์ และขนาดเข็มเส้นผ่าน
ศูนย์กลางภายใน 0.25 มิลลิเมตร เส้นใยที่เตรียมได้ผ่านการวิเคราะห์ด้วย SEM พบว่ามีขนาด
เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 491 นาโนเมตร การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกา
โดยวิธีการอิมเพกเนชันสารละลายโคบอลต์ในเตาที่มีความเข้มข้นของโลหะแตกต่างกัน
ได้แก่ ร้อยละ 10, 15 และ 20 โดยน้ำหนัก แล้วตามด้วยการอบ และการเผา แล้วนำตัวเร่ง
ปฏิกิริยามาตรวจสอบลักษณะโดย XRD, TPR, BET และ SEM/EDS เพื่อเปรียบเทียบกับ
ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบรูพรุน และเส้นใยซิลิกาที่มีขนาดต่างกัน เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มา
ทดสอบการสังเคราะห์ฟิสเชอร์-ทรอปช์ โดยศึกษาตัวแปรของการทดลองที่เกี่ยวข้อง 3 ตัวแปร
ได้แก่ ชนิดตัวรองรับ ปริมาณโคบอลต์ และอุณหภูมิในการสังเคราะห์ฟิสเชอร์-ทรอปช์
วิเคราะห์ผลของปริมาณโคบอลต์บนตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการเพิ่มปริมาณโคบอลต์ที่มาก
เกินไปกว่าร้อยละ 10 โดยน้ำหนักจะทำให้อนุภาคโคบอลต์กระจายตัวได้ไม่ดี ซึ่งส่งผลให้ค่า
การเลือกเกิดมีเทนลดลง ผลของอุณหภูมิในปฏิกิริยา คือ 240 260 และ 280 องศาเซลเซียส
พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็นการเพิ่มค่าการเลือกเกิดมีเทน เมื่อศึกษาผลของตัวรองรับเห็นได้ว่า
ค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบรูพรุนมีค่ามากกว่า แต่ตัวรองรับ
แบบเส้นใยที่มีขนาด 329 นาโนเมตร ให้ค่าการเลือกเกิดมีเทนมาก รวมทั้งให้อัตราการ
เกิดปฏิกิริยาฟิสเชอร์-ทรอปช์มากที่สุดด้วย

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต พัทธมน ยอดวัลลภ.....
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
ปีการศึกษา.....2553.....

5273453023 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : catalyst / electrospinning / cobalt/silica / fiber / Fischer-Tropsch

PATTAMON YODWANLOP: PREPARATION OF Co/SiO₂ FIBER BY
ELECTROSPINNING TECHNIQUE FOR FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS.
ADVISOR: ASST.PROF PRASERT REUBROYCHAROEN, Ph.D., 78 pp.

Co/SiO₂ fiber catalysts were prepared by a sol-gel and electrospinning technique with impregnation method. Firstly, were prepared at the optimum condition, tip-to-collector distance (TCD) of 10 cm, applied voltage of 20 kV and needle size of 0.25 mm. The prepared fibers exhibited diameter of 491 nm analyzed and measured by SEM. Then, Co/SiO₂ fiber catalysts were prepared by impregnating a solution of cobalt nitrate at different metal loading such as 10, 15 and 20% and calcination. Finally, the fiber catalysts were characterized by XRD, TPR, BET, and SEM/EDS and comparing to the conventional porous catalysts and SiO₂ fiber that has smaller diameter of 329 nm. The obtained catalysts were tested in Fischer-Tropsch synthesis. The three parameters were observed such as temperature, support (porous and fiber) and cobalt content. Percent loading of cobalt were studied such as 10 15 and 20 indicated the higher %weight of cobalt the higher %CO conversion, but lower %selectivity CH₄. The operated temperature in Fischer-Tropsch synthesis were 240 260 and 280°C. The most value of %selectivity CH₄ was 280°C. When supports were studied the results revealed that porous catalyst has %CO conversion more than fiber catalyst. Finally, 10%Co/SiO₂ fiber catalyst diameter of 329 nm indicated the highest rate of reaction in Fischer-Tropsch synthesis.

Department : Chemical Technology Student's Signature Pattamon Yodwanlop
Field of Study : Chemical Technology Advisor's Signature P.R.
Academic Year : 2010

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และช่วยเหลือให้งานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ได้ให้คำแนะนำ และความช่วยเหลือ

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร.คุณากร ภูจินดา และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนาธิป สามารถ ที่ได้กรุณารับเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์และให้คำแนะนำ แก้ไขข้อผิดพลาดเพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูงที่ให้การสนับสนุนด้านการเงินในการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ บุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำวิจัย

ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือคำแนะนำ และให้กำลังใจ ทำให้การทำงานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา-มารดา และทุกคนในครอบครัวที่ให้กำลังใจ เข้าใจ ให้ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนมาจนสำเร็จการศึกษา

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	1
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.5 วิธีดำเนินการวิจัย.....	2
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 กระบวนการฟิสเซอร์-ทรอปซ์.....	4
2.1.1 ภาวะทั่วไปในการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์.....	4
2.1.2 วิธีปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์.....	5
2.1.3 การควบคุมการเลือกเกิดในการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์.....	5
2.1.3.1 อุณหภูมิ.....	6
2.1.3.2 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	6
2.1.3.3 แก๊สออกซิเจน ความดันย่อย และความดันย่อย.....	7
2.2 กระบวนการไซล-เจล.....	7
2.2.1 กระบวนการไซล-เจลของซิลิกอนแอลคอกไซด์.....	8
2.2.2 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส.....	10
2.2.3 ปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน.....	12
2.3 เทคนิคอิเล็กทรอนิกส์.....	14

2.3.1	ปัจจัยจากสารละลายพอลิเมอร์.....	15
2.3.1.1	ความหนืด.....	15
2.3.1.2	แรงตึงผิว.....	15
2.3.2	ปัจจัยภายในกระบวนการ.....	16
2.3.2.1	ความต่างศักย์.....	17
2.3.2.2	อัตราป้อน.....	18
2.3.2.3	อุณหภูมิ.....	19
2.3.2.4	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเข็ม.....	19
2.3.2.5	ระยะทางระหว่างปลายเข็มและฉากรับ.....	19
2.3.3	ปัจจัยภายนอก.....	20
2.4	เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	22
บทที่ 3	วิธีดำเนินการวิจัย.....	25
3.1	อุปกรณ์และเครื่องมือ.....	25
3.1.1	อุปกรณ์และเครื่องมือในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	25
3.1.2	เครื่องมือสำหรับการตรวจสอบลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา.....	25
3.1.3	อุปกรณ์และเครื่องมือในการทดสอบปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์.....	26
3.2	สารเคมี.....	26
3.3	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
3.3.1	การเตรียมสารละลายโซล-เจล.....	27
3.3.2	การขึ้นรูปเส้นใยด้วยเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิง.....	27
3.3.3	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกา.....	28
3.3.4	การตรวจสอบลักษณะเส้นใย.....	28
3.3.4.1	BET surface area.....	28
3.3.4.2	Scanning Electron Microscopy (SEM).....	28
3.3.4.3	Temperature Programmed Reduction (TPR).....	29
3.3.4.4	X-ray diffraction (XRD).....	29
3.4	วิธีการทดสอบปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์.....	30
3.5	ตัวแปรที่ใช้ในการทดสอบปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์.....	31

บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล.....	32
4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
4.1.1 ผลของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเข็ม.....	32
4.1.2 ผลของระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับ.....	33
4.1.3 ผลของความต่างศักย์.....	35
4.1.4 พื้นที่ผิวของตัวรองรับแบบรูปพุนและตัวรองรับแบบเส้นใย.....	39
4.1.5 ผลของปริมาณโคบอลต์ที่เคลือบบนเส้นใยซิลิกา.....	41
4.1.6 ลักษณะของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกา.....	43
4.1.7 ผลของตัวรองรับที่มีต่อการรีดิวซ์.....	46
4.1.8 ผลของปริมาณโคบอลต์ที่มีต่อการรีดิวซ์.....	47
4.2 การสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์.....	48
4.2.1 ผลของตัวรองรับ.....	48
4.2.2 ผลของปริมาณโคบอลต์.....	51
4.2.3 ผลของอุณหภูมิ.....	54
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ.....	58
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	58
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	59
รายการอ้างอิง.....	60
ภาคผนวก	63
ภาคผนวก ก.....	64
ภาคผนวก ข.....	70
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	78

สารบัญญัตินำ

ตารางที่		หน้า
3.1	ภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	31
4.1	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยโดยเปลี่ยนตัวแปรการทดลอง 3 ตัวแปรคือขนาดเข็ม ระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับ และความต่างศักย์.....	36
4.2	การเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของตัวรองรับที่มีรูพรุนกับตัวรองรับแบบเส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร.....	39
4.3	ร้อยละโดยน้ำหนักโคบอลต์จากการวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบธาตุ.....	43
4.4	ขนาดผลึกของโคบอลต์เตตระออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา	44
4.5	ร้อยละการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	48
4.6	ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับแบบมีรูพรุน เส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร และเส้นใยขนาด 329 นาโนเมตรในปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปช์ ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, H ₂ /CO = 2, ความดัน 1 บรรยากาศ).....	50
4.7	ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 15 และ 20 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร ในปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปช์ ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, H ₂ /CO = 2, ความดัน 1 บรรยากาศ).....	53
4.8	ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร ในปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปช์ ที่อุณหภูมิ 240 260 และ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, H ₂ /CO = 2, ความดัน 1 บรรยากาศ).....	56
ข-1	การหาค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โคบอลต์บนตัวรองรับแบบรูพรุน อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 280 องศาเซลเซียส.....	71
ข-2	การหาค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โคบอลต์บนตัวรองรับแบบเส้นใยขนาด 329 นาโนเมตร อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 280 องศาเซลเซียส.....	72

ข-3	การหาค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โคบอลต์บนตัวรองรับแบบเส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 280 องศาเซลเซียส.....	73
ข-4	การหาค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โคบอลต์บนตัวรองรับแบบเส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 280 องศาเซลเซียส.....	74
ข-5	การหาค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 20 โคบอลต์บนตัวรองรับแบบเส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 280 องศาเซลเซียส.....	75
ข-6	การหาค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 20 โคบอลต์บนตัวรองรับแบบเส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 260 องศาเซลเซียส.....	76
ข-7	การหาค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 20 โคบอลต์บนตัวรองรับแบบเส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 240 องศาเซลเซียส.....	77

สารบัญญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	กลไกการเกิดแอลคิลในการสังเคราะห์ฟอสเฟออร์-ทรอปซ์.....	5
2.2	การเปลี่ยนแปลงสถานะจากโซลเป็นเจล.....	7
2.3	พฤติกรรมของการเกิดพอลิเมอร์ของอนุภาคซิลิกาในสารละลายน้ำ (A) ในสารละลายกรดหรือมีการเติมเกลือ อนุภาครวมกลุ่มกันเป็นโครงข่าย 3 มิติ และเกิดเป็นเจล (B) ในสารละลายเบสอนุภาคขนาดใหญ่เกิดขึ้นและ จำนวนอนุภาคลดลง.....	10
2.4ก	กลไกการเกิดเบสคะตะไลซีไฮโดรไลซิสของไซเลนเอสเทอร์.....	11
2.4ข	กลไกการเกิดไฮโดรเนียมคะตะไลซีไฮโดรไลซิสของไซเลนเอสเทอร์.....	11
2.5	กลไกการเกิดไฮโดรไลซิสของ TEOS ที่เกิดการกลับด้านของโมเลกุลใน โครงสร้าง Tetrahedron ของซิลิกอน.....	12
2.6	กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ TEOS ที่ไม่เกิดการกลับด้านของโมเลกุล ในโครงสร้าง Tetrahedron ของซิลิกอน.....	12
2.7	แผนภาพของกระบวนการอิเล็กทรอนิกส์.....	14
2.8	(ก) ความหนืดสูง, โมเลกุลตัวทำละลายเกิดแรงยึดเหนี่ยวกับโมเลกุลของพอลิ เมอร์ (ข) ความหนืดต่ำ, โมเลกุลตัวทำละลายมีแนวโน้มรวมตัวภายใต้การ กระทำของแรงตึงผิว.....	16
2.9	เส้นใยพอลิคาร์โบรแลกโตน (ก) เกิดเม็ดปิดในกระบวนการอิเล็กทรอนิกส์เมื่อ ให้ความต่างศักย์ 6 กิโลโวลต์ (ข) เส้นใยที่ปราศจากเม็ดปิดเมื่อให้ความต่าง ศักย์ 22 กิโลโวลต์.....	18
2.10	เส้นใยพอลิคาร์โบรแลกโตนมีขนาดเม็ดปิดเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราป้อน (ก) 0.5 มิลลิลิตร/ชั่วโมง (ข) 2 มิลลิลิตร/ชั่วโมง.....	18
2.11	เส้นใยไนลอน 6,6 (ก) ระยะทาง 2 ซม. (ข) ระยะทาง 0.5 ซม.....	20
2.12	ภาพ FESEM ของเส้นใยพอลิซิลิโคน/เตตระไฮโดรฟูเรนเมื่อความชื้น เปลี่ยนแปลง (ก) น้อยกว่าร้อยละ 25 (ข) ร้อยละ 31-38 (ค) ร้อยละ 40-45 (ง) ร้อยละ 50-59 และ (จ) ร้อยละ 60-72.....	21
3.1	การติดตั้งเครื่องมือในกระบวนการอิเล็กทรอนิกส์.....	27
3.2	แผนภาพแสดงโปรแกรมอุณหภูมิการรีดิวซ์.....	29

ภาพที่	หน้า
3.3	แผนภาพแสดงการติดตั้งอุปกรณ์ในกระบวนการฟิสิกส์-ทรอปซ์..... 30
4.1	ภาพ SEM ลักษณะเส้นใยซิลิกาโดยใช้ขนาดเข็มที่แตกต่างกัน (ก) 0.10 มิลลิเมตร และ (ข) 0.25 มิลลิเมตร เมื่อค่าความต่างศักย์เท่ากับ 15 กิโลโวลต์ และ TCD เท่ากับ 15 เซนติเมตร..... 33
4.2	ภาพ SEM ลักษณะเส้นใยซิลิกาโดยใช้ระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับแตกต่างกัน (ก) 10 เซนติเมตร (ข) 15 เซนติเมตร และ (ค) 20 เซนติเมตร เมื่อขนาดเข็ม เท่ากับ 0.25 มิลลิเมตร และความต่างศักย์ เท่ากับ 15 กิโลโวลต์..... 34
4.3	ภาพ SEM ลักษณะเส้นใยซิลิกาโดยใช้ความต่างศักย์ที่แตกต่างกัน (ก) 10 กิโลโวลต์ (ข) 15 กิโลโวลต์และ (ค) 20 กิโลโวลต์ เมื่อขนาดเข็ม เท่ากับ 0.25 มิลลิเมตร และ TCD เท่ากับ 10 เซนติเมตร..... 37
4.4	การกระจายตัวของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยซิลิกา (ก) ขนาดเข็ม 0.10 มิลลิเมตร TCD 15 เซนติเมตร ความต่างศักย์ 15 กิโลโวลต์ (ข) ขนาดเข็ม 0.25 มิลลิเมตร TCD 10 เซนติเมตร ความต่างศักย์ 20 กิโลโวลต์ (ค) ขนาดเข็ม 0.25 มิลลิเมตร TCD 10 เซนติเมตร ความต่างศักย์ 15 กิโลโวลต์ 38
4.5	ไนโตรเจน adsorption isotherm ของตัวรองรับแบบเส้นใย..... 40
4.6	ไนโตรเจน adsorption isotherm ของตัวรองรับแบบมีรูพรุน..... 40
4.7	ภาพ SEM ลักษณะเส้นใยซิลิกาที่ถูกเคลือบด้วยร้อยละโดยน้ำหนักของโคบอลต์แตกต่างกัน (ก) ร้อยละ 10 (ข) ร้อยละ 15 และ (ค) ร้อยละ 20..... 42
4.8	ภาพ SEM ลักษณะเส้นใยซิลิกาที่เคลือบด้วยโคบอลต์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก... 43
4.9	การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ (ก) เส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร (ข) ร้อยละ 10 โคบอลต์/เส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร (ค) ร้อยละ 15 โคบอลต์/เส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร (ง) ร้อยละ 20 โคบอลต์/เส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร..... 44
4.10	การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ (ก) ร้อยละ 10 โคบอลต์/ซิลิกาแบบรูพรุน (ข) ร้อยละ 10 โคบอลต์/เส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร (ค) ร้อยละ 10 โคบอลต์/เส้นใยซิลิกาขนาด 329 นาโนเมตร..... 45
4.11	ลักษณะการรบกวนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 บนตัวรองรับที่แตกต่างกัน (ก) ซิลิกาแบบมีรูพรุน (ข) เส้นใยซิลิกาขนาด 329 นาโนเมตร (ค) เส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร..... 46

ภาพที่	หน้า
4.12	ลักษณะการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกาโดยมีปริมาณโคบอลต์ที่ต่างกัน (ก) ร้อยละ 10 (ข) ร้อยละ 15 (ค) ร้อยละ 20..... 47
4.13	เปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับ (ก) แบบมีรูพรุน (ข) เส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร และ (ค) เส้นใยขนาด 329 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, $H_2/CO = 2$, ความดัน 1 บรรยากาศ)..... 49
4.14	เปรียบเทียบค่าการเลือกเกิดมีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับ (ก) แบบมีรูพรุน (ข) เส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร และ (ค) เส้นใยขนาด 329 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, $H_2/CO = 2$, ความดัน 1 บรรยากาศ)..... 50
4.15	เปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ (FTS rate) และวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (WGS rate) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับ (ก) แบบมีรูพรุน (ข) เส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร และ (ค) เส้นใยขนาด 329 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, $H_2/CO = 2$, ความดัน 1 บรรยากาศ)..... 51
4.16	เปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ ค่าการเลือกเกิดมีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 15 และ 20 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, $H_2/CO = 2$, ความดัน 1 บรรยากาศ)..... 52
4.17	เปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ ค่าการเลือกเกิดมีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 15 และ 20 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, $H_2/CO = 2$, ความดัน 1 บรรยากาศ)..... 53

ภาพที่		ผ หน้า
4.18	เปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ (FTS rate) และวอเตอ์ แก๊สซิฟต์ (WGS rate) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 15 และ 20 โดย นำน้ำหนักบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 280 องศา เซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, $H_2/CO = 2$, ความ ดัน 1 บรรยากาศ).....	54
4.19	เปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 20 โดยนำน้ำหนักบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 240 260 และ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่ง ปฏิกิริยา, $H_2/CO = 2$, ความดัน 1 บรรยากาศ).....	55
4.20	เปรียบเทียบค่าการเลือกเกิดมีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา โคบอลต์ร้อยละ 20 โดยนำน้ำหนักบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 240 260 และ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/ กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, $H_2/CO = 2$, ความดัน 1 บรรยากาศ).....	56
4.21	เปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ (FTS rate) และวอเตอ์ แก๊สซิฟต์ (WGS rate) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 20 โดยนำน้ำหนักบน ตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 240 260 และ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, $H_2/CO = 2$, ความดัน 1 บรรยากาศ).....	57
ข-1	การวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นใยด้วยโปรแกรม SemAfore.....	70

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันความต้องการใช้พลังงานเพิ่มขึ้นอย่างมาก ทำให้แหล่งพลังงานที่สำคัญ เช่น น้ำมัน แก๊สธรรมชาติ และถ่านหินลดลงอย่างรวดเร็ว ทั้งยังส่งผลให้ราคาน้ำมันเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งส่งผลกระทบต่อประเทศ หลายหน่วยงานจึงได้มีการส่งเสริมเกี่ยวกับการแสวงหาแหล่งพลังงานทดแทนที่ผลิตได้เองภายในประเทศ ในรูปแบบอื่นเพื่อนำมาเป็นพลังงานทดแทน เช่น ไบโอดีเซล เซลล์เชื้อเพลิง และเชื้อเพลิงจากแก๊สสังเคราะห์ หรือน้ำมันสังเคราะห์ฟิสเชอร์-ทรอปช์ (Fischer-Tropsch synthesis) ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาดและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยปฏิกิริยาฟิสเชอร์-ทรอปช์ จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทั่วไปประกอบด้วยสองส่วนที่สำคัญคือ โลหะที่ว่องไว (Active site) และตัวรองรับ (Support) โลหะที่ว่องไวที่ใช้ส่วนใหญ่คือ โคบอลต์ เหล็ก รูทีเนียม สำหรับปฏิกิริยาฟิสเชอร์-ทรอปช์มักจะใช้โลหะโคบอลต์ เนื่องจากมีความว่องไวสูง มีค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ดี และเกิดปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ต่ำ [1] อีกทั้งมีราคาไม่สูงนัก โดยที่ตัวรองรับก็มีความสำคัญต่อการกระจายตัวของโลหะ ยิ่งตัวรองรับมีพื้นที่ผิวมากก็ยิ่งทำให้โลหะกระจายตัวได้ดี ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยามาก ตัวรองรับที่นิยมนำมาใช้คือซิลิกา เพราะมีความเฉื่อย จึงไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตั้งต้น สามารถทนความร้อนได้ดี โดยทั่วไปตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปัจจุบันมักมีลักษณะเป็นรูพรุน ซึ่งยังคงมีปัญหาการอุดตันในรูพรุนเนื่องจากการควบแน่นของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาลดความว่องไว (deactivated catalyst) และเกิดความดันตกคร่อม (pressure drop) เพื่อแก้ปัญหาเหล่านี้จึงได้นำเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิง (Electrospinning) ร่วมกับซิล-เจล มาสังเคราะห์ตัวรองรับชนิดใหม่ที่มีลักษณะเป็นเส้นใย [2] ให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในระดับต่ำกว่าไมโครเมตรถึงนาโนเมตร ซึ่งมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากเหมาะแก่การนำมาใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเส้นใยที่ได้จะมีความแข็งแรงและง่ายต่อการเตรียม

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการเตรียมเส้นใยซิลิกาด้วยเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิง
2. ผลิตเส้นใยซิลิกาสำหรับนำมาใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา
3. ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการฟิสเชอร์-ทรอปช์

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิงเพื่อสังเคราะห์เส้นใยซิลิกาที่มีขนาดเล็ก และมีสมบัติที่ดี
2. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกา และนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ
3. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปทดสอบประสิทธิภาพในการกระบวนการฟิสเซอร์-ทรอปซ์

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาที่มีโครงสร้างเป็นเส้นใยระดับนาโนสำหรับการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าทฤษฎี งานวิจัยและรวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง
2. จัดหาเครื่องมืออุปกรณ์การทดลองและสารเคมี
3. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โคบอลต์บนเส้นใยซิลิกา โดยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง โดยตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาคือ
 - 1) ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงฉาก (Tip to collector distance: TCD) ที่ 10 15 และ 20 เซนติเมตร
 - 2) ความต่างศักย์ไฟฟ้า 10 15 และ 20 กิโลโวลต์
 - 3) ขนาดของหัวเข็มที่ใช้ แคปิลลารีที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.10 และ 0.25 มิลลิเมตร
 - 4) อัตราส่วนโดยน้ำหนักโคบอลต์ต่อซิลิกา (Co/SiO_2) ร้อยละ 10 15 และ 20 โดยน้ำหนักโคบอลต์ด้วยเทคนิคการเคลือบ (impregnation)
4. ตรวจสอบลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้
 - พื้นที่ผิว (BET surface area)
 - ขนาดของเส้นใย (Scanning electron microscope)
 - อุณหภูมิในการรีดิวซ์ (Temperature programmed reduction)
 - การเกิดผลึกโคบอลต์เตตระออกไซด์ (X-ray diffraction)
5. ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งที่อุณหภูมิ 240 ถึง 280 องศาเซลเซียส

6. วิเคราะห์และเปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา
7. รวบรวมและวิเคราะห์ผลการทดลอง



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

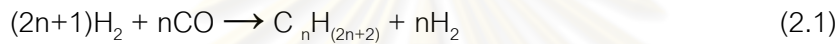
บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

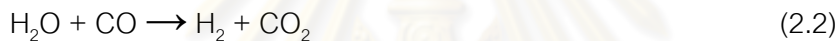
2.1 กระบวนการฟิสเซอร์-ทรอปซ์

กระบวนการฟิสเซอร์-ทรอปซ์ [3] เป็นกระบวนการสังเคราะห์เชื้อเพลิงที่สะอาด โดยเปลี่ยนแก๊สผสมระหว่างไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์ หรือเรียกว่าแก๊สสังเคราะห์ (syngas) ให้อยู่ในรูปของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งแก๊สสังเคราะห์อาจได้จากถ่านหิน ชีวมวล หรือแก๊สธรรมชาติ และกระบวนการนี้ต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยา

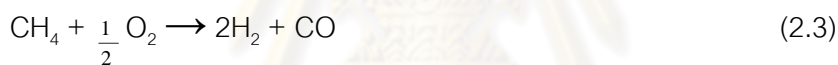
กระบวนการทางเคมี



ปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์



ปฏิกิริยาผลิตภัณฑ์แก๊สสังเคราะห์



2.1.1 ภาวะทั่วไปในการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์

กระบวนการฟิสเซอร์-ทรอปซ์ มักจะดำเนินการในช่วงอุณหภูมิ 150-300°C เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้เกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นและอัตราการเปลี่ยนแปลงสูงขึ้น แต่จะมีแนวโน้มที่จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นมีเทน เป็นผลให้อุณหภูมิที่ใช้ในการดำเนินการอยู่ในช่วงอุณหภูมิต่ำ ส่วนการเพิ่มความดันนำไปสู่อัตราการเปลี่ยนแปลงที่สูงขึ้นและมีแนวโน้มที่จะเกิดผลิตภัณฑ์เป็นแอลเคนไฮยาว โดยทั่วไปมักใช้ความดันตั้งแต่ 1-10 บรรยากาศ

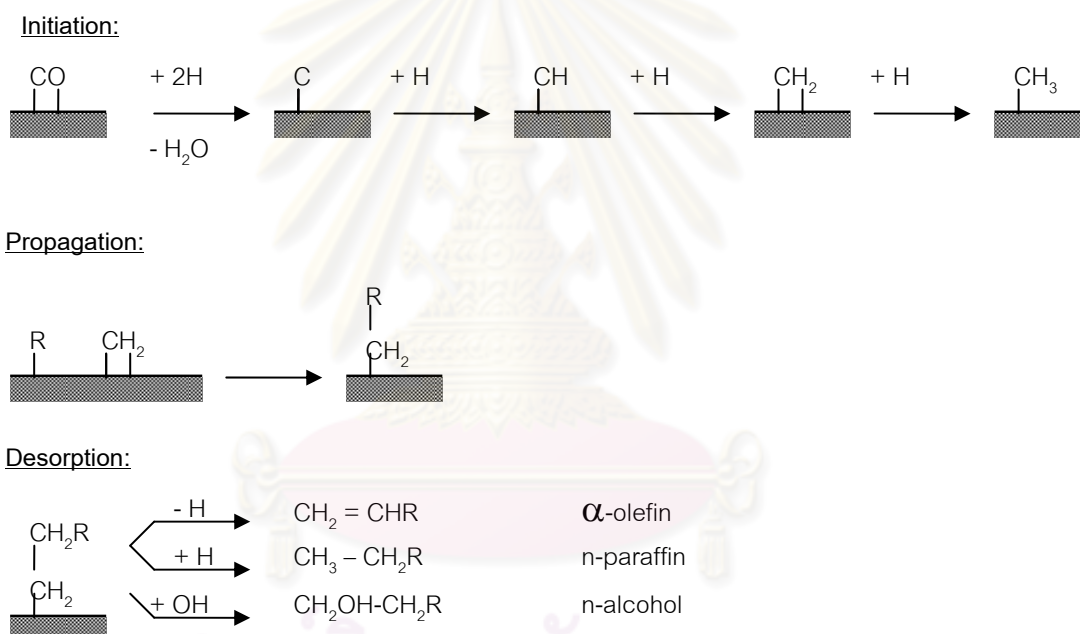
อัตราส่วนระหว่างแก๊สไฮโดรเจน/แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ขึ้นอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ และแหล่งที่มาของแก๊สสังเคราะห์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการนี้ คือ โคบอลต์มีอัตราส่วนระหว่างแก๊สไฮโดรเจน/แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เหมาะสมเป็น 1.8-2.1 แต่เมื่อใช้แก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากถ่านหินหรือชีวมวลจะได้ในอัตราส่วนระหว่างแก๊สไฮโดรเจน/แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่า 1

2.1.2 วิธีปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์

การสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์ คือปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน [4] ซึ่งมอนอเมอร์ถูกผลิตจากสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังนั้นวิธีปฏิกิริยาแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน

1. การเกิดสายโซ่เริ่มต้น (generation of the chain initiator)
2. การเติบโตของสายโซ่ (chain growth or propagation)
3. การหลุดออกจากตัวดูดซับ (chain growth termination or desorption)

กลไกการเกิดแอลคิล



ภาพที่ 2.1 กลไกการเกิดแอลคิลในการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์ [4]

2.1.3 การควบคุมการเลือกเกิดในการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์

การควบคุมการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์สามารถควบคุมโดยใช้ปัจจัยเดียวกับปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อค่าแอลฟา (ความสามารถในการเกิดสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน) [4] ปัจจัยหลัก คือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา, โลหะที่นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา, องค์ประกอบแก๊สโดยเฉพาะอย่างยิ่งความดันย่อยของแก๊สที่มาสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์

2.1.3.1 อุณหภูมิ

การเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ทำให้จำนวนผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอนสูงลดลง เนื่องจากการออกจากตัวดูดซับ (desorption) ของพื้นผิวเป็นขั้นตอนสุดท้ายในการทำปฏิกิริยา และการออกจากตัวดูดซับเป็นกระบวนการดูดซับความร้อน ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิไปเพิ่มอัตราการแพร่ออก ส่งผลให้มวลโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ต่ำลง ในทางเทอร์โมไดนามิกการเกิดมีเทนเกิดได้ดีกว่าผลิตภัณฑ์ที่มีมวลโมเลกุลสูงในทุกอุณหภูมิของการฟิสเชอร์-ทรอปซ์

2.1.3.2 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งสำหรับปฏิกิริยาฟิสเชอร์-ทรอปซ์มีความหลากหลายมาก แต่ที่พบมากที่สุดเป็นโลหะทรานซิชัน ได้แก่ โคบอลต์ เหล็ก รูทีเนียม และนิกเกิล ซึ่งนิกเกิลเกิดมีเทนมากในภาวะความดันต่ำ และที่ความดันสูงเกิดการรวมตัวเป็นไฮระเฮนิกเกิลคาร์บอนิล ทำให้นิกเกิลหายไปจากเครื่องปฏิกรณ์ ดังนั้นนิกเกิลจึงไม่เป็นที่นิยม สำหรับรูทีเนียมมีราคาสูง ในความเป็นจริงเมื่อประยุกต์ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมต้องใช้ปริมาณมาก จึงเหลือโลหะสองตัวที่เหมาะสม คือ เหล็กและโคบอลต์

ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์มีความว่องไวสูง แต่ธาตุเหล็กเหมาะสำหรับแก๊สสังเคราะห์ที่มีไฮโดรเจนต่ำ เช่น แก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากถ่านหิน เนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ นอกจากนั้นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานโดยปกติจะมีโปรโมเตอร์ (promoter) เช่น โปแทสเซียมและทองแดง โลหะแอลคาไลกลุ่มที่ 1 โปแทสเซียมเป็นพิษของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ แต่เป็นโปรโมเตอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องการตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวมากเพื่อช่วยเพิ่มพื้นที่ผิว เช่น ซิลิกา อลูมินา หรือซีโอไลต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์มีความว่องไวต่อการสังเคราะห์ฟิสเชอร์-ทรอปซ์มากกว่าเมื่อวัดดูดีเป็นแก๊สธรรมชาติ เนื่องจากแก๊สธรรมชาติมีอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อคาร์บอนสูง จึงเกิดวอเตอร์แก๊สซิฟต์ต่ำเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ และตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กใช้สำหรับวัตถุดิบที่มีคุณภาพต่ำ เช่น ถ่านหิน หรือชีวมวล ซึ่งแตกต่างจากโลหะอื่นที่ใช้สำหรับกระบวนการนี้ (Co, Ni, Ru) ซึ่งยังคงอยู่ในสภาพโลหะในระหว่างการสังเคราะห์ อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กมีแนวโน้มที่จะเกิดหลายวัฏภาค รวมถึงออกไซด์และคาร์ไบด์ระหว่างเกิดปฏิกิริยา การเปลี่ยนแปลงเหล่านี้มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาและการแตกหักของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาฟิสเชอร์-ทรอปซ์มีความไวต่อการปนเปื้อนจากสารประกอบซัลเฟอร์ โปรโมเตอร์ยังมีอิทธิพลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ด้วย ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เหล็ก หรือโคบอลต์ โดยการเติมโปรโมเตอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

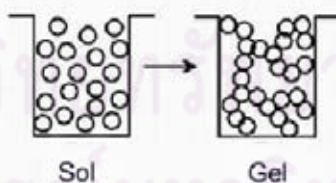
โคบอลต์เป็นการเพิ่มค่าการเลือกเกิด C_{5+} และ CO_2 ในขณะที่ค่าการเลือกเกิดมีเทนและ C_2-C_4 ลดลง รวมถึงอัตราส่วนระหว่างโอเลฟินและพาราฟินเพิ่มขึ้น

2.1.3.3 แก๊สองค์ประกอบ, ความดันย่อย และความดันรวม

ปริมาณมอนอเมอร์มีมากยิ่งมีความสามารถในการเกิดสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน 2 ชั้นตอนหลักที่นำไปสู่การเกิด chain termination คือการหลุดออกจากตัวดูดซับของสายโซ่เป็นผลิตภัณฑ์แอลคีน และไฮโดรจีเนชันของสายโซ่เป็นผลิตภัณฑ์แอลเคน ยิ่งความดันย่อยของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำ พื้นที่ผิวที่ถูกควบคุมโดยมอนอเมอร์ยิ่งน้อย ดังนั้นการหลุดออกจากตัวดูดซับจึงเกิดได้ดี ยิ่งความดันย่อยของไฮโดรเจนมีมาก ยิ่งเพิ่มความสามารถในการเกิด chain termination โดยการไฮโดรจีเนชัน ทั้งหมดอาจให้เหตุผลได้ว่ายิ่งอัตราส่วนระหว่างแก๊สไฮโดรเจน/แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มาก ยิ่งเพิ่มความสามารถในการเกิด chain termination และยิ่งเกิดมีเทนได้ดี แต่เกิดไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลต่ำ

2.2 กระบวนการโซล-เจล (Sol-gel)

กระบวนการผลิตโดยวิธีโซล-เจล [5,6] เป็นกระบวนการผลิตที่มีประโยชน์หลายอย่างในการผลิตเซรามิกและแก้ว โดยเฉพาะอย่างยิ่งวัสดุที่ต้องการความบริสุทธิ์สูง โดยทั่วไปกระบวนการโซล-เจล เป็นกระบวนการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า “โซล” ซึ่งส่วนมากอยู่ในรูปของสารแขวนลอยที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอน เป็นของแข็งที่เรียกว่า “เจล” ดังภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงสถานะจากโซลเป็นเจล [7]

เทคนิคโซล-เจล เป็นกระบวนการหนึ่งที่มีการนำมาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวาง เนื่องจากสามารถปรับเปลี่ยนรูปทรงของตัววัสดุได้ตามต้องการ นอกจากนี้ยังมีคุณสมบัติเด่นคือเป็นเทคนิคในการผลิตเส้นใยซิลิกาที่มีคุณภาพ และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานวิจัยอื่นๆ ได้ ผลิตภัณฑ์ประเภทซิลิเกตเจล (เจลที่มีโครงสร้างพื้นฐานเป็น SiO) ถูกนำมาใช้ในเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาคอนเดนเซชันพอลิเมอไรเซชันของซิลิกอนแอลคอกไซด์ ซึ่งมีสูตรทั่วไป

คือ $\text{Si}(\text{OR})_4$ โดยส่วนใหญ่แล้วหมู่ R คือ เมทิลหรือเอทิล ซึ่งสารตั้งต้นที่นิยมใช้มีชื่อและตัวอย่าง ดังนี้

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ tetramethoxysilane TMOS

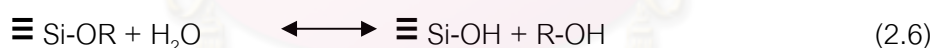
$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ tetraethoxysilane TEOS

TEOS (tetraethoxysilane) เป็นหนึ่งในสารประกอบที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์เจล เนื่องจากสาร TEOS สามารถทำปฏิกิริยากับน้ำ (Hydrolysis) ได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งปฏิกิริยาที่สมบูรณ์จะขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำ แอลกอฮอล์ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้

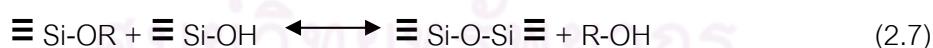
2.2.1 กระบวนการโซล-เจลของซิลิกอนแอลคอกไซด์

กระบวนการโซล-เจลของซิลิกอนแอลคอกไซด์ [8,9,10] เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสตามด้วยปฏิกิริยาคอนเดนเซชันโพลีเมอร์ไรเซชันของซิลิกอนแอลคอกไซด์ (Si-O-R) และมีกรดเกลือ (mineral acid เช่น HCl) หรือเบส (เช่น NH_3) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหมู่ฟังก์ชัน (หมู่แอลคอกไซด์ ($-\text{OR}$) และหมู่ไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$)) เนื่องจากน้ำและแอลคอกไซด์ไม่ละลายเข้าด้วยกัน จึงต้องมีตัวทำละลายที่ทำให้สารทั้งสองรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกัน เช่น แอลกอฮอล์ แต่อย่างไรก็ตามเจลสามารถเตรียมจากซิลิกอนแอลคอกไซด์และน้ำ (siliconalkoxyde-water) โดยปราศจากการเติมตัวทำละลาย เนื่องจากในปฏิกิริยาเกิดแอลกอฮอล์เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการโซล-เจล [8] ร่วมกับปฏิกิริยาย้อนกลับ มีดังนี้

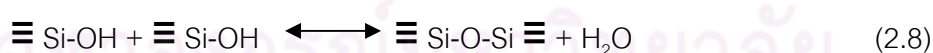
ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส



ปฏิกิริยาคอนเดนเซชันที่ผลิตแอลกอฮอล์



ปฏิกิริยาคอนเดนเซชันที่ผลิตน้ำ



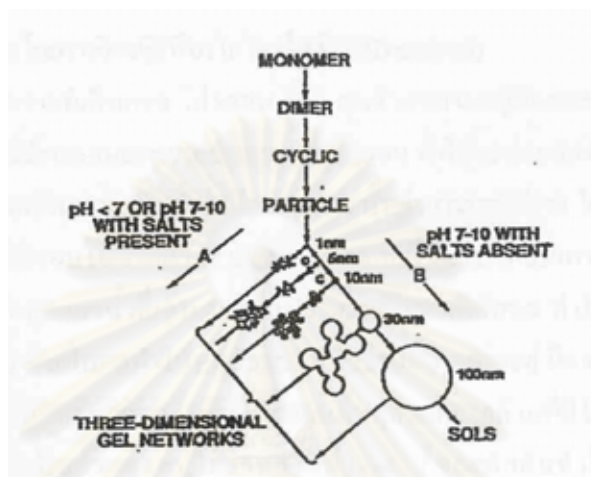
ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (สมการที่ 2.6) เกิดจากการแทนที่หมู่แอลคอกไซด์ ($-\text{OR}$) ด้วยหมู่ไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$) ตามด้วยปฏิกิริยาคอนเดนเซชันซึ่งเกิดจากการรวมหมู่ซิลิกอนอล ($-\text{Si-OH}$) เพื่อสร้างพันธะไซโลเซน ($-\text{Si-O-Si}$) เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (by product) เป็นแอลกอฮอล์ (R-OH) (สมการที่ 2.7) หรือน้ำ (สมการที่ 2.8) ซึ่งในภาวะทั่วไป การเริ่มต้นของปฏิกิริยาคอนเดนเซชันจะเกิดขึ้นก่อนปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะเสร็จสมบูรณ์เนื่องจากน้ำ และซิลิกอนแอลคอกไซด์ไม่ละลายเข้ากันจึงนิยมใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลายร่วม แต่อย่างไรก็ตามเจลสามารถเตรียมได้จากการผสมของซิลิกอนแอลคอกไซด์และน้ำ โดยไม่ต้องอาศัยตัวทำละลายร่วมเพราะ

แอลกอฮอล์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสมีปริมาณเพียงพอที่จะทำให้สารตั้งต้นทั้งสองละลายเข้ากันได้ ลำดับของการเกิดปฏิกิริยาเหล่านี้รวมทั้งการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ในระบบที่มีและไม่มีแอลกอฮอล์จะมีผลต่อลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นซึ่งจะกล่าวต่อไป

ในกระบวนการโซล-เจลผลิตภัณฑ์เบื้องต้นคือโซล เมื่อปล่อยให้ทิ้งไว้โซลจะค่อยๆ เกิดพันธะเชื่อมต่อกันเป็นเจลซึ่งจะเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย โซลจะสามารถเกิดได้ 2 ลักษณะ คือ พาร์ติคูลาร์โซล (particulate sols) โดยทั่วไปเมื่อโซลมีขนาดมากกว่า 5 นาโนเมตร และพอลิเมอร์ิกโซล (polymeric sols) ในกรณีที่โซลมีขนาดน้อยกว่า 1 นาโนเมตร ทำให้เจลที่เกิดตามมาแบ่งออกเป็น 2 ลักษณะเช่นเดียวกัน คือ พาร์ติคูลาร์เจล (particulate gels) และพอลิเมอร์ิกเจล (polymeric gels) โดยที่พาร์ติคูลาร์เจล หมายถึง มวลลักษณะยึดหยุ่นได้เกิดจากอนุภาคโซลเชื่อมโยงกันอย่างแรงที่ผิว (surface force) เช่น แรงแวนเดอร์-วาลส์ เกิดเป็นโครงสร้างขึ้น ส่วนพอลิเมอร์ิกเจล หมายถึง มวลลักษณะยึดหยุ่นได้ซึ่งเกิดจากการเชื่อมโยงโซลด้วยพันธะโควาเลนต์

การเกิดเจลทั้งสองลักษณะสามารถอธิบายได้ดังต่อไปนี้ ในกรณีของพาร์ติคูลาร์เจล สามารถอธิบายได้โดยอาศัยภาพที่ 2.3 ซึ่ง Engelhardt และคณะ (1977) และ Iler (1979) พบว่าระบบที่มีน้ำปริมาณมากเกินพอและไม่ใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลายร่วม ลักษณะของเจลที่เกิดขึ้นจะขึ้นอยู่กับค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายน้ำ กล่าวคือ ที่ค่าความเป็นกรด-ด่างต่ำกว่า 7 อนุภาคที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็กมาเกาะด้วยแรงแวนเดอร์-วาลส์ ลักษณะเช่นนี้สามารถเกิดขึ้นในระบบที่มีค่าความเป็นกรด-ด่างสูงขึ้นไป (ค่าความเป็นกรด-ด่างในช่วง 7-10) เมื่อมีเกลืออยู่ในระบบ เนื่องจากเกลือทำหน้าที่ลดแรงผลักระหว่างอนุภาค ทำให้อนุภาคเกาะตัวกันเป็นโครงข่ายเจลได้ง่ายขึ้น ส่วนในระบบที่มีค่าความเป็นกรด-ด่างอยู่ในช่วง 7-10 และไม่มีเกลือ อนุภาคจะโตขึ้นมากเป็นโซลที่เสถียร ซึ่งจะไม่สามารถเกาะตัวเป็นเจลได้ สำหรับกลไกการเกิดเจลในกรณีของพาร์ติคูลาร์เจล ปฏิกิริยาคอนเดนเซชันเกิดในทางที่จะได้พันธะไฮโดรเจนมากที่สุด และเหลือกลุ่มไฮดรอกซิล (-OH) น้อยที่สุดอยู่ที่ปลายของโมเลกุล ดังนั้นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาคอนเดนเซชันเกิดขึ้นอย่างเป็นลำดับ โดยเริ่มจากมอนอเมอร์ ไดเมอร์ ไตรเมอร์ที่เป็นเส้นตรง ไตรเมอร์ที่เป็นวง เตตระเมอร์ที่เป็นวง จนกระทั่งได้วงของพอลิเมอร์ที่ใหญ่ขึ้น จนเกิดเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้นนั่นเอง (ภาพที่ 2.4) จะเห็นได้ว่าการเกิดอนุภาคในลักษณะนี้จะต้องอาศัยปัจจัย 2 ประการ คือ การแตกตัวของวงพอลิเมอร์ (depolymerization) ซึ่งเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของสมการที่ 2.7 หรือ 2.8 และการเติมมอนอเมอร์เข้าสู่วงพอลิเมอร์พบว่าการเพิ่มขนาดอนุภาคจะหยุดเมื่อความแตกต่างระหว่างความสามารถในการละลายของอนุภาค (การละลายพันธะของไฮโดรเจน) ที่เล็กที่สุดและอนุภาคที่ใหญ่ที่สุดเพียง 2-3 ส่วนในด้านส่วน เท่านั้น จากนั้นแต่ละอนุภาคซึ่งมีลักษณะเป็นคอลลอยด์อยู่ใน

ของเหลวเกิดแรงดึงดูดซึ่งกันและกันและกันด้วยแรงวันเดอร์-วาลส์เกาะกันเป็นโซ่ของอนุภาค จนกระทั่งเกิดเป็นโครงข่ายซึ่งแผ่ขยายในตัวกลางที่เป็นของเหลวที่มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นจนมีลักษณะเป็นเจล การเพิ่มขนาดของอนุภาคและการเกาะกลุ่มของอนุภาคสามารถที่จะเกิดขึ้นพร้อมกันได้ขึ้นอยู่กับภาวะที่ใช้ในการทดลอง



ภาพที่ 2.3 พฤติกรรมการเกิดพอลิเมอร์ของอนุภาคซิลิกาในน้ำ (A) ในสารละลายกรดหรือมีการเติมเกลือ อนุภาครวมกลุ่มกันเป็นโครงข่าย 3 มิติ และเกิดเป็นเจล (B) ในสารละลายเบสอนุภาคขนาดใหญ่เกิดขึ้นและจำนวนอนุภาคลดลง

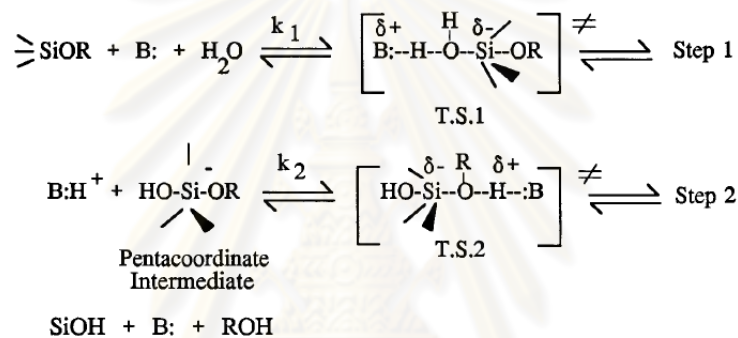
ส่วนในกรณีของพอลิเมอร์เจล จากกระบวนการโซล-เจลที่สภาพความเป็นกรด-ต่างต่ำ (ค่าความเป็นกรด-ด่างน้อยกว่า 7) โดยเฉพาะในระบบสารละลายแอลกอฮอล์-น้ำ อัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน (สมการที่ 2.7 และ 2.8) จะต่ำกว่าในระบบสารละลายน้ำภายใต้ภาวะเหล่านี้ Iler (1979) เสนอว่า การแตกวงพอลิเมอร์เกิดน้อยที่สุดปฏิกิริยาคอนเดนเซชันจะเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้ เพราะพันธะไฮโดรเจนไม่สามารถถูกไฮโดรไลซ์ กระบวนการคอนเดนเซชันจะคล้ายคลึงกับการเกิดปฏิกิริยาคอนเดนเซชันของมอนอเมอร์ของสารอินทรีย์เป็นสายโซ่ ทำให้เจลเกิดขึ้นในลักษณะโครงข่ายโมเลกุลพอลิเมอร์สามมิติ จากที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่าโครงสร้าง และสมบัติของผลิตภัณฑ์ จากกระบวนการโซล-เจลของซิลิกอนแอลคอกไซด์จะขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาที่สำคัญหลายๆ ปฏิกิริยา ได้แก่ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน และปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาทั้งสอง ซึ่งกล่าวถึงรายละเอียดในหัวข้อต่อไป

2.2.2 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)

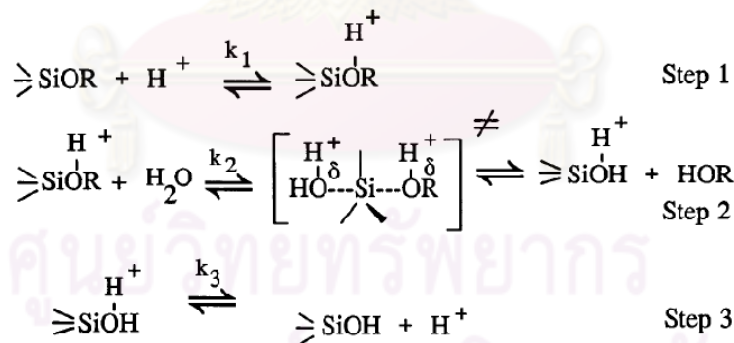
ในกระบวนการโซลเจล มีปฏิกิริยาสำคัญ 2 ปฏิกิริยาซึ่งมีผลทำให้เกิดสารละลายโซลและเกิดเจล โดยปฏิกิริยาที่สำคัญทั้ง 2 คือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน ดังที่ได้กล่าว

มาแล้ว เนื่องจากน้ำและแอลคอกไซด์เลนไม่ละลายเข้าด้วยกัน จึงต้องมีตัวทำละลายที่ทำให้สารทั้งสองรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกัน เช่น แอลกอฮอล์ แต่อย่างไรก็ตามเจลสามารถเตรียมจากซิลิกอนแอลคอกไซด์และน้ำ (siliconalkoxyde-water) โดยปราศจากการเติมตัวทำละลาย เนื่องจากในปฏิกิริยาเกิดแอลกอฮอล์เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์ กรดหรือเบสอาจถูกนำมาใช้ทั้งสองกรณีปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นโดยนิวคลีโอฟิลิก (nucleophilic) ของไฮโดรเจนที่มีอยู่ในน้ำกับอะตอมซิลิกอน กลไกปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสถูกศึกษาโดย Osterholz และ Pohl ซึ่งใช้แอลคิลไตรแอลคอกไซด์เลนแทนเตตระแอลคอกไซด์เลน กลไกของสารประกอบทั้งสองชนิดแสดงดังภาพที่ 2.4ก และ 2.4ข กระบวนการเบสคะตะไลซ์ไฮโดรไลซิสมีทั้งหมด 2 ขั้นตอน



ภาพที่ 2.4ก กลไกการเกิดเบสคะตะไลซ์ไฮโดรไลซิสของไซเลนเอสเทอร์ [10]

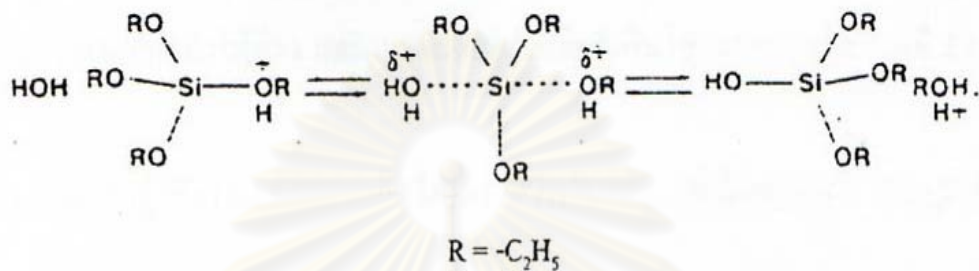


ภาพที่ 2.4ข กลไกการเกิดไฮโดรเนียมคะตะไลซ์ไฮโดรไลซิสของไซเลนเอสเทอร์ [10]

กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)

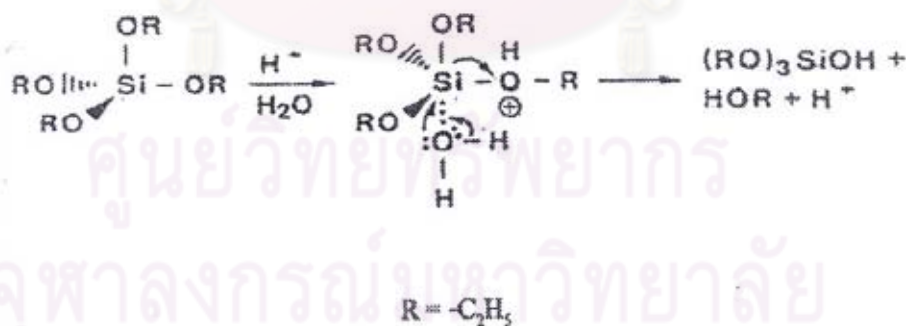
ในภาวะที่เป็นกรด โปรตอน (H⁺) จะเข้าเกาะหมู่แอลคอกซีของ TEOS (-OC₂H₅) และเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนออกจากอะตอมของซิลิกอน ทำให้อะตอมของซิลิกอนไม่เสถียร และชอบที่จะรับอิเล็กตรอนเข้ามาทดแทนทำให้โมเลกุลของน้ำเข้ามาเกาะได้ง่าย โดยโมเลกุลของน้ำเข้ามาเกาะที่อะตอมของซิลิกอนในด้านตรงข้ามกับหมู่แอลคอกซีที่มีโปรตอนเกาะอยู่ และเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากโมเลกุลของน้ำที่เข้ามาเกาะไปยังอะตอมของซิลิกอน ทำให้โมเลกุลของน้ำ

กลายเป็นประจุบวกอ่อนๆ ซึ่งเป็นผลทำให้หมู่แอลคอกซีที่มีโปรตอนเกาะอยู่ มีความเป็นประจุบวกลดลง และหลุดออกกลายเป็นแอลกอฮอล์ และโปรตอนก็หลุดออกจากด้านที่มีโมเลกุลน้ำเกาะอยู่พร้อมกันนั้นผลของความเข้มข้นของหมู่ไฮดรอกไซด์ (OH-) ก็จะทำให้พันธะของหมู่แอลคอกซีทั้ง 3 หมู่อยู่ในตำแหน่งที่กลับด้านกันกับตำแหน่งเดิมในโครงสร้าง Tetrahedron ของโมเลกุลซิลิกอนโดยขั้นตอนต่างๆ เกิดขึ้นดังภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 กลไกการเกิดไฮโดรไลซิสของ TEOS ที่เกิดการกลับด้านของโมเลกุลในโครงสร้าง Tetrahedron ของซิลิกอน [8]

นอกจากนี้ยังมีผู้เสนอกลไกการเกิดไฮโดรไลซิสอีกแบบหนึ่งที่โครงสร้างของผลิตภัณฑ์ไม่กลับกับโครงสร้างเดิมซึ่งเกิดขึ้นดังภาพที่ 2.6 โดยโปรตอนและโมเลกุลของน้ำจะเข้าเกาะกับโมเลกุลของ TEOS พร้อมๆ กัน จากนั้นจะเกิดการดึงอิเล็กตรอนจากอะตอมของออกซิเจนของน้ำมาที่ตำแหน่งของหมู่แอลคอกซีที่มีโปรตอนเกาะอยู่ ทำให้เสถียรกลายเป็นแอลกอฮอล์ และหลุดออกจากโมเลกุล TEOS พร้อมๆ กันนั้นโปรตอนก็หลุดออกจากโมเลกุลของน้ำที่เกาะอยู่กับซิลิกอน



ภาพที่ 2.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ TEOS ที่ไม่เกิดการกลับด้านของโมเลกุลในโครงสร้าง Tetrahedron ของซิลิกอน [8]

2.2.3 ปฏิกิริยาcondensation (Condensation)

พอลิเมอร์เซชันเพื่อสร้างพันธะไฮโดรเจนเกิดขึ้นได้ทั้งจากปฏิกิริยาcondensationของแอลกอฮอล์ (สมการที่ 2.7) และสมการcondensationของน้ำ (สมการที่ 2.8) ผลิตภัณฑ์จาก

คอนเดนเซชันสามารถเกิดขึ้นได้ทั้งในลักษณะที่เป็นพาร์ทิควเลทเจลและพอลิเมอร์เจล นอกจากนี้ยังสามารถเกิดเป็นอนุภาคคอลลอยด์ที่เสถียรที่ไม่สามารถเกิดเป็นเจลได้ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับภาวะที่ใช้ในการทดลองดังได้กล่าวไว้ข้างต้น ปฏิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบควบแน่นสามารถเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่อง โครงข่ายโมเลกุลจึงมีขนาดใหญ่ขึ้นเรื่อยๆ เช่นเดียวกับการเกิดพอลิเมอร์ทั่วไป ลักษณะโครงข่ายของโซลเกิดได้หลายลักษณะขึ้นอยู่กับภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ สามารถแบ่งตามลักษณะโครงข่ายที่เกิดขึ้นได้ดังนี้

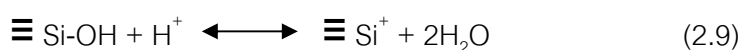
1. การเกิดแบบโครงข่ายอนุภาค (particle networks) เจลที่ได้จากโครงข่ายอนุภาค ลักษณะนี้จะมีความหนาแน่นต่ำและไม่สม่ำเสมอ ซึ่งเกิดจากการเกาะตัวกันของกลุ่มก้อน และสามารถเกิดเป็นอนุภาคผงขนาดเล็กได้
2. การเกิดเป็นโครงข่ายกลุ่มก้อน (aggregate networks) เจลที่ได้จากโครงข่ายอนุภาค ลักษณะนี้มีความหนาแน่นสูงและไม่สม่ำเสมอ เกิดจากการเกาะตัวของกลุ่มก้อนอนุภาคขนาดเล็กมาเกาะตัวกันอย่างรวดเร็วกลายเป็นโครงข่ายที่แข็งแรงในที่สุด
3. การเกิดเป็นโครงข่ายพอลิเมอร์ (polymer networks) เจลที่ได้จะมีความหนาแน่นสูงและสม่ำเสมอเกิดจากกระบวนการเชื่อมขวางของพอลิเมอร์

กลไกการเกิดปฏิริยาคอนเดนเซชัน (Condensation)

โดยทั่วไปแล้วปฏิริยาคอนเดนเซชันจะเป็นไปตามสมการที่ 2.7 และ 2.8 และจากการที่มีผู้ศึกษาเพิ่มเติมจึงทำให้ทราบถึงผลของ Acid-catalyzed และ Base-catalyzed ในปฏิริยาคอนเดนเซชัน และกลไกการเกิดปฏิริยาคอนเดนเซชันในภาวะที่เป็น acid-catalyzed และ base-catalyzed ซึ่งมีกลไกต่างๆ ดังนี้

Acid-catalyzed condensation

ในระบบ Aqueous silicate จะสังเกตได้ว่า gel time จะมีค่าลดลงเมื่อ pH ต่ำกว่าจุด isoelectric ของ silicate ซึ่งมีค่าเท่ากับ 2 จึงทำให้มีผู้เสนอว่ากลไกของ acid-catalyzed condensation นั้นเกี่ยวข้องกับกลไก protonated silanol จะทำให้ silicon มีความเป็น electrophilic มากขึ้นและไวต่อการทำปฏิริยาต่อไป ดังแสดงในสมการ



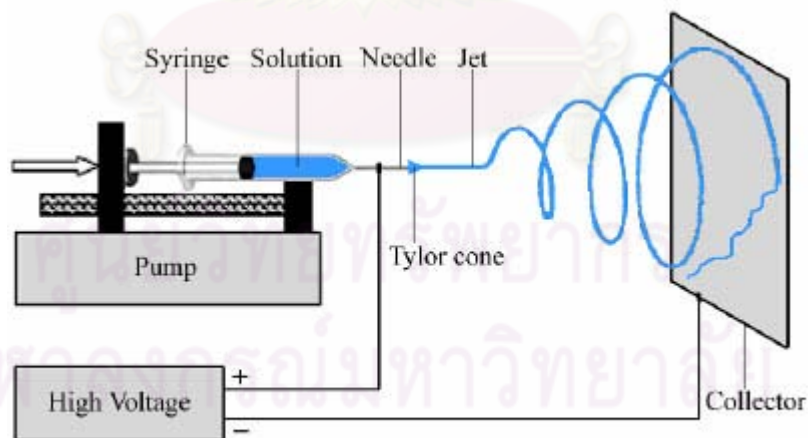
Based-catalyzed condensation

กลไกปฏิกิริยาcondensationในระบบ Aqueous silicate แบบ Based-catalyzed ที่ได้รับการยอมรับอย่างกว้างขวางนั้นเกี่ยวข้องกับกระบวนการที่ nucleophilic deprotonated silanol ทำปฏิกิริยากับ neutral silicate โดยปฏิกิริยานี้จะเกิดเมื่อค่า pH สูงกว่าจุด isoelectric ของ silica



2.3 เทคนิคอิเล็กโทรสปินนิง (Electrospinning)

เทคนิคอิเล็กโทรสปินนิงเป็นเทคนิค [11,12] ที่ใช้ประจุไฟฟ้าในการผลิตเส้นใยพอลิเมอร์ให้มีขนาดตั้งแต่นาโนเมตรจนถึงไมโครเมตร ทำให้ได้เส้นใยที่มีลักษณะเฉพาะ อาทิ มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง (specific surface area) อัตราส่วนยาวต่อกว้างสูง (aspect ratio) และความพรุนตัวสูง (porosity) ทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย เช่น ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ (optoelectronic) เทคโนโลยีเซ็นเซอร์ (sensor technology) การเปลี่ยนอัตราการเกิดปฏิกิริยา (catalysis) การกรอง และการแพทย์ เป็นต้น เครื่องอิเล็กโทรสปินนิงประกอบด้วย หลอดฉีดยาสำหรับบรรจุสารละลายพอลิเมอร์กับแหล่งจ่ายไฟแรงดันสูง (10-50 กิโลโวลต์) และแผ่นเก็บที่เชื่อมต่อสายดิน



ภาพที่ 2.7 แผนภาพของกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง [13]

หลักการเกิดเส้นใย

เริ่มจากการให้ศักย์ไฟฟ้ากำลังสูงแก่สารละลายพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนทำให้หยดของพอลิเมอร์ที่บริเวณปลายช่องเปิดของหลอดบรรจุ ซึ่งมีลักษณะเป็นทรงกลม เกิดการเปลี่ยนแปลง

รูปร่างเป็นลักษณะทรงกรวย ทั้งนี้ เป็นผลเนื่องมาจากการผลัดกันของประจุไฟฟ้าที่เกิดขึ้น เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าขึ้นไปอีกส่วนยอดโคนจะมีการสะสมของประจุเพิ่มมากขึ้นทำให้แรงผลัดกันของประจุที่เพิ่มขึ้นนี้มากกว่าแรงดึงดูดของสารละลายพอลิเมอร์ ทำให้เกิดกระแสพอลิเมอร์ พุ่งออกมาและจะพุ่งไปยังอุปกรณ์รองรับ แนวทางเคลื่อนที่ของกระแสพอลิเมอร์นี้ จะเป็นเส้นตรงในช่วงแรก โดยระยะเป็นเส้นตรงนี้จะขึ้นกับค่าอัตราส่วนระหว่างศักย์ไฟฟ้าต่อระยะทางจาก ปลายช่องเปิดถึงอุปกรณ์รองรับหลักการเกิดเส้นใย โดยกระบวนการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้านี้แบ่งออกได้เป็น 3 ขั้นตอนด้วยกัน ได้แก่

1. ขั้นตอนการเกิดกระแสพอลิเมอร์
2. ขั้นตอนการยืดตัวของกระแสพอลิเมอร์ในระหว่างที่เคลื่อนตัวจากปลายช่องเปิดไปยังฉากรับ
3. ขั้นตอนการแข็งตัวของกระแสพอลิเมอร์เป็นเส้นใย

2.3.1 ปัจจัยจากสารละลายพอลิเมอร์

สมบัติของสารละลายพอลิเมอร์มีอิทธิพลอย่างมากในกระบวนการอิเล็กทรอนิกส์ปิคนิค และมีผลต่อลักษณะเส้นใย แรงตึงผิวเป็นส่วนหนึ่งที่ทำให้เกิดเม็ดปิดในระหว่างการยืด ความหนืดของสารละลาย และสมบัติทางไฟฟ้าเป็นตัวกำหนดการขยายลำของเหลวให้ยาวขึ้น สิ่งเหล่านี้ก็กลับมีผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใย

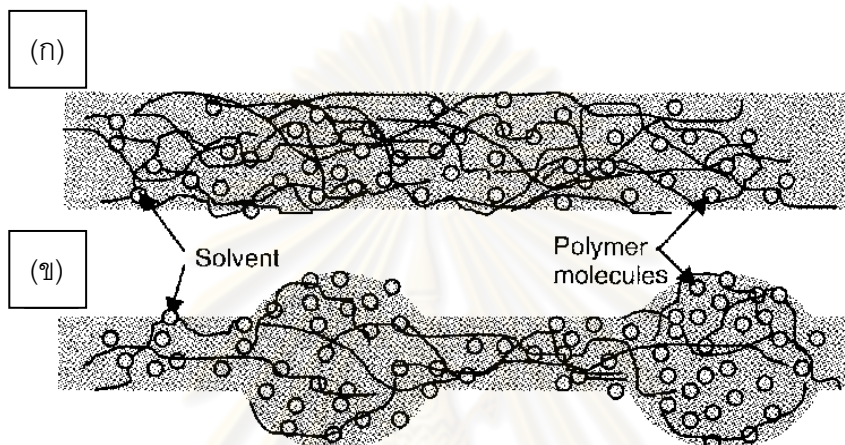
2.3.1.1 ความหนืด

ความหนืดของสารละลายมีผลต่อกระบวนการอิเล็กทรอนิกส์ปิคนิคและลักษณะเส้นใย โดยทั่วไปความหนืดของสารละลายมีความสัมพันธ์กับการขยายตัวของสายโซ่โมเลกุลพอลิเมอร์ภายในสารละลาย เมื่อความหนืดของสารละลายต่ำเกินไป อิเล็กทรอนิกส์ปิคนิคอาจเกิดขึ้น และอนุภาคพอลิเมอร์เกิดการรวมตัวแทนที่การเกิดเส้นใย ที่ความหนืดต่ำสายโซ่พอลิเมอร์เกิดการเชื่อมโยงกันน้อย มีความเป็นไปได้ที่จะเกิดเม็ดปิดแทนการเกิดเส้นใยที่มีพื้นผิวเรียบ ดังนั้นปัจจัยที่มีผลกระทบต่อความหนืดของสารละลายจะมีผลต่อกระบวนการอิเล็กทรอนิกส์ปิคนิค และเส้นใยด้วย

2.3.1.2 แรงตึงผิว

การเริ่มต้นในกระบวนการอิเล็กทรอนิกส์ปิคนิคต้องการสารละลายที่มีประจุ และแรงที่เกิดขึ้นต้องมีค่ามากกว่าแรงตึงผิวของสารละลายนั้น อย่างไรก็ตามลำของเหลว (jet) ที่เดินทางไปยังฉากรับ แรงตึงผิวอาจเป็นสาเหตุให้เกิดเม็ดปิดในลำของเหลว แรงตึงผิวมีผลกระทบในการลด

พื้นที่ผิวต่อหนึ่งหน่วยมวลของของเหลว ในกรณีที่มีความเข้มข้นของโมเลกุลของตัวทำละลายอิสระ (free solvent molecules) สูงเกินไป โมเลกุลตัวทำละลายเกิดการรวมตัวกลายเป็นรูปทรงกลม ความหนืดสูงกว่าจะหมายถึงเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของตัวทำละลายและพอลิเมอร์ ดังนั้นเมื่อสารละลายถูกยืดออกภายใต้อิทธิพลของประจุ โมเลกุลของตัวทำละลายจะมีแนวโน้มแยกออกจากโมเลกุลของพอลิเมอร์ การลดมีแนวโน้มการรวมตัวกันของโมเลกุลตัวทำละลายภายใต้อิทธิพลของแรงดึงผิวแสดงดังภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.8 (ก) ความหนืดสูง, โมเลกุลตัวทำละลายเกิดแรงยึดเหนี่ยวกับโมเลกุลของพอลิเมอร์ (ข) ความหนืดต่ำ, โมเลกุลตัวทำละลายมีแนวโน้มรวมตัวภายใต้การกระทำของแรงดึงผิว [12]

สารละลายส่วนใหญ่มีแนวโน้มความหนืด และแรงดึงผิวไปในทางเดียวกัน สารที่ใช้เป็นตัวทำละลาย เช่น เอทานอลมีแรงดึงผิวต่ำ ดังนั้นสามารถเติมเพื่อให้เกิดเส้นใยที่มีลักษณะเรียบ อีกวิธีที่ช่วยลดแรงดึงผิวคือการเติมสารลดแรงดึงผิว (surfactant) ลงในสารละลาย การเติมสารลดแรงดึงผิวพบว่าให้เส้นใยที่มีความสม่ำเสมอ

2.3.2 ปัจจัยภายในกระบวนการ

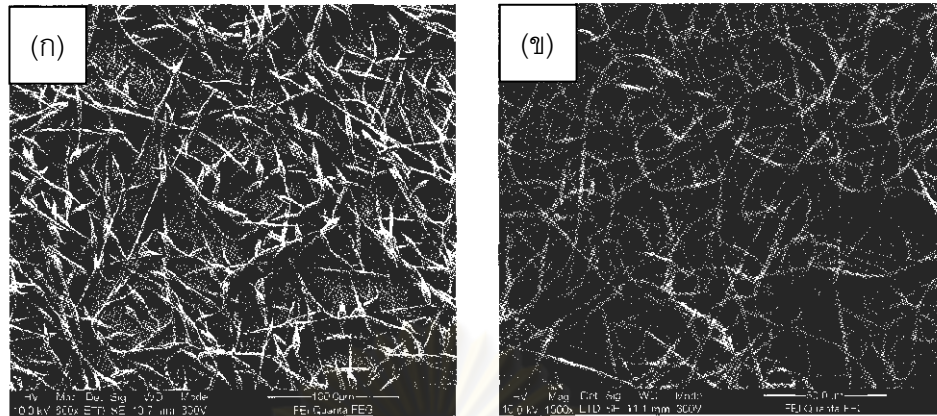
ตัวแปรอื่นๆ ที่สำคัญที่มีผลต่อกระบวนการอิเล็กทรอนิกส์ปิ้งคือ ปัจจัยภายนอกที่มีอิทธิพลต่อลำของเหลว รวมทั้งแหล่งกำเนิดไฟฟ้าความต่างศักย์สูง (High voltage), อัตราการป้อน, อุณหภูมิของสารละลาย, เส้นผ่านศูนย์กลางเข็ม และระยะทางระหว่างปลายเข็มถึงฉากรับ (distance between the needle tip and collector, TCD) ตัวแปรเหล่านี้มีผลกระทบต่อลักษณะเส้นใยอย่างแน่นอน ถึงแม้ว่าจะมีผลกระทบน้อยกว่าตัวแปรของสารละลายก็ตาม

2.3.2.1 ความต่างศักย์

สิ่งสำคัญในกระบวนการอิเล็กทรอนิกส์สปินนิ่งคือ การให้แรงทางไฟฟ้าที่มีความต่างศักย์สูงแก่สารละลาย ความต่างศักย์จะเหนี่ยวนำให้เกิดประจุในสารละลาย และรวมเข้ากับสนามไฟฟ้าภายนอกกระบวนการอิเล็กทรอนิกส์สปินนิ่งเริ่มเกิดขึ้นเมื่อแรงทางไฟฟ้าที่เกิดในสารละลายมีค่ามากกว่าแรงตึงผิวของสารละลาย โดยปกติไม่ว่าความต่างศักย์จะเป็นบวกหรือลบที่มีค่ามากกว่า 6 กิโลโวลต์ สามารถทำให้หยดสารละลายที่ปลายเข็มเปลี่ยนรูปร่างเป็นรูปทรงกรวย (Taylor Cone) ในระหว่างการเกิดลำของเหลว ซึ่งขึ้นอยู่กับอัตราการป้อนสารละลาย ความต่างศักย์สูงจำเป็นมากในการเกิด Taylor Cone ที่เสถียร โดยแรงคูลอมบ์ (columbic repulsive force) ในลำของเหลวจะยึดสารละลายออก ถ้าเพิ่มความต่างศักย์จำนวนประจุก็เพิ่มขึ้น เป็นสาเหตุให้ลำของเหลวมีความเร่งมากขึ้น และปริมาตรของสารละลายที่ถูกดึงออกจากปลายเข็มจึงมีปริมาตรเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน สิ่งนี้อาจเป็นผลให้ Taylor Cone มีความเสถียรน้อยลง

ทั้งความต่างศักย์ที่ให้และสนามไฟฟ้ามีอิทธิพลต่อการยึด และความเร่งของลำของเหลว ซึ่งจะส่งผลต่อลักษณะเส้นใยที่ได้ โดยส่วนใหญ่แล้วการเพิ่มความต่างศักย์จะทำให้สารละลายยึดออกได้ดี และเป็นผลให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นใยลดลง นอกจากนี้ตัวทำละลายเกิดการระเหยอย่างรวดเร็ว เส้นใยที่ได้จึงแห้ง ปัจจัยอื่นที่อาจมีอิทธิพลกับเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นใยคือเวลาในการยึดลำของเหลว ถ้าความต่างศักย์ที่ให้มีความเร่งของลำของเหลวจะลดลง และสนามไฟฟ้ามีค่าอ่อนลง อาจไปเพิ่มเวลาในการยึดลำของเหลวซึ่งก่อให้เกิดลักษณะเส้นใยที่ดี

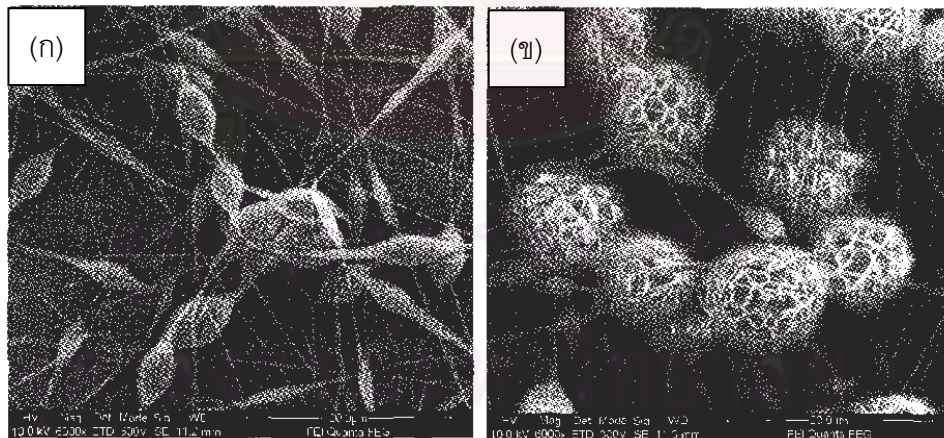
แต่ถ้าให้ความต่างศักย์สูงเกินไปพบว่าเกิดเม็ดปิดบนเส้นใย โดยมีรายงานกล่าวว่ารูปร่างของเม็ดปิดเปลี่ยนจาก spindle-like เป็น spherical-like เมื่อความต่างศักย์เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังเป็นผลให้ความหนาแน่นของเม็ดปิดเพิ่มขึ้น จนกระทั่งเม็ดปิดรวมตัวกันจนเกิดเส้นใยที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางหนาขึ้นแสดงดังภาพที่ 2.9 ดังนั้นการเพิ่มระยะทางในการยึดลำของเหลว ร่วมกับการเพิ่มความต่างศักย์อาจทำให้เกิดเม็ดปิดน้อยลง



ภาพที่ 2.9 เส้นใยพอลิเอทรีน (ก) เกิดเม็ดปิดในกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิงเมื่อให้ ความต่างศักย์ 6 กิโลโวลต์ (ข) เส้นใยที่ปราศจากเม็ดปิดเมื่อให้ ความต่างศักย์ 22 กิโลโวลต์ [12]

2.3.2.2 อัตราป้อน

อัตราป้อนเป็นตัวกำหนดปริมาณสารละลายในกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง สำหรับความต่างศักย์ที่ให้แก่ระบบต้องสอดคล้องกับอัตราป้อนเพื่อทำให้ Taylor cone เกิดความ เสถียร เมื่ออัตราป้อนเพิ่มขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใย และขนาดเม็ดปิดเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน แสดงดังภาพที่ 2.10 ถ้าอัตราป้อนมีอัตราเท่าเดิมเมื่อสารละลายถูกดึงออกไปในกระบวนการอิเล็กโตร สปินนิง จำเป็นต้องมีการเพิ่มประจุให้สอดคล้องเมื่ออัตราป้อนเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 2.10 เส้นใยพอลิเอทรีนมีขนาดเม็ดปิดเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราป้อน (ก) 0.5 มิลลิลิตร/ชั่วโมง (ข) 2 มิลลิลิตร/ชั่วโมง [12]

เนื่องจากปริมาตรสารละลายที่ถูกดึงจากปลายเข็มเพิ่มขึ้น ลำของเหลวใช้เวลามากขึ้นใน การระเหยตัวทำละลาย เป็นผลให้ตัวทำละลายที่เกาะบนเส้นใยมีเวลาไม่เพียงพอในการระเหย

ดังนั้นตัวทำละลายที่เหลืออาจเป็นสาเหตุให้เส้นใยรวมตัวกันเป็นโครงร่างตาข่าย แต่ถ้าอัตราป้อนลดลงตัวทำละลายจะมีเวลามากพอสำหรับการระเหย

2.3.2.3 อุณหภูมิ

อุณหภูมิของสารละลายมีผลต่อการเพิ่มอัตราการระเหย และลดความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ เมื่ออิเล็กทรอนิกส์สปินนิ่งพอลิยูรีเทนที่อุณหภูมิสูง เส้นใยที่ผลิตได้มีเส้นผ่านศูนย์กลางสม่ำเสมอ เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงอาจเป็นสาเหตุให้ความหนืดของสารละลายลดลง และพอลิเมอร์สามารถละลายในตัวทำละลายได้ดี เมื่อความหนืดของสารละลายน้อยลง แรงคูลอมบ์มีอิทธิพลต่อการยึด ส่งผลให้เส้นใยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กลง เมื่อความเร็วของโมเลกุลพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นเป็นสาเหตุให้อุณหภูมิสูงขึ้น จึงทำให้แรงคูลอมบ์ยึดสารละลายได้ไกล

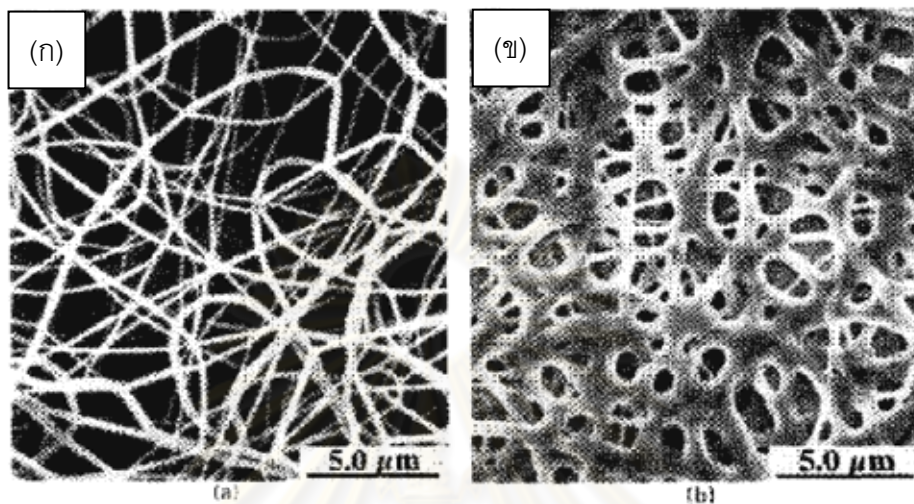
2.3.2.4 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเข็ม

เส้นผ่านศูนย์กลางภายในของเข็มมีผลต่อกระบวนการอิเล็กทรอนิกส์สปินนิ่งอย่างแน่นอน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเล็กลงพบว่าลดการอุดตันได้ดีเท่ากับจำนวนเม็ดปิดที่เกิดขึ้นบนเส้นใย การลดการอุดตันอาจเป็นสาเหตุให้สารละลายสัมผัสกับบรรยากาศน้อยลงในระหว่างกระบวนการอิเล็กทรอนิกส์สปินนิ่ง การลดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในของเข็มยังเป็นเหตุให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยลดลง เมื่อขนาดหยดของสารละลายที่ปลายเข็มมีขนาดเล็กลง แรงตึงผิวของหยดสารละลายเพิ่มขึ้นที่ความต่างศักย์เดียวกัน แรงคูลอมบ์ต้องมีมากพอในการเกิดลำของเหลว และเป็นผลให้ความเร่งของลำของเหลวลดลง ดังนั้นสารละลายจึงมีเวลามากขึ้นในการยึดเป็นเส้นใยก่อนที่จะตกลงบนฉากรับ อย่างไรก็ตามถ้าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเข็มเล็กเกินไป หยดสารละลายอาจไม่สามารถถูกดึงออกมาที่ปลายเข็มได้เลย

2.3.2.5 ระยะทางระหว่างปลายเข็มและฉากรับ

ในหลายๆ กรณีผลของเวลาในการยึดลำของเหลวมีความสำคัญเท่ากับความเร็วของสนามไฟฟ้าที่มีต่อกระบวนการอิเล็กทรอนิกส์สปินนิ่งและมีผลต่อเส้นใย การเปลี่ยนระยะทางระหว่างปลายเข็มและฉากรับจะมีผลโดยตรงกับเวลาในการยึดลำของเหลวและความเร็วของสนามไฟฟ้า เนื่องจากการเกิดเส้นใยต้องอาศัยเวลาในการระเหยตัวทำละลาย เมื่อระยะทางระหว่างปลายเข็มและฉากรับลดลง ลำของเหลวจะมีระยะการเดินทางสั้นลงก่อนที่จะถึงแผ่นรองรับ นอกจากนี้ความเร็วของสนามไฟฟ้าจะลดลงในขณะเดียวกัน ส่งผลให้ความเร่งของลำของเหลวที่ไปตกลงบนแผ่นรองรับเพิ่มขึ้น ดังนั้นเวลาในการระเหยตัวทำละลายอาจมีไม่มากพอ

เมื่อเส้นใยตกลงบนแผ่นรองรับ ถ้าระยะทางน้อยเกินไปจะเหลือตัวทำละลายมากเกินไป อาจเป็นสาเหตุให้เส้นใยรวมตัวกัน แล้วเกิดเชื่อมระหว่างเส้นใย เกิดพันธะระหว่างเส้นใยและภายในเส้นใย แสดงดังภาพที่ 2.11



ภาพที่ 2.11 เส้นใยไนลอน 6,6 (ก) ระยะทาง 2 ซม. (ข) ระยะทาง 0.5 ซม. [12]

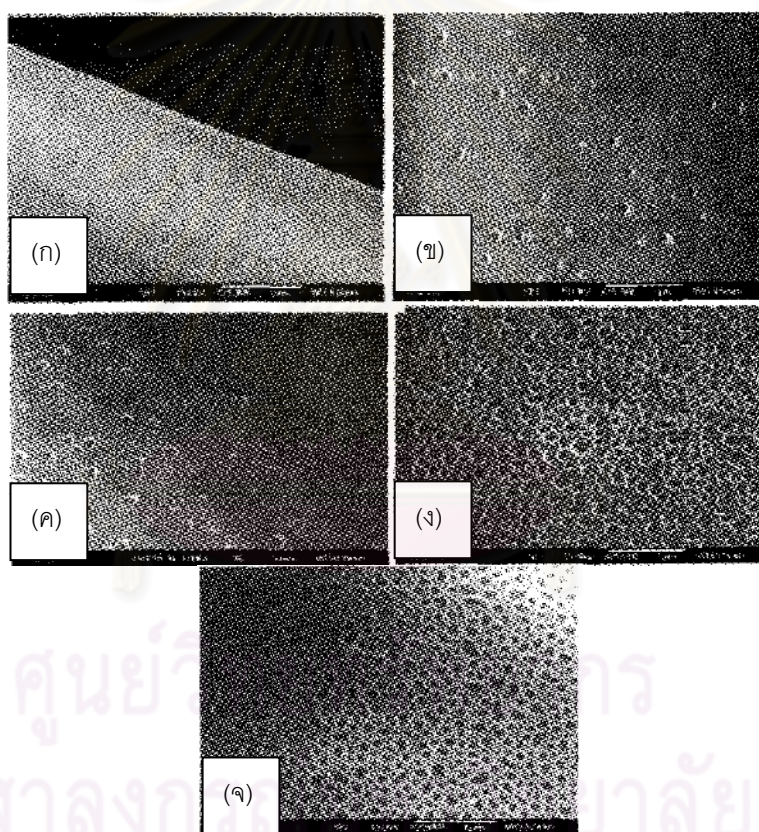
การเปลี่ยนระยะทางอาจเป็น หรือไม่เป็นปัจจัยที่สำคัญที่มีผลต่อลักษณะของเส้นใย อาจขึ้นอยู่กับสมบัติอื่น เช่น สมบัติของสารละลาย เป็นต้น เนื่องจากในบางกรณีการเปลี่ยนระยะทางไม่มีผลต่อเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใย อย่างไรก็ตามเมื่อเปิดสังเกตเห็นได้เมื่อระยะทางสั้นเกินไป การเกิดเม็ดปิดอาจเป็นผลจากการเพิ่มความแรงไฟฟ้าระหว่างปลายเข็มกับฉากรับ การลดระยะทางก็ให้ผลเช่นเดียวกับการเพิ่มความแรงไฟฟ้า ในกรณีอื่นการเพิ่มระยะทางเป็นผลให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเส้นใยลดลง ซึ่งระยะทางที่ยาวขึ้นหมายถึงว่ามีระยะเวลาในการยีสสารละลายก่อนที่จะตกลงบนแผ่นรองรับ แต่มีบางกรณีที่เพิ่มระยะทางแล้วทำให้ขนาด เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเส้นใยเพิ่มขึ้น เนื่องจากแรงทางไฟฟ้าลดลงเป็นผลให้เส้นใยยืดตัวได้น้อยลง เมื่อเพิ่มระยะทางมากเกินไปเส้นใยไม่สามารถไปตกลงบนแผ่นรองรับได้เลย ดังนั้นควรให้แรงทางไฟฟ้าที่เหมาะสมกับการยีสสารละลาย

2.3.3 ปัจจัยภายนอก

ผลของสิ่งแวดล้อมที่มีต่อกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิงเป็นปัจจัยที่ยังคงพิสูจน์ได้ยาก ความสัมพันธ์ระหว่างสิ่งแวดล้อมและสารละลายพอลิเมอร์อาจมีผลต่อลักษณะเส้นใย โดยพบว่าความชื้นเป็นสาเหตุของการเกิดรูพรุนบนพื้นผิวเส้นใย ถึงแม้ว่าในกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิงสนามไฟฟ้ามีอิทธิพลมาก แต่ถ้าเปลี่ยนสภาพแวดล้อมจะมีผลต่อกระบวนการนี้เช่นกัน

ความชื้น

ความชื้นมีอิทธิพลต่อสารละลายพอลิเมอร์ในระหว่างการสปินนิ่ง เมื่อความชื้นสูงทำให้น้ำกลั่นตัว (condenses) บนผิวหน้าของเส้นใยเมื่อเกิดการสปินนิ่งภายใต้ความดันบรรยากาศ เป็นผลให้พอลิเมอร์ละลายในตัวทำละลาย และเกิดรูพรุนบนพื้นผิวเส้นใย ซึ่งขนาดรูพรุนเพิ่มเมื่อความชื้นเพิ่มขึ้นแสดงดังภาพที่ 2.12 ความลึกของรูพรุนเป็นไปในทางเดียวกันคือ ถ้าความชื้นเพิ่มความลึกเพิ่มเช่นเดียวกัน นอกจากนี้ความชื้นเป็นตัวกำหนดอัตราการระเหยของตัวทำละลายที่อยู่ในสารละลาย เมื่อความชื้นต่ำตัวไอระเหยตัวทำละลายระเหยอย่างรวดเร็ว การระเหยตัวทำละลายอาจเร็วกว่าการดึงสารละลายจากปลายเข็ม เป็นผลให้กระบวนการอิเล็กทรอนิกส์สปินนิ่งเกิดขึ้นภายใน 2-3 นาที ก่อนที่ปลายเข็มถูกอุดตันด้วยการแข็งตัวของสารละลาย



ภาพที่ 2.12 ภาพ FESEM ของเส้นใยพอลิซิลิโคน/เตตระไฮโดรฟูเรนเมื่อความชื้นเปลี่ยนแปลง (ก) น้อยกว่าร้อยละ 25 (ข) ร้อยละ 31-38 (ค) ร้อยละ 40-45 (ง) ร้อยละ 50-59 และ (จ) ร้อยละ 60-72 [12]

2.4 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Hyeonjae และคณะ [14] ศึกษาการเตรียมแพลทินัมบนเส้นใยไททาเนียมไดออกไซด์ (Pt/TiO_2) ด้วยกระบวนการโซล-เจล (sol-gel) และอิเล็กโตรสปินนิง (electrospinning) และนำไปใช้เป็นตัวเร่งสำหรับปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water gas shift, WGS) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีนี้ มีความว่องไวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบปกติ 5-7 เท่า และยังมีพื้นที่ผิวมากกว่าด้วย

Lin และคณะ [15] ศึกษาการเตรียมเส้นใยผสมระหว่างพอลิไวนิลบิวไทรอล (poly vinylbutyral, PVB) กับซิลิกาโดยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง จากการศึกษาพบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยผสมร้อยละ 15 มีขนาด 100 ถึง 200 นาโนเมตร และขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของพอลิเมอร์ ในขณะที่เม็ดปิดลดน้อยลง

Ahmad และคณะ [16] ทำการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โดยนำท่อนาโนคาร์บอนเป็นตัวรองรับ และเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับอะลูมินา เพื่อเปรียบเทียบผลของการรีดิวซ์ และผลที่ได้จากกระบวนการฟิสเชอร์-ทรอปช์ เมื่อตรวจสอบพื้นที่ผิวพบว่าท่อนาโนคาร์บอนมีพื้นที่ผิวสูงกว่าอะลูมินา จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนท่อนาโนคาร์บอนมีพื้นที่ผิวสูงตามไปด้วย ส่วนอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์โคบอลต์ออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาบนท่อนาโนคาร์บอนต่ำลง มีการกระจายตัวของกลุ่มโคบอลต์ได้ดี และให้ค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงขึ้นเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับอะลูมินา

Sung และคณะ [17] ศึกษาการเตรียมเส้นใยผสมระหว่างซิลิกา และไททาเนียโดยกระบวนการโซล-เจล และอิเล็กโตรสปินนิง เพื่อปรับปรุงตัวรองรับให้อยู่ในระดับนาโน หรือการเพิ่มพื้นที่ผิวให้ตัวรองรับ จากการศึกษาตรวจสอบลักษณะของเส้นใยพบว่าอัตราส่วนระหว่างซิลิกาและไททาเนียมคือ 0.8: 0.2 เนื่องจากเส้นใยมีขนาดเล็ก และมีลักษณะเรียบตลอดทั้งเส้นทั้งก่อน และหลังการเผา (calcined) สำหรับการกระจายตัวเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยผสมมีค่าต่ำกว่า 1 ไมโครเมตร

Dechen และคณะ [18] ศึกษาผลกระทบขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาสำหรับกระบวนการฟิสเชอร์-ทรอปช์ จากผลการทดลองพบว่าเมื่อตัวรองรับมีขนาดรูพรุนใหญ่ขึ้นทำให้อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ต่ำลง แต่ถ้ารูพรุนมีขนาดเล็กเกินไปจะทำให้โลหะโคบอลต์ไม่ถูกรีดิวซ์เลย และขนาดรูพรุนที่เพิ่มขึ้นทำให้ผลผลิตโคบอลต์ออกไซด์มีขนาดใหญ่ขึ้น และค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดรูพรุนใหญ่ขึ้น และ

ค่าการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนตั้งแต่คาร์บอน 5 ขึ้นไปมีแนวโน้มเช่นเดียวกัน ส่วนค่าการเลือกเกิดมีเทนมีแนวโน้มในทางตรงกันข้าม

Liwen และคณะ [19] ศึกษาการเตรียมเส้นใยผสมระหว่างพอลิอะคริไลไนไตรล์กับซิลิกา (polyacrylonitrile/silica) โดยเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิง พบว่าขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยของเส้นใยผสมเท่ากับ 200 ถึง 300 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของซิลิกาจะทำให้เกิดเม็ดปิดบนเส้นใยอีก และทำให้คุณสมบัติทางความร้อนของเส้นใยผสมเปลี่ยนไป

Changlu และคณะ [20] ศึกษาการเตรียมเส้นใยผสมระหว่างพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (poly vinyl alcohol) กับซิลิกาโดยเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิง จากการศึกษาพบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยผสมเท่ากับ 200 ถึง 400 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังพบว่าความเป็นผลึกของพอลิเมอร์จะลดลงจนกระทั่งเป็นอสัณฐานเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของซิลิกา ส่วนการเชื่อมต่อนเป็นโครงร่างตาข่ายลดลง หรืออาจจะไม่ปรากฏให้เห็นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของซิลิกา นอกจากนี้ยังทำให้เกิดเม็ดปิดบนเส้นใยอีกด้วย

Pham-Huu และคณะ [21] ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของพันธะคู่คาร์บอนที่เร่งปฏิกิริยาโดยแพลเลเดียมบนตัวรองรับเส้นใยคาร์บอนขนาด 50 นาโนเมตรที่เตรียมโดยวิธีการเคลือบแบบเปียกพอดี้ (Incipient wetness impregnation) พบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของพันธะคู่คาร์บอนตำแหน่งแอลฟาและบีตาได้ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อจำกัดในการถ่ายโอนมวลสารต่ำ นอกจากนี้ยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวและมีค่าการเลือกเกิดสูงอีกด้วย

Gary และคณะ [22] ศึกษาผลกระทบต่อการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับที่แตกต่างกันสามชนิด คือ อะลูมินา ซิลิกา และไททานีเย นอกจากนี้ยังศึกษาว่าการเติมตัวโปรโมเตอร์ (promoter) ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดมีผลต่อการรีดิวซ์อย่างไร เพื่อใช้ในกระบวนการฟิสเชอร์-ทรอปช์ จากผลการทดลองพบว่าตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวมากที่สุดคือ ซิลิกา รองลงมาคือ ไททานีเย และอะลูมินาตามลำดับ และตัวรองรับที่มีผลต่อการรีดิวซ์มากที่สุดคือ อะลูมินา ตามด้วยไททานีเย และซิลิกาตามลำดับ สำหรับการเติมตัวโปรโมเตอร์จะทำให้ทั้งร้อยละการรีดิวซ์ และร้อยละการกระจายตัวของโลหะเพิ่มสูงขึ้น

Bunherd และคณะ [23] ศึกษาพฤติกรรมเกี่ยวกับการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับผสมระหว่างซิลิกา กับไททานีเยสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนมอนนอกไซด์ สังเกตได้ว่าการกระจายตัวของโคบอลต์ออกไซด์สูงเมื่อเติมไททานีเยลงไป แต่ผลของออกไซด์ที่กระจายตัวเป็นลักษณะแผ่นมีน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับซิลิกอนออกไซด์บริสุทธิ์ อาจเป็นผลสืบเนื่องมาจากซิลิกามีพื้นที่ผิวมากกว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของไททานีเยจะเพิ่ม

คุณหมูนีในการรื้อฟื้น เนื่องจากไททานีมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโคบอลต์ออกไซด์ที่แข็งแรง และ
การเพิ่มไททานีเยมทำให้ค่าการเลี้ยวเบนมีเทนลดลง



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ

3.1.1 อุปกรณ์และเครื่องมือในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ปิเปต (Pipette) ขนาด 5 และ 10 มิลลิลิตร
2. ปีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 250 มิลลิลิตร
3. ขวดน้ำกลั่น (Inject bottle)
4. ช้อนตักสาร (Spoon)
5. แท่งแก้ว (Stirring rod)
6. เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
7. หลอดหยด (Dropper)
8. เครื่องกวนแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
9. อ่างควบคุมอุณหภูมิ (Water bath)
10. เครื่องกำเนิดไฟฟ้าความต่างศักย์สูง (High voltage)
11. เครื่อง Syringe pump
12. หลอดฉีดยาขนาด 3 มิลลิลิตร
13. เข็มฉีดยา (Needle) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.6 และ 0.45 มิลลิเมตร
14. คาปิลลารี (Fused silica capillary tubing) เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.25 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 0.35 มิลลิเมตร และเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.10 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 0.20 มิลลิเมตร
15. แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) ขนาด 20×20 เซนติเมตร
16. อะลูมิเนียมฟอยล์ (Aluminium foil)
17. ตู้อบ (Oven)
18. โถดูดความชื้น (Desiccator)

3.1.2 เครื่องมือสำหรับการตรวจสอบลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา

1. BET (Micromeritics ASAP 2020)
2. Scanning electron microscope (SEM, JOEL model JSM-6480LV)

3. Energy dispersive spectroscope (EDS)
4. X-ray diffractometer (XRD, Bruker AXS model D8 Advance)
5. Temperature programmed reduction (TPR)

3.1.3 อุปกรณ์และเครื่องมือในการทดสอบปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์

1. เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor)
2. เตาเผาแบบท่อ (Tube furnace)
3. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller)
4. เครื่องควบคุมอัตราการไหลโดยมวล (Mass flow controller)
5. เทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple)
6. แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph, GC, Shimadzu GC-2014)

3.2 สารเคมี

1. เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS) 98.0% ของบริษัท Sigma-Aldrich
2. เอทานอล (Ethanol) 99.5% ของบริษัท Mallinckrodt
3. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid) 37.0% ของบริษัท CARLO ERBA
4. น้ำกลั่น (Distillated water)
5. กรดไนตริก (Nitric acid) 70% ของบริษัท Sigma-Aldrich
6. โคบอลต์ไนเตรต (Cobalt(II) nitrate) ของบริษัท Univar
7. กลีเซอรอล (Glycerol) 99.5% ของบริษัท Univar
8. ตัวรองรับซิลิกา 5-10 mesh ของบริษัท Fuji Silysia
9. แก๊สฮีเลียม (Helium gas) 99.99% ของบริษัท Praxair
10. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas) 99.99% ของบริษัท Praxair
11. แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen gas) 99.99% ของบริษัท Praxair
12. แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 20% มีเทน 20% ไฮโดรเจน 20% และฮีเลียม ของบริษัท TIG
13. แก๊สฮีเทน 1% คาร์บอนไดออกไซด์ 1% เอทิลีน 1% มีเทน 1% คาร์บอนมอนอกไซด์ 1% ไฮโดรเจน 1% และไนโตรเจน ของบริษัท TIG
14. แก๊สไฮโดรเจน/แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (H_2/CO) 2:1 ของบริษัท TIG

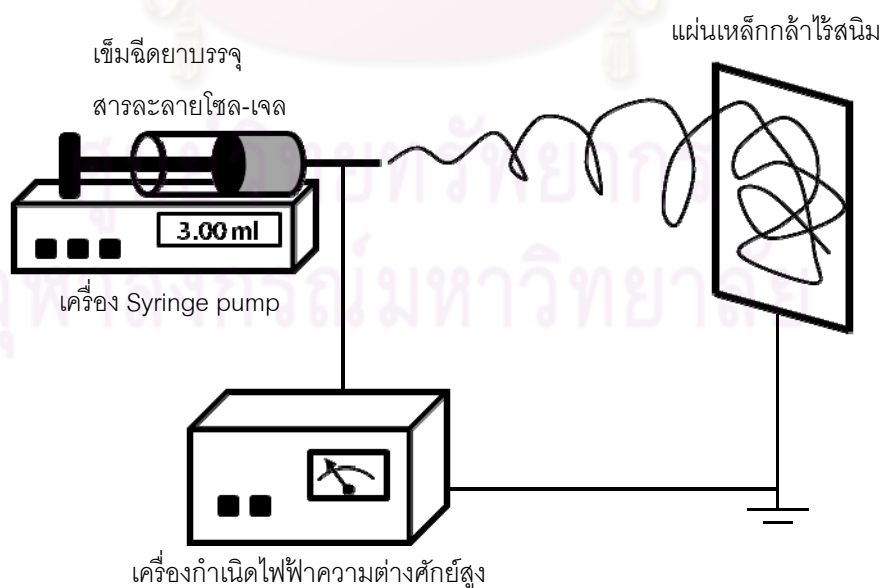
3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.1 การเตรียมสารละลายซิล-เจล

1. นำ TEOS 28.5 มิลลิลิตรผสมกับน้ำกลั่น 4.5 มิลลิลิตร แล้วกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 5 นาที
2. เติมกรดไฮโดรคลอริก 0.01 มิลลิลิตร แล้วกวนเป็นเวลา 5 นาที
3. เติมเอทานอล 14.6 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปกวนต่อเป็นเวลา 5 นาที
4. นำสารละลายที่ได้กวนในอ่างควบคุมอุณหภูมิ โดยควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ระหว่าง 50 ถึง 55 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 45 นาที
5. เมื่อครบเวลาแล้ว นำสารละลายไปตั้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 20 นาที แล้วเก็บสารละลายที่ได้ลงในหลอดฉีดยา

3.3.2 การขึ้นรูปเส้นใยด้วยเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิง

1. ติดตั้งเครื่องมือดังรูปที่ 3.1 ซึ่งประกอบด้วยเครื่องมือหลัก 4 ส่วน คือ
 1. เครื่อง Syringe pump
 2. เครื่องกำเนิดไฟฟ้าความต่างศักย์สูง
 3. แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม
 4. เข็มฉีดยาบรรจุสารละลายซิล-เจล



ภาพที่ 3.1 การติดตั้งเครื่องมือในกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง

2. ปรับภาวะ โดยเปลี่ยนตัวแปร 3 ตัวแปรดังนี้
 - ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในหัวเข็ม 0.10 และ 0.25 มิลลิเมตร
 - ระยะทางระหว่างปลายเข็มกับจากรับ (TCD) เท่ากับ 10 15 และ 20 เซนติเมตร
 - ความต่างศักย์สูง เท่ากับ 10 15 และ 20 กิโลโวลต์
3. เก็บเส้นใยที่ได้ไว้บนอะลูมิเนียมฟอยล์ แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

3.3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกา

1. ชั่งเส้นใยที่เตรียมได้น้ำหนัก 0.2 กรัม จากนั้นทำการคำนวณปริมาณโคบอลต์ที่จะต้องใส่เคลือบบนตัวรองรับเส้นใยที่ร้อยละ 10, 15 และ 20 ตามลำดับ
2. นำเส้นใยไปแช่ลงในสารละลายกรดไนตริก ความเข้มข้น 2 M ปริมาตร 20 มิลลิลิตร เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส จนแห้ง
3. ชั่งสารละลายโคบอลต์ในเตรตตามที่คำนวณ แล้วนำมาละลายน้ำ 20 มิลลิลิตรและเติมกลีเซอรอล 1 มิลลิลิตร
4. นำสารละลายที่ได้มาทาเคลือบลงบนเส้นใยซิลิกา
5. นำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
6. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
7. เก็บตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกาในโถดูดความชื้น

3.3.4 การตรวจสอบลักษณะเส้นใย (Catalyst characterization)

3.3.4.1 BET surface area

BET surface area และการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (N_2 adsorption) ที่อุณหภูมิ 60 เคลวิน ถูกใช้เพื่อตรวจสอบพื้นที่ผิวซิลิกา ด้วยเครื่อง BET รุ่น Micromeritics ASAP 2020

3.3.4.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)

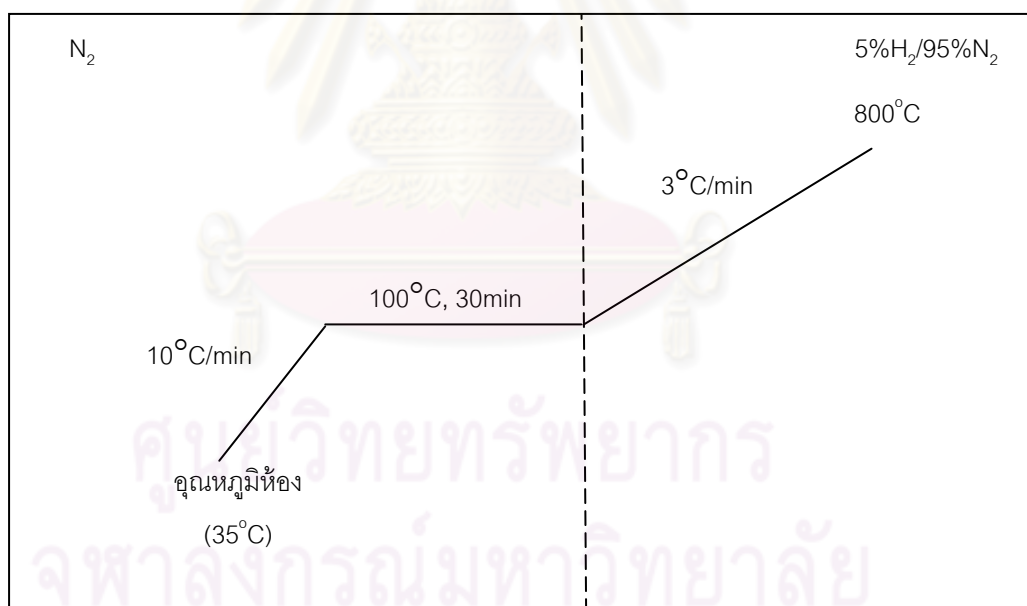
การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใย จะใช้เครื่อง Scanning electron microscope (SEM) รุ่น JOEL model JSM-6480LV สำหรับการตรวจสอบปริมาณโคบอลต์ที่ถูกเคลือบบนเส้นใยซิลิกาถูกตรวจสอบด้วยเครื่อง SEM/EDS

3.3.4.3 Temperature Programmed Reduction (TPR)

TPR ใช้สำหรับหาพฤติกรรมการรีดิวซ์ (reduction) และความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัมในการตรวจสอบ ช่วงอุณหภูมิการทดสอบแบ่งเป็นสองช่วง ช่วงที่หนึ่งจาก 35 ถึง 100 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาทีก่อนที่เมื่อถึงอุณหภูมิที่ต้องการคงที่ไว้เป็นเวลา 30 นาที พร้อมทั้งเปิดแก๊สไนโตรเจนเพื่อกำจัดความชื้นและสิ่งปนเปื้อน ช่วงที่สองจาก 100 ถึง 800 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 3 องศาเซลเซียส/นาทีก่อนที่แก๊สที่ใช้ในการรีดิวซ์คือแก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 5 ในแก๊สไนโตรเจน มีอัตราการไหล 30 มิลลิลิตร/นาทีก่อนที่แสดงดังภาพที่ 3.2

การคำนวณค่าร้อยละการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\text{ค่าร้อยละการรีดิวซ์ (\%)} = \frac{\text{โมลของไฮโดรเจนที่ใช้ (จากการวัด)}}{\text{โมลของไฮโดรเจนที่ใช้ (จากการคำนวณ)}} \times 100$$

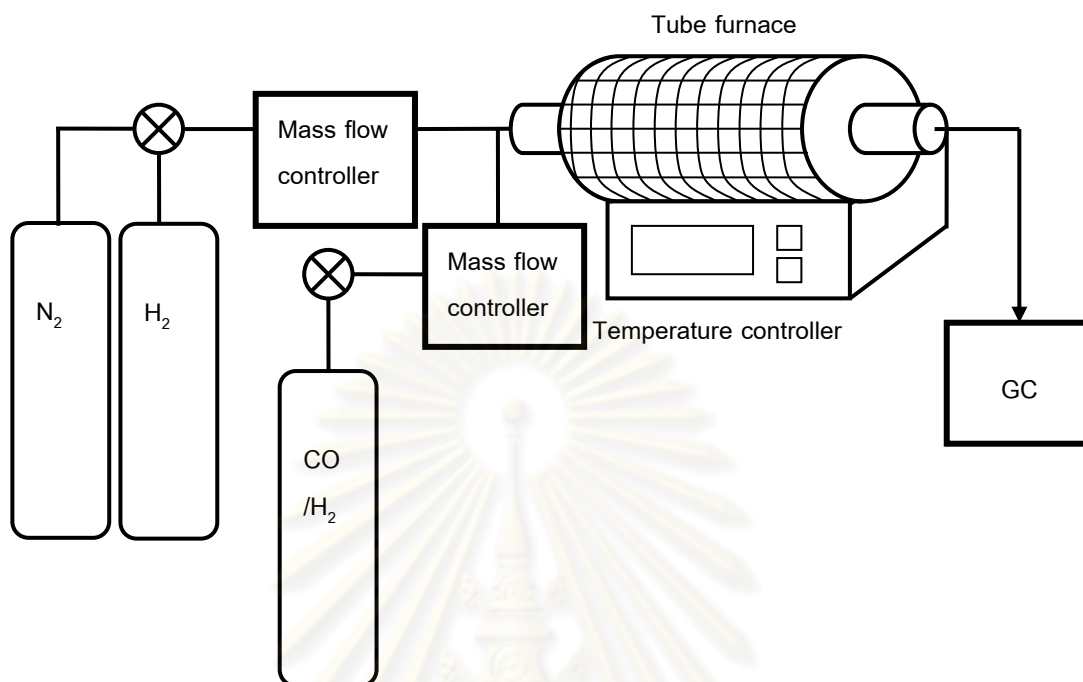


ภาพที่ 3.2 แผนภาพแสดงโปรแกรมอุณหภูมิการรีดิวซ์

3.3.4.4 X-ray diffraction (XRD)

XRD แสดงการหาวัฏภาคผลึกของเส้นใยซิลิกา และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโคบอลต์แตกต่างกัน ซึ่งการตรวจสอบใช้เครื่องมือรุ่น Bruker AXS model D8 Advance ใช้รังสี Cu-K α ซึ่งมีความยาวคลื่น 1.5406 อังสตรอม สเปกตรัมที่ 2 θ ในช่วง 10 ถึง 80 องศา

3.4 วิธีการทดสอบปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์



ภาพที่ 3.3 แผนภาพแสดงการติดตั้งอุปกรณ์ในกระบวนการฟิสเซอร์-ทรอปซ์

การทดลอง

1. บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเส้นใย 0.2 กรัมลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งโดยบรรจุให้อยู่ตรงกลางของเครื่องปฏิกรณ์
2. ตั้งค่าเครื่องกำเนิดความร้อนให้มีอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส สำหรับปรีดีวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจน WHSV (weight hourly space velocity) 150 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้ความดันบรรยากาศ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
3. หลังจากนั้นไล่แก๊สไฮโดรเจนด้วยแก๊สไนโตรเจน WHSV 100 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นเวลา 10 นาที
4. ตั้งค่าเครื่องกำเนิดความร้อนสำหรับการทดสอบปฏิกิริยา (ทดสอบที่อุณหภูมิ 240 260 และ 280 องศาเซลเซียส)
5. ป้อนแก๊สไฮโดรเจน/แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ในอัตราส่วน 2:1 WHSV 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา
6. หลังจาก 10 นาทีแก๊สผลิตภัณฑ์จะถูกตรวจวัดแบบต่อเนื่องเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ซึ่งมีภาวะดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

แก๊สพา	แก๊สฮีเลียม 99.999%
ชนิดคอลัมน์	Unibead C
อุณหภูมิการฉีด	120 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคอลัมน์	โปรแกรมอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส 4 นาที 180 องศาเซลเซียส (20 องศาเซลเซียส/นาที) 180 องศาเซลเซียส 6 นาที
อุณหภูมิระบบตรวจวัด	180 องศาเซลเซียส
ระบบตรวจวัด	ระบบวัดสภาพนำความร้อน (TCD)

3.5 ตัวแปรที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์

1. ชนิดตัวรองรับ (แบบเส้นใย และแบบมีรูพรุน)
2. อุณหภูมิในการดำเนินการ (240 260 และ 280 องศาเซลเซียส)
3. ร้อยละโดยน้ำหนักของโคบอลต์ที่ถูกเคลือบบนเส้นใย (ร้อยละ 10 15 และ 20 โดยน้ำหนัก)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

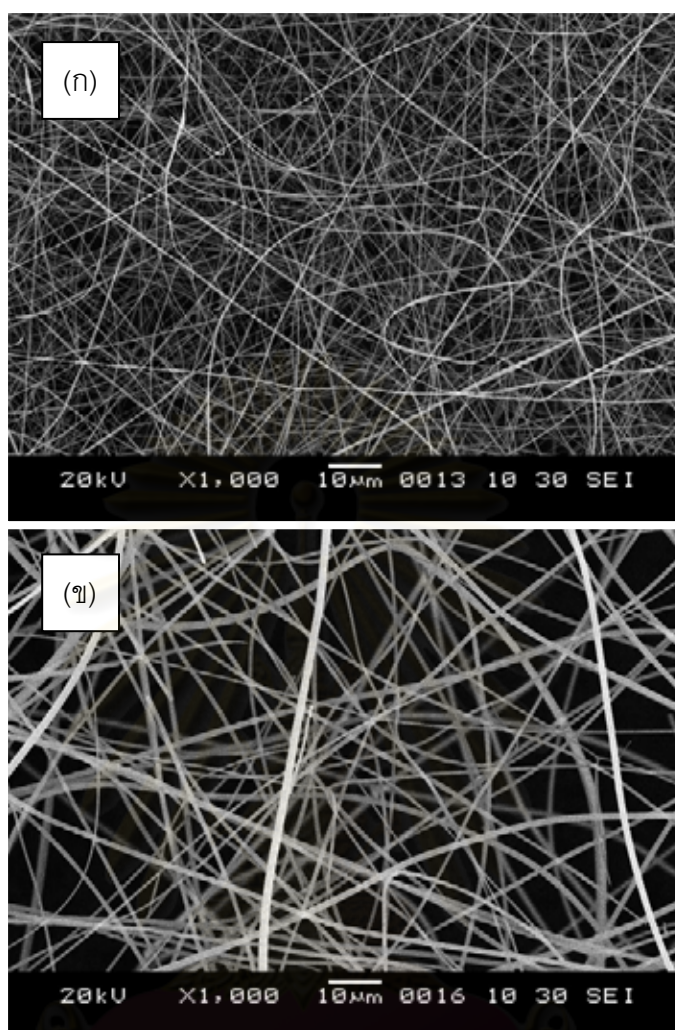
บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 ผลของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเข็ม

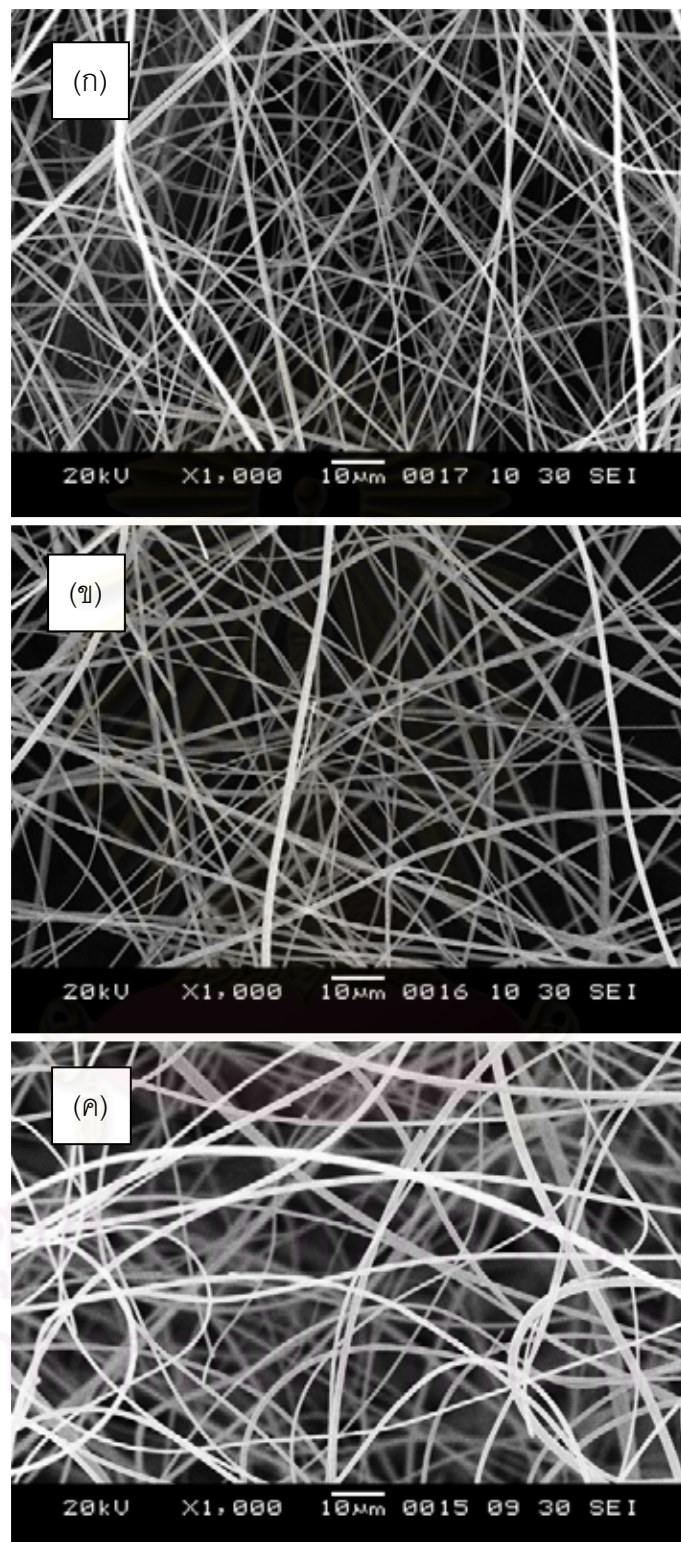
จากภาพที่ 4.1 แสดงภาพ SEM ของเส้นใยที่ได้จากขนาดเข็ม 0.25 และ 0.10 มิลลิเมตร โดยกำหนดให้ระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับ (Tip-to-collector distance, TCD) และค่าความต่างศักย์คงที่เท่ากับ 15 เซนติเมตร และ 15 กิโลโวลต์ ตามลำดับ จากการตรวจสอบลักษณะเส้นใยพบว่าเส้นใยมีลักษณะเรียบ มีความสม่ำเสมอเหมือนกัน แต่มีความแตกต่างที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใย ซึ่งขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยทั้งหมดได้แสดงดังตารางที่ 4.1 เมื่อลดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเข็มลดลงจาก 0.25 เป็น 0.10 มิลลิเมตร ทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยลดลงจาก 828 นาโนเมตรเป็น 329 นาโนเมตร จากการทดลองจะเห็นได้ว่าเมื่อลดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเข็มมีผลให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยลดลง เพราะว่าการลดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในของเข็มจะทำให้ขนาดหยด (droplet) ของสารละลายที่ปลายเข็มมีขนาดลดลง ฉะนั้นแรงดึงดูดของหยดสารละลายจะเพิ่มขึ้นในขณะที่ค่าความต่างศักย์เท่าเดิม จึงส่งผลให้เกิดแรงคูลอมบ์ (columbic force) ที่ดีในการยึดล้าของเหลว นั่นหมายความว่าความเร่งของล้าของเหลวลดลง ทำให้เวลาในการยึดล้าของเหลวเพิ่มมากขึ้น ก่อนที่เส้นใยจะตกลงบนฉากรับ [10] สำหรับในกรณีที่ใช้ขนาดเข็ม 0.10 มิลลิเมตร จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยเล็กที่สุด แต่ปริมาณเส้นใยที่ได้รับน้อยกว่าการใช้ขนาดเข็ม 0.25 มิลลิเมตร เนื่องจากว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเข็มเล็กเกินไปทำให้หยดของสารละลายไม่สามารถไหลออกที่ปลายเข็มได้สะดวก ส่งผลให้เกิดการอุดตันภายในเข็มง่าย นอกจากนี้ระยะเวลาในการเกิดเป็นโซล-เจลจะเกิดขึ้นในช่วงที่ความหนืดเหมาะสม จึงทำให้สารละลายโซล-เจลแข็งตัวไม่สามารถขึ้นรูปเป็นเส้นใยได้ ปริมาณเส้นใยจึงน้อย ดังนั้นขนาดเข็มที่เหมาะสมสำหรับการศึกษาผลของตัวแปรในกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิงคือ 0.25 มิลลิเมตร หากเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเข็มเล็กเกินไปอาจจะทำให้หยดของสารละลายไม่สามารถไหลออกมาแม้กระทั่งที่ปลายเข็มได้



ภาพที่ 4.1 ภาพ SEM ลักษณะเส้นใยซิลิกาโดยใช้ขนาดเข็มที่แตกต่างกัน (ก) 0.10 มิลลิเมตร และ (ข) 0.25 มิลลิเมตร เมื่อค่าความต่างศักย์เท่ากับ 15 กิโลโวลต์ และ TCD เท่ากับ 15 เซนติเมตร

4.1.2 ผลของระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับ

ภาพที่ 4.2 แสดงลักษณะเส้นใยจากเครื่อง SEM โดยใช้ระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับแตกต่างกัน คือ 10 15 และ 20 เซนติเมตรโดยกำหนดให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเข็ม และค่าความต่างศักย์คงที่เท่ากับ 0.25 มิลลิเมตร และ 15 กิโลโวลต์ ตามลำดับ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยทั้งหมดได้แสดงดังตารางที่ 4.1 เมื่อลดระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับจาก 15 เป็น 10 เซนติเมตร ทำให้อาณาเขตเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเส้นใยมีขนาดเล็กลงจาก 828 นาโนเมตรเป็น 661 นาโนเมตร เนื่องจากการลดระยะทางส่งผลให้เกิดแรงคูลอมบ์ (coulombic force) ที่ดีในการยึดล้าของเหลว ทำให้สารละลายมีแรงในการยึดล้าของเหลวเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 4.2 ภาพ SEM ลักษณะเส้นใยซิลิกาโดยใช้ระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับแตกต่างกัน (ก) 10 เซนติเมตร (ข) 15 เซนติเมตร และ (ค) 20 เซนติเมตร เมื่อขนาดเข็ม เท่ากับ 0.25 มิลลิเมตร และความต่างศักย์ เท่ากับ 15 กิโลโวลต์

แต่เมื่อเพิ่มระยะจากปลายเข็มถึงฉากรับจาก 15 เป็น 20 เซนติเมตร เส้นใยกลับมีขนาดใหญ่ขึ้น จาก 828 นาโนเมตรเป็น 1,155 นาโนเมตร และขนาดเส้นใยที่ได้ไม่มีความสม่ำเสมอ ซึ่งมีทั้งขนาดเล็ก และขนาดใหญ่ เมื่อเปรียบเทียบกับที่ระยะทาง 10 และ 15 เซนติเมตร จะมีความสม่ำเสมอมากกว่า ในกรณีนี้เกิดจากระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับมีระยะมากขึ้นไป ในขณะที่แรงส่งทางไฟฟ้าหรือความต่างศักย์มีค่าเท่าเดิมแต่ระยะทางกลับเพิ่มขึ้น ทำให้ความเร่งที่จะส่งให้สารละลายยึดตัวออกมีน้อย จึงส่งผลให้สารละลายไม่สามารถยึดลำของเหลวได้เต็มที่ หรือลำของเหลวที่ยึดออกไม่สามารถตกลงบนฉากรับ จะเห็นได้ว่าระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับและความต่างศักย์เป็นปัจจัยที่มีผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใย และมีความสอดคล้องกัน ดังนั้นเมื่อเพิ่มระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับ ควรเพิ่มความต่างศักย์ เพื่อทำให้เกิดภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง [24]

4.1.3 ผลของความต่างศักย์

ภาพที่ 4.3 แสดงลักษณะเส้นใยจาก SEM โดยใช้ความต่างศักย์แตกต่างกัน คือ 10 15 และ 20 กิโลโวลต์ โดยกำหนดให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเข็ม และระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับคงที่เท่ากับ 0.25 มิลลิเมตร และ 10 เซนติเมตร ตามลำดับ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยแสดงดังตารางที่ 4.1 ทดสอบผลของความต่างศักย์ โดยลดความต่างศักย์จาก 10 เป็น 15 และ 20 กิโลโวลต์ พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยลดลงจาก 730 เป็น 661 และ 491 นาโนเมตร ตามลำดับ และพบว่าเส้นใยยังคงมีความเรียบ แต่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยเล็กลง [25] เนื่องจากว่าการเพิ่มความต่างศักย์จะไปเพิ่มประจุใน หยดสารละลาย เป็นสาเหตุให้ลำของเหลวมีความหนาแน่นประจุมากขึ้นจึงทำให้มีความเร่งมากขึ้น และปริมาตรของสารละลายจะถูกดึงจากปลายเข็มมีมากขึ้น ส่งผลให้เส้นใยมีขนาดเล็กลงและมีความเสถียร

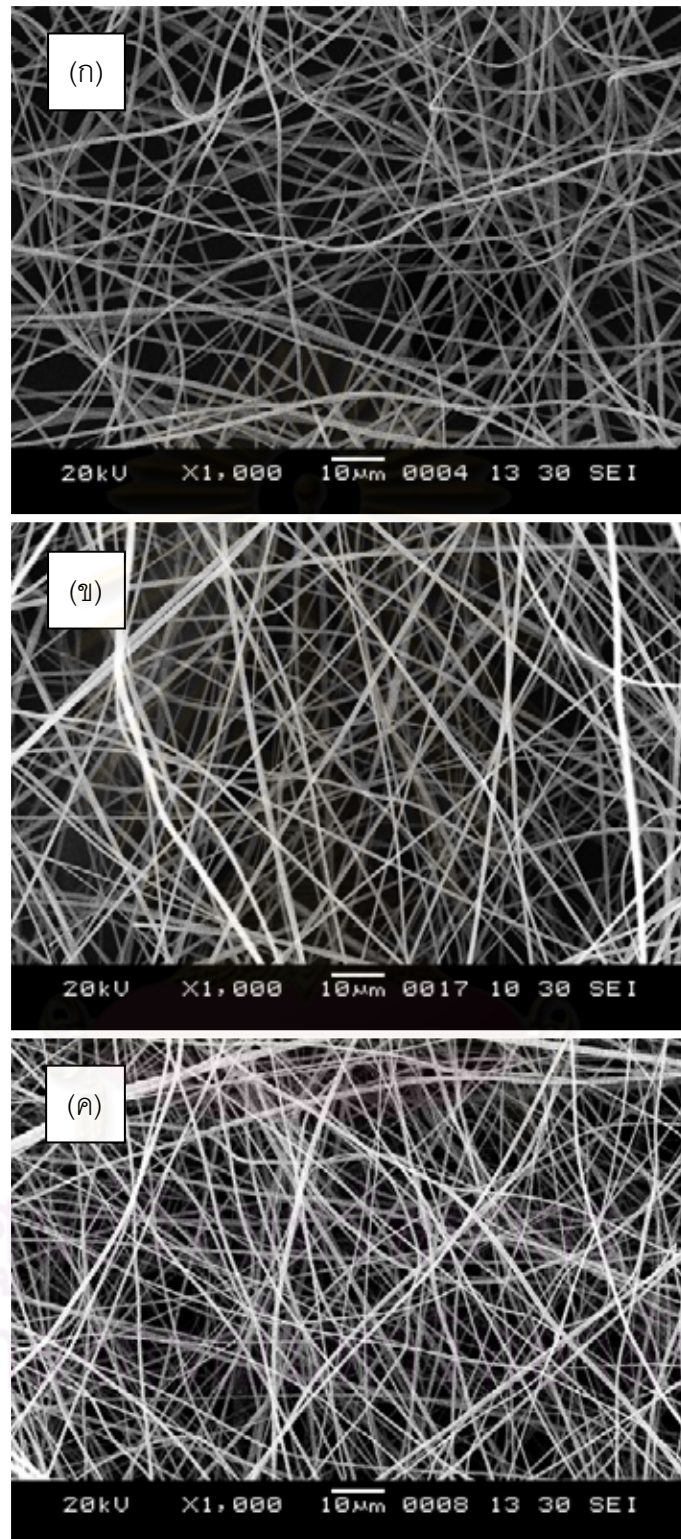
สำหรับการทดสอบหาภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง เพื่อสังเคราะห์เส้นใยซิลิกาที่มีขนาดเล็กนี้ จากตารางที่ 4.1 จะเห็นว่าภาวะที่ได้เส้นใยซิลิกาขนาดเล็กที่สุดในกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิงคือ ขนาดเข็ม 0.10 มิลลิเมตร ระยะห่างจากปลายเข็มถึงฉากรับ 15 เซนติเมตร และความต่างศักย์ 15 กิโลโวลต์ ซึ่งได้เส้นใยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 329 นาโนเมตร เมื่อพิจารณาการกระจายตัวของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยซิลิกา ภาพที่ 4.4 จะแสดงให้เห็นถึงการกระจายตัวของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยซิลิกาที่ได้ จากภาวะที่ได้เส้นใยซิลิกาที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเล็กที่สุด 3 ลำดับ ภาพที่ 4.4(ก) มีการกระจายตัวของขนาดสม่ำเสมอในช่วง 201-400 นาโนเมตร ถึงแม้ว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยนี้จะมีขนาดเล็กที่สุด แต่เป็นภาวะที่สามารถเตรียมได้ปริมาณน้อย ซึ่งการเตรียมแต่ละครั้งจะได้เส้น

ใย 0.07-0.15 กรัมและเมื่อพิจารณาเส้นใยจากภาวะที่ใช้เข็มขนาด 0.25 มิลลิเมตร ระยะห่างจากปลายเข็มถึงฉากรับ 10 เซนติเมตร ความต่างศักย์ 20 กิโลโวลต์ ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย เล็กกรองลงมา เท่ากับ 491 นาโนเมตร ภาพที่ 4.4(ข) จะเห็นว่าเส้นใยมีการกระจายตัวของขนาด ค่อนข้างสม่ำเสมออยู่ในช่วง 401-600 นาโนเมตร และภาพที่ 4.4(ค) เป็นการกระจายตัวของเส้น ใยจากภาวะที่ใช้เข็มขนาด 0.25 มิลลิเมตร ระยะห่างจากปลายเข็มถึงฉากรับ 10 เซนติเมตร ความ ต่างศักย์ 15 กิโลโวลต์ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 661 นาโนเมตร เส้นใยมีการ กระจายตัวของขนาดเป็นช่วงกว้าง ซึ่งการเตรียมเส้นใยโดยใช้เข็มขนาด 0.25 มิลลิเมตรจะได้เส้น ใย 1.2-2.1 กรัม จึงเลือกใช้เส้นใยจาก ขนาดเข็ม 0.25 มิลลิเมตร ระยะห่างจากปลายเข็มถึงฉาก รับ 10 เซนติเมตร และความต่างศักย์ 20 กิโลโวลต์ เป็นภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมเส้นใยชิลิกาเพื่อนำไปใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และนำไปใช้ทดสอบประสิทธิภาพใน กระบวนการฟิสเซอร์-ทรอปซ์ต่อไป

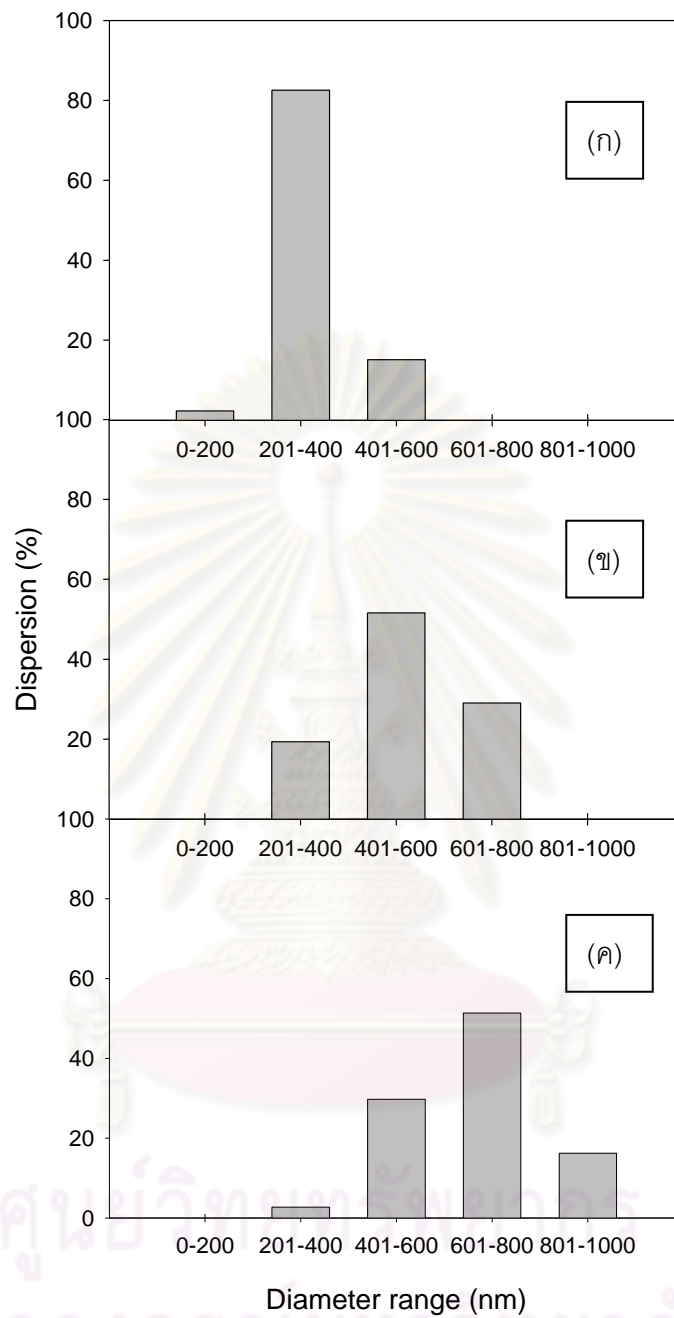
ตารางที่ 4.1 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยโดยเปลี่ยนตัวแปรในการทดลอง 3 ตัวแปร คือขนาดเข็ม ระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับ และความต่างศักย์

ตัวแปร	ขนาดเข็ม (มิลลิเมตร)	TCD (เซนติเมตร)	ความต่างศักย์ (กิโลโวลต์)	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย (นาโนเมตร)
ขนาดเข็ม	0.10	15	15	329
	0.25	15	15	828
TCD*	0.25	10	15	661
	0.25	15	15	828
	0.25	20	15	1,155
ความต่างศักย์	0.25	10	10	730
	0.25	10	15	661
	0.25	10	20	491

* TCD คือ ระยะจากปลายเข็มถึงฉากรับ



ภาพที่ 4.3 ภาพ SEM ลักษณะเส้นใยซิลิกาโดยใช้ความต่างศักย์ที่แตกต่างกัน (ก) 10 กิโลโวลต์ (ข) 15 กิโลโวลต์และ (ค) 20 กิโลโวลต์ เมื่อขนาดเข็ม เท่ากับ 0.25 มิลลิเมตร และ TCD เท่ากับ 10 เซนติเมตร



ภาพที่ 4.4 การกระจายตัวของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยซิลิกา

(ก) ขนาดเข็ม 0.10 มิลลิเมตร TCD 15 เซนติเมตร และความต่างศักย์ 15 กิโลโวลต์

(ข) ขนาดเข็ม 0.25 มิลลิเมตร TCD 10 เซนติเมตร และความต่างศักย์ 20 กิโลโวลต์

(ค) ขนาดเข็ม 0.25 มิลลิเมตร TCD 10 เซนติเมตร และความต่างศักย์ 15 กิโลโวลต์

4.1.4 พื้นที่ผิวของตัวรองรับแบบรูพรุนและตัวรองรับแบบเส้นใย

ตารางที่ 4.2 การเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของตัวรองรับที่มีรูพรุนกับตัวรองรับแบบเส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร

BET	ตัวรองรับแบบมีรูพรุน	ตัวรองรับแบบเส้นใย*
พื้นที่ผิว (ตร.ม./กรัม)	237.36	3.88
ปริมาตรรูพรุน (ลบ.ซม./กรัม)	1.01	N/A
ขนาดรูพรุน (นาโนเมตร)	1.69	N/A

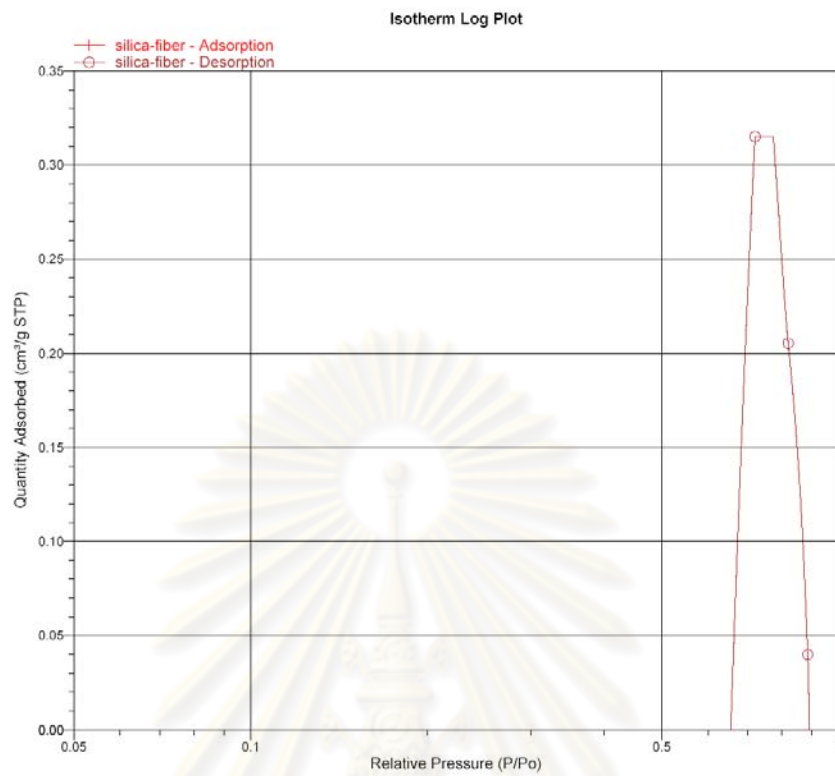
* การคำนวณ

$$\text{พื้นที่ผิว} = 2 / (\text{ความหนาแน่นของ SiO}_2 \times \text{รัศมีเส้นใย})$$

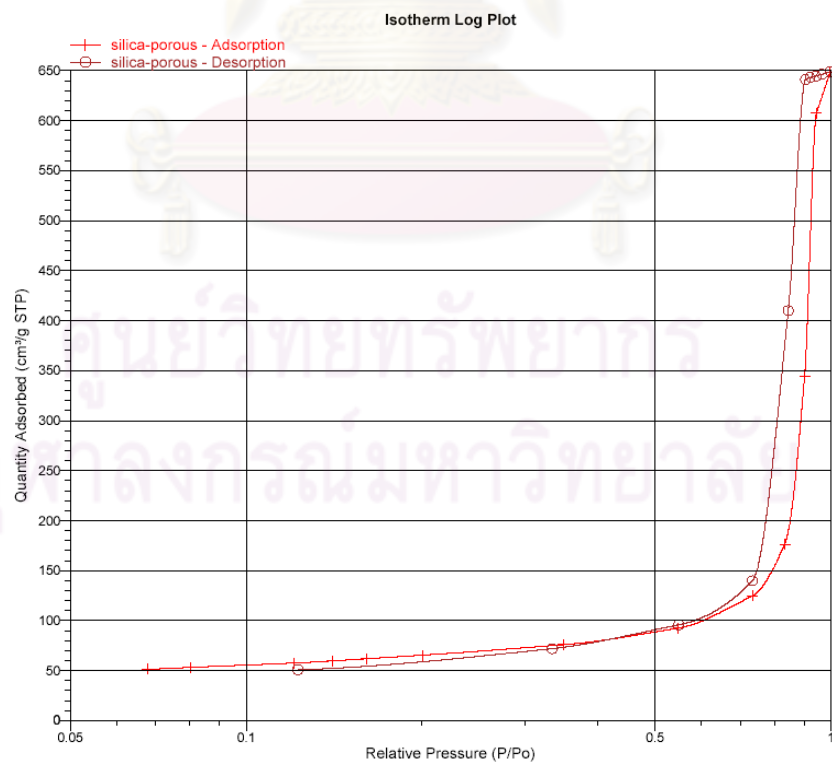
รัศมีเส้นใย เท่ากับ 245.5 นาโนเมตร

ตารางที่ 4.2 แสดงการเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของตัวรองรับที่มีรูพรุนกับตัวรองรับแบบเส้นใย พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนของตัวรองรับแบบมีรูพรุนถูกตรวจสอบด้วยเครื่อง BET ส่วนตัวรองรับแบบเส้นใยไม่สามารถตรวจสอบด้วยเครื่องประเภทเดียวกัน เนื่องจากตัวรองรับแบบเส้นใยไม่มีรูพรุน แต่สามารถหาพื้นที่ผิวด้วยการคำนวณ เมื่อเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของตัวรองรับทั้งสองแบบพบว่าตัวรองรับแบบมีรูพรุนมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 237.36 ตร.ม./กรัม ส่วนตัวรองรับแบบเส้นใยมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 3.88 ตร.ม./กรัม ซึ่งเส้นใยได้ถูกเตรียมจากขนาดเข็ม 0.25 มิลลิเมตร ระยะห่างจากปลายเข็มถึงฉากรับ 10 เซนติเมตร และความต่างศักย์ 20 กิโลโวลต์

นอกจากนี้ยังแสดงไนโตรเจน adsorption isotherm ของตัวรองรับทั้งสองแบบในภาพที่ 4.5 และ 4.6 จากภาพที่ 4.5 แสดงให้เห็นว่าตัวรองรับไม่เกิด hysteresis loop ซึ่งแสดงว่าตัวรองรับแบบเส้นใยไม่มีรูพรุน แต่ในกรณีของตัวรองรับแบบมีรูพรุนในรูปที่ 4.6 เกิด hysteresis loop จากแคปิลลารีคอนเดนเซชัน (capillary condensation) ของการดูดซับในรูพรุนของตัวรองรับ ซิลิกาทั้งแบบมอดอเลเยอร์ และมัลติเลเยอร์



ภาพที่ 4.5 ไนโตรเจน adsorption isotherm ของตัวรองรับแบบเส้นใย

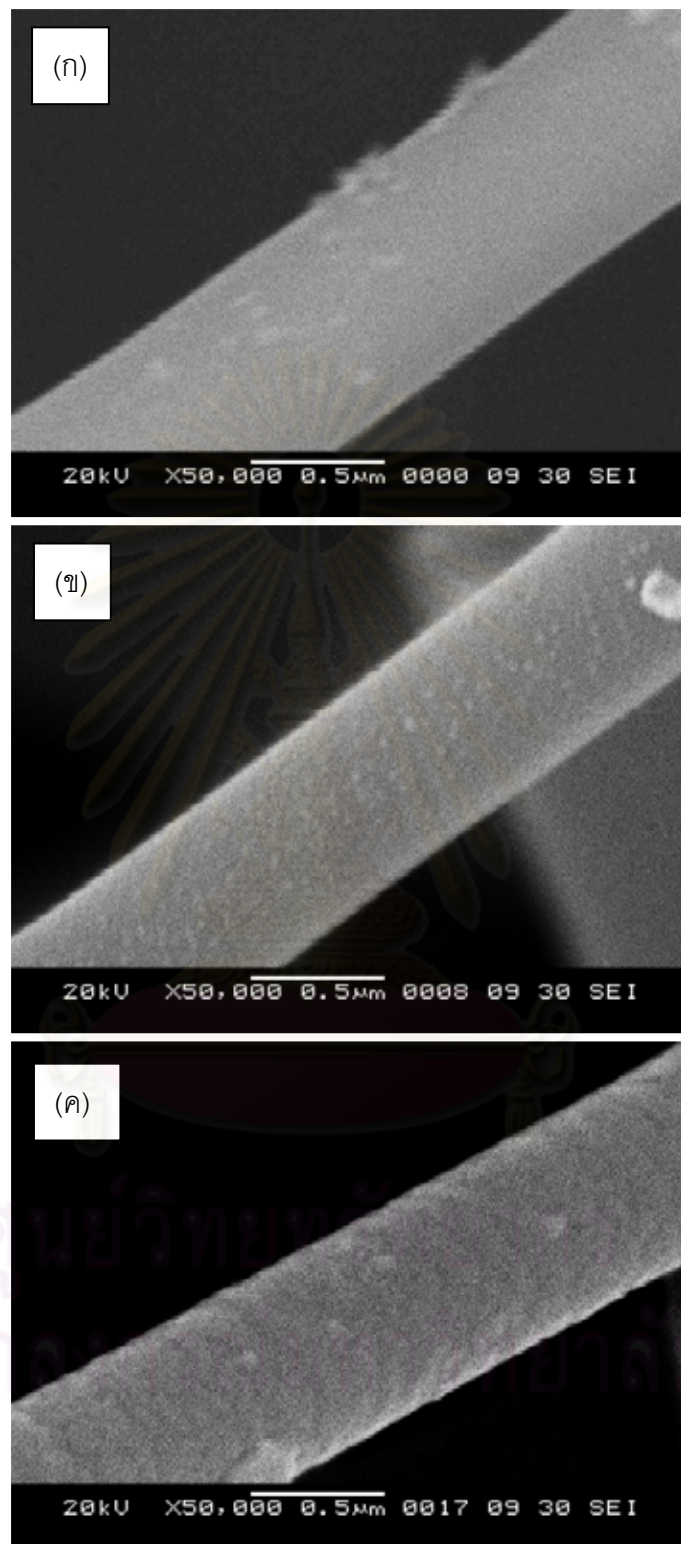


ภาพที่ 4.6 ไนโตรเจน adsorption isotherm ของตัวรองรับแบบมีรูพรุน

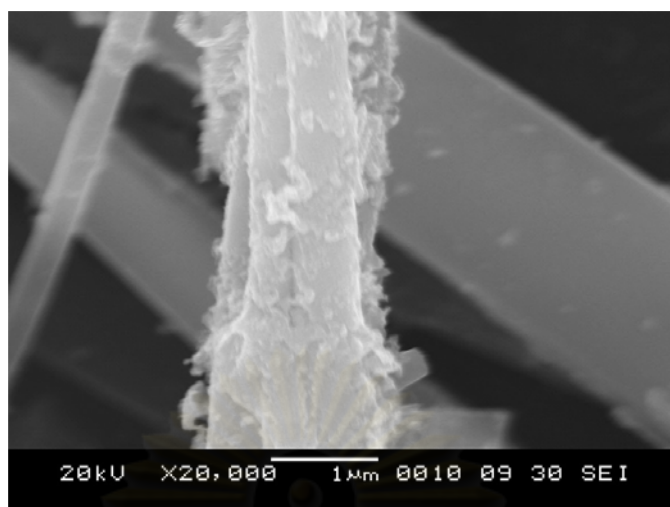
4.1.5 ผลของปริมาณโคบอลต์ที่เคลือบบนเส้นใยซิลิกา

ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกาที่มีร้อยละโดยน้ำหนักโคบอลต์แตกต่างกันถูกเตรียมด้วยวิธีการเคลือบ (impregnation method) เส้นใยซิลิกาที่นำมาเป็นตัวรองรับได้จากภาวะอิเล็กโทรสปินนิงที่เหมาะสม คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเข็ม 0.25 มิลลิเมตร ระยะทางจากปลายเข็มถึงจากรับ 10 เซนติเมตร และความต่างศักย์ 20 กิโลโวลต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM โดยใช้กำลังขยาย 50,000 เท่า แสดงดังภาพที่ 4.7(ก) (ข) และ (ค) จากภาพพบว่า การเคลือบโคบอลต์ลงบนเส้นใยซิลิการ้อยละ 10 โดยน้ำหนัก พื้นผิวของเส้นใยมีลักษณะเรียบ ซึ่งอาจเกิดจากการเคลือบของโคบอลต์ที่สม่ำเสมอ เมื่อเปลี่ยนร้อยละโดยน้ำหนักของโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกาเป็นร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ลักษณะพื้นผิวเส้นใยมีความขรุขระเพิ่มขึ้นเนื่องจากอนุภาคโคบอลต์ได้กระจายตัวอยู่บนเส้นใย และจะเห็นชัดเจนเมื่อเปลี่ยนร้อยละโดยน้ำหนักของโคบอลต์เป็นร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก เพราะว่าพื้นที่ผิวเส้นใยซิลิกายังมีไม่มากพอที่จะรองรับการกระจายตัวของอนุภาคโคบอลต์ได้ ดังนั้นอนุภาคโคบอลต์จึงเกิดการรวมตัวกันเป็นอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น และลักษณะการเคลือบโลหะโคบอลต์บนเส้นใยอาจมีลักษณะเป็นแบบหลายชั้น (multilayer) หรืออาจจับตัวกันเป็นก้อนเนื่องจากปริมาณโคบอลต์มากเกินไป แสดงดังภาพที่ 4.8

เพื่อยืนยันว่าปริมาณโคบอลต์ที่เคลือบบนเส้นใยซิลิกาที่ได้จากการคำนวณมีความถูกต้อง จึงวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบธาตุด้วยเครื่อง SEM/EDS ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกาที่ปริมาณโคบอลต์ร้อยละ 10 15 และ 20 โดยน้ำหนัก เมื่อเคลือบโคบอลต์ลงบนเส้นใยซิลิการ้อยละ 10 โดยน้ำหนัก พบว่าปริมาณโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกาที่ได้จากการวิเคราะห์เท่ากับร้อยละ 9.13 โดยน้ำหนัก เมื่อเพิ่มปริมาณโคบอลต์เป็นร้อยละ 15 และ 20 โดยน้ำหนัก ปริมาณโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกาจากการวิเคราะห์เท่ากับร้อยละ 15.06 และ 20.79 โดยน้ำหนัก ซึ่งแสดงว่าโคบอลต์มีการกระจายตัวบนเส้นใยซิลิกาโดยทั่ว และมีการสูญเสียโคบอลต์น้อยหรือไม่สูญเสียเลย จึงทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโคบอลต์ตรงตามที่ต้องการ



ภาพที่ 4.7 ภาพ SEM ลักษณะเส้นใยเซลลูโลสที่ถูกเคลือบด้วยร้อยละโดยน้ำหนักของโคบอลต์แตกต่างกัน (ก) ร้อยละ 5 (ข) ร้อยละ 10 และ (ค) ร้อยละ 20



ภาพที่ 4.8 ภาพ SEM ลักษณะเส้นใยซิลิกาที่เคลือบด้วยโคบอลต์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก

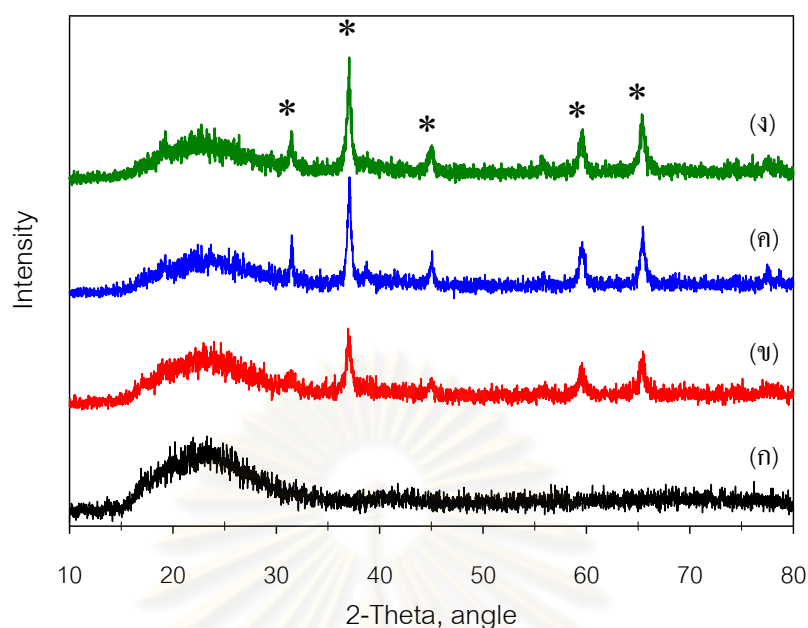
ตารางที่ 4.3 ร้อยละโดยน้ำหนักโคบอลต์จากการวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบธาตุ

ปริมาณโคบอลต์ที่เคลือบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณโคบอลต์จากการวิเคราะห์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
10	9.13
15	15.06
20	20.79

4.1.6 ลักษณะของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกา

โครงสร้างผลึกของเส้นใยซิลิกาและตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกาหลังการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตรวจสอบด้วยเครื่อง XRD แสดงดังภาพที่ 4.9 ลักษณะพีคของเส้นใยซิลิกาเป็นพีคที่มีลักษณะกว้าง (broad peak) ปรากฏขึ้นที่ 2θ เท่ากับ 25 ภาพที่ 4.9(ก) กล่าวได้ว่าซิลิกอนออกไซด์อยู่ในสถานะอสัณฐาน (amorphous state) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกาหลังการเผาจะได้โลหะที่อยู่ในรูปโคบอลต์เตตระออกไซด์ (Co_3O_4) ซึ่งปรากฏขึ้นที่ 2θ เท่ากับ 31° 37° 45° 59° และ 65° [26] เมื่อเปรียบเทียบลักษณะพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสาม ภาพที่ 4.9 (ข) (ค) และ (ง) พบว่าความเข้มของพีคเพิ่มเมื่อวัฏภาค (phase) โคบอลต์เตตระออกไซด์มีมาก หรือตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณโคบอลต์เพิ่มขึ้นนั่นเอง

สำหรับขนาดของผลึกโคบอลต์เตตระออกไซด์ที่ได้ ตามตารางที่ 4.4 พบว่า โคบอลต์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก จะมีขนาดของผลึกเท่ากับ 16.47 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อเพิ่มปริมาณโคบอลต์เป็นร้อยละ 15 และ 20 โดยน้ำหนัก ผลึกของโคบอลต์เตตระออกไซด์จะมีขนาดใหญ่ขึ้นเป็น 21.98 และ 22.36 ตามลำดับ

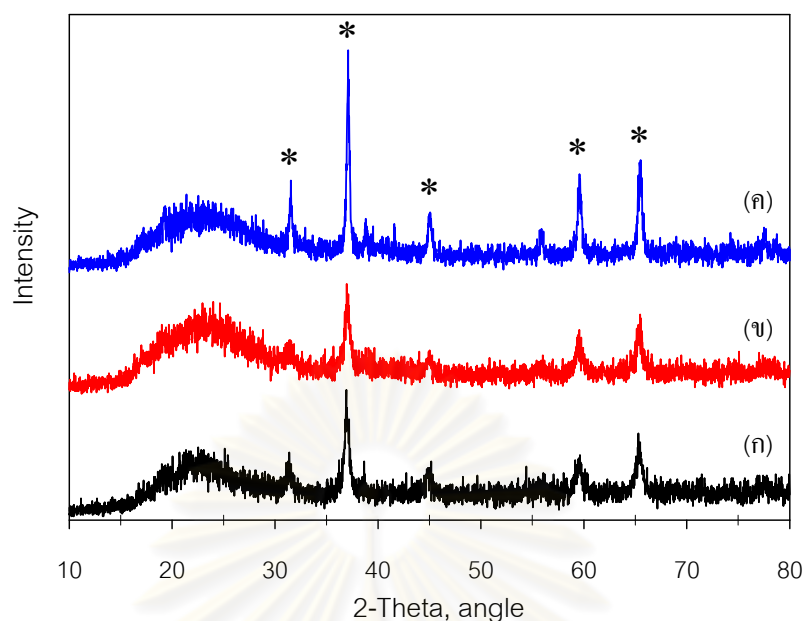


ภาพที่ 4.9 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ (ก) เส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร (ข) ร้อยละ 10 โคบอลต์/เส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร (ค) ร้อยละ 15 โคบอลต์/เส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร (ง) ร้อยละ 20 โคบอลต์/เส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร

ตารางที่ 4.4 ขนาดผลึกของโคบอลต์เตตระออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณโคบอลต์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ชนิดของตัวรองรับ ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดผลึกของ Co_3O_4 (นาโนเมตร)	ขนาดผลึกของ Co^* (นาโนเมตร)
10	แบบมีรูพรุน	16.80	12.60
10	เส้นใย 329 นาโนเมตร	30.18	22.64
10	เส้นใย 491 นาโนเมตร	16.47	12.35
15	เส้นใย 491 นาโนเมตร	21.98	16.48
20	เส้นใย 491 นาโนเมตร	22.36	16.77

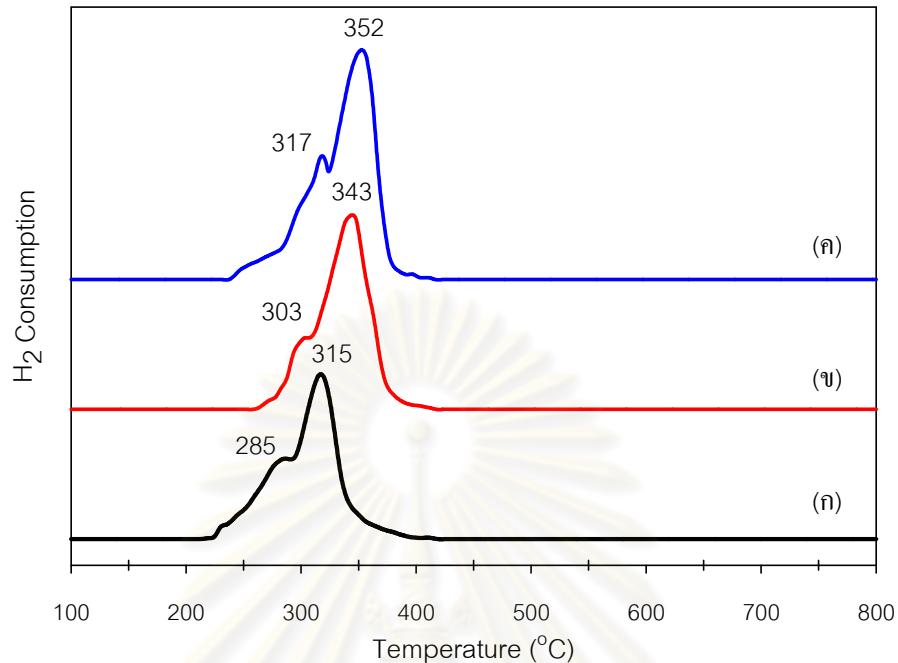
* $d(\text{Co}^0) = 0.75 \cdot d(\text{Co}_3\text{O}_4)$ [27]



ภาพที่ 4.10 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ (ก) ร้อยละ 10 โคบอลต์/ซิลิกาแบบรูพรุน (ข) ร้อยละ 10 โคบอลต์/เส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร (ค) ร้อยละ 10 โคบอลต์/เส้นใยซิลิกาขนาด 329 นาโนเมตร

ส่วนกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับแบบมีรูพรุนและแบบเส้นใย ซึ่งมีปริมาณโคบอลต์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักเท่ากัน ภาพที่ 4.10(ก) และ (ข) พบว่าการใช้ตัวรองรับแบบมีรูพรุนและเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร พบอนุภาคของโคบอลต์เตตระออกไซด์ใกล้เคียงกัน ซึ่งมีขนาดของผลึกโคบอลต์เตตระออกไซด์เท่ากับ 16.80 และ 16.47 นาโนเมตร ตามลำดับ ภาพที่ 4.10(ข) และ (ค) เปรียบเทียบตัวรองรับที่เป็นแบบเส้นใยที่มีขนาดต่างกัน พบว่าการใช้ตัวรองรับแบบเส้นใยที่มีขนาดเล็กกว่าทำให้โคบอลต์เตตระออกไซด์มีความเป็นผลึกมากขึ้น และขนาดของผลึกโคบอลต์เตตระออกไซด์ใหญ่ขึ้นเป็น 30.18 นาโนเมตร เห็นได้ว่าตัวรองรับแบบมีรูพรุน ซึ่งมีรูพรุนขนาดเล็กพบผลึกโคบอลต์เตตระออกไซด์ที่มีขนาดเล็ก ซึ่งทำให้การกระจายตัวของอนุภาคเกิดขึ้นได้ดีกว่าอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ [18]

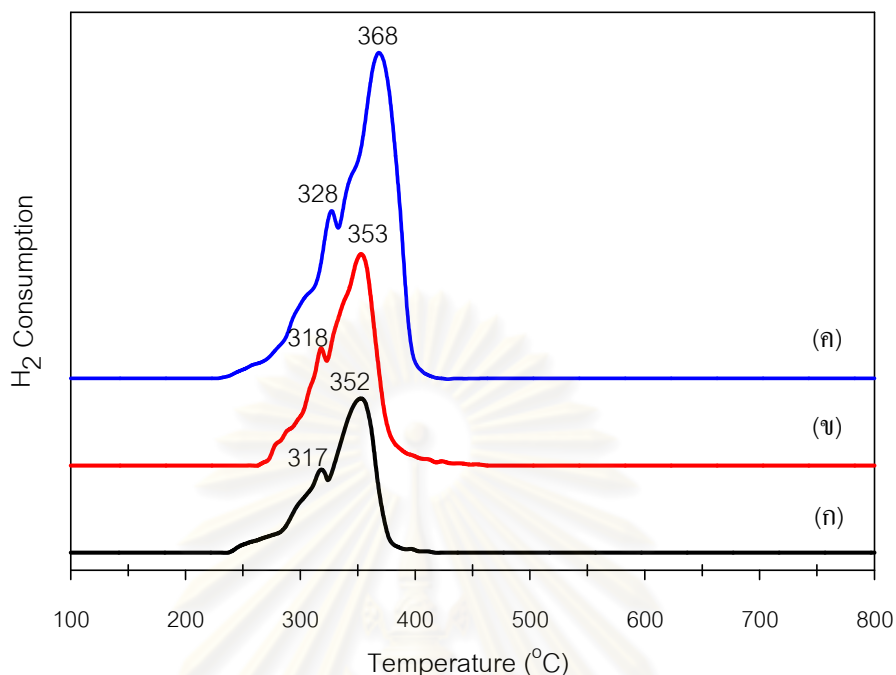
4.1.7 ผลของตัวรองรับที่มีต่อการรีดิวซ์



ภาพที่ 4.11 ลักษณะการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 บนตัวรองรับที่แตกต่างกัน (ก) ซิลิกาแบบมีรูพรุน (ข) เส้นใยซิลิกาขนาด 329 นาโนเมตร (ค) เส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร

ภาพที่ 4.11 แสดงสเปกตรัม TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับที่แตกต่างกัน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์จะปรากฏพีคในการรีดิวซ์ 2 พีค สำหรับตัวรองรับแบบมีรูพรุนจะใช้ อุณหภูมิในการรีดิวซ์ต่ำกว่าตัวรองรับแบบเส้นใย ตามภาพที่ 4.11(ก) อุณหภูมิในการรีดิวซ์ของ ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับแบบมีรูพรุนคือ 285 และ 315 องศาเซลเซียส ในขณะที่ตัวเร่ง ปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับแบบเส้นใย ภาพที่ 4.11(ข) ตัวรองรับแบบเส้นใยขนาด 329 นาโน เมตร อุณหภูมิในการรีดิวซ์ คือ 303 และ 343 องศาเซลเซียส และ ภาพที่ 4.11(ค) ตัวรองรับแบบ เส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร อุณหภูมิในการรีดิวซ์ คือ 317 และ 352 องศาเซลเซียส พีคแรกเป็น การรีดิวซ์โคบอลต์เตตระออกไซด์เป็นโคบอลต์ออกไซด์ ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$) และพีคที่สองเป็นการ รีดิวซ์โคบอลต์ออกไซด์เป็นโลหะโคบอลต์ ($\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$) เมื่อเปรียบเทียบอุณหภูมิการรีดิวซ์พบว่า ตัวรองรับแบบเส้นใยจะใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์สูงกว่าตัวรองรับแบบมีรูพรุน ดังตารางที่ 4.5 เห็น ได้ว่าการใช้ตัวรองรับแบบเส้นใยจะให้ร้อยละการรีดิวซ์มากกว่าการใช้ตัวรองรับแบบมีรูพรุน ซึ่งได้ ร้อยละการรีดิวซ์เท่ากับร้อยละ 33.85 เมื่อเส้นตัวรองรับแบบเส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร ร้อยละ การรีดิวซ์เพิ่มขึ้นเป็น 45.47 และเมื่อขนาดของตัวรองรับแบบเส้นใยมีขนาดเล็กลงเป็น 329 นาโน เมตร ทำให้ได้ร้อยละการรีดิวซ์เพิ่มขึ้นเป็น 49.14 ซึ่งเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย

4.1.8 ผลของปริมาณโคบอลต์ที่มีต่อการรีดิวซ์



ภาพที่ 4.12 ลักษณะการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกาโดยมีปริมาณโคบอลต์ที่ต่างกัน (ก) ร้อยละ 10 (ข) ร้อยละ 15 (ค) ร้อยละ 20

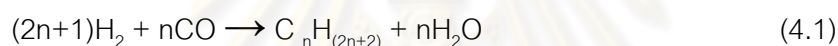
ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกาที่มีปริมาณโคบอลต์ร้อยละ 10 รีดิวซ์ที่ 317 และ 352 องศาเซลเซียส ภาพที่ 4.12(ก) เมื่อเพิ่มปริมาณโคบอลต์เป็นร้อยละ 15 ปรากฏพีคการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 318 และ 353 องศาเซลเซียส ภาพที่ 4.12(ข) เมื่อปริมาณโคบอลต์เป็นร้อยละ 20 ปรากฏพีคการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 328 และ 368 องศาเซลเซียส ภาพที่ 4.11(ค) อย่างไรก็ตามร้อยละการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 15 และ 20 มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น คือร้อยละ 45.47 53.56 และ 71.42 ตามลำดับ โดยเมื่อปริมาณของโคบอลต์เพิ่มมากขึ้น จะกลายเป็นอนุภาคโคบอลต์ที่มีขนาดใหญ่ ซึ่งพันธะระหว่างซิลิกากับอนุภาคโคบอลต์ที่มีขนาดใหญ่จะมีความแข็งแรงน้อยกว่าอนุภาคขนาดเล็ก [28] ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโลหะโคบอลต์ จะทำให้อัตราการรีดิวซ์เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.5 ร้อยละการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

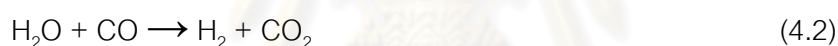
ปริมาณโคบอลต์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ชนิดของตัวรองรับ ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิในการรีดิวซ์ (°C)		ร้อยละการรีดิวซ์
		พีคที่ 1	พีคที่ 2	
10	แบบมีรูพรุน	285	315	33.85
10	เส้นใย 329 นาโนเมตร	303	343	49.14
10	เส้นใย 491 นาโนเมตร	317	352	45.47
15	เส้นใย 491 นาโนเมตร	318	353	53.56
20	เส้นใย 491 นาโนเมตร	328	368	71.42

4.2 การสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์

กระบวนการทางเคมีของปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์



ปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์



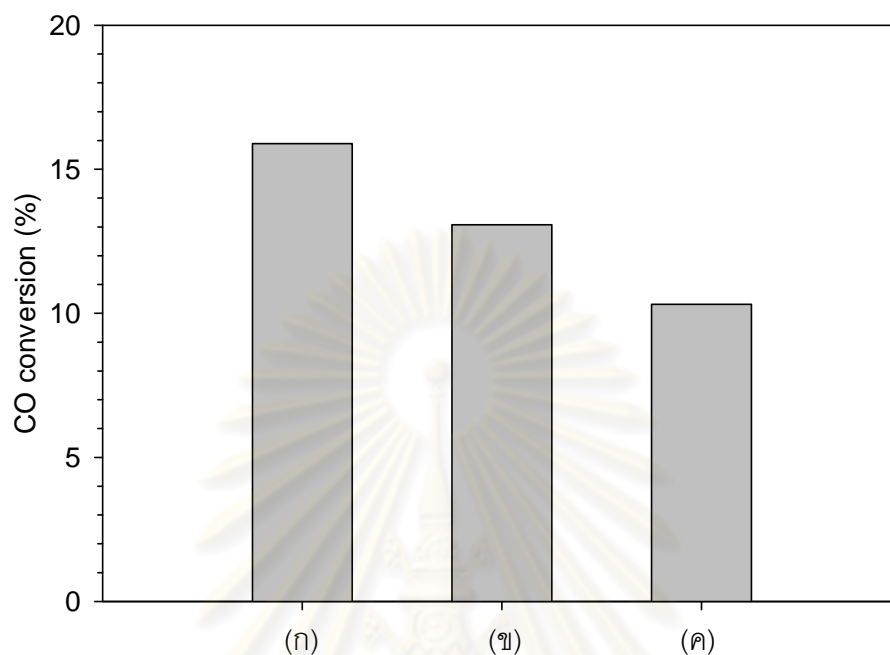
ปฏิกิริยาผลิตภัณฑ์แก๊สสังเคราะห์



4.2.1 ผลของตัวรองรับ

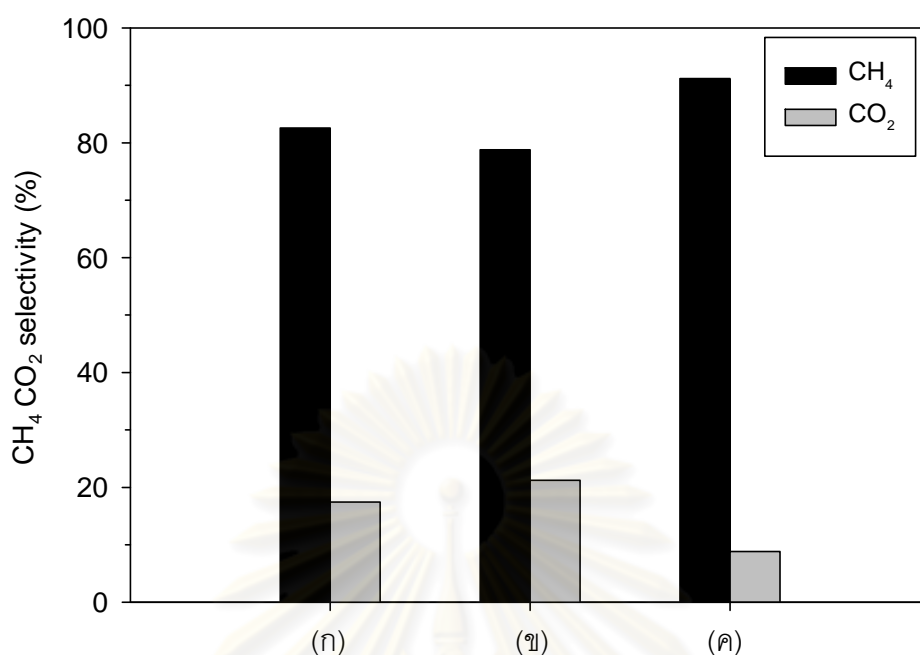
ทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับแบบรูพรุน แบบเส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร และเส้นใยขนาด 329 นาโนเมตร ในการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์ เพื่อเปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามแบบที่มีปริมาณโคบอลต์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 280 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ ภาพที่ 4.13 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบรูพรุนมีค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 15.89 ซึ่งมากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเส้นใยขนาด 491 และ 329 นาโนเมตร มีค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 13.07 และ 10.31 ตามลำดับ แสดงค่าดังตารางที่ 4.6 เห็นได้ว่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับแบบรูพรุนมีค่ามากกว่า เนื่องจากการเพิ่มขนาดของรูพรุนบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าลดลง

[29] จากผลการวิเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเส้นใย พบว่าเป็นตัวรองรับที่ไม่มีรูพรุนจึงทำให้ค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าน้อยกว่าตัวรองรับแบบมีรูพรุน



ภาพที่ 4.13 เปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 โดยนำหน้ากบนตัวรองรับ (ก) แบบมีรูพรุน (ข) เส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร และ (ค) เส้นใยขนาด 329 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, $H_2/CO = 2$, ความดัน 1 บรรยากาศ)

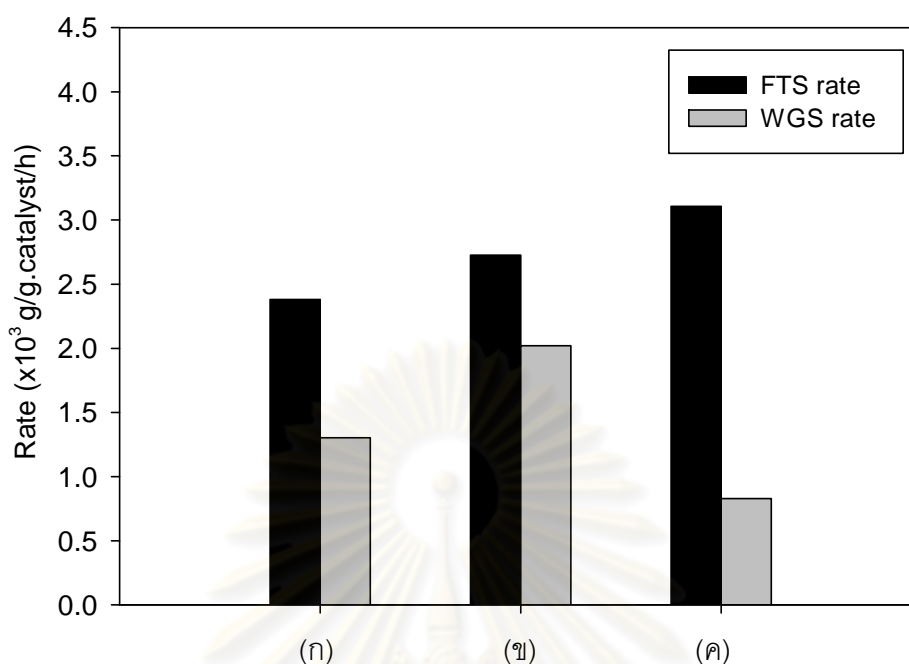
สำหรับค่าการเลือกเกิดมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยา จากรูปที่ 4.14 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเส้นใยขนาด 329 นาโนเมตร ให้ค่าการเลือกเกิดมีเทนสูงที่สุดถึงร้อยละ 91.17 ซึ่งมีค่าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีรูพรุน และแบบเส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร ให้ค่าการเลือกเกิดมีเทนร้อยละ 82.56 และ 78.77 สาเหตุที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเส้นใยมีค่าการเลือกเกิดมีเทนมากกว่า เพราะแหล่งกัมมันต์ทั้งหมดเกาะอยู่บนพื้นผิวภายนอกของตัวรองรับ การเกิดปฏิกิริยาไม่ต้องอาศัยการแพร่เข้าของสารตั้งต้น และการแพร่ออกของผลิตภัณฑ์เหมือนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีรูพรุน ดังนั้นปฏิกิริยาจึงสามารถเกิดได้ง่าย และรวดเร็ว



ภาพที่ 4.14 เปรียบเทียบค่าการเลือกเกิดมีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 โดยนำน้ำหนักบนตัวรองรับ (ก) แบบมีรูพรุน (ข) เส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร และ (ค) เส้นใยขนาด 329 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาฬิกา/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, H₂/CO = 2, ความดัน 1 บรรยากาศ)

ตารางที่ 4.6 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 โดยนำน้ำหนักบนตัวรองรับแบบมีรูพรุน เส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร และเส้นใยขนาด 329 นาโนเมตรในปฏิกิริยาฟิสเชอร์-ทรอปช์ ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส (WHSV 75 มิลลิลิตร/นาฬิกา/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, H₂/CO = 2, ความดัน 1 บรรยากาศ)

ชนิดของตัวรองรับ	ค่าการเปลี่ยน CO (ร้อยละ)	ค่าการเลือกเกิด (ร้อยละ)		อัตราการเกิดปฏิกิริยา (mg/g.catalyst/h)		FTS/WGS
		CH ₄	CO ₂	FTS	WGS	
แบบมีรูพรุน	15.89	82.56	17.44	2.24	1.30	1.72
เส้นใย 491 นาโนเมตร	13.07	78.77	21.23	2.72	2.02	1.35
เส้นใย 329 นาโนเมตร	10.31	91.17	8.83	3.11	0.83	3.75



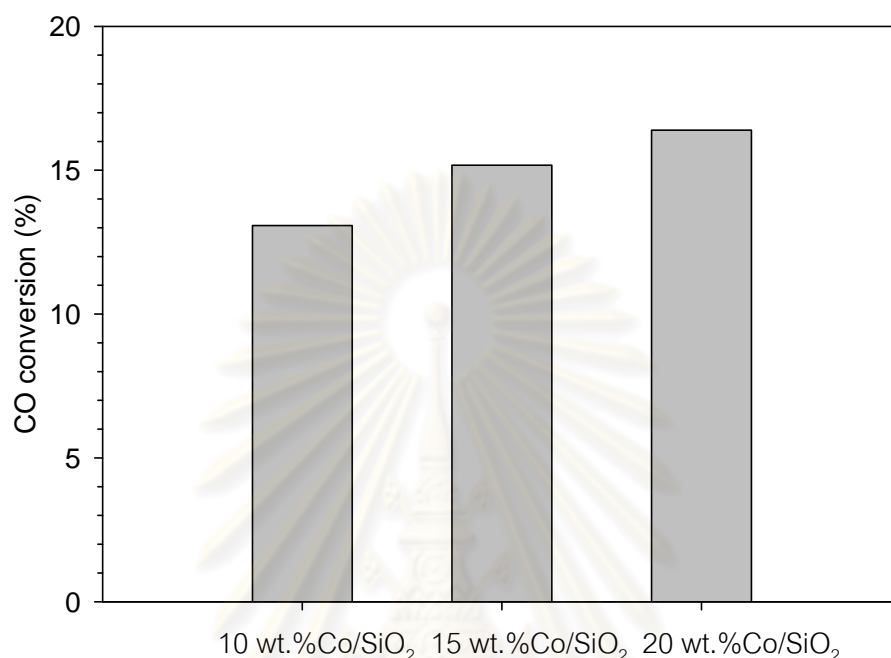
ภาพที่ 4.15 เปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเชอร์-ทรอปช์ (FTS rate) และวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (WGS rate) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับ (ก) แบบมีรูพรุน (ข) เส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร และ (ค) เส้นใยขนาด 329 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, $H_2/CO = 2$, ความดัน 1 บรรยากาศ)

ในเกิดปฏิกิริยาฟิสเชอร์-ทรอปช์ มีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นหลายปฏิกิริยา หนึ่งในนั้นคือปฏิกิริยา วอเตอร์แก๊สชิฟต์ โดยมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ จากภาพที่ 4.15 เห็นได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเชอร์-ทรอปช์มากที่สุดเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเส้นใยขนาด 329 นาโนเมตร รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีรูพรุนจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเชอร์-ทรอปช์น้อยที่สุด ซึ่งกลับกับค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการมีหลายปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์เกิดการเปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยาฟิสเชอร์-ทรอปช์จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนและน้ำ ซึ่งน้ำอาจเกิดปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ขึ้นก็ได้ ทำให้ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง

4.2.2 ผลของปริมาณโคบอลต์

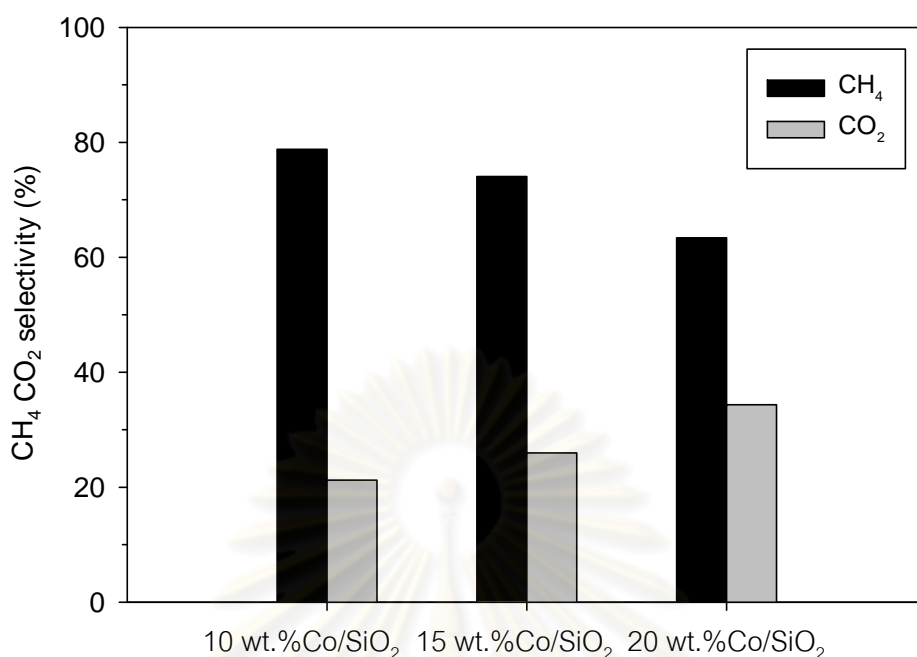
ปริมาณโลหะโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญเช่นกัน นั้นหมายถึงแหล่งกัมมันต์ (active site) ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา เมื่อทดสอบการสังเคราะห์ฟิสเชอร์-ทรอปช์ โดยเพิ่มปริมาณโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร เป็นร้อยละ 10 15 และ 20 ใช้อุณหภูมิในการทำ

ปฏิกิริยาเท่ากับ 280 องศาเซลเซียส ภาพที่ 4.16 พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณโคบอลต์จากร้อยละ 10 เป็น 15 และ 20 ค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงขึ้นจากร้อยละ 13.07 เป็น 15.17 และ 16.39 ตามลำดับ แสดงค่าดังตารางที่ 4.7



ภาพที่ 4.16 เปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ ค่าการเลือกเกิดมีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 15 และ 20 โดยนำหน้าบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาฬิกา/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, H₂/CO = 2, ความดัน 1 บรรยากาศ)

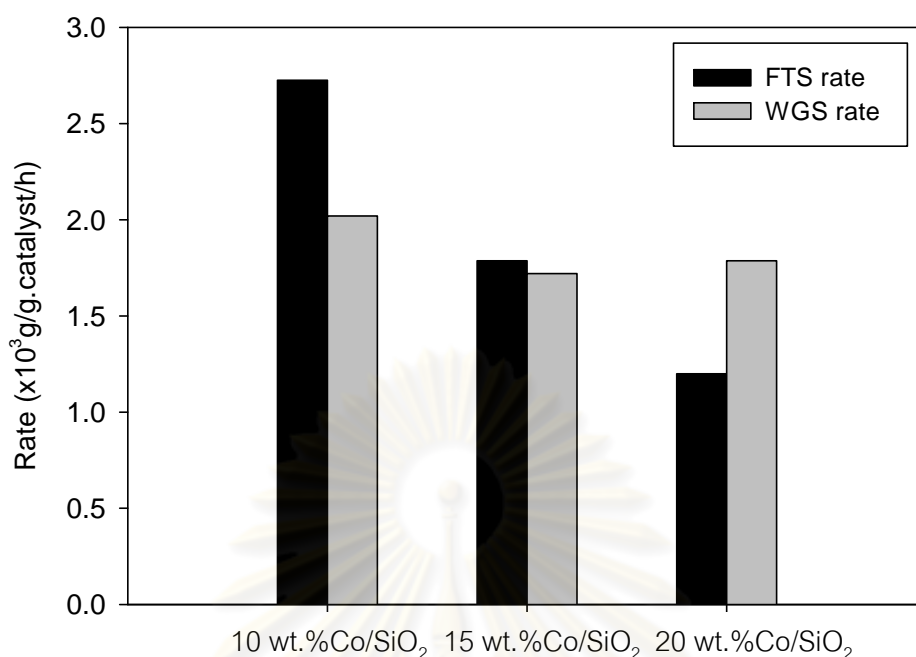
สำหรับค่าการเลือกเกิดมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์เป็นไปในทางกลับกัน ภาพที่ 4.17 คือ เมื่อเพิ่มปริมาณโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ค่าการเลือกเกิดมีเทนมีค่าลดลงจากร้อยละ 78.77 เป็น 74.07 และ 64.85 ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 21.23 เป็น 25.93 และ 35.15 ตามลำดับ การลดลงของค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์อาจเกิดจากการกระจายตัวของโคบอลต์บนตัวรองรับ อนุภาคของโคบอลต์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 โดยนำหน้า มีขนาดเล็กและกระจายตัวได้ดีกว่า จึงทำให้สามารถเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ได้ดี [30]



ภาพที่ 4.17 เปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ ค่าการเลือกเกิดมีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 15 และ 20 โดยนำน้ำหนักบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาฬิกา/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, H₂/CO = 2, ความดัน 1 บรรยากาศ)

ตารางที่ 4.7 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 15 และ 20 โดยนำน้ำหนักบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร ในปฏิกิริยาฟิสเชอร์-ทรอปช์ ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาฬิกา/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, H₂/CO = 2, ความดัน 1 บรรยากาศ)

ปริมาณโคบอลต์ (ร้อยละ)	ค่าการเปลี่ยน CO (ร้อยละ)	ค่าการเลือกเกิด (ร้อยละ)		อัตราการเกิดปฏิกิริยา (mg/g.catalyst/h)		FTS/WGS
		CH ₄	CO ₂	FTS	WGS	
10	13.07	78.77	21.23	2.72	2.02	1.35
15	15.17	74.07	25.93	1.79	1.72	1.04
20	16.39	64.85	35.15	1.20	1.79	0.67



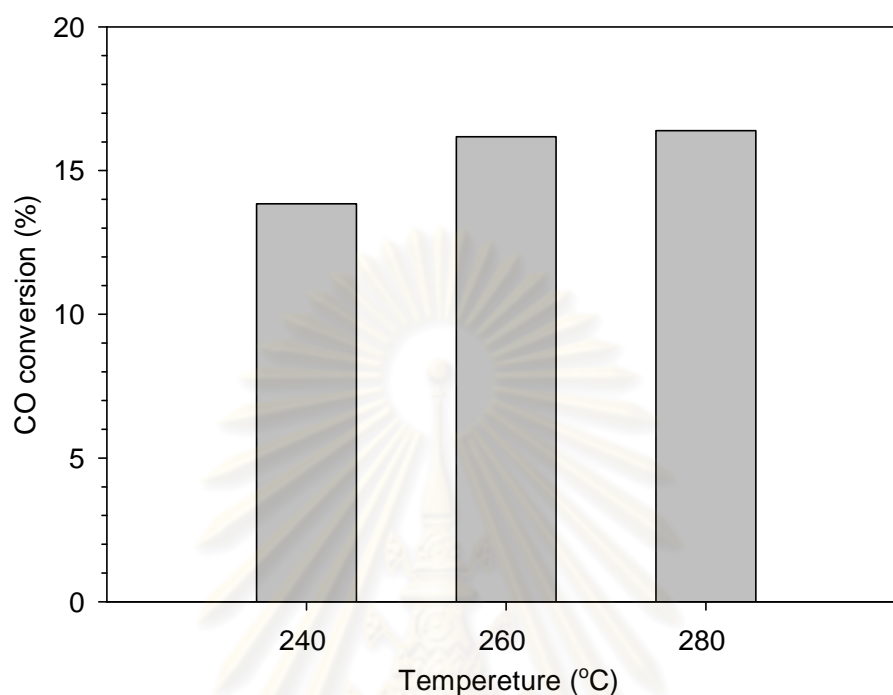
ภาพที่ 4.18 เปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ (FTS rate) และวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (WGS rate) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 15 และ 20 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, H₂/CO = 2, ความดัน 1 บรรยากาศ)

ภาพที่ 4.18 เปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ และวอเตอร์แก๊สชิฟต์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก จะให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ มากที่สุด เนื่องจากขนาดอนุภาคและการกระจายตัวที่ดีทำให้สามารถเกิดผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนได้ดี แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ซึ่งให้ค่าการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ มากที่สุด แต่อัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์กลับมีค่าน้อย อาจเป็นผลมาจากน้ำซึ่งเป็น ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ที่เกิดขึ้น ไปเกิดเป็นปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ทำให้ได้ ผลิตภัณฑ์มีเทนลดลง

4.2.3 ผลของอุณหภูมิ

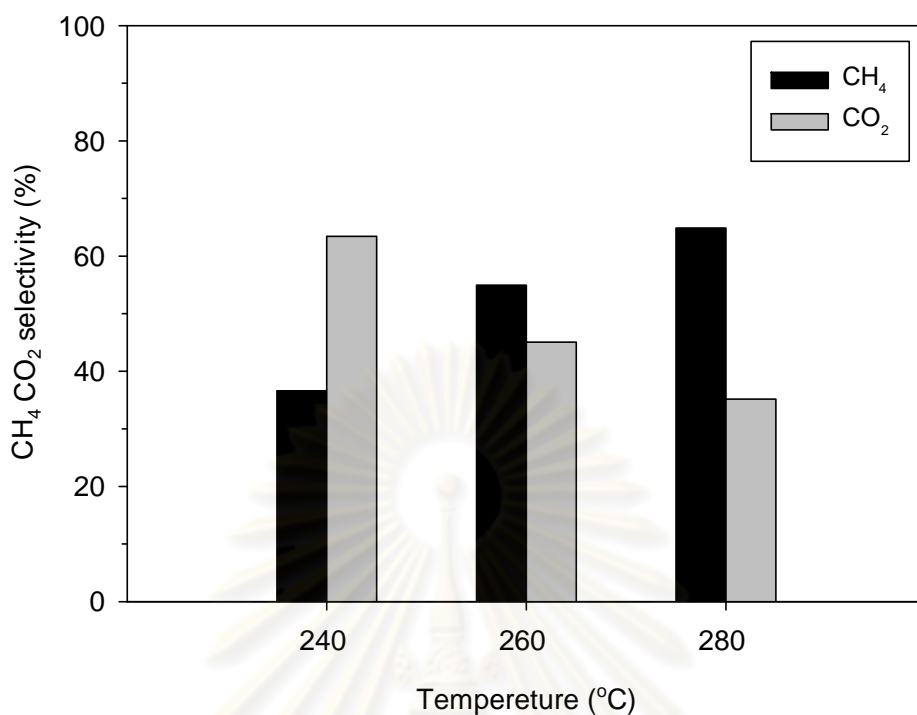
อุณหภูมิเป็นปัจจัยหนึ่งที่ผลต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 20 โคบอลต์บนเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร มาทดสอบการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์ที่อุณหภูมิ 240 260 และ 280 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบ ค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่ม ภาพที่ 4.19 โดยมีค่าการเปลี่ยน

คาร์บอนมอนนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 13.85 16.18 และ 16.39 ตามลำดับ กล่าวได้ว่าค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ



ภาพที่ 4.19 เปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 20 โดยนำหน้าบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 240 260 และ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, $H_2/CO = 2$, ความดัน 1 บรรยากาศ)

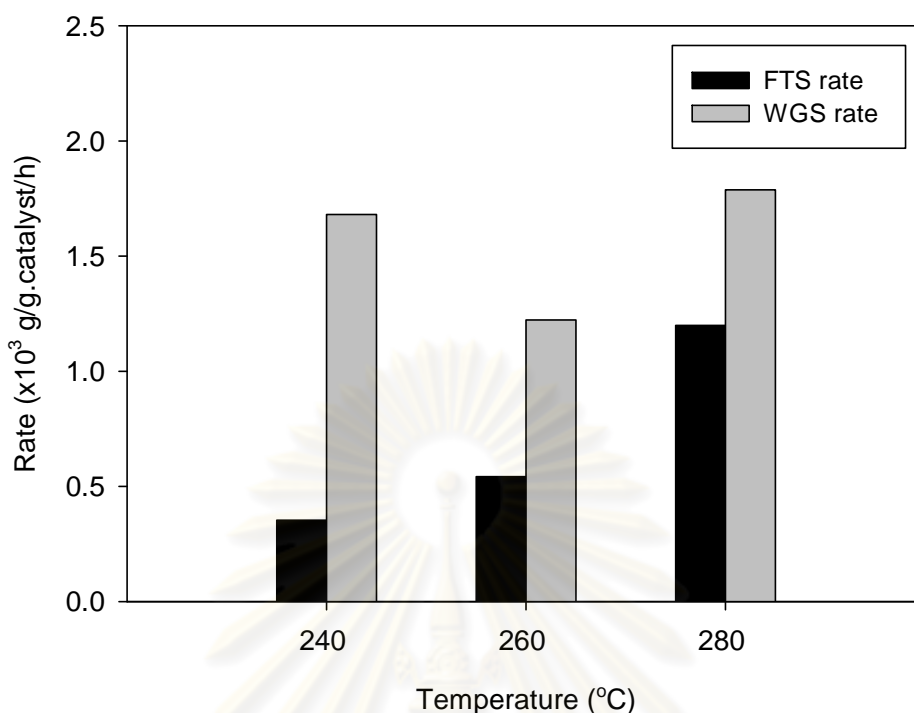
ภาพที่ 4.20 ค่าการเลือกเกิดมีเทนมีค่ามากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 240 260 และ 280 องศาเซลเซียส ค่าการเลือกเกิดเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 36.61 เป็น 54.94 และ 64.85 ส่วนค่าการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์จะเป็นไปในทางตรงกันข้ามคือเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่าการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์จะมีค่าลดลงจากร้อยละ 63.39 45.04 และ 35.15 ตามลำดับ เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาประกอบด้วยการดูดซับ (adsorption) การหลุดออกจากตัวดูดซับ (desorption) และการเติมไฮโดรเจน (hydrogenation) ซึ่งปฏิกิริยาในช่วงการหลุดออกจากตัวดูดซับเป็นแบบดูดความร้อน เมื่ออุณหภูมิสูง ปฏิกิริยาช่วงนั้นเกิดขึ้นได้ดี [4]



ภาพที่ 4.20 เปรียบเทียบค่าการเลือกเกิดมีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 240 260 และ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาฬิกา/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, H₂/CO = 2, ความดัน 1 บรรยากาศ)

ตารางที่ 4.8 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร ในปฏิกิริยาฟิสเชอร์-ทรอปช์ ที่อุณหภูมิ 240 260 และ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาฬิกา/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, H₂/CO = 2, ความดัน 1 บรรยากาศ)

อุณหภูมิ (°C)	ค่าการเปลี่ยน CO (ร้อยละ)	ค่าการเลือกเกิด (ร้อยละ)		อัตราการเกิดปฏิกิริยา (mg/g.catalyst/h)		FTS/WGS
		CH ₄	CO ₂	FTS	WGS	
240	13.85	36.61	63.39	0.35	1.68	0.21
260	16.18	54.94	45.04	0.54	1.22	0.44
280	16.39	64.85	35.15	1.20	1.79	0.67



ภาพที่ 4.21 เปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ (FTS rate) และวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (WGS rate) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 20 โดยนำหน้าบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 240 260 และ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาฬิกา/กรัม ตัวเร่งปฏิกิริยา, $H_2/CO = 2$, ความดัน 1 บรรยากาศ)

ภาพที่ 4.21 อัตราการเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 20 โดยนำหน้า มีค่ามากกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ทุกอุณหภูมิ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดของอนุภาคไม่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์มากตามไปด้วย

จากการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ จะได้ว่าตัวเร่งที่เหมาะสมต่อการทำปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ ซึ่งได้อัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์มากที่สุดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 โดยนำหน้าบนตัวรองรับแบบเส้นใยขนาด 321 นาโนเมตร ซึ่งให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ต่อวอเตอร์แก๊สชิฟต์เท่ากับ 3.75 และให้ค่าการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 10.31

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

การเตรียมเส้นใยซิลิกาด้วยเทคนิคโซล-เจล และอิเล็กโทรสปินนิง ได้เส้นใยซิลิกาที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 491 นาโนเมตร ซึ่งมีภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมดังนี้ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเข็มเท่ากับ 0.25 มิลลิเมตร, ระยะทางระหว่างปลายเข็มและฉากรับเท่ากับ 10 เซนติเมตร และความต่างศักย์เท่ากับ 20 กิโลโวลต์ เส้นใยที่ได้นำมาเคลือบโคบอลต์เพื่อเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อทดสอบลักษณะพบว่าโครงสร้างผลึกมีอนุภาคขนาดแตกต่างกันตามตัวรองรับ โดยผลจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์อนุภาคโคบอลต์มีขนาด 12-22 นาโนเมตร สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเส้นใยสามารถรีดิวซ์ได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบรูพรุนเนื่องจากพื้นที่ผิวตัวรองรับมีน้อยกว่าการกระจายตัวจึงเกิดได้ไม่ดี ทำให้เกิดอนุภาคขนาดใหญ่ซึ่งง่ายต่อการรีดิวซ์ เมื่อปริมาณโคบอลต์มีค่าเท่ากัน แต่ถ้าเพิ่มปริมาณโคบอลต์ที่เคลือบบนเส้นใย ขนาดผลึกเกิดการรวมตัวจนกระทั่งมีขนาดใหญ่ขึ้น ดังนั้นปริมาณโคบอลต์จึงมีส่วนสำคัญในการเพิ่มการรีดิวซ์ เมื่อปริมาณโคบอลต์เพิ่มเป็นร้อยละ 20 ร้อยละการรีดิวซ์เพิ่มขึ้นเท่ากับร้อยละ 71.42 จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาทดสอบการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์ โดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบรูพรุนและแบบเส้นใยที่มีขนาด 329 และ 491 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบรูพรุนมีค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเส้นใย เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแบบรูพรุนมีพื้นที่ผิวมากในการกระจายตัวโคบอลต์ แต่ให้ค่าการเลือกเกิดมีเทนต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเส้นใย การศึกษาผลของปริมาณโคบอลต์บนตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณของโคบอลต์บนตัวเร่งปฏิกิริยาจากร้อยละ 10 15 และ 20 โดยน้ำหนัก จะได้ค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์มากขึ้น แต่ค่าการเลือกเกิดมีเทนจะเป็นไปในทางตรงกันข้ามคือ ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณโคบอลต์มากขึ้น และศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 240 260 และ 280 องศาเซลเซียส พบว่าการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงทำให้ได้ค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และค่าการเลือกเกิดมีเทนมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์จากตัวเร่งปฏิกิริยาในภาวะต่างๆ กันแล้ว พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับแบบเส้นใยที่มีขนาด 329 นาโนเมตร จะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์สูงที่สุด

5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรหาวิธีพัฒนาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเส้นใยให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่านี้ เพื่อเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีคุณภาพดียิ่งขึ้น และศึกษาตัวแปรอื่นๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาฟิสเชอร์-ทรอปช์ เช่น ความดัน หรืออัตราส่วนระหว่างแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ใช้



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

- [1] Iglesia, E. Design synthesis and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst. Applied catalysis A: General. 161: (1997) 59-78.
- [2] Choi, S. Titania-Doped silica fibers prepared by electrospinning and sol-gel process. Journal of Sol-gel Science and Technology. 30: (2004) 215-221.
- [3] Wikipedia. 2010. Fischer-Tropsch Process. [Online]. Reference : http://en.wikipedia.org/wiki/Fischer-Tropsch_process. [2010, August 18].
- [4] Steynberg, A.P., and Dry, M.E. Fischer-Tropsch Technology. 152. United Kingdom. Elsevier. 2004.
- [5] จุฑารัตน์ อาชวรัตน์ถาวร. 2550. กระบวนการโซล-เจล. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://www.dpim.go.th/ppr/title.php?tid=000001106028718>. [2553, 18 สิงหาคม].
- [6] เอกพงศ์ มุสิกะเจริญ. 2550. การสังเคราะห์เส้นใยซิลิกาโดยวิธีโซล-เจลโดยใช้เทคนิคอิเล็กโทรสปินนิง. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://www.clinictech.most.go.th>. [2553, 18 สิงหาคม].
- [7] jgyoon. 2548. Science Sol-Gel Technology. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://phys.suwon.ac.kr/~jgyoon/lab/solgel2.htm>. [2553, 18 สิงหาคม].
- [8] ชฎาภา ธยามานนท์ ,ปัทมญา รัตนสัมฤทธิ์ และพงศ์ศักดิ์ วัฒนเจริญโรจน์. การสังเคราะห์สารดูดความชื้นด้วย Sol-Gel เทคโนโลยี. ปริญญาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี 2544.
- [9] นิลมณี ทวีวัฒนโสภณ และศุภลักษณ์ รัตมี. การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์บนตัวรองรับเส้นใยซิลิกา. ปริญญาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ, 2549.
- [10] Sakka, S. Handbook of Sol-Gel Science and Technology. 1. New York. KUWER ACADEMIC PUBLISHER. 2002.
- [11] Andrad, A.L. Science and Technology of Polymer of Nanofibers. New Jersey. John Wiley & Sons., 2008.
- [12] Seeram. Ramakrishna, et.al. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. Singapore. World Scientific Publishing Co. Pte. 2005.

- [13] Ziabari, M., Mottaghitlab, V., and Haghi, A.K. Application of direct tracking method for measuring electrospun nanofiber diameter. Brazilian Journal of Chemical Engineering. 26: (2009) 53-62.
- [14] Kim, H., and Choi, Y. Preparation of Pt-loaded TiO₂ nanofibers by electrospinning and their application for WGS reactions. Applied Catalysis A: General. 352: (2009) 265-270.
- [15] Jer Chen, L., and Der Liao, J. Synthesis and characterization of PVB/silica nanofibers by electrospinning process. Polymer 50: (2009) 3516-3521.
- [16] Tavasoli, A., and Abbaslou, M. Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalyst supported on carbon nanotubes in a slurry reactor. Applied Catalyst A: General. 345: (2008) 134-142.
- [17] Lee, S.W., Kim, Y.U., and Choi, S.S. Preparation of SiO₂/TiO₂ composite fibers by sol-gel reaction and electrospinning. Materials Letters. 61: (2007) 889-893.
- [18] Song, D., and Li, J. Effect of catalyst pore size on the catalytic performance of silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 247: (2006) 206-212.
- [19] Ji, L., and Zhang, X. Ultrafine polyacrylonitrile/silica composite fibers via electrospinning. Materials Letters. 62: (2008) 2161-2164.
- [20] Sho, C., and Kim, H.Y. Fiber mats of poly(vinyl alcohol)/silica composite via electrospinning. Material letters. 57: (2003) 1579-1584.
- [21] Pham-Huu, C., Keller, N., and Charbonniere, J. Carbon nanofiber supported palladium catalyst for liquid-phase reaction. An active and selective catalyst for hydrogenation of C=C bonds. Chem. Commun. (2000) 1871-1872.
- [22] Jacobs, G., Das, T.K., and Zhang, Y. Fischer-Tropsch synthesis. support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. Applied catalysis A. 233: (2002) 263-281.

- [23] Jongsomjit, B., and Wongsalee, T. Catalytic behaviors of mixed TiO_2 - SiO_2 -supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts for carbon monoxide hydrogenation. Materials Chemistry and Physics. 97: (2006) 343-350.
- [24] Kim, Y.U. Effect of electrospinning parameters on polyacrylonitrile nanofiber diameter: An investigation by response surface methodology. Materials and Design. 29: (2008) 34-44.
- [25] Beachley, V., and Wen, X. Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length. Materials Science and Engineering C. 29: (2009) 663-668.
- [26] Khodakov, A.Y., Lynch, J., and Bazin, D. Reducibility of Cobalt Species in Silica-Supported Fischer-Tropsch Catalysts. Journal of Catalysis. 168: (1997) 16-25.
- [27] Logdberg, S., and Boutonnet, M. Effect of water on the space-time yield of different supported cobalt catalysts during Fischer-Tropsch synthesis Applied Catalysis A: General. 393: (2011) 109-121.
- [28] Giovanni, B., Claudia, C., and Maria, T. TPR/TPO characterization of cobalt-silicon mixed oxide nanocomposites prepared by sol-gel. Thermochimica Acta. 471: (2008) 51-54.
- [29] Shouli, S., Noritatsu, T., and Kaoru, F. The reaction performances and characterization of Fischer-Tropsch synthesis Co/SiO_2 catalysts prepared from mixed cobalt salts. Applied Catalysis A: General. 202: (2000) 121-131.
- [30] Ma, W., and Jacobs, G. Fischer-Tropsch synthesis: Support and cobalt cluster size effects on kinetics over $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ and Co/SiO_2 catalysts. Fuel. 90: (2011) 756-765.



ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

ตัวอย่างการคำนวณ

การคำนวณการเตรียมตัวเร่งร้อยละ 10 โคบอลต์โดยน้ำหนักบนเส้นใยซิลิกา
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยการเตรียมสารละลายไฮล-เจด และการเคลือบ

ขั้นตอนที่ 1 การเตรียมสารละลายไฮล-เจด

มวลโมเลกุลซิลิกา (SiO_2) = 60.09 กรัม/โมล

มวลโมเลกุล TEOS = 208.33 กรัม/โมล

TEOS 1 โมล = ซิลิกา 1 โมล

ตั้งสมมุติฐาน มีซิลิกา 7.5 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น น้ำหนัก TEOS} &= (208.33 \times 7.5)/60.09 = 26.00 \text{ กรัม} \\ &= 26.00/208.33 = 0.1248 \text{ โมล} \end{aligned}$$

อัตราส่วนโมลของ TEOS: เอทานอล: น้ำ: กรดไฮโดรคลอริก = 1:2:2:0.01

TEOS = 0.1248 โมล

ดังนั้น TEOS: เอทานอล: น้ำ: กรดไฮโดรคลอริก = 0.1248:0.2496:0.2496:1.2×10⁻³

	มวลโมเลกุล(กรัม/โมล)	ความหนาแน่น(กรัม/ลบ.ซม.)
เอทานอล	46.07	0.789
น้ำ	18	1
กรดไฮโดรคลอริก	36.46	1.18
TEOS (ความบริสุทธิ์ = ร้อยละ 98)	208.33	0.93
เอทานอล 0.2496 โมล	= (0.2496 × 46.07)/0.789	= 14.57 มิลลิลิตร
น้ำ 0.2496 โมล	= (0.2496 × 18)/1	= 4.49 มิลลิลิตร
กรดไฮโดรคลอริก 1.2×10 ⁻³ โมล	= (1.2×10 ⁻³ × 36.46)/1.18	= 14.56 มิลลิลิตร
จาก โมล = (10 × ความหนาแน่น × ความบริสุทธิ์ × ปริมาตร)/(1000 × มวลโมเลกุล)		
ดังนั้น TEOS 0.1248 โมล = (10 × 0.93 × 98 × ปริมาตร)/(1000 × 208.33)		
ปริมาตร TEOS	= 28.53 มิลลิลิตร	

ขั้นตอนที่ 2 การเคลือบโคบอลต์บนเส้นใย

การเตรียมตัวเร่งร้อยละ 10 โคบอลต์โดยน้ำหนักบนเส้นใยซิลิกา 0.1 กรัม

ถ้า SiO_2 90 กรัม มี Co 10 กรัม

ดังนั้น SiO_2 0.1 กรัม มี Co $(10 \times 0.1)/90 = 0.01$ กรัม

มวลโมเลกุล Co = 58.93 กรัม/โมล

มวลโมเลกุล $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 291.03 กรัม/โมล

ต้องการ Co 58.93 กรัม ต้องใช้ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 291.03 กรัม

ถ้าต้องการ Co 0.01 กรัม ต้องใช้ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $(291.03 \times 0.01)/58.93$
= 0.0494 กรัม

การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบแบบเปียก (wet impregnation)

ปริมาตรรูพรุน (pore volume) ของซิลิกาเจล = 1.12 มิลลิลิตร/กรัม

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ในซิลิกาเจล 5 กรัม

ซิลิกาเจล 90 กรัม ปริมาณโคบอลต์เท่ากับ 10 กรัม

ซิลิกาเจล 5 กรัม ปริมาณโคบอลต์เท่ากับ $(10 \times 5)/90 = 0.556$ กรัม

ต้องการ Co 58.93 กรัม ต้องใช้ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 291.03 กรัม

ถ้าต้องการ Co 0.556 กรัม ต้องใช้ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $(291.03 \times 0.556)/58.93$
= 2.7458 กรัม

จากซิลิกามีปริมาตรรูพรุน = 1.12 มิลลิลิตร/กรัม

ต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 5 กรัม ปริมาตรสารละลาย = 1.12×5

= 5.6 มิลลิลิตร

การคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะของเส้นใยซิลิกา

เส้นใยซิลิกาผลิตจากขนาดเข็ม 0.25 มม. ระยะทาง 10 ซม. ความต่างศักย์ 20 กิโลโวลต์

ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใย = 491 นาโนเมตร ดังนั้น รัศมี = 245.5 นาโนเมตร

ความหนาแน่นของ SiO_2 = 2.1 กรัม/ลบ.ซม. = 2.1×10^6 กรัม/ลบ.ม.

พื้นที่ผิวจำเพาะ = พื้นที่/กรัม = พื้นที่/ (ความหนาแน่น \times ปริมาตร)

$$= (2\pi r \times \text{ความยาว}) / (\text{ความหนาแน่น} \times \pi r^2 \times \text{ความยาว})$$

$$= 2 / \text{ความหนาแน่น} \times \text{รัศมี}$$

$$= 2 / (2.1 \times 10^6 \times 245.5 \times 10^{-9}) = 3.88 \text{ ตารางเมตร/กรัม}$$

การคำนวณร้อยละการรีดิวซ์

อัตราการไหลของ $H_2 = 30$ มิลลิลิตร/นาที จากแก๊ส ร้อยละ 5 H_2 ใน N_2

ดังนั้น อัตราการไหลของ $H_2 = 0.05 \times 30 = 1.5$ มิลลิลิตร H_2 /นาที

จาก $n = Pv/RT$

$P =$ ความดัน (บรรยากาศ)

$v =$ ปริมาตร (มล./นาที)

$R = 82.057$ บรรยากาศ·ลบ.ซม./โมล·เคลวิน

$T =$ อุณหภูมิ (เคลวิน)

$$\text{โมลของ } H_2 = (1 \times 1.5)/(82.057 \times 298)$$

$$= 0.00006134 \text{ โมล } H_2 / \text{นาที}$$

พื้นที่ (Area) ของ H_2 ก่อนรีดิวซ์ = 89444.58 พื้นที่/นาที = 0.00006134 โมล H_2 /นาที

พื้นที่ของ H_2 ที่ใช้รีดิวซ์ = 111569.63 พื้นที่/นาที

$$= (111569.63 \times 0.00006134) / 89444.58$$

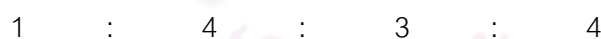
$$= 0.00007651 \text{ โมล} = \text{โมล } H_2 \text{ (ใช้จริง)}$$

ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โคบอลต์โดยน้ำหนักบนซิลิกาแบบมีรูพรุน = 0.1 กรัม

มวลโมเลกุล Co = 58.93 กรัม/โมล

โคบอลต์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก 0.1 กรัม = $0.1 \times 10/100 = 0.01$ กรัม

$$= 0.01/58.93 = 0.00017 \text{ โมล}$$



$$\frac{0.00017}{3} : 0.00017 \times \frac{4}{3} : 0.00017 : 0.00017 \times \frac{4}{3}$$

$$0.0000566 : 0.000226 : 0.00017 : 0.000226$$

โมล H_2 (ใช้ตามทฤษฎี) = 0.000226 โมล

ร้อยละการรีดิวซ์(Reduction degree) = (โมล H_2 ใช้จริง/โมล H_2 ใช้ตามทฤษฎี) $\times 100$

$$= (0.00007651/0.000226) \times 100$$

$$= \text{ร้อยละ } 33.85$$

การคำนวณค่าในปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละ 10 โคบอลต์โดยน้ำหนักบนเส้นใย
น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา(W)	0.2 กรัม
อุณหภูมิ(T)	298 เคลวิน
ความดัน(P)	1 บรรยากาศ
ค่าคงที่(R)	0.0820513 บรรยากาศ.ลิตร/โมล.เคลวิน
ปริมาตรขาเข้า(V _{in})	0.015 ลิตร/นาที
โมลขาเข้า (n _{in})	$= (1 \times 0.015) / (0.0820513 \times 298)$ $= 0.000613$ โมล/นาที หรือ 0.036808 โมล/ชั่วโมง
W/F (g.h/mol)	$= (0.2 / 0.036808) = 5.433618$

องค์ประกอบสารตั้งต้น	ร้อยละ	โมล
ไฮโดรเจน	65	$= (65 \times 0.000613) / 100 = 0.000196$
คาร์บอนมอนนอกไซด์	32	$= (32 \times 0.000613) / 100 = 0.000399$
อาร์กอน	3	$= (3 \times 0.000613) / 100 = 1.84 \times 10^{-5}$

ปริมาตรขาออก(V _{out})	0.015 ลิตร/นาที
โมลขาออก (n _{out})	$= (1 \times 0.015) / (0.0820513 \times 298) = 0.000613$ โมล/นาที
พื้นที่แก๊สสังเคราะห์ก่อนทำปฏิกิริยา	

ครั้งที่	พื้นที่			
	H ₂	Ar	CO	CO/Ar
1	55246.9	312532.4	1965311.4	6.29
2	55535.4	317640.3	1982192.3	6.24
			ค่าเฉลี่ย	6.26

นาที่ที่ 50 พื้นที่หลังจากทำปฏิกิริยา

H ₂	Ar	CO	CH ₄	CO ₂	CO/Ar
54963.3	360928	1947682	3635.6	1184.3	5.40

$$\begin{aligned} \text{ค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนนอกไซด์} &= ((6.26 - 5.40)/6.26) \times 100 \\ &= \text{ร้อยละ } 13.86 \end{aligned}$$

STD	CH ₄	CO	CO ₂
ร้อยละ	20	20	1
ครั้งที่1	955807.6	1701245.9	67734.4
ครั้งที่2	957273.7	1708328.3	67435.5
ค่าเฉลี่ย	956540.7	1704787	67584.95

ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{โมลของ CO} &= (1947682 \times 20) / 1704787 = \text{ร้อยละ } 19.95 \\ &= ((19.95/100) \times 0.015) / (298 \times 0.0820513) = 0.0001224 \text{ โมล/นาที่} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{โมลของ CH}_4 &= (3635.6 \times 20) / 956540.7 = \text{ร้อยละ } 0.076 \\ &= ((0.076/100) \times 0.015) / (298 \times 0.0820513) = 4.663 \times 10^{-6} \text{ โมล/นาที่} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{โมลของ CO}_2 &= (1184.3 \times 100) / 67584.95 = \text{ร้อยละ } 0.018 \\ &= ((0.018/100) \times 0.015) / (298 \times 0.0820513) = 1.075 \times 10^{-7} \text{ โมล/นาที่} \end{aligned}$$

ค่าการเลือกเกิด(selectivity)

$$\text{CH}_4 = (4.663 \times 10^{-6} / (4.663 \times 10^{-6} + 1.075 \times 10^{-7})) \times 100 = \text{ร้อยละ } 81.27$$

$$\text{CO}_2 = (1.075 \times 10^{-7} / (4.663 \times 10^{-6} + 1.075 \times 10^{-7})) \times 100 = \text{ร้อยละ } 18.73$$

ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา(rate of reaction)

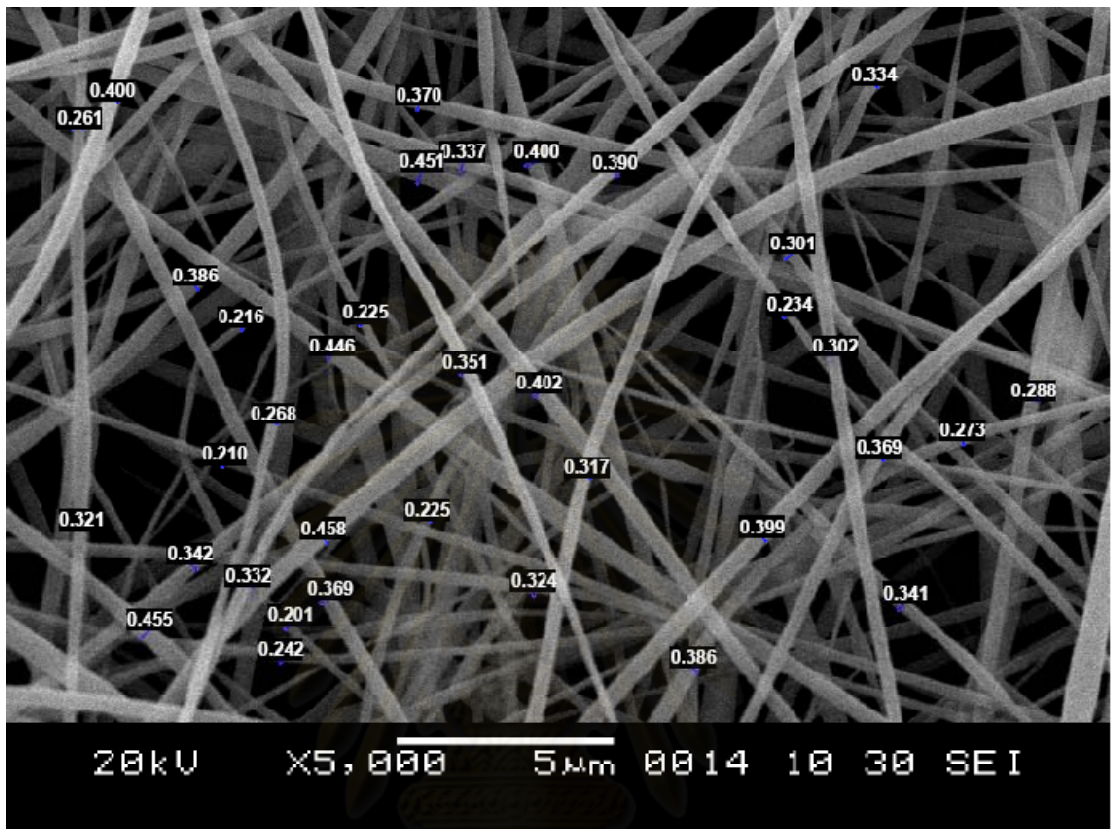
$$\begin{aligned} \text{อัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์} &= \frac{\text{โมล CH}_4 (\text{โมล/นาที่}) \times 60 \times \text{มวลโมเลกุล CH}_4}{\text{น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)}} \\ &= \frac{4.663 \times 10^{-6} \times 60 \times 16}{0.2} \\ &= 0.002238 \text{ กรัม/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา}\cdot\text{ชั่วโมง} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกเตอรส์แก๊สซิปต์} &= \frac{\text{โมลCO}_2(\text{โมล/นาทึ}) \times 60 \times \text{มวลโมเลกุลCO}_2}{\text{น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา(กรัม)}} \\
 &= \frac{1.075 \times 10^{-7} \times 60 \times 44}{0.2} \\
 &= 0.001419 \text{ กรัม/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา·ชั่วโมง}
 \end{aligned}$$



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข



ภาพที่ ข-1 การวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นใยด้วยโปรแกรม SemAfore

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ข-1 การหาค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์
 ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โคบอลต์บนตัวรองรับแบบรูพรุน คุณสมบัติในการทำปฏิกิริยา 280 องศาเซลเซียส
 WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา
 องค์ประกอบแก๊สมาตรฐาน ร้อยละ 20 มีเทน ร้อยละ 30 คาร์บอนมอนนอกไซด์ ร้อยละ 1 คาร์บอนไดออกไซด์

พื้นที่	สารมาตรฐาน	10	30	50	70	90	110	130	150	170	190
H ₂		52334.5	52063.5	51908.7	52020.2	52246.2	52927.3	53117.8	53658.9	52953.2	53418
Ar		383912.4	380609.6	377654.5	377958.6	375539.3	368663	373835.4	371528.2	366384.1	375677.4
CO	1667539	1906192	1901646	1892982	1893826	1897534	1904210	1908214	1910790	1910191	1907827
CH ₄	945499.7	1023.8	2964.025	2833.65	2952.775	2957.75	3011.8	3019.525	2808	3556.075	3600.775
CO ₂	70777.25	167.5	861.625	952.275	980.45	897.075	1236.3	1140.6	960.325	1113.9	1138.375

นาที่		10	30	50	70	90	110	130	150	170	190
โมล	CO	0.0001164	0.0001171	0.0001175	0.0001174	0.0001184	0.0001211	0.0001196	0.0001205	0.0001222	0.0001190
	CH ₄	1.3284E-07	3.8460E-07	3.6768E-07	3.8314E-07	3.8379E-07	3.9080E-07	3.9180E-07	3.6436E-07	4.6142E-07	4.6722E-07
	CO ₂	1.4517E-08	7.4677E-08	8.2533E-08	8.4975E-08	7.7749E-08	1.0715E-07	9.8855E-08	8.3231E-08	9.6541E-08	9.8662E-08
ร้อยละค่าการเปลี่ยนCO		17.77	17.25	16.98	17.01	16.31	14.45	15.46	14.82	13.65	15.89
ร้อยละการเลือกเกิด	CH ₄	90.15	83.74	81.67	81.85	83.15	78.48	79.85	81.40	82.70	82.56
	CO ₂	9.85	16.26	18.33	18.15	16.85	21.52	20.15	18.60	17.30	17.44
อัตราการผลิตปฏิกิริยา	FTS	0.0006377	0.0018461	0.0017649	0.0018391	0.0018422	0.0018758	0.0018806	0.0017489	0.0022148	0.0022427
	WGS	0.0001916	0.0009857	0.0010894	0.0011217	0.0010263	0.0014144	0.0013049	0.0010986	0.0012743	0.0013023

ตารางที่ ข-2 การหาค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โคบอลต์บนตัวรองรับแบบเส้นใยขนาด 329 นาโนเมตร อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 280 องศาเซลเซียส

WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาฬิกา/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา

องค์ประกอบแก๊สมาตรฐาน ร้อยละ 20 มีเทน ร้อยละ 20 คาร์บอนมอนนอกไซด์ ร้อยละ 1 คาร์บอนไดออกไซด์

พื้นที่	สารมาตรฐาน	10	30	50	70	90	110	130	150	170	190
H ₂		58031.3	59194.8	59553.6	59527.3	59679.5	59708.4	59873.8	59805.1	59805.1	60087.7
Ar		387268.1	338254.7	335729	334929.3	334999.7	334387.2	334313.4	336214.4	336214.4	341229.3
CO	1827852.35	1954799.3	1947295.8	1951466.4	1951655.5	1951015.6	1951742.2	1950359.4	1941934.6	1941934.6	1946762.1
CH ₄	1031771.1	4989.2	5399.2	5496.8	5239.7	5295.2	5444	5270.4	5039.9	5039.9	5444.5
CO ₂	69736.3	1353.6	1333.2	1345.7	976.8	641.7	858.5	711.3	846.1	846.1	712.9

นาฬิกา		10	30	50	70	90	110	130	150	170	190
โมล	CO	0.0001065	0.0001215	0.0001227	0.0001230	0.0001229	0.0001232	0.0001231	0.0001219	0.0001219	0.0001204
	CH ₄	5.9325E-07	6.4200E-07	6.5361E-07	6.2303E-07	6.2963E-07	6.4733E-07	6.2669E-07	5.9928E-07	5.9928E-07	6.4739E-07
	CO ₂	1.1907E-07	1.1727E-07	1.1837E-07	8.5922E-08	5.6446E-08	7.5516E-08	6.2568E-08	7.4426E-08	7.4426E-08	6.2709E-08
ร้อยละค่าการเปลี่ยนCO		20.65	9.50	8.62	8.40	8.45	8.24	8.29	9.20	9.20	10.31
ร้อยละการเลือกเกิด	CH ₄	83.28	84.55	84.67	87.88	91.77	89.55	90.92	88.95	88.95	91.17
	CO ₂	16.72	15.45	15.33	12.12	8.23	10.45	9.08	11.05	11.05	8.83
อัตราการผลิตปฏิกิริยา	FTS	0.0028476	0.0030816	0.0031373	0.0029906	0.0030222	0.0031072	0.0030081	0.0028765	0.0028765	0.0031075
	WGS	0.0015717	0.0015480	0.0015625	0.0011342	0.0007451	0.0009968	0.0008259	0.0009824	0.0009824	0.0008278

ตารางที่ ข-3 การหาค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โคบอลต์บนตัวรองรับแบบเส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 280 องศาเซลเซียส

WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาฬิกา/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา

องค์ประกอบแก๊สมาตรฐาน ร้อยละ 20 มีเทน ร้อยละ 20 คาร์บอนมอนนอกไซด์ ร้อยละ 1 คาร์บอนไดออกไซด์

พื้นที่	สารมาตรฐาน	10	30	50	70	90	110	130	150	170	190
H ₂		54644.9	54377	54963.3	54812.3	54871.9	54864.4	55161	55099.1	54833.6	55216.7
Ar		374183.3	364945.6	360928	362707.9	362657	362513.2	360970.3	364128.7	363284.5	358165.1
CO	1704787.1	1953375.1	1946435	1947682.1	1947063.9	1945204.2	1944297.1	1948186.8	1947837	1949957.6	1950367.1
CH ₄	956540.65	2841.6	3414.2	3635.6	3597	4273.5	4616.7	3903.7	4733.7	4562.6	4427.6
CO ₂	67584.95	9753.9	1899.2	1184.3	1335.2	1624.9	1396.5	1170.7	1167.7	1737.9	1685.8

นาฬิกา		10	30	50	70	90	110	130	150	170	190
โมล	CO	0.0001184	0.0001209	0.0001224	0.0001217	0.0001216	0.0001216	0.0001224	0.0001213	0.0001217	0.0001235
	CH ₄	3.6446E-07	4.3790E-07	4.6630E-07	4.6135E-07	5.4811E-07	5.9213E-07	5.0068E-07	6.0714E-07	5.8519E-07	5.6788E-07
	CO ₂	8.8529E-07	1.7238E-07	1.0749E-07	1.2119E-07	1.4748E-07	1.2675E-07	1.0626E-07	1.0598E-07	1.5774E-07	1.5301E-07
ร้อยละค่าการเปลี่ยนCO		16.67	14.86	13.86	14.31	14.38	14.38	13.84	14.61	14.32	13.07
ร้อยละการเลือกเกิด	CH ₄	29.16	71.75	81.27	79.20	78.80	82.37	82.49	85.14	78.77	78.77
	CO ₂	70.84	28.25	18.73	20.80	21.20	17.63	17.51	14.86	21.23	21.23
อัตราการผลิตปฏิกิริยา	FTS	0.0017494	0.0021019	0.0022382	0.0022145	0.0026309	0.0028422	0.0024033	0.0029143	0.0028089	0.0027258
	WGS	0.0116859	0.0022754	0.0014189	0.0015997	0.0019467	0.0016731	0.0014026	0.0013990	0.0020821	0.0020197

ตารางที่ ข-4 การหาค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โคบอลต์บนตัวรองรับแบบเส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 280 องศาเซลเซียส

WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาฬิกา/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา

องค์ประกอบแก๊สมาตรฐาน ร้อยละ 20 มีเทน ร้อยละ 20 คาร์บอนมอนนอกไซด์ ร้อยละ 1 คาร์บอนไดออกไซด์

พื้นที่	สารมาตรฐาน	10	30	50	70	90	110	130	150	170	190
H ₂		54329.9	54715.2	54709.5	55032.3	55103.4	54748.5	54748.5	53820.7	54878.5	54810.6
Ar		382096.9	364769.2	364965	362818.5	363672.2	364880.4	368708.5	363993.9	365099.4	366269
CO	1672164.15	1939010.3	1939184	1931556.5	1930842.1	1932789.3	1925117	1931789.9	1937017.7	1934237.9	1934333
CH ₄	940036.5	1989.1	2035.9	2088.3	2053.7	2509.1	3005.6	2666.7	2470.7	2665.5	2851.7
CO ₂	70249.8	1130.2	1265.2	1683	1349.5	1146.4	1285.9	1374.9	1203.8	1111.2	1492.2

นาฬิกา		10	30	50	70	90	110	130	150	170	190
โมล	CO	0.0001175	0.0001231	0.0001225	0.0001232	0.0001230	0.0001221	0.0001213	0.0001232	0.0001227	0.0001223
	CH ₄	2.5960E-07	2.6571E-07	2.7254E-07	2.6803E-07	3.2746E-07	3.9226E-07	3.4803E-07	3.2245E-07	3.4788E-07	3.7218E-07
	CO ₂	9.8689E-08	1.1048E-07	1.4696E-07	1.1784E-07	1.0010E-07	1.1228E-07	1.2006E-07	1.0512E-07	9.7030E-08	1.3030E-07
ร้อยละค่าการเปลี่ยนCO		18.49	14.61	14.99	14.52	14.64	15.26	15.85	14.52	14.91	15.17
ร้อยละการเลือกเกิด	CH ₄	72.46	70.63	64.97	69.46	76.59	77.75	74.35	75.42	78.19	74.07
	CO ₂	27.54	29.37	35.03	30.54	23.41	22.25	25.65	24.58	21.81	25.93
อัตราการผลิตปฏิกิริยา	FTS	0.0012461	0.0012754	0.0013082	0.0012865	0.0015718	0.0018829	0.0016706	0.0015478	0.0016698	0.0017864
	WGS	0.0013027	0.0014583	0.0019399	0.0015555	0.0013214	0.0014822	0.0015847	0.0013875	0.0012808	0.0017199

ตารางที่ ข-5 การหาค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 20 โคบอลต์บนตัวรองรับแบบเส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 280 องศาเซลเซียส

WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาฬิกา/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา

องค์ประกอบแก๊สมาตรฐาน ร้อยละ 20 มีเทน ร้อยละ 20 คาร์บอนมอนนอกไซด์ ร้อยละ 1 คาร์บอนไดออกไซด์

พื้นที่	สารมาตรฐาน	10	30	50	70	90	110	130	150	170	190
H ₂		61451.7	59967.1	59695.7	59917.5	60098.9	59793.5	60071.6	59664.9	59717.7	60093.3
Ar		368268.2	362292.2	360390.9	360056	360857	360901.8	360254.3	361252.8	359084.5	359815.1
CO	1730144.4	2004115.2	1993489.7	1984363.8	1986582.2	1990035.5	1984389.3	1988644.1	1983235.1	1984427.9	1989892.7
CH ₄	982898.8	1811.8	2284.5	1722.9	2067.8	2177.4	2137.3	2099	2126.3	2229.4	2001.2
CO ₂	71740.25	2403.5	1545.7	1416.6	1622.7	1587.8	1604.9	1517.4	1554.3	1619.9	1583.1

นาฬิกา		10	30	50	70	90	110	130	150	170	190
โมล	CO	0.0001187	0.0001201	0.0001201	0.0001204	0.0001203	0.0001200	0.0001204	0.0001198	0.0001206	0.0001207
	CH ₄	2.2615E-07	2.8515E-07	2.1505E-07	2.5810E-07	2.7178E-07	2.6678E-07	2.6199E-07	2.6540E-07	2.7827E-07	2.4979E-07
	CO ₂	2.0551E-07	1.3217E-07	1.2113E-07	1.3875E-07	1.3577E-07	1.3723E-07	1.2975E-07	1.3290E-07	1.3851E-07	1.3536E-07
ร้อยละค่าการเปลี่ยนCO		17.73	16.81	16.76	16.59	16.63	16.87	16.55	17.00	16.45	16.39
ร้อยละการเลือกเกิด	CH ₄	52.39	68.33	63.97	65.04	66.69	66.03	66.88	66.63	66.77	64.85
	CO ₂	47.61	31.67	36.03	34.96	33.31	33.97	33.12	33.37	33.23	35.15
อัตราการเกิดปฏิกิริยา	FTS	0.0010855	0.0013687	0.0010322	0.0012389	0.0013045	0.0012805	0.0012576	0.0012739	0.0013357	0.0011990
	WGS	0.0027128	0.0017446	0.0015989	0.0018315	0.0017921	0.0018114	0.0017127	0.0017543	0.0018283	0.0017868

ตารางที่ ข-6 การหาค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 20 โคบอลต์บนตัวรองรับแบบเส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 260 องศาเซลเซียส

WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา

องค์ประกอบแก๊สมาตรฐาน ร้อยละ 20 มีเทน ร้อยละ 20 คาร์บอนมอนนอกไซด์ ร้อยละ 1 คาร์บอนไดออกไซด์

พื้นที่	สารมาตรฐาน	10	30	50	70	90	110	130	150	170	190
H ₂		60576.1	60927	60979.1	61138.7	60971.8	60386.9	61407.7	61356.4	61513.5	60987.1
Ar		391054.1	366717	366109.2	366658.4	367354	368564.3	369734.3	368805.6	368176.4	367378.4
CO	1749223.7	1983641.4	1994375.7	1991477.2	1993844.2	1993443.6	1997664.1	2000437.9	2000363.9	2002893.6	2004677.8
CH ₄	989713.65	1134	1112.8	1100.5	1197.7	1122.6	1022.9	1014.3	1122	906	911
CO ₂	70961.8	936.4	1063.7	1208.4	1167.3	1542.2	1525.5	1137.2	1129.4	1033.8	1071.3

นาที่		10	30	50	70	90	110	130	150	170	190
โมล	CO	0.0001106	0.0001186	0.0001186	0.0001186	0.0001184	0.0001182	0.0001180	0.0001183	0.0001187	0.0001190
	CH ₄	1.4057E-07	1.3794E-07	1.3642E-07	1.4847E-07	1.3916E-07	1.2680E-07	1.2573E-07	1.3908E-07	1.1231E-07	1.1293E-07
	CO ₂	8.0946E-08	9.1950E-08	1.0446E-07	1.0091E-07	1.3331E-07	1.3187E-07	9.8304E-08	9.7630E-08	8.9366E-08	9.2607E-08
ร้อยละค่าการเปลี่ยนCO		22.08	16.46	16.44	16.47	16.64	16.74	16.89	16.68	16.43	16.18
ร้อยละการเลือกเกิด	CH ₄	63.46	60.00	56.63	59.54	51.07	49.02	56.12	58.76	55.69	54.94
	CO ₂	36.54	40.00	43.37	40.46	48.93	50.98	43.88	41.24	44.31	45.06
อัตราการเกิดปฏิกิริยา	FTS	0.0006747	0.0006621	0.0006548	0.0007126	0.0006680	0.0006086	0.0006035	0.0006676	0.0005391	0.0005421
	WGS	0.0010685	0.0012137	0.0013789	0.0013320	0.0017597	0.0017407	0.0012976	0.0012887	0.0011796	0.0012224

ตารางที่ ข-7 การหาค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 20 โคบอลต์บนตัวรองรับแบบเส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 240 องศาเซลเซียส

WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาฬิกา/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา

องค์ประกอบแก๊สมาตรฐาน ร้อยละ 20 มีเทน ร้อยละ 20 คาร์บอนมอนนอกไซด์ ร้อยละ 1 คาร์บอนไดออกไซด์

พื้นที่	สารมาตรฐาน	10	30	50	70	90	110	130	150	170	190
H ₂		60376.7	60370.2	60393	60204.2	60070.3	60070.3	59967.4	60033.5	59967.3	59978.7
Ar		381982.8	362964.8	362029.1	362723.8	363078.7	363078.7	364955.9	364485.4	364254.5	363527.1
CO	1744853.2	1984729.3	1991101.7	1991006.5	1988023.9	1988318.3	1988318.3	1990136.7	1990795.6	1990383.5	1991337.7
CH ₄	990979	508	520.3	524.2	618.9	578.2	578.2	618.9	574.9	606.7	593.7
CO ₂	74568.45	1428.1	1604.9	1513.1	1818	1875.4	1875.4	1767.5	1530.9	1799.9	1547.1

นาฬิกา		10	30	50	70	90	110	130	150	170	190
โมล	CO	0.0001154	0.0001218	0.0001221	0.0001217	0.0001216	0.0001216	0.0001211	0.0001213	0.0001213	0.0001216
	CH ₄	6.2891E-08	6.4414E-08	6.4897E-08	7.6621E-08	7.1582E-08	7.1582E-08	7.6621E-08	7.1173E-08	7.5110E-08	7.3501E-08
	CO ₂	1.1748E-07	1.3202E-07	1.2447E-07	1.4955E-07	1.5428E-07	1.5428E-07	1.4540E-07	1.2594E-07	1.4807E-07	1.2727E-07
ร้อยละค่าการเปลี่ยนCO		18.28	13.72	13.50	13.80	13.87	13.87	14.24	14.10	14.06	13.85
ร้อยละการเลือกเกิด	CH ₄	34.87	32.79	34.27	33.88	31.69	31.69	34.51	36.11	33.66	36.61
	CO ₂	65.13	67.21	65.73	66.12	68.31	68.31	65.49	63.89	66.34	63.39
อัตราการผลิตปฏิกิริยา	FTS	0.0003019	0.0003092	0.0003115	0.0003678	0.0003436	0.0003436	0.0003678	0.0003416	0.0003605	0.0003528
	WGS	0.0015507	0.0017427	0.0016430	0.0019741	0.0020364	0.0020364	0.0019193	0.0016624	0.0019545	0.0016800

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวพัทธมน ยอดวัลลภ เกิดเมื่อวันที่ 15 กรกฎาคม พ.ศ.2528 ที่จังหวัด กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาปริญญาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปี พ.ศ.2551 และได้เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรระดับปริญญา มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กำลังจะจบการศึกษาระดับปริญญาโทในปีการศึกษา 2553

ประสบการณ์นำเสนอผลงาน

นำเสนอผลงานวิจัยแบบโปสเตอร์ หัวข้อ “Preparation of Co/SiO₂ Nanofibers by Electrospinning Technique for Fischer-Tropsch Synthesis” ในงาน The 2nd Asian Conference on innovative Energy & Environmental Chemical Engineering (ASCON-IEECE) จัดขึ้นโดย ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย วันที่ 12-14 ตุลาคม พ.ศ.2553 ที่จังหวัดภูเก็ต ประเทศไทย

นำเสนอผลงานวิจัยแบบปากเปล่า หัวข้อ “Co/SiO₂ Nanofiber as a CO Hydrogenation Catalyst” ในงาน The 23rd International Symposium on Chemical Engineering จัดขึ้นโดย Kyushu Sangyo University and Kyushu Branch, The Society of Chemical Engineers วันที่ 4-5 ธันวาคม พ.ศ. 2553 ที่จังหวัดฟูกูโอกะ ประเทศญี่ปุ่น

ศูนย์วิทยพัทยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย