

2011



รายงานการวิจัย

การพัฒนาเส้นใยนาโนซิลิกาเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับ
การผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์

Development of silica nanofiber as a catalyst support for
synthetic fuel production

นายประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ

และคณะวิจัย

ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โครงการส่งเสริมการทำงานวิจัยเชิงลึกในสาขาวิชาที่มีศักยภาพสูง

กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช ปีงบประมาณ 2553



แบบเสนอโครงการวิจัย (research project)

โครงการส่งเสริมการทำงานวิจัยเชิงลึกในสาขาวิชาที่มีศักยภาพสูง

กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช ปีงบประมาณ 2553

ชื่อโครงการวิจัย (ภาษาไทย) การพัฒนาเส้นใยนาโนซิลิกาเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา
สำหรับการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์
(ภาษาอังกฤษ) Development of silica nanofiber as a catalyst support
for synthetic fuel production

ลักษณะโครงการวิจัย (ทำเครื่องหมาย ✓ ในช่อง)

โครงการวิจัยใหม่

โครงการวิจัยต่อเนื่องระยะเวลา.....ปี ปีนี้เป็นปีที่.....

โปรดระบุความสอดคล้องของโครงการวิจัยกับแนวทางการวิจัยหลักของมหาวิทยาลัย

พลังงาน (Energy)

อาหารและน้ำ (Food and Water)

ภาวะโลกร้อน (Climate Change)

โรคอุบัติใหม่และอุบัติซ้ำ (Emerging Health Risks)

สังคมผู้สูงอายุ (Aging Society)

ประเภทสาขาวิชา

วิทยาศาสตร์กายภาพ

วิทยาศาสตร์ชีวภาพ

สังคมศาสตร์

มนุษยศาสตร์

สหสาขา

ประเภทของการวิจัย

การวิจัยพื้นฐาน (basic research) การวิจัยประยุกต์ (applied research)

การวิจัยและพัฒนา (experiment development)

รายละเอียดข้อเสนอโครงการวิจัย

1. ชื่อโครงการวิจัย (ภาษาไทย) การพัฒนาเส้นใยนาโนซิลิกาเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์
(ภาษาอังกฤษ) Development of silica nanofiber as a catalyst support for synthetic fuel production
- คำสำคัญ (ภาษาไทย) ฟิชเชอร์-ทรอปช์ ก๊าซสังเคราะห์ เชื้อเพลิงสังเคราะห์ การเร่งปฏิกิริยา
(ภาษาอังกฤษ) Fischer-Tropsch, syngas, synthetic fuel, catalysis

2. ชื่อหัวหน้าโครงการ (ภาษาไทย) ผศ.ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ

(ภาษาอังกฤษ) PRASERT REUBROYCHAROEN

ตำแหน่งทางวิชาการ (ภาษาไทย) ผู้ช่วยศาสตราจารย์ (ภาษาอังกฤษ)..Assistant Professor.

ภาควิชาเคมีเทคนิค..... คณะ/ สถาบันวิทยาศาสตร์.....

โทรศัพท์ 02-2187528 โทรสาร 02-2555831 E-mail prasert.r@chula.ac.th

รายละเอียดของภาระงานที่รับผิดชอบ ออกแบบและวางแผนการวิจัย ร่วมทำการทดลอง วิจารณ์ผลการทดลอง

ชื่อผู้ร่วมโครงการ (ภาษาไทย) นส. วลัยรัตน์ อุตตะมะปรากฏ

(ภาษาอังกฤษ) Ms. Walairat Uttamaprakrom

ตำแหน่งทางวิชาการ (ภาษาไทย) นักวิจัย P7 (ภาษาอังกฤษ) Researcher

สถาบัน สถาบันวิจัยพลังงาน โทรศัพท์ 02-2188091 โทรสาร 02-2547579

E-mail walairat@eri.chula.ac.th

รายละเอียดของภาระงานที่รับผิดชอบ ทำการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง

3. ระยะเวลาของโครงการวิจัย 1 ปี รวมงบประมาณ300,000..... บาท

4. คำสำคัญ (keywords)

ฟิชเชอร์-ทรอปช์ ก๊าซสังเคราะห์ เชื้อเพลิงสังเคราะห์ การเร่งปฏิกิริยา

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก “โครงการส่งเสริมการทำงานวิจัยเชิงลึกในสาขาวิชาที่มีศักยภาพสูง หรือ CU-CLUSTER-FUND สัญญาเลขที่ CU-CLUSTER-Energy-๒-๒-๕๓” ปีงบประมาณ 2553

บทคัดย่อ

ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกาสำหรับการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์ เริ่มจากการเตรียมเส้นใยซิลิกาโดยเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิงด้วยภาวะที่เหมาะสม คือ ระยะทางระหว่างปลายเข็มและฉาก 10 เซนติเมตร, ความต่างศักย์ 20 กิโลโวลต์ และขนาดเข็มเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.25 มิลลิเมตร เส้นใยที่เตรียมได้ผ่านการวิเคราะห์ด้วย SEM พบว่ามีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 491 นาโนเมตร การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกาโดยวิธีการอิมเพกเนชันสารละลายโคบอลต์ในเตรดที่มีความเข้มข้นของโลหะแตกต่างกัน ได้แก่ ร้อยละ 10, 15 และ 20 โดยน้ำหนัก แล้วตามด้วยการอบ และการเผา แล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยามาตรวจสอบลักษณะโดย XRD, TPR, BET และ SEM/EDS เพื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบรูพรุน และเส้นใยซิลิกาที่มีขนาดต่างกัน เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาทดสอบการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์ โดยศึกษาตัวแปรของการทดลองที่เกี่ยวข้อง 3 ตัวแปร ได้แก่ ชนิดตัวรองรับ ปริมาณโคบอลต์ และอุณหภูมิในการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์ วิเคราะห์ผลของปริมาณโคบอลต์บนตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการเพิ่มปริมาณโคบอลต์ที่มากเกินไปกว่าร้อยละ 10 โดยน้ำหนักจะทำให้อนุภาคโคบอลต์กระจายตัวได้ไม่ดี ซึ่งส่งผลให้ค่าการเลือกเกิดมีเทนลดลง ผลของอุณหภูมิในปฏิกิริยา คือ 240 260 และ 280 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็นการเพิ่มค่าการเลือกเกิดมีเทน เมื่อศึกษาผลของตัวรองรับเห็นได้ว่าค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบรูพรุนมีค่ามากกว่า แต่ตัวรองรับแบบเส้นใยที่มีขนาด 329 นาโนเมตร ให้ค่าการเลือกเกิดมีเทนมาก รวมทั้งให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์มากที่สุดด้วย

Abstract

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.

สารบัญ

	หน้า
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	1
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	1
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 ก๊าซของค์ประกอบ ความดันย่อย และความดันย่อย.....	7
2.2 กระบวนการไซล-เจล.....	7
2.2.1 กระบวนการไซล-เจลของซิลิกอนแอลคอกไซด์.....	8
2.2.2 ปฏิกริยาไฮโดรไลซิส.....	10
2.2.3 ปฏิกริยากอนเดนเซชัน.....	12
2.3 เทคนิคอิเล็กโทรสปินนิง.....	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	การเตรียมสารละลายซิล-เจล.....	27
3.3.2	การขึ้นรูปเส้นใยด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง.....	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	พื้นที่ผิวของตัวรองรับแบบรูพรุนและตัวรองรับแบบเส้นใย.....	39
4.1.5	ผลของปริมาณโคบอลต์ที่เคลือบบนเส้นใยซิลิกา.....	41
4.1.6	ลักษณะของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกา.....	43

4.1.7 ผลของตัวรองรับที่มีต่อการรีดิวิจ	46
4.1.8 ผลของปริมาณโคบอลต์ที่มีต่อการรีดิวิจ	47
4.2 การสังเคราะห์ฟิลเซอร์-ทรอป	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
ผลผลิต (Output) ที่ได้จากงานวิจัย	78

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
3.1	ภาวะของเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี.....	31
4.1	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยโดยเปลี่ยนตัวแปรการทดลอง 3 ตัวแปรคือขนาดเข็ม ระยะทางจากปลายเข็มถึงจากรับ 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 นาโนเมตรในปฏิกิริยาฟิสเชอร์-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 ในปฏิกิริยาฟิสเชอร์-ทรอปช์ ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, $H_2/CO = 2$, ความดัน 1 บรรยากาศ).....	53
4.8	ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร ในปฏิกิริยาฟิสเชอร์-ทรอปช์ ที่อุณหภูมิ 240 260 และ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, $H_2/CO = 2$, ความดัน 1 บรรยากาศ).....	56
ช-1	การหาค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โคบอลต์บนตัวรองรับแบบรูพรุน อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 280 องศาเซลเซียส.....	71
ช-2	การหาค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โคบอลต์บนตัวรองรับแบบเส้นใยขนาด 329 นาโนเมตร อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 280 องศาเซลเซียส.....	72

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

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	กลไกการเกิดแอลคิลในการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์.....	5
2.2	การเปลี่ยนแปลงสถานะจากโซลเป็นเจล.....	7
2.3	พฤติกรรมเกิดพอลิเมอร์ของอนุภาคซิลิกาในสารละลายน้ำ (A) ในสารละลายกรดหรือมีการเติมเกลือ อนุภาครวมกลุ่มกันเป็นโครงข่าย 3 มิติ และเกิดเป็นเจล (B) ในสารละลายเบสอนุภาคขนาดใหญ่เกิดขึ้นและ จำนวนอนุภาคลดลง.....	10
2.4ก	กลไกการเกิดเบสคะตะไลไฮโดรไลซิสของไซเลนเอสเทอร์.....	11
2.4ข	กลไกการเกิดไฮโดรเนียมคะตะไลไฮโดรไลซิสของไซเลนเอสเทอร์.....	11
2.5	กลไกการเกิดไฮโดรไลซิสของ TEOS ที่เกิดการกลับด้านของโมเลกุลใน โครงสร้าง Tetrahedron ของซิลิกอน.....	12
2.6	กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ TEOS ที่ไม่เกิดการกลับด้านของโมเลกุล ในโครงสร้าง Tetrahedron ของซิลิกอน.....	12
2.7	แผนภาพของกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง.....	14
2.8	(ก) ความหนืดสูง, โมเลกุลตัวทำละลายเกิดแรงยึดเหนี่ยวกับโมเลกุลของพอลิ เมอร์ (ข) ความหนืดต่ำ, โมเลกุลตัวทำละลายมีแนวโน้มรวมตัวภายใต้การ กระทำของแรงตึงผิว.....	16
2.9	เส้นใยพอลิคาร์โพรแลคโตน (ก) เกิดเม็ดบิดในกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิงเมื่อ ให้ความต่างศักย์ 6 กิโลโวลต์ (ข) เส้นใยที่ปราศจากเม็ดบิดเมื่อให้ความต่าง ศักย์ 22 กิโลโวลต์.....	18
2.10	เส้นใยพอลิคาร์โพรแลคโตนมีขนาดเม็ดบิดเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราป้อน (ก) 0.5 มิลลิลิตร/ชั่วโมง (ข) 2 มิลลิลิตร/ชั่วโมง.....	18
2.11	เส้นใยในลอน 6,6 (ก) ระยะทาง 2 ซม. (ข) ระยะทาง 0.5 ซม.....	20
2.12	ภาพ FESEM ของเส้นใยพอลิซิลโฟเน/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	การติดตั้งเครื่องมือในกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง.....	27
3.2	แผนภาพแสดงโปรแกรมอนุกรมมีการรีดิวซ์.....	29
3.3	แผนภาพแสดงการติดตั้งอุปกรณ์ในกระบวนการฟิสเซอร์-ทรอปซ์.....	30

ภาพที่	หน้า	
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	ลักษณะการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 บนตัวรองรับที่แตกต่างกัน (ก) ซิลิกาแบบมีรูพรุน (ข) เส้นใยซิลิกาขนาด 329 นาโนเมตร (ค) เส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร.....	46
4.12	ลักษณะการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกาโดยมีปริมาณโคบอลต์ที่ต่างกัน (ก) ร้อยละ 10 (ข) ร้อยละ 15 (ค) ร้อยละ 20.....	47

ภาพที่	หน้า	
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) และวอเตอร์ก๊าซชิฟต์ (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
4.18	เปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ (FTS rate) และวอเตอร์ก๊าซชิฟต์ (WGS rate) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 15 และ 20 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, $H_2/CO = 2$, ความดัน 1 บรรยากาศ).....	54
4.19	เปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อย	

ภาพที่	หน้า	
4.20	<p>ละ 20 โดยน้ำหนักรับตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 240 260 และ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, $H_2/CO = 2$, ความดัน 1 บรรยากาศ).....</p> <p>เปรียบเทียบค่าการเลือกเกิดมีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลตรี้อยละ 20 โดยน้ำหนักรับตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 240 260 และ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, $H_2/CO = 2$, ความดัน 1 บรรยากาศ).....</p>	55
4.21	<p>เปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ (FTS rate) และวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (WGS rate) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลตรี้อยละ 20 โดยน้ำหนักรับตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 240 260 และ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, $H_2/CO = 2$, ความดัน 1 บรรยากาศ).....</p>	56
ท-1	<p>การวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นใยด้วยโปรแกรม SemAfore.....</p>	70

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ภาวะการณ์ขาดแคลนพลังงานและความผันผวนของราคาน้ำมันที่สืบเนื่องจากปริมาณความต้องการน้ำมันดิบที่มีเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและการถดถอยทางเศรษฐกิจ ประกอบกับภาวะโลกร้อนที่ทวีความรุนแรงมากขึ้น ทำให้นานาประเทศให้ความสนใจต่อการพัฒนาพลังงานทดแทนชนิดต่างๆ เช่น พลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานความร้อน และพลังงานชีวมวล เป็นต้น สำหรับประเทศไทยนั้นพลังงานชีวมวล น่าจะเป็นสิ่งที่เหมาะสมกับสถานการณ์ในปัจจุบันมากที่สุด เนื่องจากประเทศไทยตั้งอยู่บริเวณเส้นศูนย์สูตรประกอบกับการเป็นประเทศที่มีอุตสาหกรรมหลักด้านผลิตผลทางการเกษตร ทำให้มีเศษวัสดุเหลือใช้จากการเกษตร หรือชีวมวลเหลืออยู่เป็นจำนวนมาก อาทิเช่น กากและกะลาปาล์ม แกลบและฟางข้าว ชานอ้อย ชังข้าวโพด เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีวัชพืชที่มีอยู่ตามธรรมชาติอีกจำนวนมาก เช่น ผักตบชวา สาหร่าย และพืชโตเร็วชนิดต่างๆ เช่น ต้นตะกั่วยกษ์ กระถินยักษ์ เป็นต้น

ชีวมวลสามารถนำมาใช้เป็นพลังงานทดแทนทั้งทางตรงและทางอ้อม เช่น นำมาใช้เป็นถ่านให้ความร้อน นำมาผลิตเป็นเอทานอล หรือนำมาผลิตเป็นเชื้อเพลิงทางเลือก เป็นต้น เชื้อเพลิงทางเลือก หรือเชื้อเพลิงสังเคราะห์ อาจยังไม่เป็นที่รู้จักของคนไทยนัก แต่แท้จริงแล้วเชื้อเพลิงสังเคราะห์เหล่านี้ได้ถูกนำมาใช้ในชีวิตประจำวันของเราได้ในรูปแบบต่างๆ เช่น เมทานอล ไดมethyl อีเทอร์ น้ำมันเบนซินสังเคราะห์ น้ำมันดีเซลสังเคราะห์ เป็นต้น เชื้อเพลิงสังเคราะห์เป็นเชื้อเพลิงที่ผลิตจากก๊าซสังเคราะห์ (ก๊าซผสมระหว่างก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน) ซึ่งผลิตได้จากวัตถุดิบหลายประเภท เช่น ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน น้ำมันปิโตรเลียม และชีวมวล โดยวัตถุดิบที่ได้รับความนิยมมากที่สุดในปัจจุบัน คือ ชีวมวล เช่น แกลบ ชังข้าวโพด กะลาปาล์ม กากปาล์ม เศษไม้ เป็นต้น เนื่องจากเป็นวัสดุที่หมุนเวียนอยู่ตามธรรมชาติ ซึ่งล้นมืออยู่มากในประเทศไทย โดยในการผลิตก๊าซสังเคราะห์นั้นจะนำชีวมวลมาแปรรูปผ่านกระบวนการแกสิฟิเคชันด้วยเครื่องแกสิไฟเออร์ เพื่อเปลี่ยนชีวมวลเป็นก๊าซสังเคราะห์ แล้วนำมาเป็นสารตั้งต้นในการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์ โดยนำมาผ่านกระบวนการฟิชเชอร์-ทรอปช์ (Fischer-Tropsch process) เพื่อเปลี่ยนโมเลกุลของก๊าซสังเคราะห์ให้เป็นเชื้อเพลิงสังเคราะห์ชนิดต่างๆ ตามความต้องการ กระบวนการที่กล่าวมานี้ เป็นรู้จักกันดีในชื่อ biomass to liquid (BTL) หรือการแปรรูปชีวมวลเป็นเชื้อเพลิงเหลว

เมื่อนำเชื้อเพลิงสังเคราะห์ไปใช้ เช่น นำน้ำมันดีเซลสังเคราะห์ไปใช้ในรถยนต์ จะเกิดการเผาไหม้และก่อให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ซึ่งก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เหล่านี้จะ

ลอยสู่ชั้นบรรยากาศ ส่วนน้ำจะก่อให้เกิดฝน ทั้งก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำเป็นสิ่งจำเป็นต่อการเจริญเติบโตของพืช จึงก่อให้เกิดเป็นวัฏจักรชีวมวล ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าเชื้อเพลิงสังเคราะห์เหล่านี้เป็นพลังงานหมุนเวียนที่ยั่งยืนที่ไม่มีวันหมดไป ทั้งยังช่วยลดปัญหาโลกร้อนอีกด้วย

ในปัจจุบันมีการศึกษาและวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิซเซอร์-ทรอปซ์อย่างกว้างขวาง โดยส่วนใหญ่มุ่งเน้นที่การพัฒนาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับเป็นวัสดุที่มีรูพรุน เนื่องจากมีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาสูง เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนซิลิกา ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนอะลูมินา หรือตัวเร่งปฏิกิริยา Ruthenium บนอะลูมินา เป็นต้น การอุดตันในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาจากผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนน้ำหนักโมเลกุลสูงเป็นปัญหาหลักที่เกิด เนื่องจากผลิตภัณฑ์เหล่านี้ไม่สามารถแพร่ออกจากรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ทันท่วงที ปัญหาการอุดตันดังกล่าวทำให้การแพร่ออกของผลิตภัณฑ์เกิดได้ยากขึ้นและทำให้การเข้าทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้น หรือก๊าซสังเคราะห์ลดลงและเกิดการปกคลุมบริเวณพื้นผิวโลหะที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงและอาจก่อให้เกิดปัญหาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากการสะสมความร้อนจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

จนถึงปัจจุบันแม้นักวิจัยจะมุ่งพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงขึ้น แต่ก็ไม่อาจจะเลยปัญหาดังกล่าวได้ ปัญหาเหล่านี้จะไม่เกิดขึ้นเลยหากตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้ไม่มีรูพรุน กล่าวคือจะไม่เกิดปัญหาการควบแน่นของผลิตภัณฑ์ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ช่วยลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา และเป็นการเพิ่มอัตราการถ่ายโอนมวลของผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นได้ งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายในการนำนาโนเทคโนโลยีมาประยุกต์และพัฒนาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีรูพรุนและมีพื้นที่ผิวสูงเพื่อนำมาทดสอบการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิซเซอร์-ทรอปซ์ โดยคาดหมายว่าจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงในการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. พัฒนาค่าความรู้ในการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์จากกระบวนการฟิซเซอร์-ทรอปซ์
2. พัฒนากฎการเตรียมเส้นใยนาโนเพื่อใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. พัฒนากฎการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างเส้นใยระดับนาโนสำหรับการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาการเตรียมเส้นใยนาโนซิลิกาด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง
2. ศึกษาและพัฒนาเทคนิคในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเส้นใยนาโนซิลิกา

3. ศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเส้นใยนาโนซิลิกา
4. ศึกษาการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเส้นใยนาโนซิลิกา

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. องค์ความรู้ในการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์ในประเทศไทย
2. เทคนิคในการเตรียมเส้นใยนาโนซิลิกาด้วยเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิง
3. เทคนิคในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับเส้นใยนาโนซิลิกาที่มีประสิทธิภาพสูง
4. ก้าวใหม่ของอุตสาหกรรมตัวเร่งปฏิกิริยา

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าทฤษฎีงานวิจัยและรวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง
2. จัดหาเครื่องมืออุปกรณ์การทดลองและสารเคมี
3. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โคบอลต์บนเส้นใยซิลิกา โดยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง โดยตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาคือ
 - 1) ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงจาก (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/SiO₂) ร้อยละ 10 15 และ 20 โดยน้ำหนักโคบอลต์ด้วยเทคนิคการเคลือบ (impregnation)
4. ตรวจสอบลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้
 - พื้นที่ผิว (BET surface area)
 - ขนาดของเส้นใย (Scanning electron microscope)
 - อุณหภูมิในการรีดิวซ์ (Temperature programmed reduction)
 - การเกิดผลึกโคบอลต์เดตราออกไซด์ (X-ray diffraction)
5. ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งที่อุณหภูมิ 240 ถึง 280 องศาเซลเซียส
6. วิเคราะห์และเปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา
7. รวบรวมและวิเคราะห์ผลการทดลอง

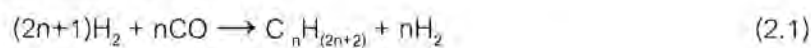
บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 กระบวนการฟิสเซอร์-ทรอปซ์

กระบวนการฟิสเซอร์-ทรอปซ์ [3] เป็นกระบวนการสังเคราะห์เชื้อเพลิงที่สะอาด โดยเปลี่ยนก๊าซผสมระหว่างไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์ หรือเรียกว่าก๊าซสังเคราะห์ (syngas) ให้อยู่ในรูปของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งก๊าซสังเคราะห์อาจได้จากถ่านหิน ชีวมวล หรือก๊าซธรรมชาติ และกระบวนการนี้ต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยา

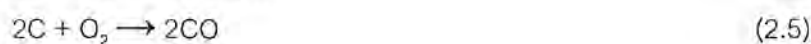
กระบวนการทางเคมี



ปฏิกิริยาวอเตอร์ก๊าซชิฟต์



ปฏิกิริยาผลิตแก๊สสังเคราะห์



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

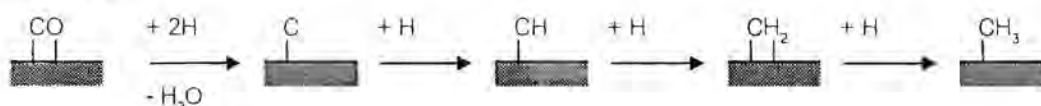
2.1.2 วิธีปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์

การสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์ คือปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน [4] ซึ่งมอนอเมอร์ถูกผลิตจากสารตั้งต้นที่เป็นก๊าซไฮโดรเจน 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

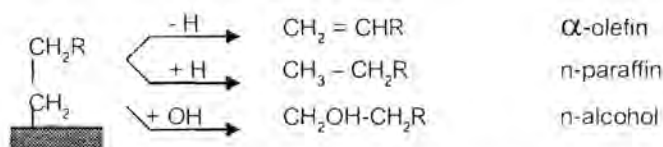
Initiation:



Propagation:



Desorption:



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 ในทางเทอร์โมไดนามิกการเกิดมีเทนเกิดได้ดีกว่าผลิตภัณฑ์ที่มีมวลโมเลกุลสูงในทุกอุณหภูมิของการฟิสเซอร์-ทรอปซ์

2.1.3.2 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

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

ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์มีความว่องไวสูง แต่ธาตุเหล็กเหมาะสำหรับก๊าซสังเคราะห์ที่มีไฮโดรเจนต่ำ เช่น ก๊าซสังเคราะห์ที่ได้จากถ่านหิน เนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาออกเตอร่ากซ์ซิฟต์ นอกจากนั้นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานโดยปกติจะมีโปรโมเตอร์ (promoter) เช่น โปแทสเซียมและทองแดง โลหะแอลคาโลกุ่มที่ 1 โปแทสเซียมเป็นพิษของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ แต่เป็นโปรโมเตอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องการตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวมากเพื่อช่วยเพิ่มพื้นที่ผิว เช่น ซิลิกา อลูมินา หรือซีโอไลต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์มีความว่องไวต่อการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์มากกว่าเมื่อวัตถุดิบเป็นก๊าซธรรมชาติ เนื่องจากก๊าซธรรมชาติมีอัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อคาร์บอนสูง จึงเกิดออกเตอร่ากซ์ซิฟต์ต่ำเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ และตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กใช้สำหรับวัตถุดิบที่มีคุณภาพต่ำ เช่น ถ่านหิน หรือชีวมวล ซึ่งแตกต่างจากโลหะอื่นที่ใช้สำหรับกระบวนการนี้ (Co, Ni, Ru) ซึ่งยังคงอยู่ในสภาพโลหะในระหว่างการสังเคราะห์ อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กมีแนวโน้มที่จะเกิดหลายวัฏภาค รวมถึงออกไซด์และคาร์ไบด์ระหว่างเกิดปฏิกิริยา การเปลี่ยนแปลงเหล่านี้มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาและการแตกหักของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์มีความไวต่อการปนพิษจากสารประกอบซัลเฟอร์ โปรโมเตอร์ยังมีอิทธิพลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ด้วย ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เหล็ก หรือโคบอลต์ โดยการเติมโปรโมเตอร์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

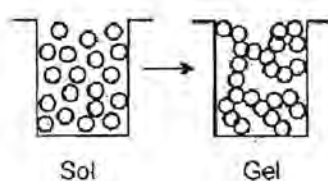
โคบอลต์เป็นการเพิ่มค่าการเลือกเกิด C_{5+} และ CO_2 ในขณะที่ค่าการเลือกเกิดมีเทนและ C_2-C_4 ลดลง รวมถึงอัตราส่วนระหว่างโอเลฟินและพาราฟินเพิ่มขึ้น

2.1.3.3 ก๊าซองค์ประกอบ, ความดันย่อย และความดันรวม

ปริมาณมอนอเมอร์มีมากยิ่งมีความสามารถในการเกิดสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน 2 ขั้นตอนหลักที่นำไปสู่การเกิด chain termination คือการหลุดออกจากตัวดูดซับของสายโซ่เป็นผลิตภัณฑ์แอลคีน และไฮโดรจิเนชันของสายโซ่เป็นผลิตภัณฑ์แอลเคน ยิ่งความดันย่อยของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ำ พื้นที่ผิวที่ถูกควบคุมโดยมอนอเมอร์ยิ่งน้อย ดังนั้นการหลุดออกจากตัวดูดซับจึงเกิดได้ดี ยิ่งความดันย่อยของไฮโดรเจนมีมาก ยิ่งเพิ่มความสามารถในการเกิด chain termination โดยการไฮโดรจิเนชัน ทั้งหมดอาจให้เหตุผลได้ว่ายิ่งอัตราส่วนระหว่างก๊าซไฮโดรเจน/ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มาก 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 ผลิตภัณฑ์ประเภทซิลิกาเจล (เจลที่มีโครงสร้างพื้นฐานเป็น SiO_2) ถูกนำมาใช้ในเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาคอนเดนเซชันพอลิเมอร์ไรเซชันของซิลิกอนแอลคอกไซด์ ซึ่งมีสูตรทั่วไป

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

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

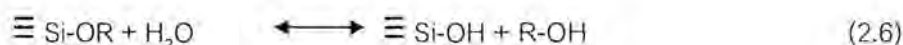
$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ tetraethoxysilane TEOS

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

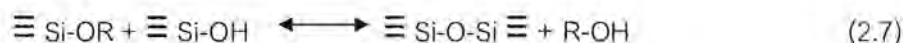
2.2.1 กระบวนการโซล-เจลของซิลิกอนแอลคอกไซด์

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

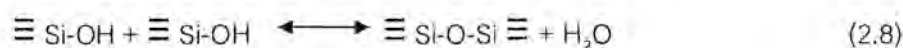
ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส



ปฏิกิริยาคอนเดนเซชันที่ผลิตแอลกอฮอล์



ปฏิกิริยาคอนเดนเซชันที่ผลิตน้ำ



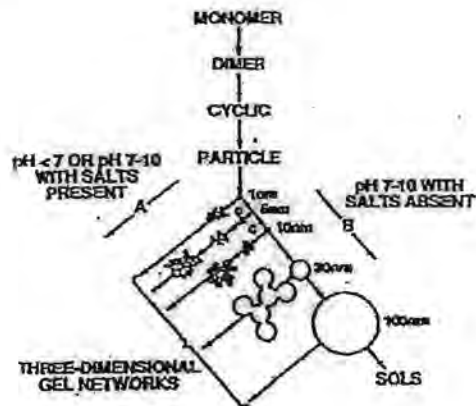
ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (สมการที่ 2.6) เกิดจากการแทนที่หมู่แอลคอกไซด์ ($-\text{OR}$) ด้วยหมู่ไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$) ตามด้วยปฏิกิริยาคอนเดนเซชันซึ่งเกิดจากการรวมหมู่ซิลานอล ($-\text{Si-OH}$) เพื่อสร้างพันธะซิลิเซน ($-\text{Si-O-Si}$) เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (by product) เป็นแอลกอฮอล์ (R-OH) (สมการที่ 2.7)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

แอลกอฮอล์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสมีปริมาณเพียงพอที่จะทำให้สารตั้งต้นทั้งสองละลายเข้ากันได้ ลำดับของการเกิดปฏิกิริยาเหล่านี้รวมทั้งการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ในระบบที่มีและไม่มีแอลกอฮอล์จะมีผลต่อลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นซึ่งจะกล่าวต่อไป

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

การเกิดเจลทั้งสองลักษณะสามารถอธิบายได้ดังต่อไปนี้ ในกรณีของพาร์ติคูลาร์ เจลสามารถอธิบายได้โดยอาศัยภาพที่ 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 2.4x) จะเห็นได้ว่าการเกิดอนุภาคในลักษณะนี้จะต้องอาศัยปัจจัย 2 ประการ คือ การแตกตัวของวงพอลิเมอร์ (depolymerization) ซึ่งเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของสมการที่ 2.7 หรือ 2.8 และการเติมมอนอเมอร์เข้าสู่วงพอลิเมอร์พบว่า การเพิ่มขนาดอนุภาคจะหยุดเมื่อความแตกต่างระหว่างความสามารถในการละลายของอนุภาค (การละลายพันธะของไฮโดรเจน) ที่เล็กที่สุดและอนุภาคที่ใหญ่ที่สุดเพียง 2-3 ส่วนในล้านส่วน เท่านั้น จากนั้นแต่ละอนุภาคซึ่งมีลักษณะเป็นคอลลอยด์อยู่ใน

ของเหลวเกิดแรงดึงดูดซึ่งกันและกันด้วยแรงแวนเดอร์-วาลส์เกาะกันเป็นโซ่ของอนุภาค จนกระทั่งเกิดเป็นโครงข่ายซึ่งแผ่ขยายในตัวกลางที่เป็นของเหลวมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นจนมีลักษณะเป็นเจล การเพิ่มขนาดของอนุภาคและการเกาะกลุ่มของอนุภาคสามารถที่จะเกิดขึ้นพร้อมกันได้ขึ้นอยู่กับภาวะที่ใช้ในการทดลอง



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

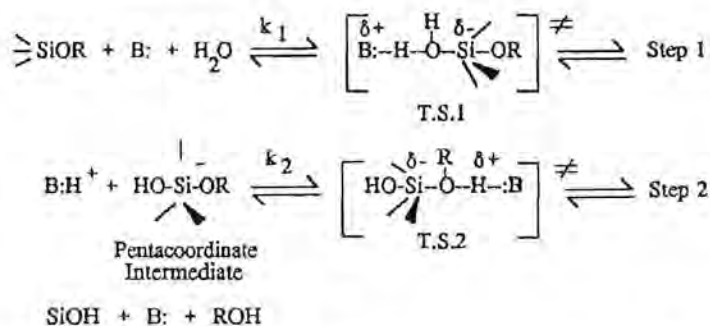
ส่วนในกรณีของพอลิเมอร์เจล จากกระบวนการโซล-เจลที่สภาพความเป็นกรด-ด่างต่ำ (ค่าความเป็นกรด-ด่างน้อยกว่า 7) โดยเฉพาะในระบบสารละลายแอลกอฮอล์-น้ำ อัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน (สมการที่ 2.7 และ 2.8) จะต่ำกว่าในระบบสารละลายน้ำภายใต้ภาวะเหล่านี้ Iler (1979) เสนอว่า การแตกวงพอลิเมอร์เกิดขึ้นน้อยที่สุดปฏิกิริยาคอนเดนเซชันจะเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่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

2.2.2 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)

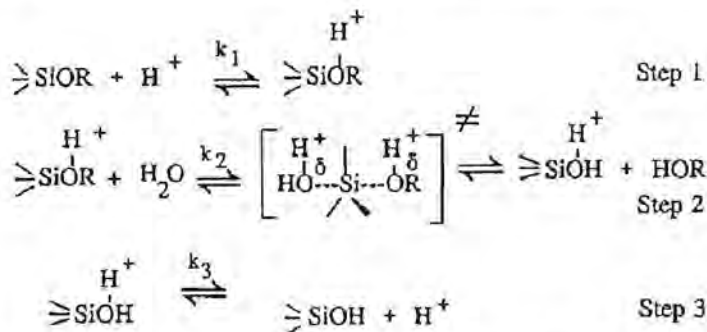
ในกระบวนการโซลเจล มีปฏิกิริยาสำคัญ 2 ปฏิกิริยาซึ่งมีผลทำให้เกิดสารละลายโซลและเกิดเจล โดยปฏิกิริยาที่สำคัญทั้ง 2 คือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน ดังที่ได้กล่าว

มาแล้ว เนื่องจากน้ำและแอลกอฮอล์ไม่ละลายเข้าด้วยกัน จึงต้องมีตัวทำละลายที่ทำให้สารทั้งสองรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกัน เช่น แอลกอฮอล์ แต่อย่างไรก็ตามเจลสามารถเตรียมจากซิลิกอนแอลกอฮอล์และน้ำ (siliconalkoxyde-water) โดยปราศจากการเติมตัวทำละลาย เนื่องจากในปฏิกิริยาเกิดแอลกอฮอล์เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

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



ภาพที่ 2.4ก กลไกการเกิดเบสคะตะไลซ์ไฮโดรไลซิสของซิลิโคนเฮลเทอร์ [10]

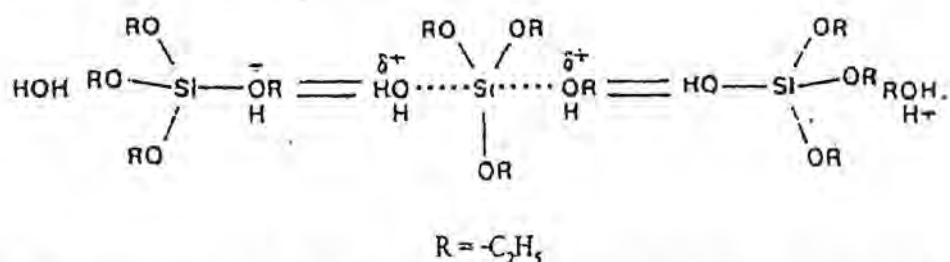


ภาพที่ 2.4ข กลไกการเกิดไฮโดรเนี่ยมคะตะไลซ์ไฮโดรไลซิสของซิลิโคนเฮลเทอร์ [10]

กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)

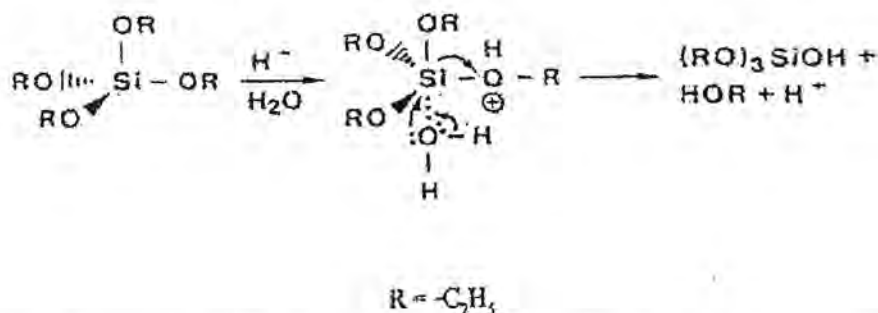
ในภาวะที่เป็นกรด โปรตอน (H⁺) จะเข้าเกาะหมู่แอลกอฮอล์ของ TEOS (-OC₂H₅) และเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนออกจากอะตอมของซิลิกอน ทำให้อะตอมของซิลิกอนไม่เสถียร และชอบที่จะรับอิเล็กตรอนเข้ามาทดแทนทำให้โมเลกุลของน้ำเข้ามาเกาะได้ง่าย โดยโมเลกุลของน้ำเข้ามาเกาะที่อะตอมของซิลิกอนในด้านตรงข้ามกับหมู่แอลกอฮอล์ที่มีโปรตอนเกาะอยู่ และเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากโมเลกุลของน้ำที่เข้ามาเกาะไปยังอะตอมของซิลิกอน ทำให้โมเลกุลของน้ำ

กลายเป็นประจุบวกอ่อนๆ ซึ่งเป็นผลทำให้หมู่แอลคอกซีที่มีโปรตอนเกาะอยู่ มีความเป็นประจุบวกลดลง และหลุดออกกลายเป็นแอลกอฮอล์ และโปรตอนก็หลุดออกจากด้านที่มีโมเลกุลน้ำเกาะอยู่พร้อมกันนั้นผลของความเป็นขั้วของหมู่ไฮดรอกไซด์ (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 ปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน (Condensation)

พอลิเมอร์เชนเพื่อสร้างพันธะไซโลเซนเกิดขึ้นได้ทั้งจากปฏิกิริยาคอนเดนเซชันของแอลกอฮอล์ (สมการที่ 2.7) และสมการคอนเดนเซชันของน้ำ (สมการที่ 2.8) ผลิตภัณฑ์จาก

คอนเดนเซชันสามารถเกิดขึ้นได้ทั้งในลักษณะที่เป็นพาร์ติคิวเลทเจลและพอลิเมอร์เจล นอกจากนี้ยังสามารถเกิดเป็นอนุภาคคอลลอยด์ที่เสถียรที่ไม่สามารถเกิดเป็นเจลได้ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับภาวะที่ใช้ในการทดลองดังได้กล่าวไว้ข้างต้น ปฏิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบควบแน่นสามารถเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่อง โครงข่ายโมเลกุลจึงมีขนาดใหญ่ขึ้นเรื่อยๆ เช่นเดียวกับการเกิดพอลิเมอร์ทั่วไป ลักษณะโครงข่ายของโซลเกิดได้หลายลักษณะขึ้นอยู่กับภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ สามารถแบ่งตามลักษณะโครงข่ายที่เกิดขึ้นได้ดังนี้

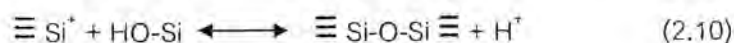
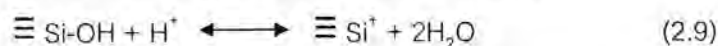
1. การเกิดแบบโครงข่ายอนุภาค (particle networks) เจลที่ได้จากโครงข่ายอนุภาค ลักษณะนี้มีความหนาแน่นต่ำและไม่สม่ำเสมอ ซึ่งเกิดจากการเกาะตัวกันของกลุ่มก้อน และสามารถเกิดเป็นอนุภาคขนาดเล็กได้
2. การเกิดเป็นโครงข่ายกลุ่มก้อน (aggregate networks) เจลที่ได้จากโครงข่ายอนุภาค ลักษณะนี้มีความหนาแน่นสูงและไม่สม่ำเสมอ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

กลไกการเกิดปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน (Condensation)

โดยทั่วไปแล้วปฏิกิริยาคอนเดนเซชันจะเป็นไปตามสมการที่ 2.7 และ 2.8 และจากการที่มีผู้ศึกษาเพิ่มเติมจึงทำให้ทราบถึงผลของ Acid-catalyzed และ Base-catalyzed ในปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน และกลไกการเกิดปฏิกิริยาคอนเดนเซชันในภาวะที่เป็น acid-catalyzed และ base-catalyzed ซึ่งมีกลไกต่างๆ ดังนี้

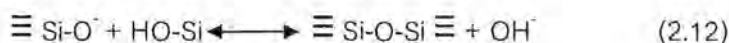
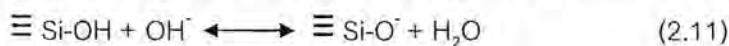
Acid-catalyzed condensation

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



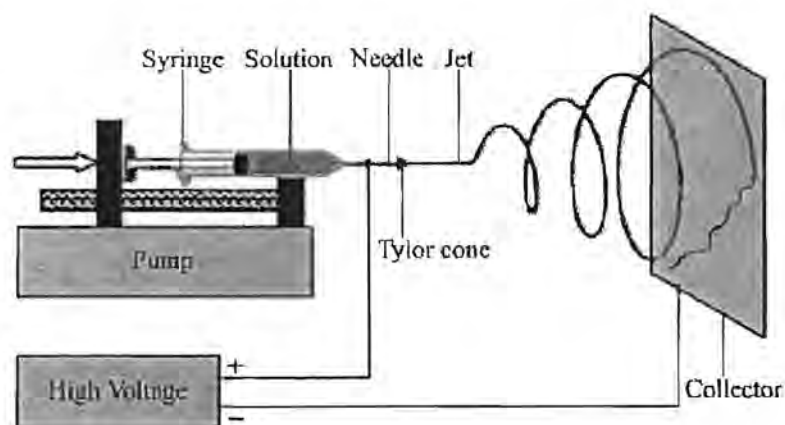
Based-catalyzed condensation

กลไกปฏิกิริยาcondensationในระบบ Aqueous silicate แบบ Based-catalyzed ที่ได้รับการยอมรับอย่างกว้างขวางนั้นเกี่ยวข้องกับกรณีที่ 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) และแผ่นเก็บที่เชื่อมต่อกับสายดิน



ภาพที่ 2.7 แผนภาพของกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง [13]

หลักการเกิดเส้นใย

เริ่มจากการให้ศักย์ไฟฟ้ากำลังสูงแก่สารละลายพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนทำให้หยดของพอลิเมอร์ที่บริเวณปลายช่องเปิดของหลอดบรรจุ ซึ่งมีลักษณะเป็นทรงกลม เกิดการเปลี่ยนแปลง

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

1. ขั้นตอนการเกิดกระแสพอลิเมอร์
2. ขั้นตอนการยืดตัวของกระแสพอลิเมอร์ในระหว่างที่เคลื่อนตัวจากปลายช่องเปิดไปยังฉากรับ
3. ขั้นตอนการแข็งตัวของกระแสพอลิเมอร์เป็นเส้นใย

2.3.1 ปัจจัยจากสารละลายพอลิเมอร์

สมบัติของสารละลายพอลิเมอร์มีอิทธิพลอย่างมากในกระบวนการอิเล็กทรอนิกส์สปินนิ่ง และมีผลต่อลักษณะเส้นใย แรงดึงดูดเป็นส่วนหนึ่งที่ทำให้เกิดเม็ดบิดในระหว่างการยืด ความหนืดของสารละลาย และสมบัติทางไฟฟ้าเป็นตัวกำหนดการขยายลำของเหลวให้ยาวขึ้น สิ่งเหล่านี้กลับมีผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใย

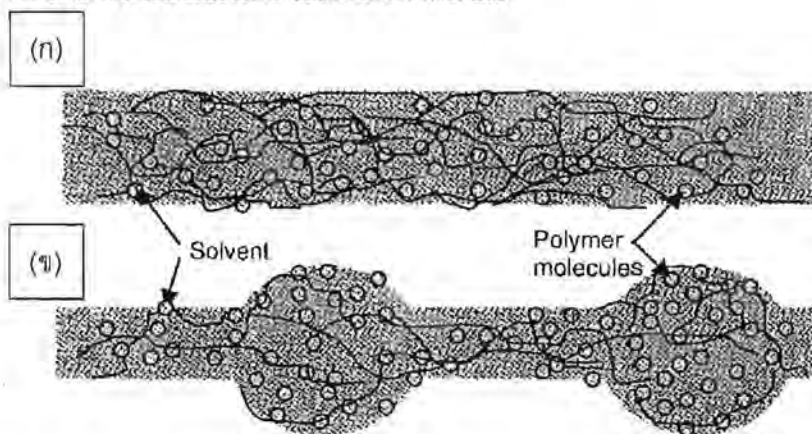
2.3.1.1 ความหนืด

ความหนืดของสารละลายมีผลต่อกระบวนการอิเล็กทรอนิกส์สปินนิ่งและลักษณะเส้นใย โดยทั่วไปความหนืดของสารละลายมีความสัมพันธ์กับการขยายตัวของสายโซ่โมเลกุลพอลิเมอร์ภายในสารละลาย เมื่อความหนืดของสารละลายต่ำเกินไป อิเล็กทรอนิกส์เปรย์อาจเกิดขึ้น และอนุภาคพอลิเมอร์เกิดการรวมตัวแทนที่การเกิดเส้นใย ที่ความหนืดต่ำสายโซ่พอลิเมอร์เกิดการเชื่อมโยงกันน้อย มีความเป็นไปได้ที่จะเกิดเม็ดบิดแทนการเกิดเส้นใยที่มีพื้นผิวเรียบ ดังนั้นปัจจัยที่มีผลกระทบต่อความหนืดของสารละลายจะมีผลต่อกระบวนการอิเล็กทรอนิกส์สปินนิ่ง และเส้นใยด้วย

2.3.1.2 แรงดึงดูด

การเริ่มต้นในกระบวนการอิเล็กทรอนิกส์สปินนิ่งต้องการสารละลายที่มีประจุ และแรงที่เกิดขึ้นต้องมีค่ามากกว่าแรงดึงดูดของสารละลายนั้น อย่างไรก็ตามลำของเหลว (jet) ที่เดินทางไปยังฉากรับ แรงดึงดูดอาจเป็นสาเหตุให้เกิดเม็ดบิดในลำของเหลว แรงดึงดูดมีผลกระทบในการลด

พื้นที่ผิวต่อหนึ่งหน่วยมวลของของเหลว ในกรณีที่มีความเข้มข้นของโมเลกุลของตัวทำละลายอิสระ (free solvent molecules) สูงเกินไป โมเลกุลตัวทำละลายเกิดการรวมตัวกลายเป็นรูปทรงกลม ความหนืดสูงกว่าจะหมายถึงว่าเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของตัวทำละลายและพอลิเมอร์ 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

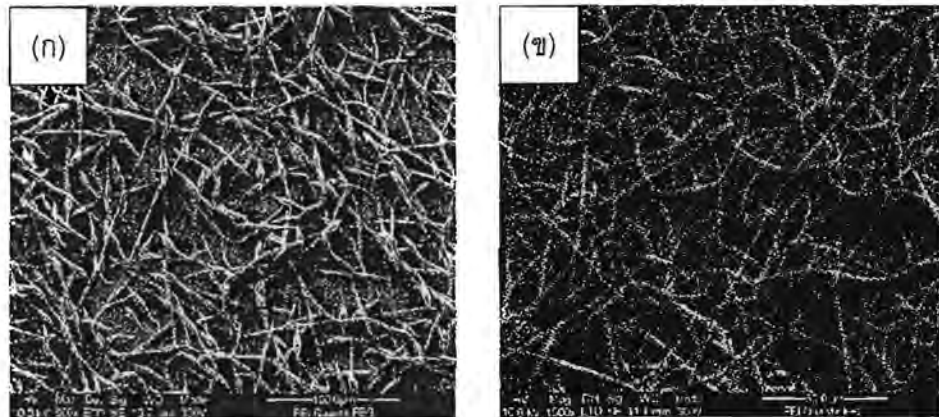
ตัวแปรอื่นๆ ที่สำคัญที่มีผลต่อกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิงคือ ปัจจัยภายนอกที่มีอิทธิพลต่อลำของเหลว รวมทั้งแหล่งกำเนิดไฟฟ้าความต่างศักย์สูง (High voltage), อัตราการป้อน, คุณสมบัติของสารละลาย, เส้นผ่านศูนย์กลางเข็ม และระยะทางระหว่างปลายเข็มถึงฉากรับ (distance between the needle tip and collector, TCD) ตัวแปรเหล่านี้มีผลกระทบต่อลักษณะเส้นใยอย่างแน่นอน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

2.3.2.1 ความต่างศักย์

สิ่งสำคัญในกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิงคือ การให้แรงทางไฟฟ้าที่มีความต่างศักย์สูงแก่สารละลาย ความต่างศักย์จะเหนี่ยวนำให้เกิดประจุในสารละลาย และรวมเข้ากับสนามไฟฟ้าภายนอกกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิงเริ่มเกิดขึ้นเมื่อแรงทางไฟฟ้าที่เกิดในสารละลายมีค่ามากกว่าแรงตึงผิวของสารละลาย โดยปกติไม่ว่าความต่างศักย์จะเป็นบวกหรือลบที่มีค่ามากกว่า 6 กิโลโวลต์ สามารถทำให้หยดสารละลายที่ปลายเข็มเปลี่ยนรูปร่างเป็นรูปทรงกรวย (Taylor Cone) ในระหว่างการเกิดลำของเหลว ซึ่งขึ้นอยู่กับอัตราการใช้สารละลาย ความต่างศักย์สูงจำเป็นมากในการเกิด Taylor Cone ที่เสถียร โดยแรงคูลอมบ์ (columbic repulsive force) ในลำของเหลวจะยัดสารละลายออก ถ้าเพิ่มความต่างศักย์จำนวนประจุก็เพิ่มขึ้นด้วย เป็นสาเหตุให้ลำของเหลวมีความเร่งมากขึ้น และปริมาตรของสารละลายที่ถูกดึงออกจากปลายเข็มจึงมีปริมาตรเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน สิ่งนี้อาจเป็นผลให้ Taylor Cone มีความเสถียรน้อยลง

ทั้งความต่างศักย์ที่ให้และสนามไฟฟ้ามีอิทธิพลต่อการยืด และความเร่งของลำของเหลว ซึ่งจะส่งผลต่อลักษณะเส้นใยที่ได้ โดยส่วนใหญ่แล้วการเพิ่มความต่างศักย์จะทำให้สารละลายยืดออกได้ดี และเป็นผลให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นใยลดลง นอกจากนี้ตัวทำละลายเกิดการระเหยอย่างรวดเร็ว เส้นใยที่ได้จึงแห้ง ปัจจัยอื่นที่อาจมีอิทธิพลกับเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นใยคือเวลาในการยืดลำของเหลว ถ้าความต่างศักย์ที่ให้มีความเร่งของลำของเหลวจะลดลง และสนามไฟฟ้ามีค่าอ่อนลง อาจไปเพิ่มเวลาในการยืดลำของเหลวซึ่งก่อให้เกิดลักษณะเส้นใยที่ดี

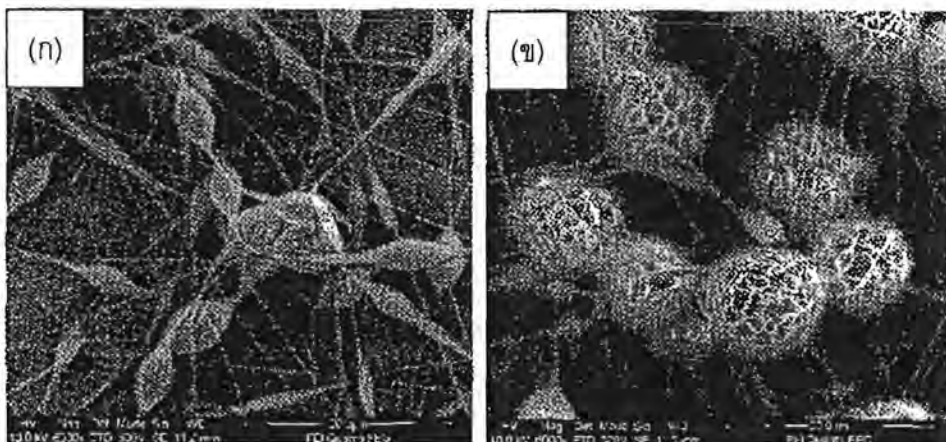
แต่ถ้าให้ความต่างศักย์สูงเกินไปพบว่าเกิดเม็ดบิดบนเส้นใย โดยมีรายงานกล่าวว่ารูปร่างของเม็ดบิดเปลี่ยนจาก spindle-like เป็น spherical-like เมื่อความต่างศักย์เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังเป็นผลให้ความหนาแน่นของเม็ดบิดเพิ่มขึ้น จนกระทั่งเม็ดบิดรวมตัวกันจนเกิดเส้นใยที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางหนาขึ้นแสดงดังภาพที่ 2.9 ดังนั้นการเพิ่มระยะทางในการยืดลำของเหลว พร้อมกับการเพิ่มความต่างศักย์อาจทำให้เกิดเม็ดบิดน้อยลง



ภาพที่ 2.9 เส้นใยพอลิคาร์โบรเล็กโทน (ก) เกิดเม็ดบิดในกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิ่งเมื่อให้ ความต่างศักย์ 6 กิโลโวลต์ (ข) เส้นใยที่ปราศจากเม็ดบิดเมื่อให้ ความต่างศักย์ 22 กิโลโวลต์ [12]

2.3.2.2 อัตราป้อน

อัตราป้อนเป็นตัวกำหนดปริมาณสารละลายในกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิ่ง สำหรับความต่างศักย์ที่ให้แก่ระบบต้องสอดคล้องกับอัตราป้อนเพื่อทำให้ Taylor cone เกิดความ เสถียร เมื่ออัตราป้อนเพิ่มขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใย และขนาดเม็ดบิดเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน แสดงดังภาพที่ 2.10 ถ้าอัตราป้อนมีอัตราเท่าเดิมเมื่อสารละลายถูกดึงออกไปในกระบวนการอิเล็ก โทรสปินนิ่ง จำเป็นต้องมีการเพิ่มประจุให้สอดคล้องเมื่ออัตราป้อนเพิ่มขึ้น



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

เนื่องจากปริมาตรสารละลายที่ถูกดึงจากปลายเข็มเพิ่มขึ้น ค่าของเหลวใช้เวลามากขึ้นใน การระเหยตัวทำละลาย เป็นผลให้ตัวทำละลายที่เกาะบนเส้นใยมีเวลาไม่เพียงพอในการระเหย

ดังนั้นตัวทำละลายที่เหลือน่าจะเป็นสาเหตุให้เส้นใยรวมตัวกันเป็นโครงร่างตาข่าย แต่ถ้าอัตราป้อนลดลงตัวทำละลายจะมีเวลามากพอสำหรับการระเหย

2.3.2.3 อุณหภูมิ

อุณหภูมิของสารละลายมีผลต่อการเพิ่มอัตราการระเหย และลดความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ เมื่ออิเล็กโทรสปินนิงพอลิยูรีเทนที่อุณหภูมิสูง เส้นใยที่ผลิตได้มีเส้นผ่านศูนย์กลางสม่ำเสมอ เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงอาจเป็นสาเหตุให้ความหนืดของสารละลายลดลง และพอลิเมอร์สามารถละลายในตัวทำละลายได้ดี เมื่อความหนืดของสารละลายน้อยลง แรงคูลอมบ์มีอิทธิพลต่อการยืด ส่งผลให้เส้นใยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กลง เมื่อความเร็วของโมเลกุลพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นเป็นสาเหตุให้อุณหภูมิสูงขึ้น จึงทำให้แรงคูลอมบ์ยึดสารละลายได้ไกล

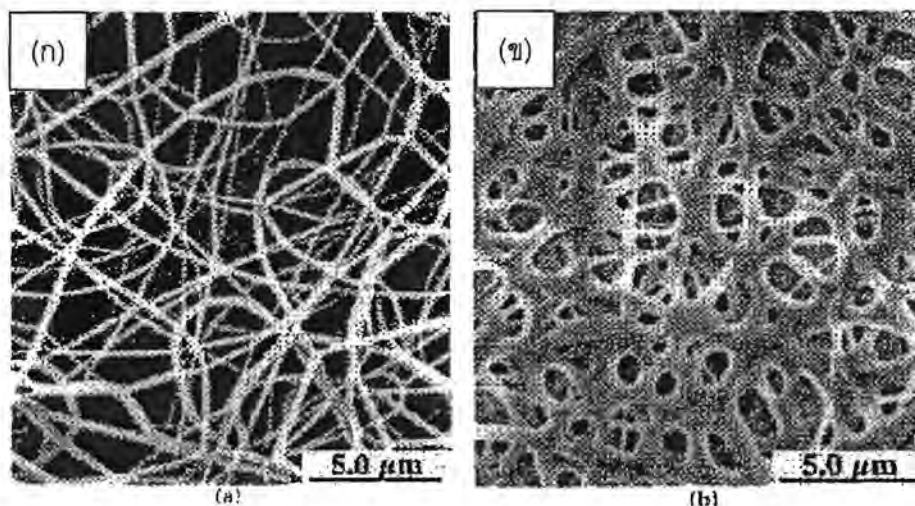
2.3.2.4 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเข็ม

เส้นผ่านศูนย์กลางภายในของเข็มมีผลต่อกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิงอย่างแน่นอน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเล็กลงพบว่าลดการอุดตันได้ดีเท่ากับจำนวนเม็ดปิดที่เกิดขึ้นบนเส้นใย การลดการอุดตันอาจเป็นสาเหตุให้สารละลายสัมผัสกับบรรยากาศน้อยลงในระหว่างกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง การลดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในของเข็มยังเป็นเหตุให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยลดลง เมื่อขนาดหยดของสารละลายที่ปลายเข็มมีขนาดเล็กลง แรงตึงผิวของหยดสารละลายเพิ่มขึ้นที่ความตึงผิวเดียวกัน แรงคูลอมบ์ต้องมีมากพอในการเกิดลำของเหลว และเป็นผลให้ความแรงของลำของเหลวลดลง ดังนั้นสารละลายจึงมีเวลามากขึ้นในการยืดเป็นเส้นใยก่อนที่จะตกลงบนฉากรับ อย่างไรก็ตามถ้าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเข็มเล็กเกินไป หยดสารละลายอาจไม่สามารถถูกดึงออกมาที่ปลายเข็มได้เลย

2.3.2.5 ระยะทางระหว่างปลายเข็มและฉากรับ

ในหลายๆ กรณีผลของเวลาในการยืดลำของเหลวมีความสำคัญเท่ากับความแรงของสนามไฟฟ้าที่มีต่อกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิงและมีผลต่อเส้นใย การเปลี่ยนระยะทางระหว่างปลายเข็มและฉากรับจะมีผลโดยตรงกับเวลาในการยืดลำของเหลวและความแรงของสนามไฟฟ้า เนื่องจากการเกิดเส้นใยต้องอาศัยเวลาในการระเหยตัวทำละลาย เมื่อระยะทางระหว่างปลายเข็มและฉากรับลดลง ลำของเหลวจะมีระยะการเดินทางสั้นลงก่อนที่จะถึงแผ่นรองรับ นอกจากนี้ความแรงของสนามไฟฟ้าจะลดลงในขณะเดียวกัน ส่งผลให้ความแรงของลำของเหลวที่ไปตกลงบนแผ่นรองรับเพิ่มขึ้น 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]

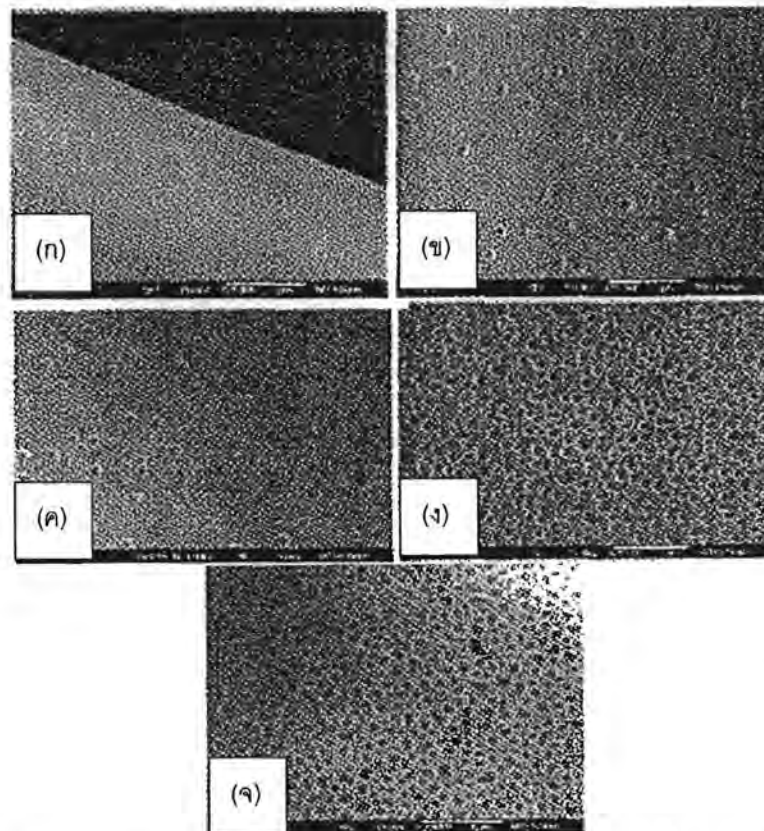
การเปลี่ยนระยะทางอาจเป็น หรือไม่เป็นปัจจัยที่สำคัญที่มีผลต่อลักษณะของเส้นใย อาจขึ้นอยู่กับสมบัติอื่น เช่น สมบัติของสารละลาย เป็นต้น เนื่องจากในบางกรณีการเปลี่ยนระยะทางไม่มีผลต่อเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใย อย่างไรก็ตามเมื่อบีบอัดสังเกตเห็นได้เมื่อระยะทางสั้นเกินไป การเกิดเม็ดบีบอัดอาจเป็นผลจากการเพิ่มความแรงไฟฟ้าระหว่างปลายเชื่อมกับฉากรับ การลดระยะทางก็ให้ผลเช่นเดียวกับการเพิ่มความแรงไฟฟ้า ในกรณีอื่นการเพิ่มระยะทางเป็นผลให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเส้นใยลดลง ซึ่งระยะทางที่ยาวขึ้นหมายถึงว่ามีระยะเวลาในการยีสต์สารละลายก่อนที่จะตกลงบนแผ่นรองรับ แต่มีบางกรณีที่เพิ่มระยะทางแล้วทำให้ขนาด เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเส้นใยเพิ่มขึ้น เนื่องจากแรงทางไฟฟ้าลดลงเป็นผลให้เส้นใยยืดตัวได้น้อยลง เมื่อเพิ่มระยะทางมากเกินไปเส้นใยไม่สามารถไปตกลงบนแผ่นรองรับได้เลย ดังนั้นควรให้แรงทางไฟฟ้าที่เหมาะสมกับการยีสต์สารละลาย

2.3.3 ปัจจัยภายนอก

ผลของสิ่งแวดล้อมที่มีต่อกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิงเป็นปัจจัยที่ยังคงพิสูจน์ได้ยาก ความสัมพันธ์ระหว่างสิ่งแวดล้อมและสารละลายพอลิเมอร์อาจมีผลต่อลักษณะเส้นใย โดยพบว่าความชื้นเป็นสาเหตุของการเกิดรูพรุนบนพื้นผิวเส้นใย ถึงแม้ว่าในกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิงสนามไฟฟ้ามีอิทธิพลมาก แต่ถ้าเปลี่ยนสภาพแวดล้อมจะมีผลต่อกระบวนการนี้เช่นกัน

ความชื้น

ความชื้นมีอิทธิพลต่อสารละลายพอลิเมอร์ในระหว่างการสปinning เมื่อความชื้นสูงทำให้น้ำกลั่นตัว (condenses) บนผิวหน้าของเส้นใยเมื่อเกิดการสปinningภายใต้ความดันบรรยากาศ เป็นผลให้พอลิเมอร์ละลายในตัวทำละลาย และเกิดรูพรุนบนพื้นผิวเส้นใย ซึ่งขนาดรูพรุนเพิ่มเมื่อความชื้นเพิ่มขึ้นแสดงดังภาพที่ 2.12 ความลึกของรูพรุนเป็นไปในทางเดียวกันคือ ถ้าความชื้นเพิ่มความลึกเพิ่มเช่นเดียวกัน นอกจากนี้ความชื้นเป็นตัวกำหนดอัตราการระเหยของตัวทำละลายที่อยู่ในสารละลาย เมื่อความชื้นต่ำตัวไอระเหยตัวทำละลายระเหยอย่างรวดเร็ว การระเหยตัวทำละลายอาจเร็วกว่าการดึงสารละลายจากปลายเข็ม เป็นผลให้กระบวนการอิเล็กทรอนิกส์สปinningเกิดขึ้นภายใน 2-3 นาที ก่อนที่ปลายเข็มถูกอุดตันด้วยการแข็งตัวของสารละลาย



ภาพที่ 2.12 ภาพ FESEM ของเส้นใยพอลิซัลโฟน/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 (PVTiO₂) ด้วยกระบวนการโซล-เจล (sol-gel) และอิเล็กโตรสปินนิง (electrospinning) และนำไปใช้เป็นตัวเร่งสำหรับปฏิกิริยาออกเตอร่าก๊าซซิปต์ (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 ในขณะที่เม็ดบีดลดน้อยลง

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

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

Dechen และคณะ [18] ศึกษาผลกระทบขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาสำหรับกระบวนการฟิสเชอร์-ทรอปซ์ จากผลการทดลองพบว่าเมื่อตัวรองรับมีขนาดรูพรุนใหญ่ขึ้นทำให้อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ต่ำลง แต่ถ้ารูพรุนมีขนาดเล็กเกินไปจะทำให้โลหะโคบอลต์ไม่ถูกรีดิวซ์เลย และขนาดรูพรุนที่เพิ่มขึ้นทำให้ผลึกเตตระโคบอลต์ออกไซด์มีขนาดใหญ่ขึ้น และค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดรูพรุนใหญ่ขึ้น และ

ค่าการเลือกเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนตั้งแต่คาร์บอน 5 ขึ้นไปมีแนวโน้มเช่นเดียวกัน ส่วนค่าการเลือกเกิดมีเทนมีแนวโน้มในทางตรงกันข้าม

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

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

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

Gary และคณะ [22] ศึกษาผลกระทบต่อการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับที่แตกต่างกันสามชนิด คือ อะลูมินา ซิลิกา และไททาเนีย นอกจากนี้ยังศึกษาว่าการเติมตัวโปรโมเตอร์ (promoter) ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดมีผลต่อการรีดิวซ์อย่างไร เพื่อใช้ในการกระบวนการฟิสเซอร์-ทรอปซ์ จากผลการทดลองพบว่าตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวมากที่สุดคือ ซิลิกา รองลงมาคือ ไททาเนีย และอะลูมินาตามลำดับ และตัวรองรับที่มีผลต่อการรีดิวซ์มากที่สุดคือ อะลูมินา ตามด้วยไททาเนีย และซิลิกาตามลำดับ สำหรับการเติมตัวโปรโมเตอร์จะทำให้ทั้งร้อยละการรีดิวซ์ และร้อยละการกระจายตัวของโลหะเพิ่มสูงขึ้น

Bunherd และคณะ [23] ศึกษาพฤติกรรมเกี่ยวกับการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับผสมระหว่างซิลิกา กับไททาเนียสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ สังเกตได้ว่าการกระจายตัวของโคบอลต์ออกไซด์สูงเมื่อเติมไททาเนียลงไป แต่ผลของออกไซด์ที่กระจายตัวเป็นลักษณะแผ่นมีน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับซิลิกอนออกไซด์บริสุทธิ์ อาจเป็นผลสืบเนื่องมาจากซิลิกามีพื้นที่ผิวมากกว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของไททาเนียจะเพิ่ม

อุณหภูมิในการรีดิวซ์ เนื่องจากไททานีมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโคบอลต์ออกไซด์ที่แข็งแรง และ
การเพิ่มไททานีมีทำให้ค่าการเลิกเกิดมีเทนลดลง

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ

3.1.1 อุปกรณ์และเครื่องมือในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ปิเปต (Pipette) ขนาด 5 และ 10 มิลลิลิตร
2. บีกเกอร์ (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. ก๊าซโครมาโทกราฟี (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. ก๊าซฮีเลียม (Helium gas) 99.99% ของบริษัท Praxair
10. ก๊าซไนโตรเจน (Nitrogen gas) 99.99% ของบริษัท Praxair
11. ก๊าซไฮโดรเจน (Hydrogen gas) 99.99% ของบริษัท Praxair
12. ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ 20% มีเทน 20% ไฮโดรเจน 20% และฮีเลียม ของบริษัท TIG
13. ก๊าซฮีเทน 1% คาร์บอนไดออกไซด์ 1% เอทิลีน 1% มีเทน 1% คาร์บอนมอนอกไซด์ 1% ไฮโดรเจน 1% และไนโตรเจน ของบริษัท TIG
14. ก๊าซไฮโดรเจน/ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (H_2/CO) 2:1 ของบริษัท TIG

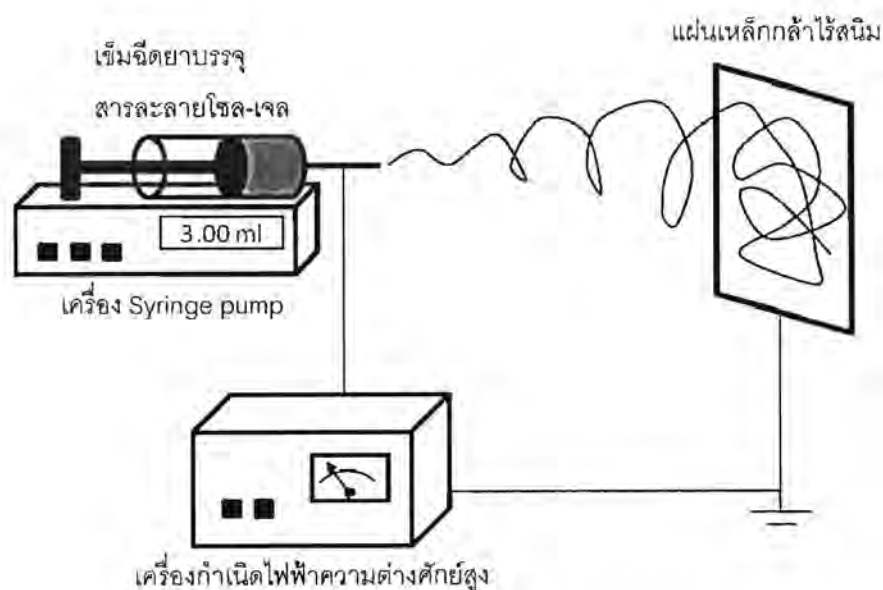
3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

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 การขึ้นรูปเส้นใยด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง

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



ภาพที่ 3.1 การติดตั้งเครื่องมือในกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง

ตารางที่ 3.1 ภาวะของเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี

ก๊าซพา	ก๊าซฮีเลียม 99.999%
ชนิดคอลัมน์	Unibead C
อุณหภูมิการฉีด	120 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิกอลัมน์	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)

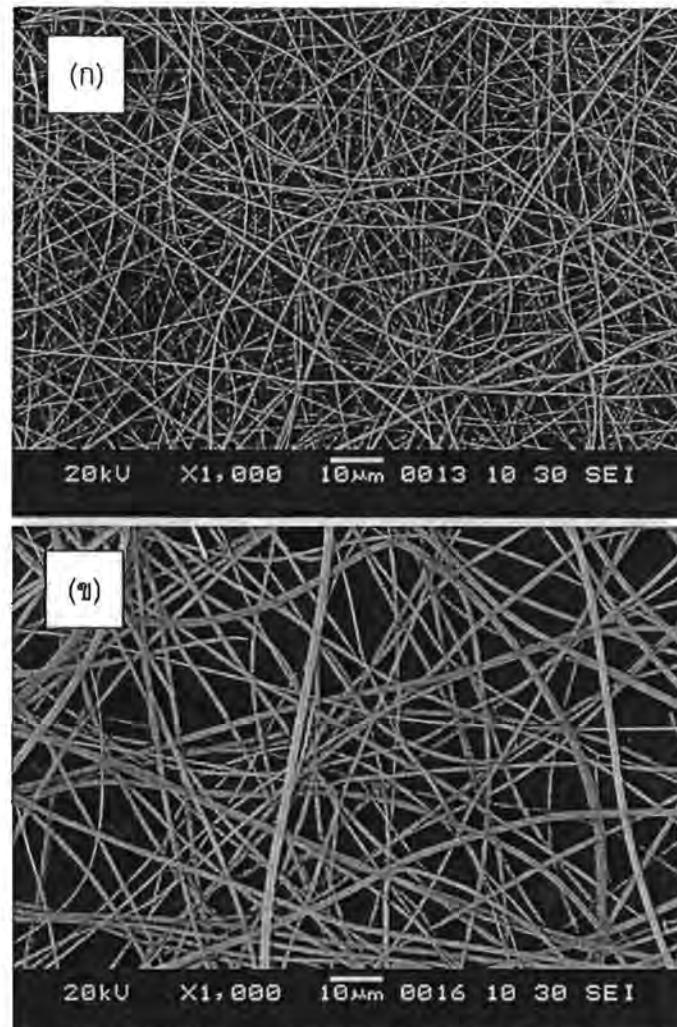
บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 ผลของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเข็ม

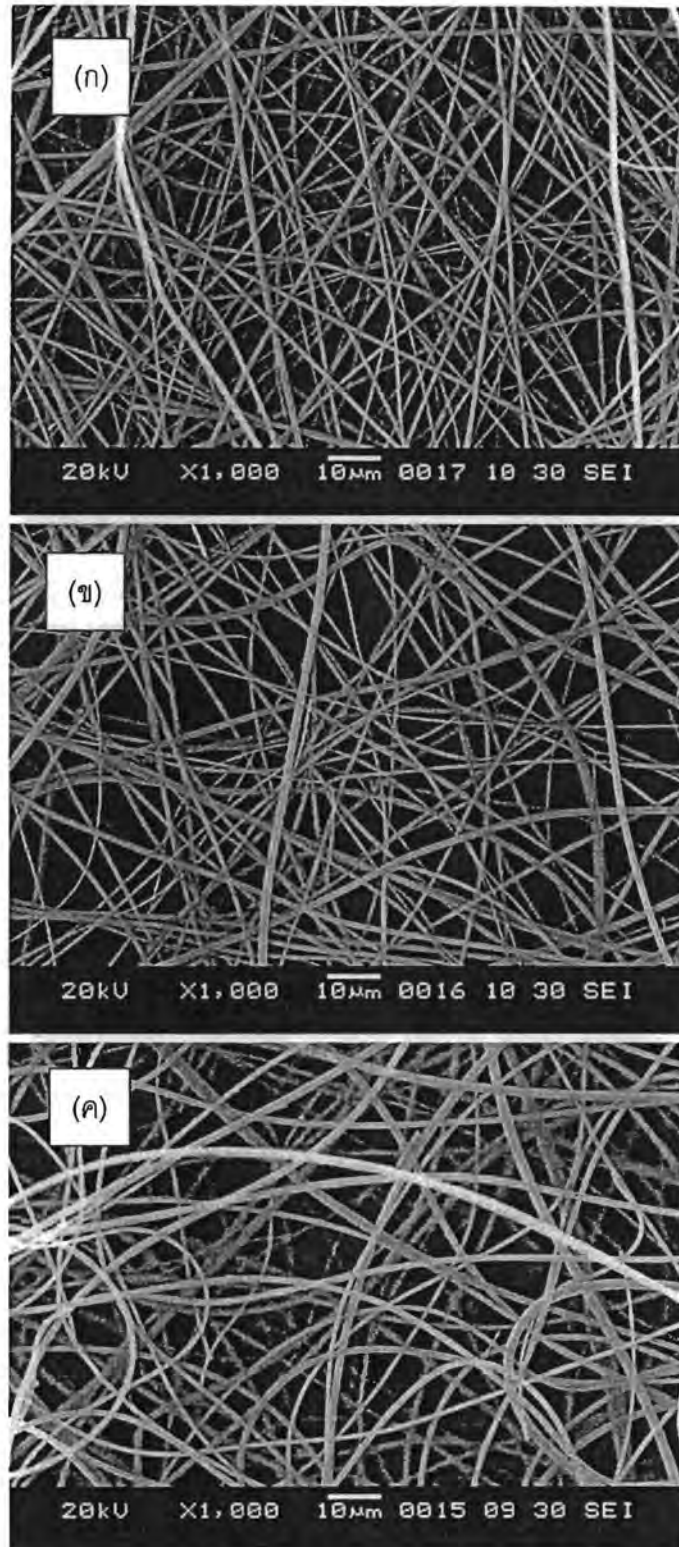
จากภาพที่ 4.1 แสดงภาพ SEM ของเส้นใยที่ได้จากขนาดเข็ม 0.25 และ 0.10 มิลลิเมตร โดยกำหนดให้ระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับ (Tip-to-collector distance, TCD) และค่าความต่างศักย์คงที่เท่ากับ 15 เซนติเมตร และ 15 กิโลโวลต์ ตามลำดับ จากการตรวจสอบลักษณะเส้นใยพบว่าเส้นใยมีลักษณะเรียบ มีความสม่ำเสมอเหมือนกัน แต่มีความแตกต่างที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใย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

ภาพที่ 4.2 แสดงลักษณะเส้นใยจากเครื่อง SEM โดยใช้ระยะทางจากปลายเข็มถึงจากรับแตกต่างกัน คือ 10 15 และ 20 เซนติเมตรโดยกำหนดให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเข็ม และค่าความต่างศักย์คงที่เท่ากับ 0.25 มิลลิเมตร และ 15 กิโลโวลต์ ตามลำดับ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยทั้งหมดได้แสดงดังตารางที่ 4.1 เมื่อลดระยะทางจากปลายเข็มถึงจากรับจาก 15 เป็น 10 เซนติเมตร ทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเส้นใยมีขนาดเล็กลงจาก 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] เนื่องจากการเพิ่มความต่างศักย์จะไปเพิ่มประจุใน หยดสารละลาย เป็นสาเหตุให้ลำของเหลวมีความหนาแน่นประจุมากขึ้นจึงทำให้มีความเร่งมากขึ้น และปริมาตรของสารละลายจะถูกดึงจากปลายเข็มมีมากขึ้น ส่งผลให้เส้นใยมีขนาดเล็กลงและมีความเสถียร

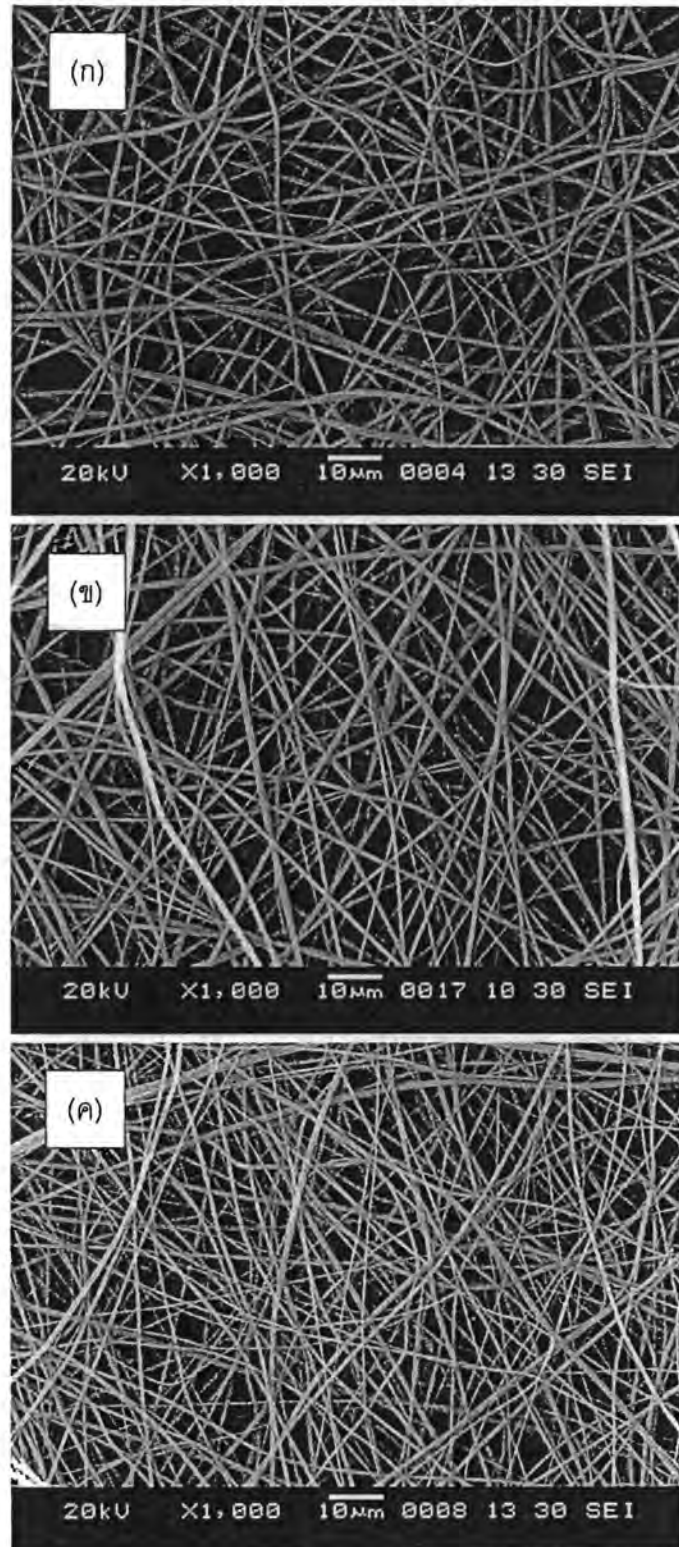
สำหรับการทดสอบหาภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง เพื่อสังเคราะห์เส้นใยซิลิกาที่มีขนาดเล็กนี้ จากตารางที่ 4.1 จะเห็นว่าภาวะที่ได้เส้นใยซิลิกาขนาดเล็กที่สุดในกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิงคือ ขนาดเข็ม 0.10 มิลลิเมตร ระยะห่างจากปลายเข็มถึงฉากรับ 15 เซนติเมตร และความต่างศักย์ 15 กิโลโวลต์ ซึ่งได้เส้นใยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 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 ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเล็กกรองลงมา เท่ากับ 491 นาโนเมตร ภาพที่ 4.4(ข) จะเห็นว่าเส้นใยมีการกระจายตัวของขนาดค่อนข้างสม่ำเสมออยู่ในช่วง 401-600 นาโนเมตร และภาพที่ 4.4(ค) เป็นการกระจายตัวของเส้นใยจากภาวะที่ใช้เข็มขนาด 0.25 มิลลิเมตร ระยะห่างจากปลายเข็มถึงฉากรับ 10 เซนติเมตร ความต่างศักย์ 15 กิโลโวลต์ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 661 นาโนเมตร เส้นใยมีการกระจายตัวของขนาดเป็นช่วงกว้าง ซึ่งการเตรียมเส้นใยโดยใช้เข็มขนาด 0.25 มิลลิเมตรจะได้เส้นใย 1.2-2.1 กรัม จึงเลือกใช้เส้นใยจาก ขนาดเข็ม 0.25 มิลลิเมตร ระยะห่างจากปลายเข็มถึงฉากรับ 10 เซนติเมตร และความต่างศักย์ 20 กิโลโวลต์ เป็นภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมเส้นใยซิลิกาเพื่อนำไปใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และนำไปใช้ทดสอบประสิทธิภาพในกระบวนการฟิสเซอร์-ทรอปซ์ต่อไป

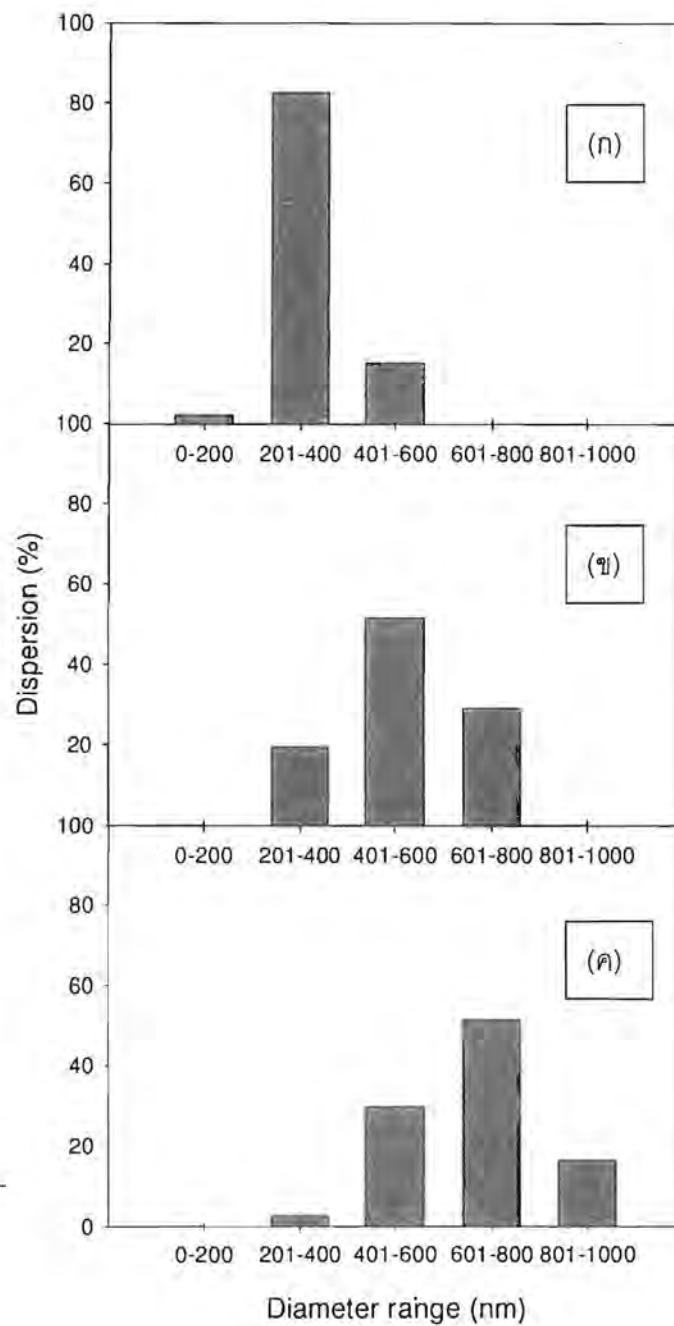
ตารางที่ 4.1 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยโดยเปลี่ยนตัวแปรในการทดลอง 3 ตัวแปร คือขนาดเข็ม ระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับ และความต่างศักย์

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 ลักษณะเส้นใยอะคริลิกโดยใช้ความต่างศักย์ที่แตกต่างกัน (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

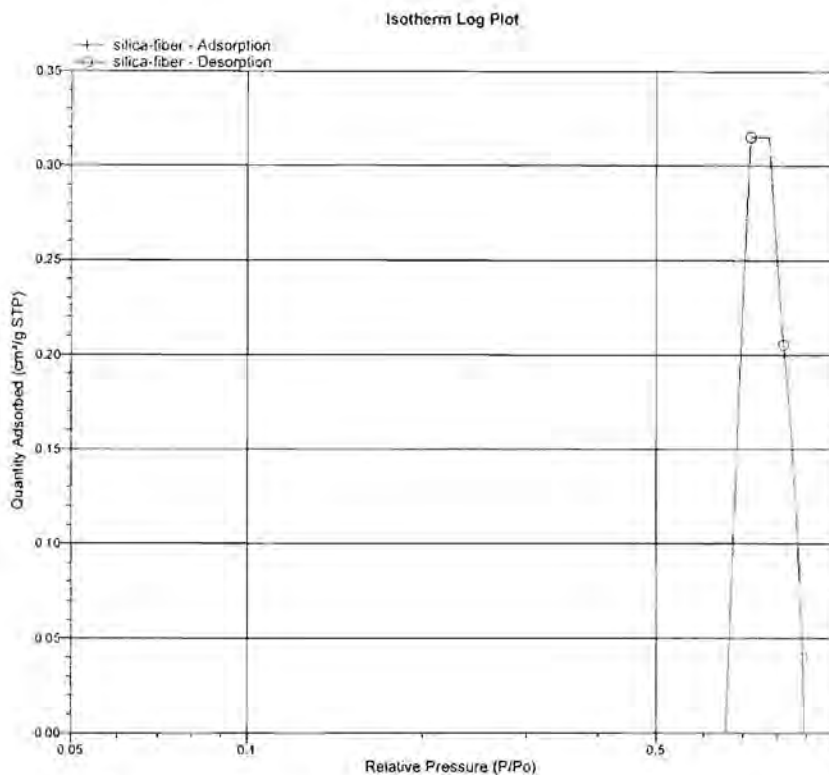
* การคำนวณ

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

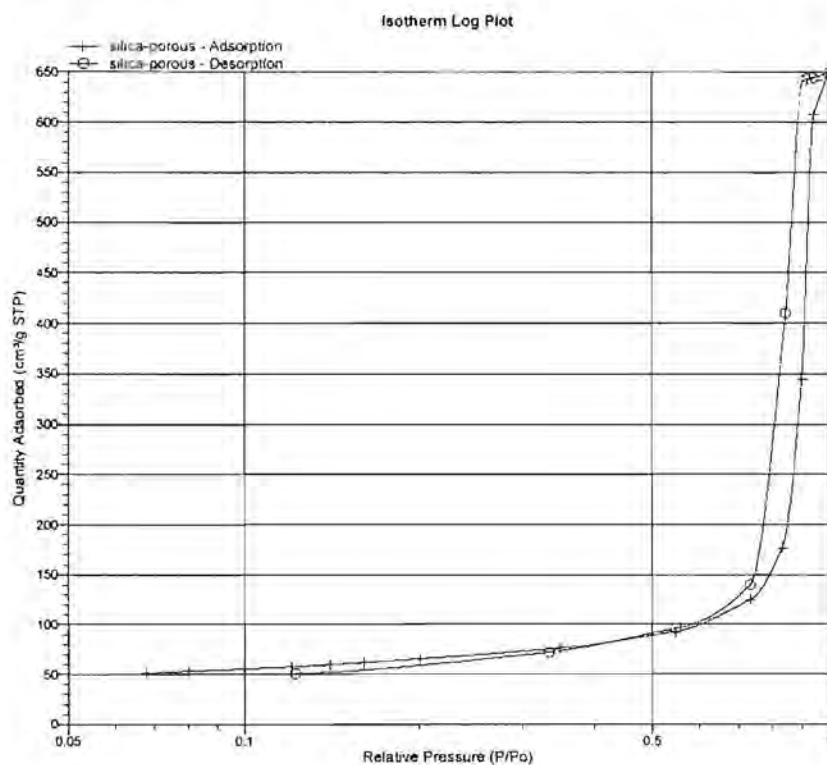
รัศมีเส้นใย เท่ากับ 245.5 นาโนเมตร

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 ซิลิกาทั้งแบบมอโนเลเยอร์ และมัลติเลเยอร์



ภาพที่ 4.5 ไนโตรเจน adsorption isotherm ของตัวรองรับแบบเส้นใย

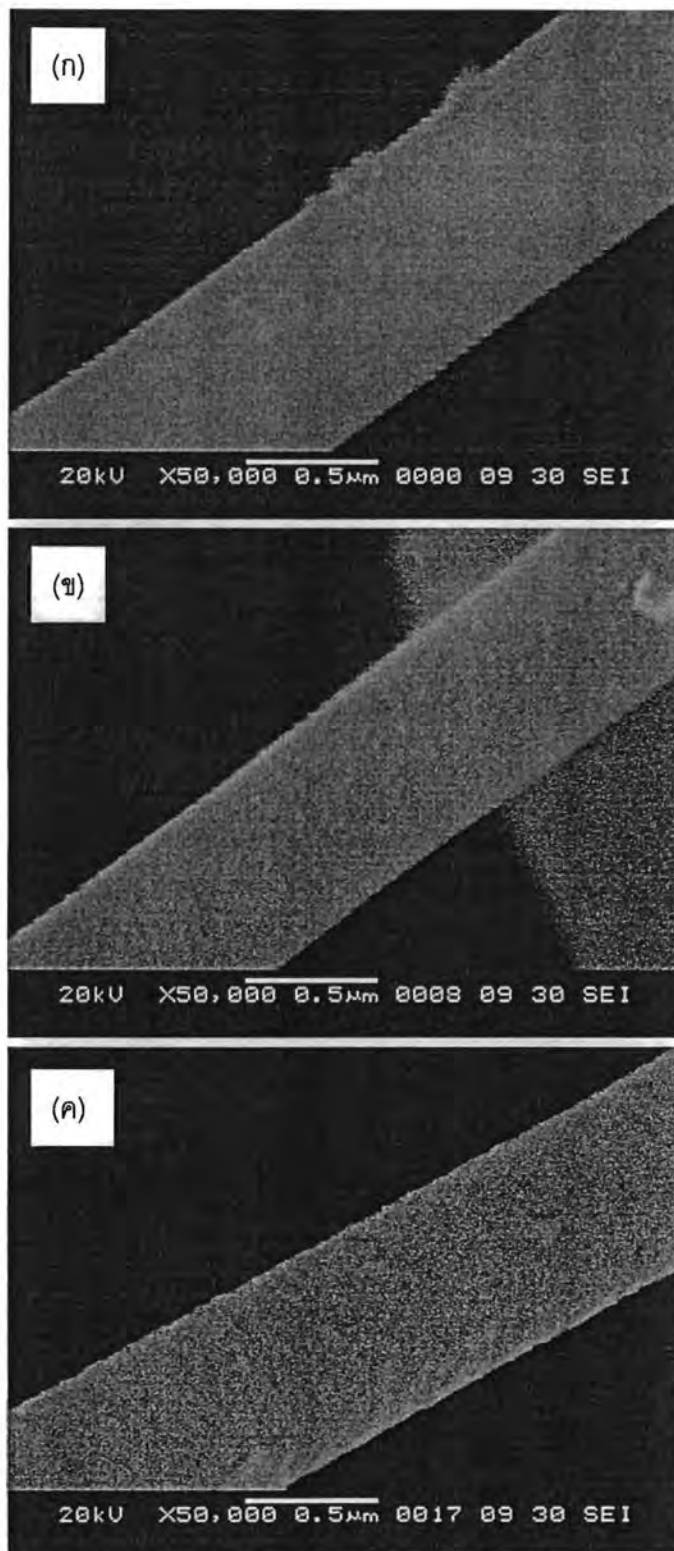


ภาพที่ 4.6 ไนโตรเจน adsorption isotherm ของตัวรองรับแบบมีรูพรุน

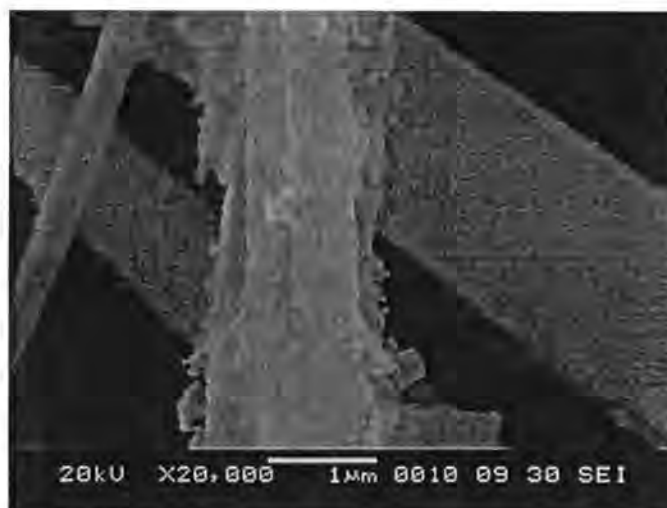
4.1.5 ผลของปริมาณโคบอลต์ที่เคลือบบนเส้นใยซิลิกา

ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกาที่มีร้อยละโดยน้ำหนักโคบอลต์แตกต่างกันถูกเตรียมด้วยวิธีการเคลือบ (impregnation method) เส้นใยซิลิกาที่นำมาเป็นตัวรองรับได้จากภาวะอิเล็กโทรสปินนิงที่เหมาะสม คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเข็ม 0.25 มิลลิเมตร ระยะทางจากปลายเข็มถึงฉากรับ 10 เซนติเมตร และความต่างศักย์ 20 กิโลโวลต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่วิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานวิทยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 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 เพราะว่าพื้นที่ผิวเส้นใยซิลิกายังมีไม่มากนักที่จะรองรับการกระจายตัวของอนุภาคโคบอลต์ได้ 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 จึงทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโคบอลต์ตรงตามที่คำนวณ



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



ภาพที่ 4.8 ภาพ SEM ลักษณะเส้นใยซิลิกาที่เคลือบด้วยโคบอลตร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก

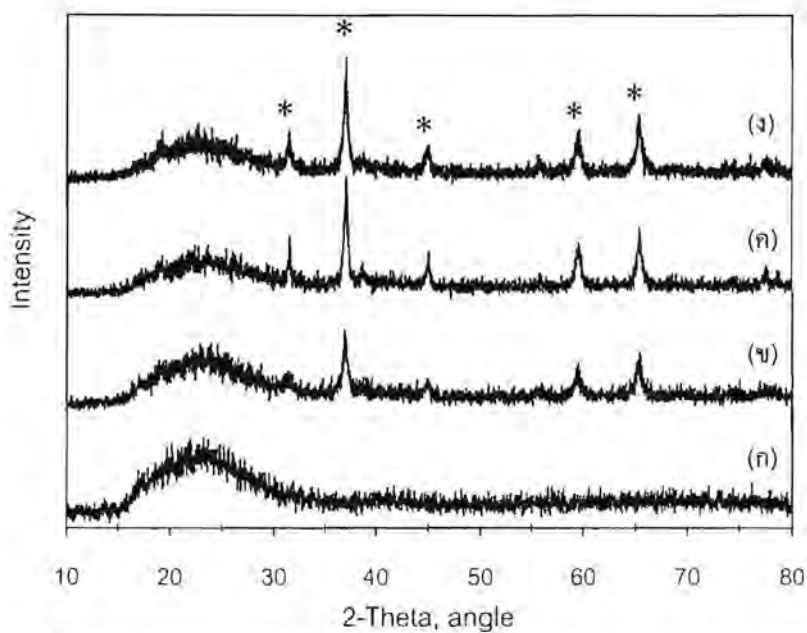
ตารางที่ 4.3 ร้อยละโดยน้ำหนักโคบอลต์จากการวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบธาตุ

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 โคบอลตร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก จะมีขนาดของผลึกเท่ากับ 16.47 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อเพิ่มปริมาณโคบอลต์เป็นร้อยละ 15 และ 20 โดยน้ำหนัก ผลึกของโคบอลต์เตตระออกไซด์จะมีขนาดใหญ่ขึ้นเป็น 21.98 และ 22.36 ตามลำดับ

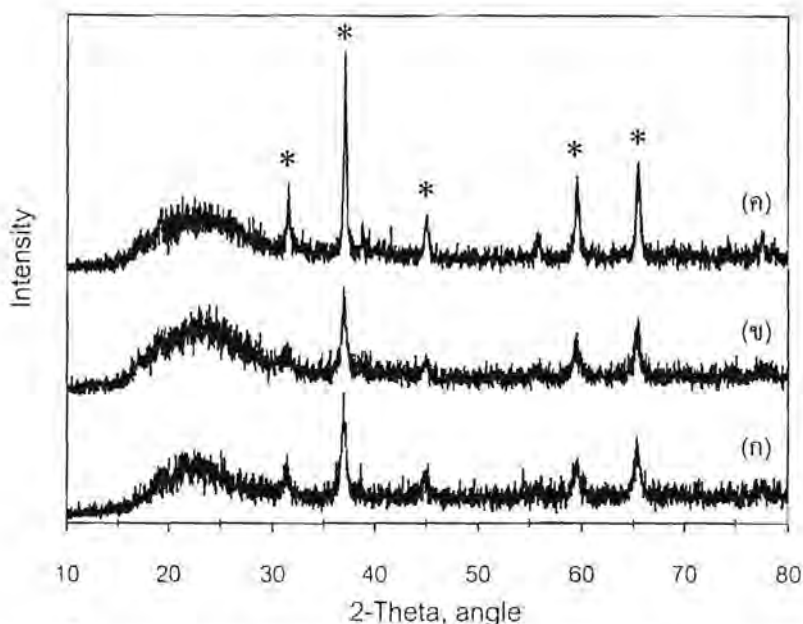


ภาพที่ 4.9 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ (ก) เส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร (ข) ร้อยละ 10 โคบอลต์/เส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร (ค) ร้อยละ 15 โคบอลต์/เส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร (ง) ร้อยละ 20 โคบอลต์/เส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร

ตารางที่ 4.4 ขนาดผลึกของโคบอลต์เตตระออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณโคบอลต์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ชนิดของตัวรองรับ ตัวเร่งปฏิกิริยา	ขนาดผลึกของ Co ₃ O ₄ (นาโนเมตร)	ขนาดผลึกของ Co ⁰ (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

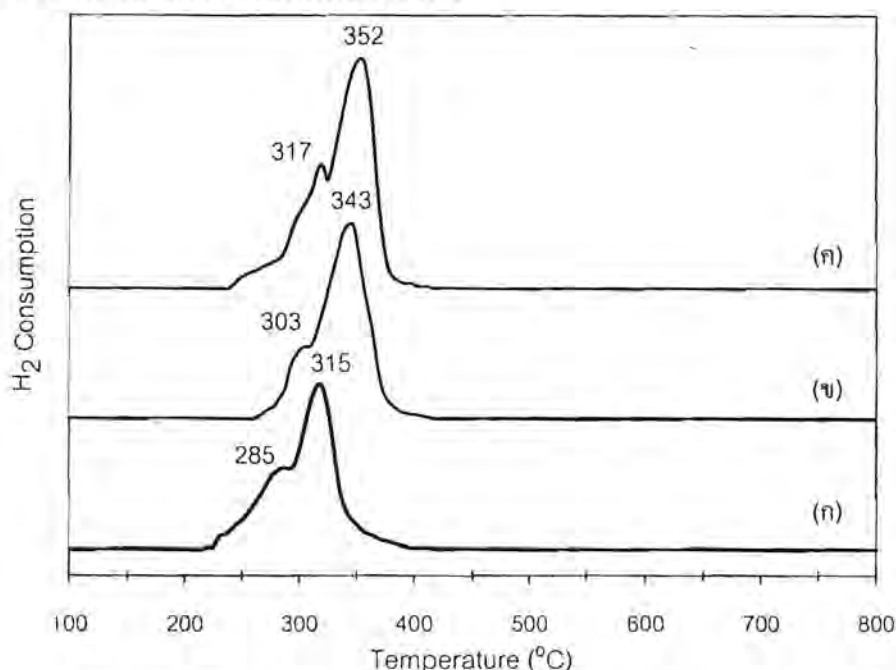
* $d(\text{Co}^0) = 0.75 \cdot d(\text{Co}_3\text{O}_4)$ [27]



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]

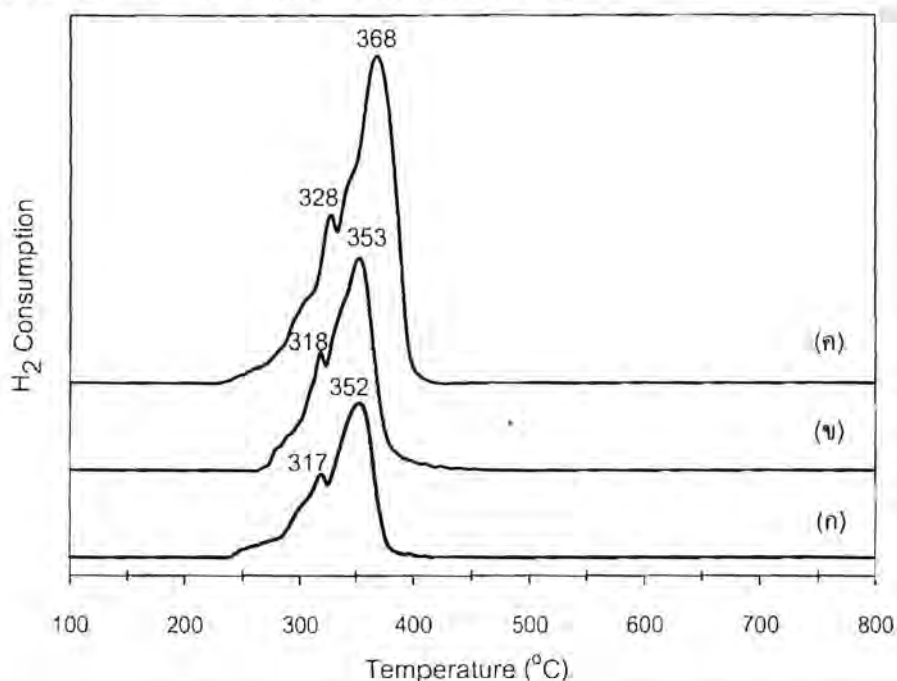
4.1.7 ผลของตัวรองรับที่มีต่อการรีดิวซ์



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 ในขณะที่เดียวกันตัวเร่ง 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 ตัวรองรับแบบเส้นใยจะให้อุณหภูมิในการรีดิวซ์สูงกว่าตัวรองรับแบบมีรูพรุน ดังตารางที่ 4.5 เห็น ได้ว่าการใช้ตัวรองรับแบบเส้นใยจะให้ร้อยละการรีดิวซ์มากกว่าการใช้ตัวรองรับแบบรูพรุน 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

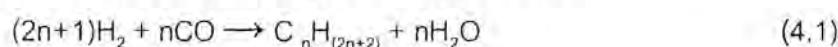
ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกาที่มีปริมาณโคบอลต์ร้อยละ 10 รีดิวซ์ที่ 317 และ 352 องศาเซลเซียส ภาพที่ 4.12(ก) เมื่อเพิ่มปริมาณโคบอลต์เป็นร้อยละ 15 ปรากฏพีคการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 318 และ 353 องศาเซลเซียส ภาพที่ 4.12(ข) เมื่อปริมาณโคบอลต์เป็นร้อยละ 20 ปรากฏพีคการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 328 และ 368 องศาเซลเซียส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

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



ปฏิกิริยาออกเตอร่ากซ์ไฟด์



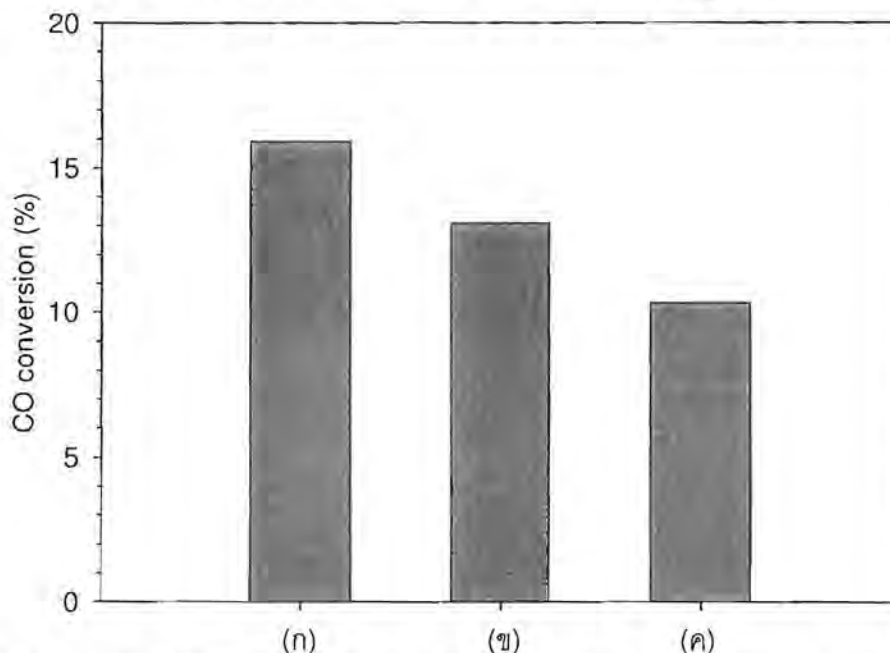
ปฏิกิริยาผลิตภัณฑ์ก๊าซสังเคราะห์



4.2.1 ผลของตัวรองรับ

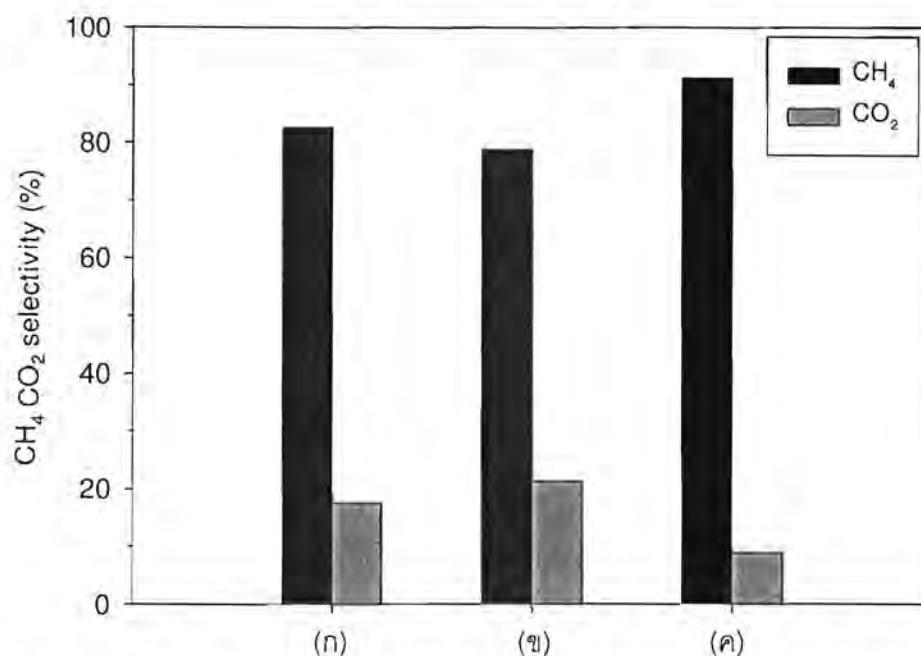
ทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับแบบรูพรุน แบบเส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร และเส้นใยขนาด 329 นาโนเมตร ในการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์ เพื่อเปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์และการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามแบบที่มีปริมาณโคบอลต์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 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 โดยนำนักบนตัวรองรับ (ก) แบบมีรูพรุน (ข) เส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร และ (ค) เส้นใยขนาด 329 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, $H_2/CO = 2$, ความดัน 1 บรรยากาศ)

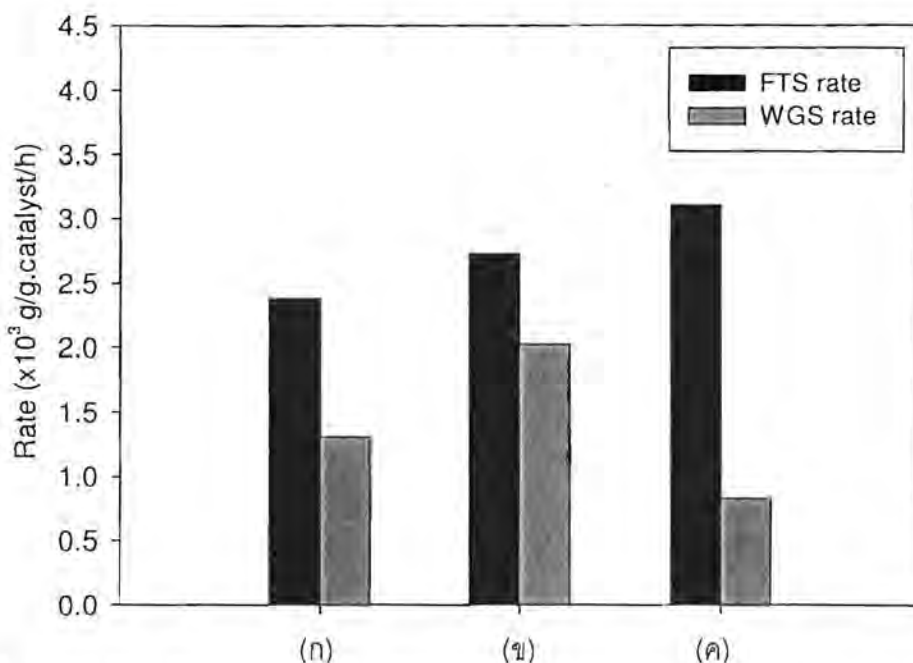
สำหรับค่าการเลือกเกิดมีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยา จากรูปที่ 4.14 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเส้นใยขนาด 329 นาโนเมตร ให้ค่าการเลือกเกิดมีเทนสูงที่สุดถึงร้อยละ 91.17 ซึ่งมีค่าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีรูพรุน และแบบเส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร ให้ค่าการเลือกเกิดมีเทนร้อยละ 82.56 และ 78.77 สาเหตุที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเส้นใยมีค่าการเลือกเกิดมีเทนมากกว่า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



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

ตารางที่ 4.6 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับแบบมีรูพรุน เส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร และเส้นใยขนาด 329 นาโนเมตรในปฏิกิริยาฟิสเชอร์-ทรอปช์ ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส (WHSV 75 มิลลิลิตร/นาที่/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



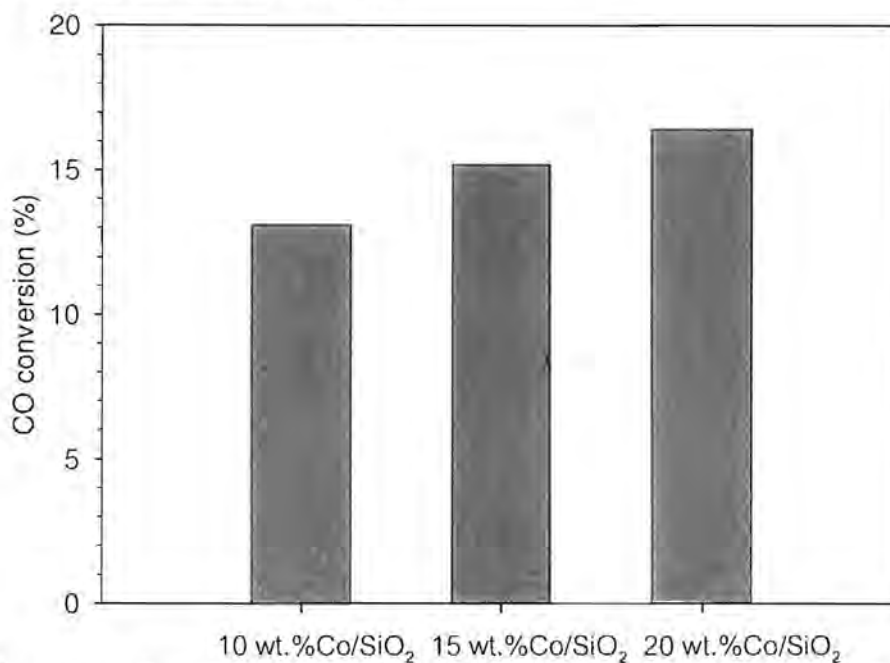
ภาพที่ 4.15 เปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ (FTS rate) และวอเตอร์ก๊าซซิฟต์ (WGS rate) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับ (ก) แบบมีรูพรุน (ข) เส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร และ (ค) เส้นใยขนาด 329 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา,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

ในเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ มีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นหลายปฏิกิริยา หนึ่งในนั้นคือปฏิกิริยา วอเตอร์ก๊าซซิฟต์ โดยมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ จากภาพที่ 4.15 เห็นได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์มากที่สุดเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเส้นใยขนาด 329 นาโนเมตร รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเส้นใยขนาด 491 นาโนเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีรูพรุนจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์น้อยที่สุด ซึ่งกลับกับค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการมีหลายปฏิกิริยา คาร์บอนมอนอกไซด์เกิดการเปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นมีเทนและน้ำ ซึ่งน้ำอาจเกิดปฏิกิริยากันคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นปฏิกิริยาวอเตอร์ก๊าซซิฟต์ขึ้นก็ได้ ทำให้ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง

4.2.2 ผลของปริมาณโคบอลต์

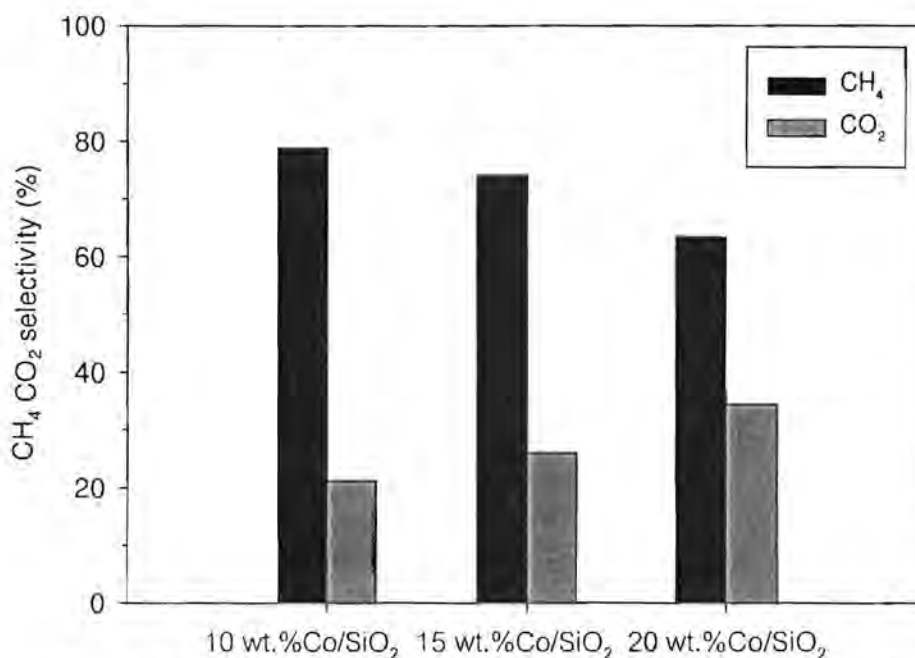
ปริมาณโลหะโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญเช่นกัน นั้นหมายถึงแหล่งกัมมันต์ (active site) ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา เมื่อทดสอบการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์ โดยเพิ่มปริมาณโคบอลต์บนเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร เป็นร้อยละ 10 15 และ 20 ใช้อุณหภูมิในการทำ

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 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาฬิกา/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, $H_2/CO = 2$, ความดัน 1 บรรยากาศ)

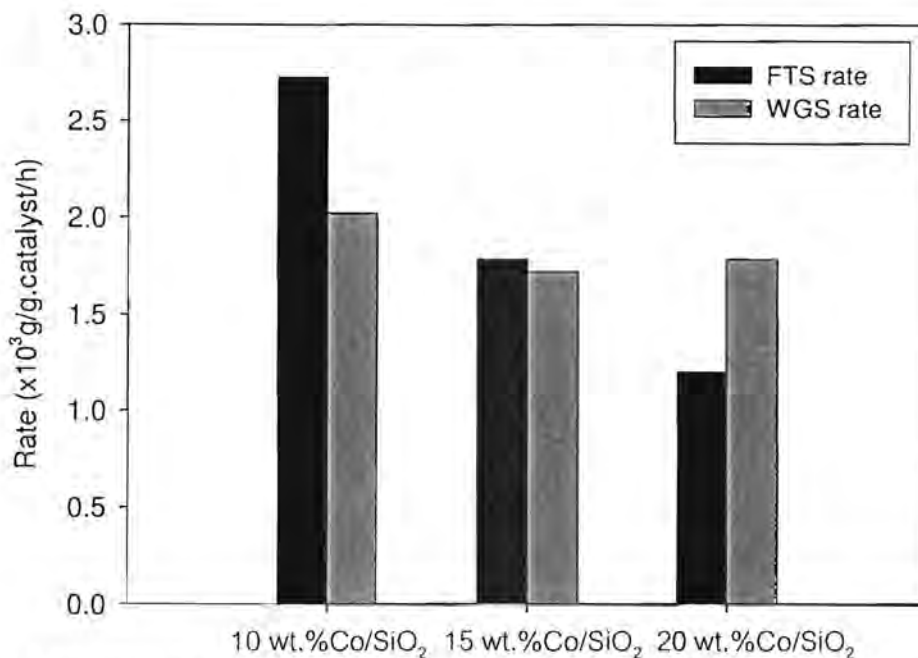
สำหรับค่าการเลือกเกิดมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์เป็นไปในทางกลับกัน ภาพที่ 4.17 คือ เมื่อเพิ่มปริมาณโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ค่าการเลือกเกิดมีเทนมีค่าลดลงจากร้อยละ 78.77 เป็น 74.07 และ 64.85 ตามลำดับ ค่าการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 21.23 เป็น 25.93 และ 35.15 ตามลำดับ การลดลงของค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์อาจเกิดจากการกระจายตัวของโคบอลต์บนตัวร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



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

ตารางที่ 4.7 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 15 และ 20 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 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



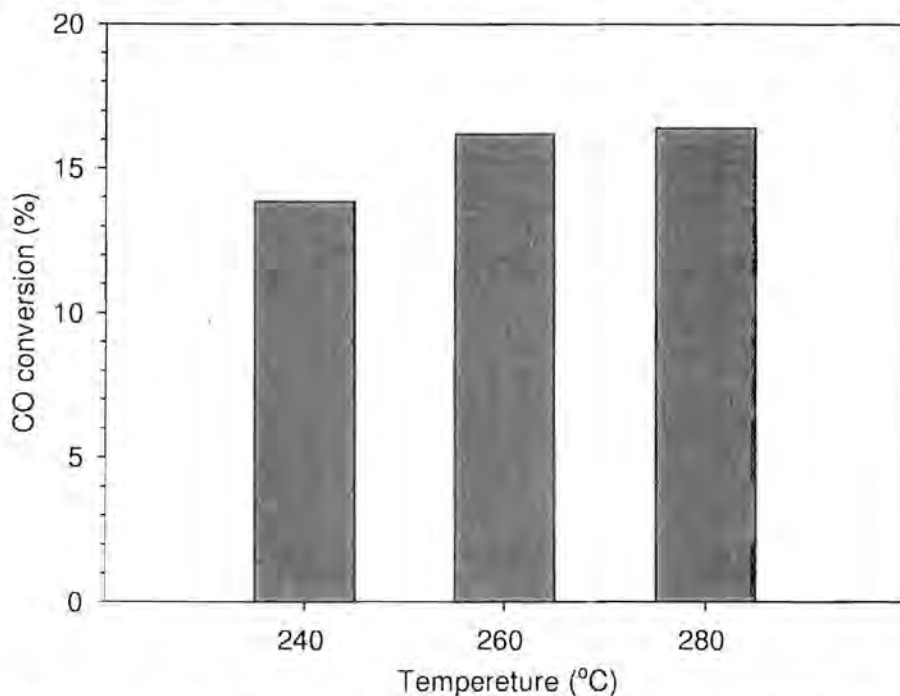
ภาพที่ 4.18 เปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ (FTS rate) และวอเตอร์ก๊าซชิฟต์ (WGS rate) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 15 และ 20 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, H₂/CO = 2, ความดัน 1 บรรยากาศ)

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

4.2.3 ผลของอุณหภูมิ

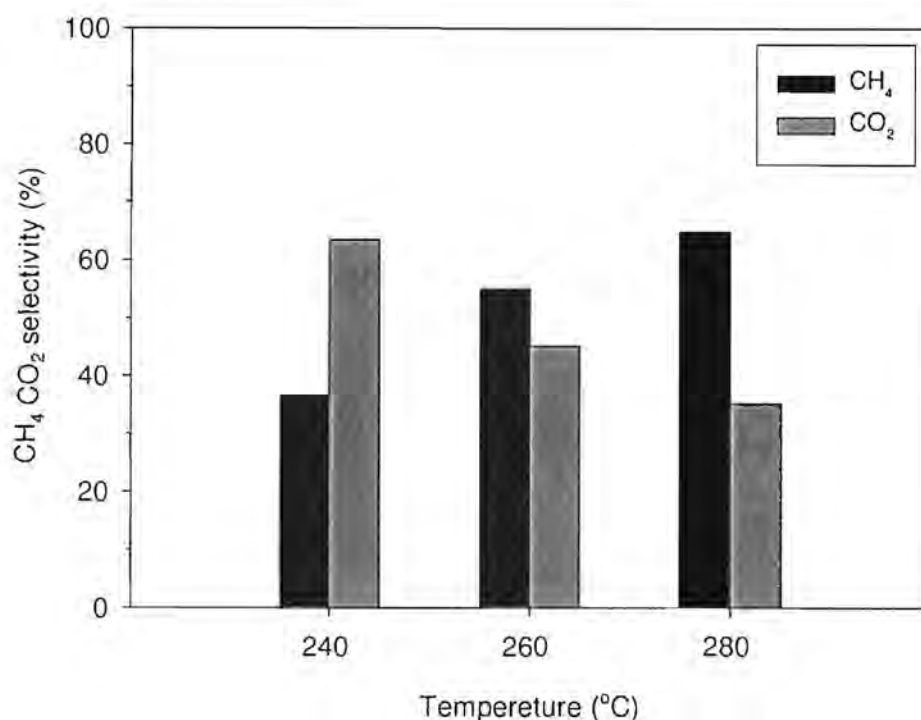
อุณหภูมิเป็นปัจจัยหนึ่งที่ผลต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 20 โคบอลต์บนเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร มาทดสอบการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-ทรอปซ์ที่อุณหภูมิ 240 260 และ 280 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบ ค่าการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่ม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

คาร์บอนมอนนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 13.85 16.18 และ 16.39 ตามลำดับ กล่าวได้ว่าค่าการเปลี่ยนคาร์บอนมอนนอกไซด์เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ



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

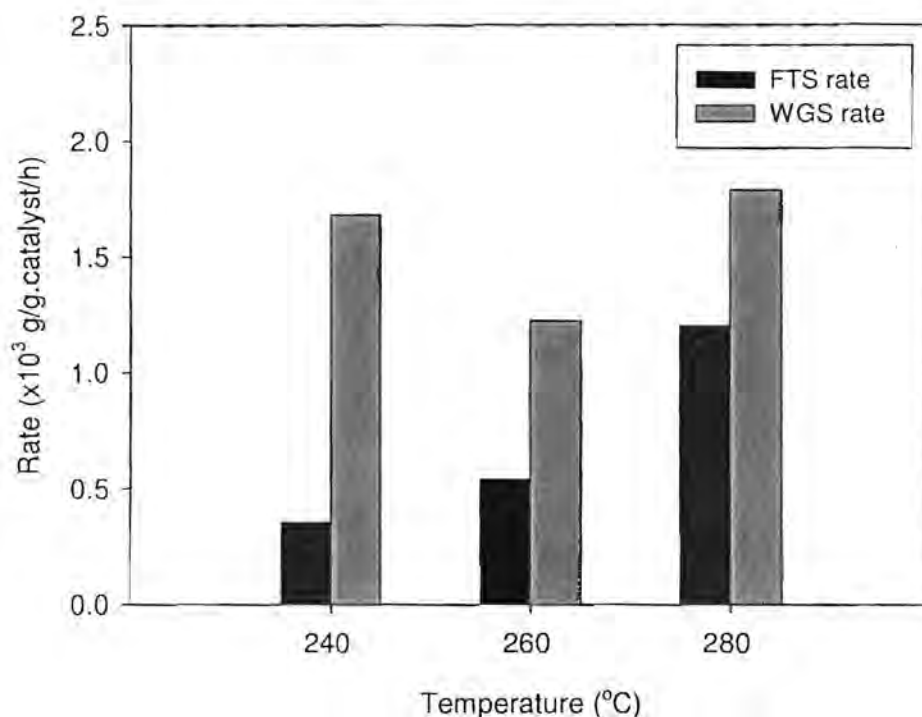
ภาพที่ 4.20 ค่าการเลือกเกิดมีเทนมีค่ามากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 240 260 และ 280 องศาเซลเซียส ค่าการเลือกเกิดเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 36.61 เป็น 54.94 และ 64.85 ส่วนค่าการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์จะเป็นไปในทางตรงกันข้ามคือเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่าการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์จะมีค่าลดลงจากร้อยละ 63.39 45.04 และ 35.15 ตามลำดับ เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาประกอบด้วย การดูดซับ (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/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, $H_2/CO = 2$, ความดัน 1 บรรยากาศ)

ตารางที่ 4.8 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร ในปฏิกิริยาฟิสเชอร์-ทรอปช์ ที่อุณหภูมิ 240 260 และ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา, $H_2/CO = 2$, 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) และวอเตอร์ก๊าซชิฟต์ (WGS rate) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 20 โดยนำน้ำหนักบนตัวรองรับเส้นใยซิลิกาขนาด 491 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 240 260 และ 280 องศาเซลเซียส (WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาที่/กรัม ตัวเร่งปฏิกิริยา, $H_2/CO = 2$, ความดัน 1 บรรยากาศ)

ภาพที่ 4.21 อัตราการเกิดปฏิกิริยวอเตอร์ก๊าซชิฟต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก มีค่ามากกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ทุกอุณหภูมิ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดของอนุภาคไม่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้เกิดปฏิกิริยวอเตอร์ก๊าซชิฟต์มากตามไปด้วย

จากการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ จะได้ว่าตัวเร่งที่เหมาะสมต่อการทำปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ ซึ่งได้อัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์มากที่สุดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ร้อยละ 10 โดยนำน้ำหนักบนตัวรองรับแบบเส้นใยขนาด 321 นาโนเมตร ซึ่งให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ต่อวอเตอร์ก๊าซชิฟต์เท่ากับ 3.75 และให้ค่าการเปลี่ยนแปลงคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 10.31

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 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเส้นใยสามารถรีดิวซ์ได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบรูพรุนเนื่องจากพื้นที่ผิวตัวรองรับมีน้อยกว่าการกระจายตัวจึงเกิดได้ไม่ตี 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

ควรวางวิธีพัฒนาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเส้นใยให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่านี้ เพื่อเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีคุณภาพดียิ่งขึ้น และศึกษาตัวแปรอื่นๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาฟิสเซอร์-ทรอปซ์ เช่น ความดัน หรืออัตราส่วนระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ใช้

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] ขฎาภา ธรรมานนท์, ปัทมัญญา รัตนสัมฤทธิ์ และพงศ์ศักดิ์ วัฒนจรรยาโรจน์. การสังเคราะห์สารดูดความชื้นด้วย Sol-Gel เทคโนโลยี. วิทยุฉบับขิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี 2544.
- [9] นิลมณี ทวีวัฒนโสภณ และศุภลักษณ์ รัศมี. การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์บนตัวรองรับเส้นใยซิลิกา. วิทยุฉบับขิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ, 2549.
- [10] Sakka, S. Handbook of Sol-Gel Science and Technology. 1. New York. KUWER ACADEMIC PUBLISHER. 2002.
- [11] Andradý, 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 Mária, 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

ภาคผนวก ก

ตัวอย่างการคำนวณ

การคำนวณการเตรียมตัวเร่งร้อยละ 10 โคบอลต์โดยน้ำหนักบนเส้นใยซิลิกา
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยการเตรียมสารละลายซิล-เจด และการเคลือบ

ขั้นตอนที่ 1 การเตรียมสารละลายซิล-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 = $0.1248:0.2496:0.2496:1.2 \times 10^{-3}$

	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

$$\text{เอทานอล } 0.2496 \text{ โมล} = (0.2496 \times 46.07)/0.789 = 14.57 \text{ มิลลิลิตร}$$

$$\text{น้ำ } 0.2496 \text{ โมล} = (0.2496 \times 18)/1 = 4.49 \text{ มิลลิลิตร}$$

$$\text{กรดไฮโดรคลอริก } 1.2 \times 10^{-3} \text{ โมล} = (1.2 \times 10^{-3} \times 36.46)/1.18 = 14.56 \text{ มิลลิลิตร}$$

จาก โมล = $(10 \times \text{ความหนาแน่น} \times \text{ความบริสุทธิ์} \times \text{ปริมาตร}) / (1000 \times \text{มวลโมเลกุล})$

$$\text{ดังนั้น TEOS } 0.1248 \text{ โมล} = (10 \times 0.93 \times 98 \times \text{ปริมาตร}) / (1000 \times 208.33)$$

$$\text{ปริมาตร TEOS} = 28.53 \text{ มิลลิลิตร}$$

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

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

ถ้าต้องการ Co 0.556 กรัม ต้องชั่ง $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $(291.03 \times 0.556)/58.93$
= 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 $\text{SiO}_2 = 2.1$ 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 จากก๊าซ 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.ชม./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

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

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

ตั้งตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 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

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



$$1 \quad : \quad 4 \quad : \quad 3 \quad : \quad 4$$

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

$$0.0000566 : 0.000226 : 0.00017 : 0.0002266$$

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	$= (65 \times 0.000613) / 100 = 0.000196$
คาร์บอนมอนอกไซด์	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

พื้นที่ก๊าซสังเคราะห์ก่อนทำปฏิกิริยา

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

นาทีที่ 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

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

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

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

ค่าการเลือกเกิด(selectivity)

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

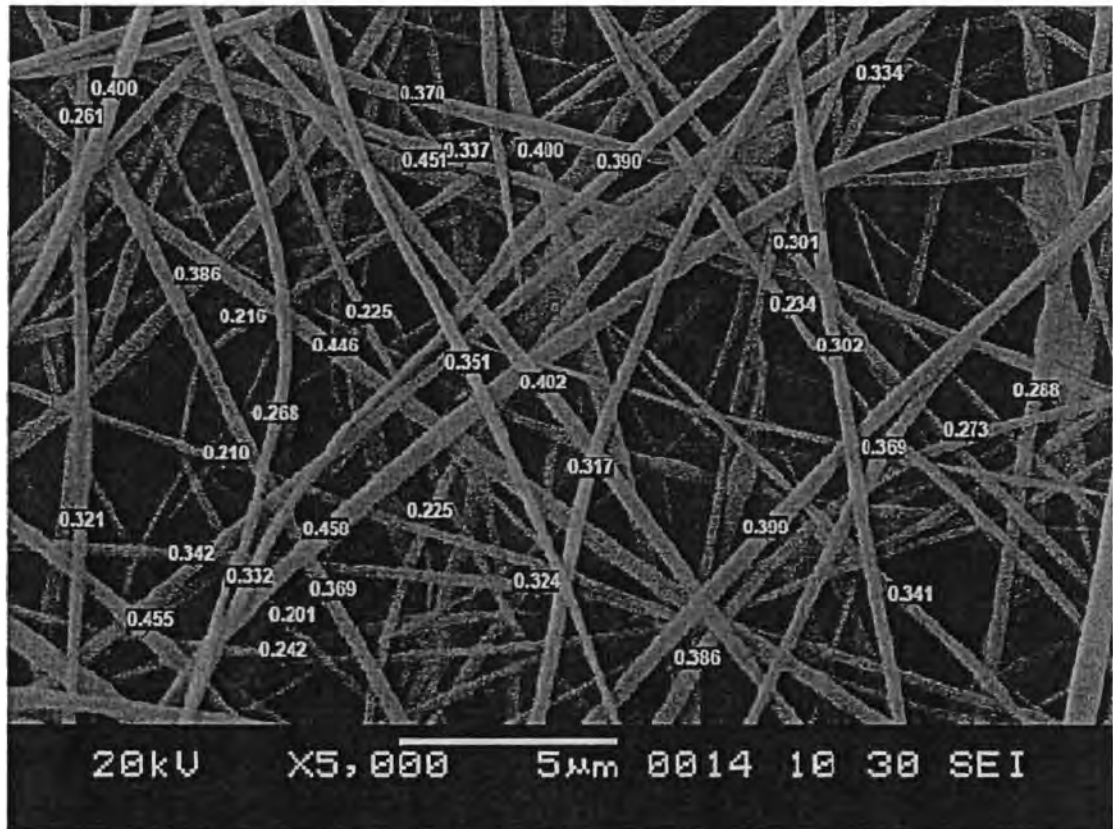
$$\text{CO}_2 = (1.075 \times 10^{-7} / (4.663 \times 10^{-6} + 1.075 \times 10^{-7})) \times 100 = \text{ร้อยละ } 18.73$$

ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา(rate of reaction)

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

$$\begin{aligned}
 \text{อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกเตอรืก๊าซซิปต์} &= \frac{\text{โมลCO}_2(\text{โมล/นาทื}) \times 60 \times \text{มวลโมเลกุลCO}_2}{\text{น้ำหนักตัวเร่่งปฏิกิริยา(กรัม)}} \\
 &= \frac{1.075 \times 10^{-7} \times 60 \times 44}{0.2} \\
 &= 0.001419 \text{ กรัม/กรัมตัวเร่่งปฏิกิริยา·ซั้วโมง}
 \end{aligned}$$

ภาคผนวก ข



ภาพที่ ข-1 การวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นใยด้วยโปรแกรม SemAfore

ตารางที่ ข-1 การหาค่าร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนมอนนอกไซด์ และค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์
 ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โคบอลต์บนตัวรองรับแบบรูพรุน อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 280 องศาเซลเซียส
 WHSV = 75 มิลลิลิตร/นาทีก/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา
 องค์ประกอบก๊าซมาตรฐาน 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

นาทีก		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
การเลือกเกิด	ร้อยละ 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/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา

องค์ประกอบก๊าซมาตรฐาน 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

นาที่		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/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา

องค์ประกอบก๊าซมาตรฐาน 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

นาที่		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
การเลือกเกิด	ร้อยละ CH ₄	29.16	71.75	81.27	79.20	78.80	82.37	82.49	85.14	78.77	78.77
	ร้อยละ 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/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา

องค์ประกอบก๊าซมาตรฐาน 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

นาที่		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
อัตราการเกิดปฏิกิริยา	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/นาที่/กรัมตัวเร่งปฏิกิริยา

องค์ประกอบก๊าซมาตรฐาน 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

นาที่		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

องค์ประกอบก๊าซมาตรฐาน 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

องค์ประกอบก๊าซมาตรฐาน 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

ผลผลิต (Output) ที่ได้จากงานวิจัย

การนำเสนอผลงานวิจัยระดับนานาชาติ

นำเสนอผลงานวิจัยแบบปากเปล่า หัวข้อ "Ni/SiO₂ fiber catalysts prepared by electrospinning technique for glycerol reforming to syngas", NGCS 9, 9th Novel Gas Conversion Symposium C₁-C₄ chemistry: from fossil to bio resources, LYON – FRANCE, MAY 30TH - JUNE 3RD 2010

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) จัดขึ้นโดยภาควิชาเคมีเทคนิค 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 ที่จังหวัดฟุกุโอกะ ประเทศญี่ปุ่น

การตีพิมพ์ผลงานวิจัย

เรื่อง Ni/SiO₂ fiber catalyst prepared by electrospinning technique for glycerol reforming to synthesis gas หนังสือ Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 175, 2010, 689-693, July 2010, Prasert Reubroycharoen^{a, b}, Nattida Tangkanaporn^a and Chaiyan Chaiya^c
^a Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

^b Center for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Bangkok 10330, Thailand

^c Division of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Krungthep, Bangkok 10120, Thailand

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อหัวหน้าโครงการ

(ภาษาไทย) ...ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ..... ตำแหน่งทนายวิชาการผู้ช่วยศาสตราจารย์.....

(ภาษาอังกฤษ) .. PRASERT REUBROYCHAROEN

ภาควิชาเคมีเทคนิค..... คณะ/สถาบันวิทยาศาสตร์.....

โทรศัพท์ 02-2187528 โทรสาร 02-2555831 E-mail prasert.r@chula.ac.th

ที่อยู่ปัจจุบัน ..281/72 ถ.จรัญ บางขุนศรี บางกอกน้อย กรุงเทพ 10700.. โทรศัพท์...086-733-7528...

คุณวุฒิ	ปี พ.ศ. ที่จบ	ชื่อสถานศึกษา	ประเทศ
วศ.บ. (วิศวกรรมเคมี)	2540	มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ	ไทย
วศ.ม. (วิศวกรรมเคมี)	2542	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	ไทย
D.Eng. (Mat. Sci. Tech)	2548	Toyama University	Japan

ผลงานวิจัยที่พิมพ์เผยแพร่ (ระบุแหล่งพิมพ์และปีที่พิมพ์)

- Prasert Reubroycharoen, Suwattana Teppood, Tharapong Vitidsant, Chaiyan Chaiya, Suchada Butnark, Noritatsu Tsubaki "A Novel, Low Temperature Synthesis Method of Dimethyl Ether Over Cu-Zn Catalyst Based on Self-Catalysis Effect of Methanol" Topics in Catalysis, 52 (2009) 1079 – 1084.
- Prasert Reubroycharoen, Jun Bao, Yi Zhang, and Noritatsu Tsubaki "Continuous Supercritical Low-temperature Methanol Synthesis with n-Butane as a Supercritical Fluid" Chemistry letter, 37 (2008) 790-791.
- P. Reubroycharoen, N. Tsubaki, "Methanol Synthesis in Inert or Catalytic Supercritical Fluid" Studies in surface science and catalysis, 163 (2007) 367-378.
- P. Reubroycharoen, Y. Liu, G. Yang, N. Tsubaki, "Highly Active Fischer-Tropsch Synthesis Co/SiO₂ Catalysts Prepared from Microwave Irradiation" Catalysis Communications, 8 (2006) 375-378.

- R. Prasert, Y. Yoneyama, V. Tharapong, N. Tsubaki, "Development of A New Low-Temperature Methanol Synthesis Process" *Catalysis Today*, 89 (2004) 447-454.
- P. Reubroycharoen, T. Yamagami, Y. Yoneyama, M. Ito, T. Vitidsant, N. Tsubaki, "A New low-temperature methanol synthesis process from low-grade syngas" *Studies in Surface Science and Catalysis*, 147 (2004) 409-414.
- R. Prasert, T. Yamagami, V. Tharapong, Y. Yoneyama, M. Ito, N. Tsubaki, "Continuous Low-Temperature Methanol Synthesis from Syngas using Alcohol Promoters" *Energy and Fuels*, 17 (2003) 817-821.
- R. Prasert, Y. Yoneyama, V. Tharapong, N. Tsubaki, "Catalytically-Active Supercritical Fluid to Accelerate Methanol Synthesis" *Fuel*, 82 (2003) 2255-2257.
- R. Prasert, V. Tharapong, K. Asami, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, "Accelerated Methanol Synthesis in Catalytically Active Supercritical Fluid" *Catalysis Communications*, 4 (2003) 461-464.

ชื่อผู้ร่วมโครงการ

(ภาษาไทย)วลัยรัตน์ อุดตมะปรากรม..... ตำแหน่งทนายวิชาการนักวิจัย P7.....

(ภาษาอังกฤษ) ..Ms. Walairat Ultamaprakrom.....

ภาควิชา-..... คณะ/สถาบันสถาบันวิจัยพลังงาน.....

โทรศัพท์ .02- 2188091.. โทรสาร02- 2547579..... E-mailwalairat@eri.chula.ac.th

ที่อยู่ปัจจุบัน ...425-104 อาคาร water cliff ถ.สาธิตประดิษฐ์ เขตยานนาวา กรุงเทพฯ 10120.....

โทรศัพท์087-7958731

มหาวิทยาลัย	ปริญญา	สาขาวิชา	ปีที่ได้รับ พ.ศ.
มหาวิทยาลัยมหิดล	วิทยาศาสตร์บัณฑิต	วิทยาศาสตร์ สิ่งแวดล้อม	2547
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต	วิทยาศาสตร์ สิ่งแวดล้อม	2550

ผลงานวิจัยที่พิมพ์เผยแพร่ (ระบุแหล่งพิมพ์และปีที่พิมพ์)

- วลัยรัตน์ อุดตมะปรากรม (2551), กรณีศึกษาศักยภาพและสถานภาพปัจจุบันของเทคโนโลยีผลิตก๊าซชีวภาพในประเทศไทย วารสารพลังงานปีที่ 9 .สถาบันวิจัยพลังงาน จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2551.
- วลัยรัตน์ อุดตมะปรากรม (2552), การศึกษาการนำตะกอนเปียก (WET CAKE) จากอุตสาหกรรมผลิตเอทานอล มาผลิตเป็นเชื้อเพลิงแข็ง เพื่อใช้ประโยชน์ในการผลิตความร้อน อยู่ระหว่างตีพิมพ์วารสารวิจัยพลังงาน. สถาบันวิจัยพลังงาน จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2552.

บทความวิจัยที่ตีพิมพ์ลงในหนังสือ
"Studies in Surface Science and Catalysis"
Volume 175, Pages 1-857 (2010)

Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts -
Proceedings of the 10th International Symposium, Louvain-la-Neuve,
Belgium, July 11-15, 2010

Edited by: E.M. Gaigneaux, M. Devillers, S. Hermans, P.A. Jacobs, J.A.
Martens and P. Ruiz

ISBN: 978-0-444-53601-3

Ni/SiO₂ fiber catalyst prepared by electrospinning technique for glycerol reforming to synthesis gas

Prasert Reubroychaoren,^{a,b} Nattida Tangkanaporn,^a Chaiyan Chaiya^c

^a*Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand, E-mail: prasert.r@chula.ac.th*

^b*Center for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Bangkok 10330, Thailand*

^c*Division of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Krungthep, Bangkok 10120, Thailand.*

Abstract

The Ni/SiO₂ fiber catalysts is successfully prepared for the first time by sol-gel and electrospinning techniques and used as a reforming catalyst. Nickel acetate and tetraethyl orthosilicate are used as a source of nickel and silica at different Ni loading (5, 10, and 20%wt). The effect of spinning voltage on the morphology of the SiO₂ fiber is studied. The Ni/SiO₂ fiber catalyst is prepared by impregnation technique and characterized by SEM-EDS, XRD, and TPR. SEM results show that the average diameter of the SiO₂ fibers ranged from 1.28 μm to 930 nm. The amount of Ni metal measured by EDS technique is close to that of Ni loading. The reaction test shows that the activity of the fiber catalyst is higher than that of a conventional Ni/SiO₂ porous catalyst, and the synthesis gas with H₂/CO ratio of 2, a raw material for Fischer-Tropsch synthesis, is obtained by using the fiber catalyst.

Keywords: Ni/SiO₂, fiber catalyst, electrospinning, glycerol, reforming

1. Introduction

Ni-based catalysts have been widely used in the steam reforming of methane, ethanol, and glycerol [1-3] because of their appreciable catalytic activity, good stability, and low price. Although these are much cheaper than Ru- and Rh-based catalysts, they require high reaction temperature and an excess steam to prevent the sintering of Ni particles and the deposition of carbon on the catalyst surface [4]. Moreover, the deposited carbon on the catalyst surface leading to rapid catalyst deactivation which is contributed by the catalyst pore blockage [5]. Thus, a non-porous catalyst such as a fiber-like structure catalyst could avoid the pore blockage, reduce pressure drop, and increase the mass transfer rate at the same time due to no diffusion in the catalyst pore [6]. An effective production technique of the fiber catalysts is electrospinning technique commonly used for producing metal oxide and polymer fibers [7]. Previously, there were no works on the preparation and performance of the fiber catalyst for the syngas production from a glycerol steam reforming. In this study, the electrospinning is used to prepare Ni/SiO₂ fiber catalyst which is then used as a glycerol steam reforming catalyst for syngas production. The fiber catalyst is characterized by SEM-EDS, XRD, and TPR.

2. Experimental

The Ni/SiO₂ fiber catalyst is prepared via sol-gel and electrospinning techniques following by impregnation method. Nickel acetate and tetraethyl orthosilicate (TEOS)

are selected as a source of nickel and silica. SiO_2 fiber is prepared by sol-gel incorporated with electrospinning technique. Then, Ni is impregnated on the SiO_2 fiber at different metal loading percentage.

2.1. Silica sol preparation via sol-gel process

The silica sol is prepared from TEOS, ethanol, distilled water, and HCl at molar ratio of 1:2:2:0.01, respectively. Firstly, TEOS is mixed with distilled water in a beaker under vigorous stirring for 5 min. Then, HCl and ethanol are added to the solution under stirring for another 5 min. Finally, the solution is heated to 55°C and stirred at 55°C for 50 min before it is cooled down to room temperature.

2.2. Silica fiber preparation via electrospinning process

The electrospinning apparatus consists of a high voltage generator with metal collector and a precision syringe pump shown in Fig. 1. The silica sol is filled into a disposable syringe equipped with 0.6 mm-diameter needle and placed on the syringe pump. The silica sol is electrospun and transformed to SiO_2 fiber. The standard electrospinning condition is as follows: feeding rate of $10\ \mu\text{l/h}$, applied voltage of 15 kV, and the tip-to-collector distance (TCD) of 15 cm. The electrospun fibers are collected and dried at 110°C overnight, then calcined at 500°C for 2 h.

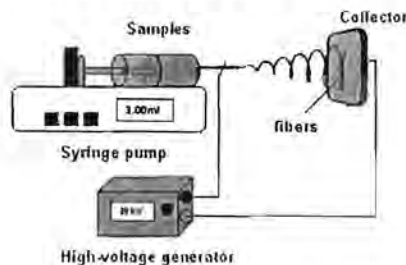


Fig. 1. The electrospinning apparatus.

2.3. Catalyst impregnation

Ni/SiO_2 fiber catalyst is prepared by an impregnation of the fiber with different nickel acetate solution. The nickel acetate solution is prepared by dissolving a nickel acetate in the solution of glycerol/ethanol (volume ratio of glycerol and ethanol is 1:9). The solution of nickel acetate is impregnated onto the SiO_2 fiber. The catalyst is dried at 120°C for 12 h and calcined at 500°C for 2 h.

2.4. Catalyst characterization

The fiber catalyst is characterized by SEM-EDS, XRD, and TPR. TPR is performed in the Micromeritics II 2920. The TPR is performed by flowing Ar ($50\ \text{mL/min}$) over 60 mg of catalyst. The reducing gas ($10\%\text{H}_2$ in Ar at $50\ \text{mL/min}$) is passed over the catalyst with the heating rate of 10°C/min until 600°C is reached. XRD (Philips model X'Pert) equipped with $\text{CuK}\alpha$ is used to investigate crystallite size. The crystalline average size is calculated by $L = K\lambda/\Delta(2\theta)\cos\theta_0$, where L is the crystalline size, K is a constant ($K = 0.9-1.1$), λ is the wavelength of X-ray ($\text{CuK}\alpha = 0.154\ \text{nm}$), and $\Delta(2\theta)$ is the width of the peak at half height. SEM, JOEL JSM-6480LV, is used to investigate morphology of the fiber catalyst. The average diameter of the fiber is analyzed by a SemAfore program. EDS is used to determine catalyst composition.

2.5. Catalyst performance on a glycerol steam reforming

Catalyst performance on a glycerol steam reforming is carried out in a fixed-bed quartz tube reactor. The reaction conditions are $P_{\text{total}} = 1$ atm, $P_{\text{N}_2} = 0.7$ atm, $P_{\text{water/glycerol}} = 0.3$ atm, $T = 550^\circ\text{C}$, catalyst = 0.1 g, reaction time = 6 h, water/glycerol = 9:1 (molar ratio), and feed rate of water/glycerol = 0.01 mL/min. The effluent gas from the reactor is analyzed by on-line TCD-GC equipped with Unibead-C column.

3. Results and discussion

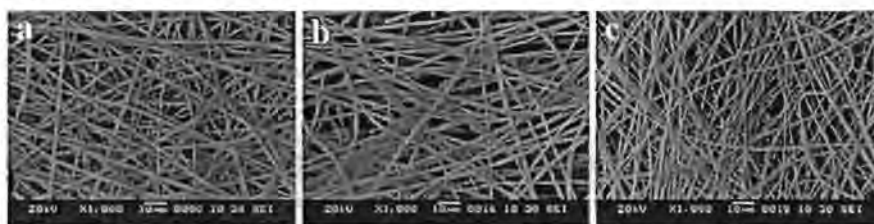


Fig. 2. SEM images of SiO₂ fibers with various applied voltage (a) 15 kV, (b) 20 kV, and (c) 25 kV at TCD of 15 cm.

The average diameters of SiO₂ fiber prepared at 15 kV, 20 kV, and 25 kV are 1.28 μm , 1.27 μm , and 930 nm, respectively. It is shown in Fig. 2 that the shape and diameter of the electrospun fiber from 15 kV applied voltage are more uniform than those of 20 and 25 kV.

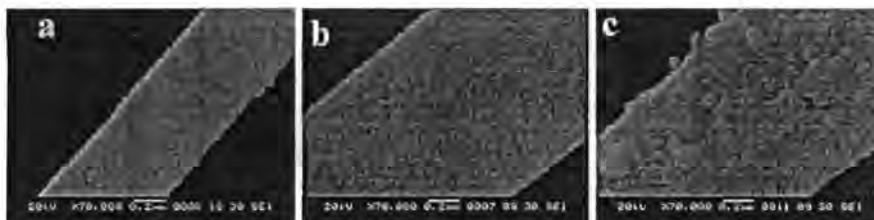


Fig. 3. SEM images of Ni/SiO₂ fiber catalysts (15 kV, TCD: 15cm.) at Ni loading of (a) 5%wt, (b) 10%wt, and (c) 20%wt.

As shown in Fig. 3, the roughness of the catalyst surface depended upon Ni loading. When Ni loading increases, the roughness of the catalyst surface increases. The rough surface as confirmed by EDS is Ni particles depositing on the SiO₂ fiber. Large Ni particles and non-uniform particle distribution are obtained when Ni loading percentage increases. The Ni loading percentage on the fiber analyzed by EDS is shown in Table 1. It is obvious that the actual %Ni depositing on the fiber is close to %Ni loading when the %Ni loading are 5%, and 10%. However, Ni deposited on the fiber catalyst is lower (only 14.42%) when the %Ni loading is 20% implying that 15% Ni loading is maximum percentage loading. The crystallite size calculate from $L = K\lambda/\Delta(2\theta) \cos \theta_0$ is indicated in Table 1. The Ni particle sizes range from 11.31 to 13.95 nm. The slight increase in crystallite of 20%Ni/SiO₂ fiber catalyst derives from the agglomeration of Ni on the surface of fiber catalyst.

Table 1. Actual %Ni deposited on the fiber catalyst and crystallite size.

%Ni loading	%Ni deposited on the fiber*	Crystallite size (nm)**
5	4.53	11.31
10	9.35	11.37
20	14.42	13.95

*Analyzed by EDS, **Calculated from $L = K\lambda/\Delta(2\theta) \cos \theta_0$.

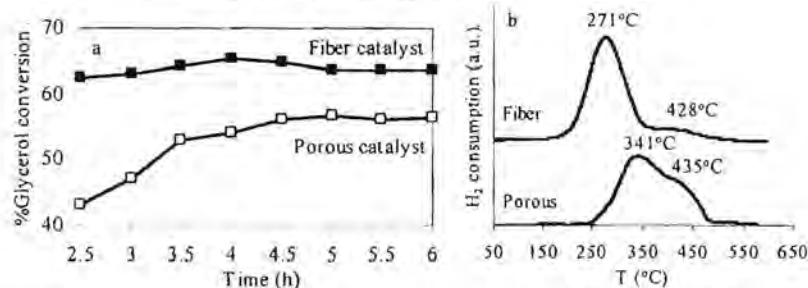


Fig. 4. (a) Time on stream of glycerol steam reforming and (b) TPR profiles of 10%Ni/SiO₂ fiber and 10%Ni/SiO₂ porous catalysts.

Figure 4 (a) shows that the glycerol conversion of the fiber catalyst is higher than that of the porous catalyst. Moreover, the conversion of the fiber catalyst becomes stable faster than that of the porous catalyst. Syngas produced from the porous catalyst has H₂:CO molar ratio of 7.5, while that produced from the fiber catalyst gives H₂:CO molar ratio of 1.9. It could be concluded that the fiber catalyst is very selective for produce syngas from glycerol. In general, the activity of catalysts is related to the reduction peak in TPR profiles. In Fig. 4 (b), both catalysts exhibit two reduction peaks at low and high temperature, corresponding to NiO bulk with weak interaction with SiO₂ and NiO with fairly strong interaction with SiO₂. Ni/SiO₂ porous catalyst shows the reduction peaks at 341°C and 435°C while Ni/SiO₂ fiber catalyst exhibits the reduction peaks at 271°C and 428°C. It is clear that the first reduction peak of fiber catalyst shifts to lower temperature and the intensity of second reduction peak decreases. This indicates that the fiber catalyst can be easily reduced at lower temperature implying its higher activity compared to the porous one.

4. Conclusion

Ni/SiO₂ fiber catalyst is successfully produced by electrospinning technique. The fiber shows the average diameter of 1.28 μm–930 nm at TCD of 15 cm. The SEM-EDS results show that Ni is deposits on the surface of SiO₂ fiber. Compared with a conventional porous catalyst, the fiber catalyst exhibits higher glycerol steam reforming activity.

Acknowledgement

This work is financially supported by Energy Policy and Planning Office, Ministry of Energy, Thailand Research Fund (TRF) and Center for Petroleum Petrochemicals and Advanced Materials, Chulalongkorn University.

References

- [1] M.C. Sanchez, R.M. Navarro and J.L.G Fierro, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007) 1462.
- [2] S. Adhikari, S. Fernando and A. Haryanto, *Renewable energy*, 33 (2008) 1097.
- [3] S. Adhikari, S. Fernando, S.D. To, R. Bricka, P. Steele and A. Haryanto, *Energy Fuels*, 22 (2008) 1220.
- [4] J. N. Amor, *Appl. Catal. A* 176 (1999) 159.
- [5] B. Zhang, X. Tang, Y. Li, Y. Xu, and W. Shen, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007) 2367.
- [6] A. K. Neyestanaki, P. M. Arvela, H. Backman, H. Karhu, T. Salmi, J. Vyyrynen, and D. Yu. Murzin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003) 3230
- [7] S.W. Lee, Y.U. Kim, S.S. Choi, T.Y. Park, Y.L. Joo, S.G. Lee, *Mater. Lett.* 61 (2007) 889.