

แบบรายงานการวิจัย

ทุนพัฒนาอาจารย์ใหม่/นักวิจัยใหม่ กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช ปีที่ 1

เรื่อง

การออกแบบวิธีการวัดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง

ของมีเทนโดยการวิเคราะห์ร่วมระหว่างการทดลองและเทคนิคทางคอมพิวเตอร์

โดย

อ.ดร.ศุภฤกษ์ ประเสริฐธรรม

ศ.ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม (อาจารย์อาวุโส)

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัย อ.ดร.ศุภฤกษ์ ประเสริฐธรรม ขอสำนึกในบุญคุณของอาจารย์อาวุโสในโครงการวิจัยนี้คือ ศ.ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม ซึ่งไม่ได้เป็นเพียงแค่บุคคลที่ให้คำปรึกษาในด้านการวิจัยอย่างลึกซึ้งและครบถ้วนแล้วเท่านั้น หากยังเป็นบิดาผู้ให้กำเนิดที่มอบทั้งความรักและห่วงใยตลอดชีวิตของผู้วิจัย ดังนั้นงานวิจัยชิ้นนี้จะสำเร็จลงไม่ได้หากปราศจากท่าน อนึ่งผู้เขียนขอขอบพระคุณจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย คณะวิศวกรรมศาสตร์ และภาควิชาวิศวกรรมเคมี สำหรับการเป็นสังกัดที่มีความยอดเยี่ยมเป็นที่ยอมรับในระดับภูมิภาคและสากลทำให้ผู้วิจัยมีความเสถียรในอาชีพ สุดท้ายนี้ข้าพเจ้าขอขอบคุณศูนย์เชี่ยวชาญทางเฉพาะทางด้านคาตาไลซิสและวิศวกรรมปฏิกิริยาที่ไช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering หรือ CECC) และทีมวิจัยของข้าพเจ้าคือหน่วยวิจัยการคำนวณประสิทธิภาพสูง (High-performance computing unit หรือ CECC-HCU) ประกอบด้วยนักวิจัยหลังปริญญาเอก นิสิตปริญญาเอก และ ปริญญาโท

สารบัญ

หน้า

กิตติกรรมประกาศ	ก
สารบัญ.....	ข
สารบัญรูป/ตาราง	ค
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
บทที่ 2 การศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 ปฏิริยาอีฟอร์มิ้งแบบแห้งของมีเทน	3
2.2 โค้กและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากโค้ก	4
2.3 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density functional theory (DFT)).....	5
2.3.1 ที่มาของทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น	5
2.3.2 ส่วนประกอบของการคำนวณโดยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น.....	7
บทที่ 3 วิธีการศึกษา	9
3.1 รายละเอียดการคำนวณทางคอมพิวเตอร์โดยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นในงานวิจัยนี้	9
3.2 วิธีการคำนวณหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ในงานวิจัยนี้.....	9
3.3 วิธีการสร้างแบบจำลองชนิดแท่ง (slab model).....	10
3.4 การคำนวณโดยการจำลองแบบจลนศาสตร์จุลภาค (Microkinetic modelling)	11
3.5 แนวคิดการประเมินเรตติ้ง (the ratings concept).....	14
บทที่ 4 การวิเคราะห์ข้อมูล	21
4.1 การออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิริยาอีฟอร์มิ้งโดยอ้างอิงจากแนวคิดการประเมินเรตติ้ง....	21
4.2 เกณฑ์การประเมินตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพดี	23
บทที่ 5 สรุปผลการศึกษาและข้อเสนอแนะ	27
5.1 สรุปผลการศึกษา	27
5.2 ข้อเสนอแนะ	27
เอกสารอ้างอิง	29
ภาคผนวก ก. ชุดคำสั่งในภาษาแมทแลบสำหรับวิธีการวัดประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32

Figure 1 แบบจำลองชนิดแท่งของ $Ni_3C(001)$, O-terminated $NiO(111)$ -p(2x2) $NiO(100)$ $Ni(211)$ $Ni(100)$ และ $Ni(111)$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni..... 10

Figure 2 กราฟเชิงลอการิทึมของ (a) พื้นผิวความว่องไว (reactivity surface หรือ RS) คืออัตราการเกิดปฏิกิริยารวมของปฏิกิริยา DRR (ตั้ง Equation 24), (b) พื้นผิวความเสถียร (stability surface หรือ SS) อธิบายอัตราของการเกิดโค้กกรรมทุกปฏิกิริยาในเขตการเกิดโค้ก (coke formation zone) (เกิดจาก Equation 25 - Equation 26) และ (c) พื้นผิวความเสถียร (stability surface หรือ SS) อธิบายอัตราของการเกิดโค้กกรรมทุกปฏิกิริยาในเขตการเกิดโค้ก (coke removal zone) (เกิดจาก Equation 26 - Equation 25) โดยเป็นฟังก์ชันของ reactivity rating (RT-R) และ stability rating (RT-S) ที่อุณหภูมิ 1000 K และความดัน $P_{CH_4} = P_{CO_2}$ เท่ากับ 1 บาร์ และความดัน $P_{H_2} = P_{CO}$ เท่ากับ 0.1 บาร์ 17

Figure 3 กราฟเชิงลอการิทึมของ (a) การเกิดโค้กกรรมจาก CH^* และ CO^* (พจน์ที่ 1 และ 2 ของ Equation 25) (b) การเกิดโค้กกรรมจาก CH^* เพียงเท่านั้น (พจน์ที่ 1 ของ equation 7) (c) การเกิดโค้กกรรมจาก CO^* เท่านั้น (พจน์ที่ 2 ของ equation 7) (d) การกำจัดโค้กกรรมโดย H^* และ O^* (พจน์ที่ 1 และ 2 ของ Equation 26) (e) การกำจัดโค้กกรรมโดย H^* เท่านั้น (พจน์ 1 ของ Equation 26) และ (f) การกำจัดโค้กกรรมโดย O^* (พจน์ที่ 2 ของ Equation 26) โดยทุกอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นฟังก์ชันของ reactivity rating (RT-R) และ stability rating (RT-S) ณ อุณหภูมิ 1000 K ความดัน $P_{CH_4} = P_{CO_2} = 1$ บาร์ และ $P_{H_2} = P_{CO} = 0.1$ บาร์ 19

Figure 5 การประเมินความเสถียรและว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา DRR..... 21

Figure 6 แผนภาพสายงาน (Flow diagram) ของการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา DRR..... 22

Figure 7 พื้นผิวความว่องไว (RS) แสดงโดย (a) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงลอการิทึมของปฏิกิริยา DRR และพื้นผิวความเสถียร (SS) แสดงโดย (b) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงลอการิทึมของปฏิกิริยาการเกิดโค้กในเขตการเกิดโค้ก (coke-formation zone) และ (c) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงลอการิทึมของปฏิกิริยาการกำจัดโค้กในเขตการกำจัดโค้ก (coke-removal zone) ที่อุณหภูมิ 1000 K และอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าเตาปฏิกรณ์เท่ากับ 1 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาอ้างอิงคือ $Ni(111)$ 24

Figure 8 บริเวณที่แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เป็นฟังก์ชันของ RT-S และ RT-R (a) ที่พบตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูง (highly reactive zones) บริเวณ R1 และที่มีความว่องไวปานกลาง (moderately reactive zones) บริเวณ R2 และ (b) เขตการกำจัดโค้ก (coke-removal zone) ซึ่งประกอบด้วยบริเวณที่มีอัตราการกำจัดโค้กสูงในบริเวณ S1 (highly coke-resistant zones) และกำจัดโค้กปานกลางบริเวณ S2 (moderately coke-resistant zones) ซึ่งเส้นประแสดงถึงขอบเขตการเกิดโค้ก (coking boundary)..... 25

Figure 9 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงลอกการิทึมในบริเวณที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวและเสถียร (reactive-stable zone หรือ $R_2 \cap S_1$) ของ (a) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงลอกการิทึมของ ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงแบบแห้งของมีเทน และ (b) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงลอกการิทึมของ ปฏิกิริยาการกำจัดไค้ในเขตการกำจัดไค้ ดังนั้นจากการวิเคราะห์นี้สามารถหาค่า E_a ที่ เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท 2nd class ได้ดังแสดงใน Table 5..... 26

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ด้วยภาวะโลกร้อนอันมีเหตุมาจากแก๊สเรือนกระจกซึ่งมีองค์ประกอบหลักคือแก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์เป็นหลัก[1] เป็นหนึ่งในปัญหาที่น่าวิตกต่อสิ่งแวดล้อมของโลก ความสนใจในด้านการกำจัดแก๊สเรือนกระจกเหล่านี้จึงได้ก่อให้เกิดงานวิจัยต่างๆที่มุ่งจะใช้ประโยชน์แก๊สเหล่านี้โดยผ่านปฏิกิริยาเคมีเพื่อเปลี่ยนเป็นแก๊สสังเคราะห์ (syngas) คือ ก๊าซไฮโดรเจน (H_2) และ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) โดยปฏิกิริยาที่เป็นที่สนใจคือการรีฟอร์มมิงของมีเทนโดยคาร์บอนไดออกไซด์ หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่าปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของมีเทนแบบแห้ง (Dry reforming of methane, DRM) และการรีฟอร์มมิงของมีเทนโดยไอน้ำ (Steam reforming of methane, SRM) ซึ่งแก๊สสังเคราะห์เหล่านี้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวางเช่น การผลิตสารเคมีที่มีมูลค่าสูงขึ้น และการผลิตน้ำมันสังเคราะห์สำหรับยานพาหนะโดยอาศัยกระบวนการฟิชเชอร์-โทรปช์ (Fischer-Tropsch process, FTP)[2] โดยทั่วไปปฏิกิริยา DRM และ SRM นั้นต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาที่สูง และ ช่วยลดอุณหภูมิในการดำเนินปฏิกิริยาของเตาปฏิกรณ์ซึ่งส่งผลให้สามารถใช้วัสดุในการสร้างเตาปฏิกรณ์ที่มีราคาถูกลงเนื่องจากไม่ต้องทนความร้อนสูง โดยทั่วไปการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะซึ่งราคาถูกมีความสำคัญเป็นอันดับต้นๆในภาคอุตสาหกรรม โลหะนิกเกิล (Nickel, Ni) จึงเป็นตัวเลือกแรกๆในภาคอุตสาหกรรม[3-8] ทั้งนี้ข้อเสียประการสำคัญของนิกเกิลคือมีอายุในการเร่งปฏิกิริยาที่สั้นเนื่องมาจากกระบวนการการเกิดโค้ก (coking) [9-12] แม้กระนั้นค่าใช้จ่ายในการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลหลังจากเสื่อมสภาพออกจากเตาปฏิกรณ์นั้นยังอาจมีความคุ้มค่ากว่าการใช้โลหะมีตระกูล (noble metal) เช่น แพลตตินัม เป็นต้น ด้วยเหตุนี้การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลให้มีความต้านทานต่อการเสื่อมสูงขึ้นจึงเป็นตัวเลือกที่น่าสนใจ จากเป้าหมายดังกล่าวจึงมีความจำเป็นที่ต้องพัฒนาการคัดกรองตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการทางการทดลองเพื่อระบุค่าความว่องไว ความเสถียร และความจำเพาะในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์[13, 14] โดยในกรณีของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงนั้น ความทนทานต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกระบวนการการเกิดโค้กมีความสำคัญเป็นอันดับแรกเหนือกว่าการที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวเสียอีก ดังนั้นจึงมีการเสนอวิธีการวัดค่าการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยค่าอัตราการเสื่อม (Deactivation rate) ซึ่งเป็นการพิจารณาเปรียบเทียบกับอัตราการเกิดและกำจัดโค้กชนิดแอลฟา (Alpha coke, C_α) หรืออะตอมของคาร์บอน (atomic carbon, C) [15] โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราการเสื่อมต่ำต้องมีอัตราการกำจัดโค้กสูงกว่าเกิดโค้ก อย่างไรก็ตามในการวัดค่าดังกล่าวจากการทดลองมีความยากและใช้เวลามากจึงต้องอาศัยเทคนิคการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์เข้ามาช่วยลดขั้นตอนที่ยุ่งยากและลดเวลาในการระบุค่าการเสื่อมนี้ [16-18] โครงการวิจัยนี้จึงมุ่งเป้าไปที่การพัฒนาและออกแบบวิธีการวัดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงระหว่างมีเทน ไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์โดยการวิเคราะห์ทางเคมีคอมพิวเตอร์ซึ่งอาศัยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT) เป็นพื้นฐานในการคำนวณเพื่อระบุ

สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้การทดลองในการวิเคราะห์ร่วมเพื่อปรับปรุงวิถีวัดทางคอมพิวเตอร์ให้แม่นยำขึ้นและในท้ายที่สุดทำการเปรียบเทียบและค้นหาตัวเร่งปฏิกิริยาต้นแบบ (Prototype) ที่มีความว่องไว ความเสถียร และ ความจำเพาะในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่สูงสำหรับกรณีตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะ

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อพัฒนาและออกแบบวิธีการวัดการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะโดยอาศัยเทคนิคทางเคมีคอมพิวเตอร์คือทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT) เป็นพื้นฐานในการคำนวณและวิเคราะห์ร่วมกับการทดลอง และเสนอต้นแบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเสถียรภาพ ความว่องไว และการเลือกเกิดจำเพาะที่สูงขึ้น

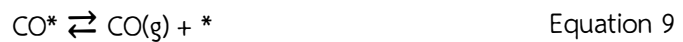
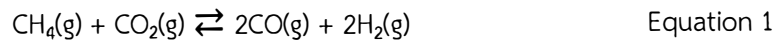
1.3 วิธีดำเนินงานวิจัย

- 1.3.1 ทบทวนวรรณกรรม
- 1.3.2 จำลองแบบจำลองตัวเร่งปฏิกิริยา
- 1.3.3 ทดสอบแบบจำลองตัวเร่งปฏิกิริยา
- 1.3.4 วิเคราะห์สมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีทางเคมีคอมพิวเตอร์
- 1.3.5 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา
- 1.3.6 วิเคราะห์สมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเครื่องมือวิเคราะห์
- 1.3.7 วิเคราะห์การเร่งปฏิกิริยาโดยเตาปฏิกรณ์เคมี
- 1.3.8 วิเคราะห์การเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 1.3.9 วิเคราะห์ผลร่วมทางคอมพิวเตอร์และการทดลอง
- 1.3.10 เสนอแบบจำลองตัวเร่งปฏิกิริยาที่สอดคล้องกับวัตถุประสงค์
- 1.3.11 สรุปแบบจำลองสุดท้ายของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการทดลอง
- 1.3.12 สรุปการออกแบบวิธีการวัดการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 2 การศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งแบบแห้งของมีเทน

ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งแบบแห้งของมีเทน (Dry reforming reaction of methane หรือ DRR) ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากเป็นกระบวนการที่ลดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ซึ่งเป็นหนึ่งในแก๊สเรือนกระจกที่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อน โดนในปฏิกิริยานี้เป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) กับแก๊สมีเทน (CH₄) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สสังเคราะห์ (Syngas) ประกอบด้วย คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และไฮโดรเจน (H₂) ในอัตราส่วน 1:1 โดยมีปฏิกิริยาย่อยดังแสดงในสมการที่ 2 ถึง 9 ข้างล่าง



ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยานี้ใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ผ่านปฏิกิริยา Fischer-Tropsch (FT)[1, 2]. โดยทั่วไปปฏิกิริยา DRR ประกอบด้วยกลไกการเกิดปฏิกิริยาหลักคือ การแตกตัวของสารตั้งต้นคือ CH₄ (ตั้ง Equation 2) และ CO₂ (ตั้ง Equation 6) การแตกตัวต่อเนื่องของสารประกอบ CH_x (ตั้ง Equation 3 ถึง Equation 5) และการเกิด CO จาก C และ O (ตั้ง Equation 7)[9-12] อย่างไรก็ตามการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง CH_x (เมื่อ x เท่ากับ 2 หรือ 3) กับ O และ OH สามารถเป็นไปได้แต่สามารถละได้เนื่องจากปฏิกิริยาดังกล่าวไม่เหมาะสมในการเกิดเมื่อพิจารณาทางเทอร์โมไดนามิก และ จลนศาสตร์ [9, 12] ในขณะที่ปฏิกิริยาระหว่าง CH₄ กับ O ไม่ได้พิจารณาในการคำนวณคงเหลือแต่ปฏิกิริยาระหว่าง C กับ O (ตั้ง Equation 7) ดังนั้นกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่สนใจในปฏิกิริยา DRR นี้มีทั้งหมด 8 ขั้นตอน (ตั้ง Equation 2 ถึง Equation 9) ปัญหาหลักของปฏิกิริยา DRR นั้นคือการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากโค้กซึ่งไปปกคลุมจุดว่างไว (active site) และเมื่อเกิดในปริมาณมากนั้นจะก่อให้เกิดการอุดตันของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา และในที่สุดโค้กในปริมาณที่มากจะพอกพูนออกมาจนเกิดตัวเร่งปฏิกิริยาและก่อให้เกิดการอุดตันของเตาปฏิกรณ์เคมี[1] ซึ่งเป็นเหตุให้โรงงานต้องเสียค่าใช้จ่ายในการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา หรือในสถานการณ์ที่รุนแรงที่สุดคือค่าใช้จ่ายในการซื้อตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ ดังนั้นการคัดกรองเพื่อระบุตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่างไวและมีอายุการเร่ง

ปฏิกิริยาที่นานจึงสำคัญและทำลาย ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะนิกเกิลนั้นเป็นหนึ่งในตัวเลือกที่ดีสำหรับปฏิกิริยา DRR เนื่องจากมีความว่องไวและความเสถียรที่น่าพอใจ โดยการศึกษาส่วนใหญ่มุ่งเน้นเพื่อเพิ่มเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้เนื่องจากยังมีอัตราการเกิดโค้กที่สูง[4-8] โดยทั่วไปนั้นความว่องไวสามารถอธิบายได้ผ่านค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นที่สนใจ (conversion)[13, 14] แต่การอธิบายความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นไม่สามารถใช้ตัวแปรใดตัวแปรหนึ่งอธิบายได้โดยทั้งหมด เช่นหากใช้ปริมาณโค้กที่เกิดขึ้นหลังปฏิกิริยาเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ ที่คำนวณมาจากวิธีการออกซิเดชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (temperature programmed oxidation หรือ TPO) [19] ในการอธิบายความเสถียรนั้นยังกำกวมเนื่องจากปริมาณโค้กที่วัดได้คือปริมาณโค้กรวมทุกชนิด แต่มีเพียงโค้กบางชนิดเท่านั้นที่ทำให้เกิดการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา[20]. ดังนั้น Bartholomew จึงเสนอวิธีการอธิบายความเสถียรผ่านอัตราการเสื่อมสภาพ (deactivation rate) โดยคำนวณจากอัตราการเกิดโค้กสุทธิลบด้วยอัตราการกำจัดโค้กสุทธิ (เช่น อัตราการปฏิกิริยาการเกิดโค้ก $CH^* + * \rightleftharpoons C^* + H^*$ หักลบโดยอัตราการปฏิกิริยาการกำจัดโค้ก $C^* + O^* \rightleftharpoons CO^* + *$)[15] จากนิยามนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสถียรต้องมีอัตราการกำจัดโค้กสูงกว่าอัตราการเกิดโค้ก แต่วิธีเพื่อให้ได้มาซึ่งอัตราการเกิดและกำจัดโค้กต้องอาศัยการทดลองซึ่งใช้เวลาและสารเคมีมาก ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งใช้การคำนวณทางคอมพิวเตอร์อ้างอิงบนเคมีควอนตัมเพื่อเป็นเครื่องมือในการคัดกรองตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวและมีความเสถียรสูง [16-18]

2.2 โค้กและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากโค้ก

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาใน DRR มีกลไกหลักคือการเกิดโค้ก (Coking) ซึ่งมีสาเหตุหลักมาจากสารประกอบประเภทคาร์บอนที่เรียกว่า โค้ก ซึ่งมีขนาดตั้งแต่ระดับอะตอมของคาร์บอนจนถึงระดับที่เป็นวงโรมาติกขนาดใหญ่ เช่น แบบเส้น (whisker) แบบท่อคาร์บอนขนาดนาโน (Carbon nanotube-like) หรือแบบฟิล์ม (film) เป็นต้น โดยการเกิดโค้กมาจากหลายจุดกำเนิด เช่น การสลายตัวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหรือปฏิกิริยา CO disproportionation (หรือเรียกว่าปฏิกิริยา Boudouard)[21]. ชนิดของโค้กที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยา DRR นั้น ได้แก่ α -coke (C_α) ซึ่งเกิดมาจากการสลายตัวของ CH_4 หรือ CO_2 [9-12] และในระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท Ni นั้น C_α ถือเป็นจุดเริ่มต้นในการเกิดโค้กที่มีขนาดใหญ่ (higher coke) ต่อไปเช่น โค้กชนิดฟิล์มอสัณฐาน (amorphous film หรือ C_β) โค้กชนิดเส้น (whiskers หรือ C_γ) โค้กชนิดกราไฟต์ (graphitic carbon หรือ C_δ) หรือนำไปสู่การเปลี่ยนวัฏภาคเป็นคาร์ไบด์ (carbide หรือ C_ϵ) [21-23]. การเกิดโค้กขนาดใหญ่สามารถอธิบายได้ดังสมการ Equation 10 โดย C^* คืออะตอมคาร์บอนที่ดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นตัวแทนของ α -coke (C_α) ในขณะที่ $(C-C)^*$ คือโค้กขนาดใหญ่ (higher coke) ประกอบด้วยคาร์บอน 2 อะตอมเกิดพันธะกันอธิบายดัง และ * คือจุดว่องไวที่ว่างยังไม่มีสารใด ๆ ดูดซับ



การเสื่อมสภาพจากโค้กนั้นมีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในความรุนแรงที่ต่างกันตามชนิดของโค้ก ในกรณีของ $C\beta$ การเสื่อมเกิดขึ้นอย่างค่อยเป็นค่อยไปโดยเกิดการบดบังจุดว่างไว้มากขึ้นเมื่อขนาดของโค้กใหญ่ขึ้น[21] ในขณะที่ $C\gamma$ นั้นถึงแม้จะไม่เกิดการบดและลดความว่างไว้มากขึ้นโดยตรง แต่การโตของโค้กชนิดนี้จนมีขนาดใหญ่มากจะส่งผลให้เกิดแรงกระทำต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดการแตกของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาในที่สุด ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพถาวร[15]

2.3 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density functional theory (DFT))

2.3.1 ที่มาของทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

จากข้อเสนอของ Louis de Broglie[24] เกี่ยวกับสสาร (โมเลกุล อะตอม นิวเคลียส หรือ อิเล็กตรอน เป็นต้น) สามารถประพฤติตัวเป็นได้ทั้ง คลื่น และ สสาร การใช้สมการคลื่นในการอธิบายพฤติกรรมของสสารจึงสามารถทำได้ ด้วยเหตุนี้สมการคลื่นดังกล่าวจึงได้รับพัฒนาและเสนอโดย Erwin Schrödinger[25] ดังแสดงในสมการต่อไป นี้ โดย \hat{H} คือ ตัวดำเนินการแฮมิลโตเนียน (Hamiltonian operator) Ψ คือฟังก์ชันคลื่น (wave function) และ E คือพลังงานของระบบ

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{Equation 11}$$

สมการดังกล่าวแสดงถึงสมบัติทางควอนตัมของระบบใดๆ โดยอธิบายการเปลี่ยนแปลงฟังก์ชันคลื่นของระบบเมื่อเวลาผ่านไป หนึ่งรูปแบบของสมการที่มีความสะดวกในการทำงานคือรูปแบบสมการคลื่นแบบไม่ขึ้นกับเวลา (time-independent) ดังแสดงในสมการต่อไปนี้ซึ่งใช้สมมติฐานคือ การประมาณของบอร์น และ ออปเพินไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer approximation) ซึ่งพิจารณาว่ามวลของนิวเคลียสนั้นมีค่ามากกว่าอิเล็กตรอนมากทำให้สามารถพิจารณาตำแหน่งของนิวเคลียสคงที่ได้จึงทำให้ Ψ ขึ้นกับตำแหน่งของอิเล็กตรอนเท่านั้น (ตำแหน่งอิเล็กตรอน \mathbf{r}).

$$\hat{H}(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad \text{Equation 12}$$

การแก้สมการดังกล่าวในระบบที่ไม่ซับซ้อนเช่นระบบของ ไฮโดรเจน 1 อะตอม นั้นสามารถทำได้ แต่ในประยุกต์ใช้งานจริงในทางวัสดุศาสตร์และวิศวกรรมนั้น ระบบหนึ่ง ๆ ที่สนใจประกอบด้วยอะตอมจำนวนมากจึงทำให้สมการดังกล่าวซับซ้อนเกินที่จะแก้ได้ ดังนั้นจึงได้มีการเสนอวิธีการทางหลักมูลฐาน (first-principles methods) เพื่อแก้ปัญหาของระบบหลายวัตถุ (many-body problem) เช่น ฮาทรี่และฟอกก์ Hartree-Fock (HF) เป็นต้น แต่อย่างไรก็ดีวิธีดังกล่าวเหมาะสมสำหรับระบบที่มีอะตอมไม่มากนักจึงไม่พอแก้ปัญหาทางวัสดุศาสตร์[26]. ด้วยเหตุนี้จึงเกิดแนวความคิดการใช้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเป็นตัวแปรหลักในการคำนวณแทนที่การคำนวณที่พิจารณาอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนทุกตัวในระบบเพื่อให้สามารถประยุกต์การคำนวณ

ในระบบที่ใหญ่ขึ้นได้[27] วิธีการคำนวณที่กำเนิดจากแนวความคิดนี้ตั้งอยู่บนทฤษฎีบท 2 บทดังต่อไปนี้ ซึ่งได้รับการเสนอโดย Hohenberg และ Kohn[28].

ทฤษฎีบทที่ 1 พลังงานของระบบ ณ สถานะพื้น (ground-state energy) ที่คำนวณจากสมการชโรดิงเงอ (Schrödinger's equation) เป็นฟังก์ชันนอล (ฟังก์ชันนอลคือฟังก์ชันที่มีโดเมนเป็นฟังก์ชัน ซึ่งต่างจากฟังก์ชันที่นิยามคือโดเมนเป็นตัวแปร (ผู้แปล)) ของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

ทฤษฎีบทที่ 2 ผลเฉลยเต็มของสมการชโรดิงเงอคือความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ทำให้ฟังก์ชันนอลรวมมีค่าต่ำที่สุด

ทฤษฎีบทที่ 1 นั้นกล่าวถึงการใช้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในการหาค่าพลังงานและฟังก์ชันคลื่น ณ สถานะพื้น ดังนั้นต้องหาค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ต้องการเพื่อแก้สมการชโรดิงเงอ โดยผลเฉลยของการแก้สมการคือฟังก์ชันนอลพลังงานของระบบ ส่วนในทฤษฎีบทที่ 2 นั้นเป็นการนิยามค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ต้องการซึ่งคือค่าที่ทำให้ฟังก์ชันนอลพลังงานของระบบมีค่าต่ำที่สุด จากนิยามดังกล่าวทำให้เกิดประเด็นคำถามซึ่งคือ จะหาค่าดังกล่าวได้อย่างไร จากปัญหาดังกล่าว คอห์น (Kohn) และ แชม (Sham) ได้เสนอวิธีการแก้ชุดสมการโดยวิธีทางตัวเลขแบบวนซ้ำ (iteration) โดยคำตอบของการแก้คือฟังก์ชันคลื่นของระบบ 1 อิเล็กตรอนซึ่งขึ้นกับตัวแปรที่ระบุตำแหน่งในระบบทั้ง 3 แกน เช่นถ้าเป็นระบบคาร์ที่เขียนตัวแปร 3 ตัวแปรดังกล่าวคือ x y และ z สมการดังกล่าวคือสมการคอห์นและแชม (Kohn-Sham equation) ดังแสดงต่อไปนี้

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{Equation 13}$$

ตัวแปร $V(\mathbf{r})$ คืออันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนและนิวเคลียส ส่วน $V_H(\mathbf{r})$ คือแรงผลักรวม (Coulomb repulsion) ระหว่างอิเล็กตรอน ตัวแปรสุดท้ายคือ $V_{xc}(\mathbf{r})$ ซึ่งเป็นผลของพลังงานการแลกเปลี่ยนและพลังงานความสัมพันธ์ (exchange and correlation energy) ซึ่งพลังงานการแลกเปลี่ยนอธิบายพฤติกรรมของอิเล็กตรอน 2 ตัวที่หมุนในทิศเดียวกัน และ พลังงานความสัมพันธ์อธิบายพฤติกรรมของอิเล็กตรอน 2 ตัวที่หมุนในทิศตรงข้ามกัน ซึ่งพจน์สุดท้ายนี้เป็นค่าประมาณเนื่องจากรูปแบบของพจน์ที่แท้จริงไม่สามารถทราบได้ ขั้นตอนการคำนวณที่เสนอโดยคอห์นและแชมอธิบายได้ดังต่อไปนี้

1. หาค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนเริ่มต้น ($n(\mathbf{r})$)
2. แก้สมการ Kohn-Sham เพื่อหาค่าฟังก์ชันคลื่น ($\psi_i(\mathbf{r})$)
3. คำนวณหาค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนแบบ Kohn-Sham electron density ($n_{KS}(\mathbf{r})$) จากการแก้ฟังก์ชันคลื่น ($\psi_i(\mathbf{r})$) จากสมการดังต่อไปนี้

$$n_{KS}(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{Equation 14}$$

เลข 2 ในสมการสื่อถึงสปินของอิเล็กตรอน (electron spins) โดยสปินขึ้นและลงมีค่า +0.5 และ -0.5 ตามลำดับตามกฎการกีดกันของเพาลี (Pauli exclusion principle)[29]

4. ตรวจสอบค่า $n_{KS}(\mathbf{r})$ ที่ได้ว่าใกล้เคียงกับค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนเริ่มต้นที่เดาหรือไม่ ($n(\mathbf{r})$) ถ้าใกล้เคียงค่า Kohn-Sham electron density คือความหนาแน่นอิเล็กตรอน ณ สถานะพื้นของระบบ

เนื่องจากพจน์ $V_{XC}(\mathbf{r})$ ในสมการไม่สามารถระบุเป็นรูปที่แน่นอน (exact form) ได้ จึงใช้ในรูปของค่าประมาณ ด้วยเหตุนี้จึงมีการเสนอรูปแบบต่าง ๆ เพื่ออธิบายพจน์นี้ดังต่อไปนี้ ในขั้นพื้นฐานที่สุดการอธิบายผ่านการประมาณค่าแบบค่าความหนาแน่นเฉพาะที่ (local density approximation หรือ LDA) ซึ่งพิจารณาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนคงที่ตลอดในทุกตำแหน่งของระบบอธิบายได้ดังสมการต่อไปนี้

$$V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = V_{XC}^{\text{electron gas}}[n(\mathbf{r})] \quad \text{Equation 15}$$

ถึงแม้ LDA จะให้ผลการคำนวณที่น่าพอใจ แต่อิเล็กตรอนนั้นจะมีความหนาแน่นเปลี่ยนไปตามระยะห่างจากนิวเคลียสของอะตอม ดังนั้นจึงมีการเสนอการประมาณค่าแบบการเปลี่ยนแปลงแบบทั่วไป (generalized gradient approximation หรือ GGA) โดยได้เพิ่มพจน์ของการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนตามระยะทาง ($\nabla n(\mathbf{r})$) ดังแสดงในสมการต่อไปนี้

$$V_{XC}^{GGA}(\mathbf{r}) = V_{XC}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] \quad \text{Equation 16}$$

หมายเหตุสำหรับการเลือกใช้ $V_{XC}(\mathbf{r})$ นั้นต้องพิจารณาระบบที่เลือกคำนวณ เนื่องจากงานวิจัยขั้นนี้ประยุกต์ใช้กับงานทางวัสดุที่มีสมบัติเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการใช้ GGA ที่อธิบายพฤติกรรมของอิเล็กตรอนที่มีความหนาแน่นไม่คงที่ ที่ตำแหน่งต่าง ๆ ในระบบจึงเหมาะสม

2.3.2 ส่วนประกอบของการคำนวณโดยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

ในการคำนวณระบบ ๆ หนึ่งที่สนใจโดยอาศัยโดยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นนั้นมีส่วนประกอบที่สำคัญและวิธีการดังจะกล่าวต่อไปนี้ สำหรับงานวิจัยขั้นนี้ซึ่งมุ่งไปที่การคำนวณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาการใช้สมบัติทางเคมีวิภาคของแข็งคือความเป็นคาบ (periodicity) ในการลดขนาดของระบบก่อนการคำนวณ [26].

1. ลดขนาดระบบขนาดใหญ่ (bulk system) เป็นเซลล์พิเศษ (supercell) ที่ประกอบด้วยหน่วยเซลล์หลาย ๆ หน่วย แล้วใช้เงื่อนไขขอบเขตแบบคาบ (periodic boundary conditions หรือ PBC) เพื่อจำลองซ้ำเซลล์พิเศษนี้และอธิบายพื้นผิวของวัสดุขนาดใหญ่ในที่สุด

2. แปลงเซลล์พิเศษจากปริภูมิจริง (real space) เป็นปริภูมิส่วนกลับ (reciprocal space) ที่นิยามอยู่ในเขตบริลูยงแรก (first Brillouin zone) ในเขตนี้เวกเตอร์คลื่น (wave vector หรือ \mathbf{k}) และเวกเตอร์โครงผลึกส่วนกลับ (reciprocal lattice vector หรือ \mathbf{G}) ถูกใช้เพื่ออธิบายฟังก์ชันคลื่น (wave function หรือ $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$) ซึ่งมีความสัมพันธ์ดังสมการบล็อกต่อไปนี้ (Bloch equation)

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{Equation 17}$$

พจน์ $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ คือความเป็นคาบของเซลล์ ที่มีคาบแบบเดียวกับศักย์ในขณะที่พจน์ $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ คือคลื่นระนาบ (plane wave) และ \mathbf{k} คือเวกเตอร์คลื่นในปริภูมิส่วนกลับ (reciprocal space) และการแก้สมการชโรดิงเงอเพื่อหาค่า \mathbf{k} นี้เรียกว่า การคำนวณแบบคลื่นระนาบ (plane-wave calculation)

3. หาค่าเขตบริลูยงที่ไม่สามารถลดขนาดได้แล้ว (irreducible Brillouin zone หรือ IBZ) จากการลดขนาดเขตบริลูยงแรก (first Brillouin zone) จากการดำเนินการเชิงสมมาตร (symmetry operation) โดยการหมุน (rotation) และการทำส่วนกลับ (inversion)
4. เลือกจำนวนค่าจุดเวกเตอร์คลื่น (k-points) จาก IBZ โดยการเลือกค่า k-point นี้นิยมใช้วิธีมีองฮอร์สต์และแพ็ค (Monkhorst-Pack method) ซึ่งสร้างตาราง k-point ที่มีการกระจายตัวที่เท่า ๆ กันทั่วทั้ง IBZ

ขั้นตอนถัดไปคือการเลือกค่าพลังงานตัดยอด (energy cutoff) เนื่องจากค่าความเป็นคาบของเซลล์ในสมการบล็อกนั้นรวมมาจากคลื่นระนาบ (plane wave) ณ ค่าระดับพลังงานต่าง ๆ จึงทำให้ผลเฉลยฟังก์ชันคลื่นนั้นมีค่าเป็นอนันต์ ดังนั้นจึงต้องพิจารณาฟังก์ชันคลื่นจนถึงระดับพลังงานหนึ่ง เป็นที่มาของการเลือกค่าพลังงานตัดยอด ผลการคำนวณที่ได้ยังมีความน่าเชื่อถืออยู่เนื่องจากคลื่นระนาบที่ระดับพลังงานต่ำนั้นมีผลต่อผลเฉลยมากกว่าที่ระดับพลังงานสูงเนื่องจากการคำนวณดังกล่าวใช้อธิบายระบบที่สถานะพื้น (ground-state) ไม่ใช่ที่สถานะกระตุ้น (excited-state) ส่วนประกอบสุดท้ายของการคำนวณ คือการเลือกศักย์เทียม (pseudopotential) เนื่องจากประเภทอิเล็กตรอนนั้นสามารถแบ่งได้เป็น อิเล็กตรอนใกล้นิวเคลียส (core electrons) และ อิเล็กตรอนที่อยู่ในระดับพลังงานนอกสุดของอะตอม (valence electrons) โดยตั้งสมมติฐานว่าโครงสร้างอิเล็กตรอนใกล้นิวเคลียสไม่มีการเปลี่ยนแปลงตามเวลา ส่งผลให้ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนใกล้นิวเคลียสมีลักษณะเรียบขึ้นโดยการแทนที่ศักย์เชิงไอออนในเขตใกล้นิวเคลียสโดยศักย์เทียม ถึงขั้นตอนนี้พฤติกรรมการสั่นของอิเล็กตรอนใกล้นิวเคลียสนั้นถูกทำให้เรียบโดยการใส่ศักย์เทียมจึงสามารถทำการคำนวณแบบคลื่นระนาบได้ ในงานวิจัยนี้ใช้วิธี projector augmented wave method หรือ PAW เนื่องจากมีความเหมาะสมในการคำนวณเพื่ออธิบายระบบของแข็งที่มีพื้นผิวต่อเนื่องขนาดใหญ่[30].

บทที่ 3 วิธีการศึกษา

3.1 รายละเอียดการคำนวณทางคอมพิวเตอร์โดยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นในงานวิจัยนี้

การคำนวณโดยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นแบบคานิ่งถึงชั่วการสปิน (spin-polarized periodic DFT calculations) อาศัยโปรแกรม Vienna ab initio simulation package หรือ VASP[31-34] ซึ่งใช้อัลกอริทึมแบบสอดคล้องกัน (self-consistent algorithms) เพื่อแก้สมการ Kohn-Sham และใช้ศักย์เทียมแบบคลื่นฉายรวม (Projector Augmented Wave pseudopotentials หรือ PAW)[30] เพื่อสร้างฟังก์ชันพื้นฐาน (basis functions) ที่ใช้อธิบายอิเล็กตรอนที่อยู่ใกล้นิวเคลียส (core electrons) ในขณะที่อิเล็กตรอนที่อยู่ในระดับพลังงานนอกสุดของอะตอม (valence electrons) อธิบายโดยชุดคลื่นระนาบพื้นฐาน (plane wave basis sets) ซึ่งมีค่าพลังงานตัดยอด (cutoff energy) เท่ากับ 450 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ในทุกระบบ ฟังก์ชันนอลการแลกเปลี่ยนและความสัมพันธ์ (exchange-correlation functional) อธิบายโดยใช้การประมาณค่าแบบการเปลี่ยนแปลงทั่วไป (generalized gradient approximation หรือ GGA) ที่เสนอโดย Perdew Burke และ Ernzerhof (เรียกว่า PBE)[35, 36] เขตปริมาตรสร้างผ่านวิธีของม็องฮอร์สต์และแพ็ค (Monkhorst-Pack) [37] ซึ่งมีตารางขนาด $4 \times 4 \times 1$ สำหรับทุกแบบจำลองชนิดแท่ง (slab model) สำหรับการเกลี่ย (smearing method) เลือกใช้วิธีของเมธเฟสเซลและแพกซ์ตันชนิดอันดับหนึ่ง (first order Methfessel-Paxton) [38] โดยใช้ความกว้างการเกลี่ย (smearing width) เท่ากับ 0.2 eV สำหรับการครองแบบบางส่วน (partial occupancies) โดยมีเกณฑ์การลู่เข้า (convergence criteria) เท่ากับ 10^{-4} และ 10^{-3} eV สำหรับ ขั้นตอนการคำนวณที่เกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอน (electronic step) และ ที่เกี่ยวกับไอออน (ionic step) ตามลำดับ สำหรับการคำนวณของระบบนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ต้องใช้วิธีการแก้ไขโดยตัวแปรศักย์ U ของฮับบาร์ด (Hubbard-U correction approach)[39] ร่วมกับ GGA-PBE ที่ใช้ในระบอบปกติเพิ่มเติม โดยค่าผลต่างของตัวแปรฮับบาร์ด (Hubbard parameter หรือ U) และตัวแปรการแลกเปลี่ยน (exchange parameter หรือ J) นิยามเป็น U_{eff} ซึ่งในงานนี้มีค่าเท่ากับ 5.4 eV ตามคำแนะนำสำหรับระบบ NiO[39-44]

3.2 วิธีการคำนวณหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ในงานวิจัยนี้

ในการคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) ของปฏิกิริยาย่อย (elementary reaction) นั้นต้องสามารถระบุโครงสร้างของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เสียก่อนผ่านการหาค่าเหมาะที่สุดของโครงสร้าง (geometry optimization) โดยการคำนวณทาง DFT จากนั้นหาวิถีพลังงานต่ำสุด (minimum energy pathway หรือ MEP) โดยการคำนวณที่เรียกว่า (nudged elastic band calculation หรือ NEB)[26] วิธีนี้เริ่มจากการเดาโครงสร้างและสร้างภาพจำลอง (image) ที่น่าจะเป็นระหว่างภาพสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ลงบนพื้นผิวพลังงานศักย์ (potential energy surface หรือ PES) โดย PES นี้่อธิบายพลังงานของระบบบนวิถีการดำเนินไป (reaction energy pathway) จากนั้นอัลกอริทึมให้แรงแก่ภาพจำลองเพื่อเคลื่อนไปสู่โครงสร้างซึ่งไม่มีแรงกระทำ (zero-force configuration) โดยมีการให้แรงสปริงจำลอง (fictitious spring force) แก่ระบบเพิ่มอีกทางเพื่อให้แต่ละภาพจำลองมีระยะห่างเท่า ๆ กัน ขั้นตอนเหล่านี้จะหยุดเมื่อเจอ MEP โดยได้โครงสร้างที่

สภาวะเปลี่ยน (transition state) อยู่ที่จุดอานม้า (saddle point) ของวิถี MEP อย่างไรก็ดีในบางครั้งการคำนวณไม่สามารถหาโครงสร้างที่สภาวะเปลี่ยนที่จุดอานม้าได้ เฮนเคิลแมน (Henkelman [45, 46]) และคณะจึงได้เสนอวิธี climbing nudge elastic band method หรือ cNEB ที่มีอัลกอริทึมซึ่งทำการเลือกภาพจำลองภาพหนึ่งให้อยู่ที่จุดอานม้าโดยการกลับทิศของแรงจริงที่มีทิศสัมผัสกับภาพจำลองที่มีพลังงานสูงสุด ดังนั้นในงานนี้จะใช้เทคนิค cNEB [45, 46] โดยเลือกใช้จำนวนของภาพจำลองเท่ากับ 6 โดยโครงสร้างของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์นำมาจากโครงสร้างที่เสถียรที่สุดสำหรับการดูดซับ (most stable adsorption sites)

3.3 วิธีการสร้างแบบจำลองชนิดแท่ง (slab model)

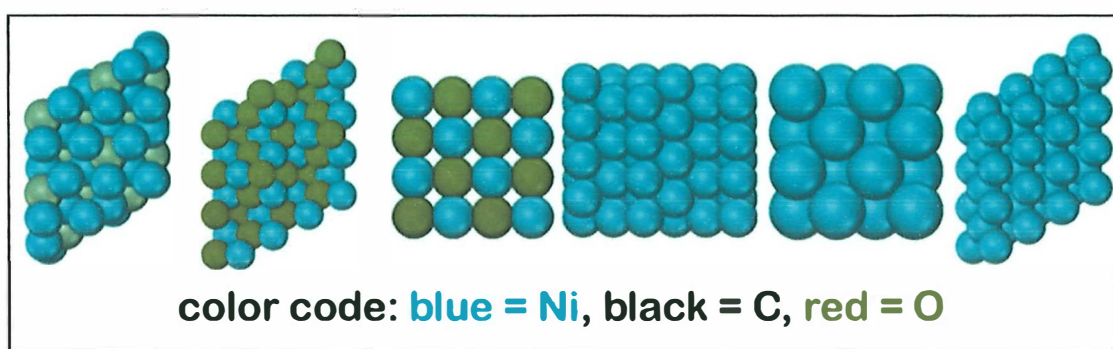


Figure 1 แบบจำลองชนิดแท่งของ $\text{Ni}_3\text{C}(001)$, O-terminated $\text{NiO}(111)\text{-p}(2\times 2)$ $\text{NiO}(100)$ $\text{Ni}(211)$ $\text{Ni}(100)$ และ $\text{Ni}(111)$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni

แบบจำลองชนิดแท่งใน Figure 1 อธิบายตัวเร่งปฏิกิริยา Ni โดยวัสดุภาคโลหะอธิบายโดยหน้าตัด $\text{Ni}(111)$ $\text{Ni}(211)$ และ $\text{Ni}(100)$ ประกอบด้วยชั้นของอะตอม 5 ชั้น ซึ่งตัดมาจากระบบขนาดใหญ่ (bulk) ของ Ni [47, 48] สำหรับวัสดุภาคคาร์ไบด์อธิบายด้วยหน้าตัดที่ปิดด้วยอะตอม Ni (Ni-terminated) ของ $\text{Ni}_3\text{C}(001)$ ซึ่งมีชั้นของอะตอม Ni และ C เท่ากับ 9 ชั้น ซึ่งตัดมาจากระบบขนาดใหญ่ (bulk) ของ Ni_3C ชนิด Rhombohedral สมมาตรชนิด R-3Ch (โครงสร้างชนิด hexagonal) [49, 50] สำหรับวัสดุภาคออกไซด์อธิบายโดยหน้าตัด $\text{NiO}(100)$ และ $\text{NiO}(111)\text{-p}(2\times 2)$ หน้าตัดชนิดหลังนี้มีผิวบนสุดปิดด้วยออกซิเจน (O-terminated) โดยมีจำนวนชั้นของอะตอม Ni และ O เท่ากับ 6 ชั้น และมีการจัดเรียงหน้าตัดแบบแปดขั้ว (octopolar reconstructed surface) ซึ่งเป็นโครงสร้างผิวที่เสถียรที่สุดของหน้าตัด $\text{NiO}(111)$ [51-53].

3.4 การคำนวณโดยการจำลองแบบจลนศาสตร์จุลภาค (Microkinetic modelling)

Table 1 ปฏิกริยาย่อยและสมการอัตราของปฏิกริยารีฟอร์มมิงแบบแห้งของมีเทน

ขั้นที่ i	ปฏิกริยาย่อย i	สมการอัตราของปฏิกริยาย่อย i
1	$\text{CH}_{4(g)} + 2^* \rightleftharpoons \text{CH}_3^* + \text{H}^*$	$r_1 = k_1 y_{\text{CH}_4} \theta_*^2 - k_{-1} \theta_{\text{CH}_3} \theta_{\text{H}}$
2	$\text{CH}_3^* + ^* \rightleftharpoons \text{CH}_2^* + \text{H}^*$	$r_2 = k_2 \theta_{\text{CH}_3} \theta_* - k_{-2} \theta_{\text{CH}_2} \theta_{\text{H}}$
3	$\text{CH}_2^* + ^* \rightleftharpoons \text{CH}^* + \text{H}^*$	$r_3 = k_3 \theta_{\text{CH}_2} \theta_* - k_{-3} \theta_{\text{CH}} \theta_{\text{H}}$
4	$\text{CH}^* + ^* \rightleftharpoons \text{C}^* + \text{H}^*$	$r_4 = k_4 \theta_{\text{CH}} \theta_* - k_{-4} \theta_{\text{C}} \theta_{\text{H}}$
5	$\text{CO}_{2(g)} + 2^* \rightleftharpoons \text{CO}^* + \text{O}^*$	$r_5 = k_5 y_{\text{CO}_2} \theta_*^2 - k_{-5} \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}}$
6	$\text{C}^* + \text{O}^* \rightleftharpoons \text{CO}^* + ^*$	$r_6 = k_6 \theta_{\text{C}} \theta_{\text{O}} - k_{-6} \theta_{\text{CO}} \theta_*$
7	$\text{H}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + 2^*$	$r_7 = k_7 \theta_{\text{H}}^2 - k_{-7} y_{\text{H}_2} \theta_*^2$
8	$\text{CO}^* \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + ^*$	$r_8 = k_8 \theta_{\text{CO}} - k_{-8} y_{\text{CO}} \theta_*$
DRR	$\text{CH}_{4(g)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + 2\text{CO}_{(g)}$	$r_{\text{DRR}} = r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6 + 2r_7 + 2r_8$

Table 2 ปฏิกริยาย่อยและสมการอัตราของปฏิกริยา Boudouard (RBD) และปฏิกริยา reverse-Boudouard reaction (RBD)

ขั้นที่ i	ปฏิกริยาย่อย i	สมการอัตราของปฏิกริยาย่อย i
8 reverse	$\text{CO}_{(g)} + ^* \rightarrow \text{CO}^*$	$r_{8R} = k_{-8} y_{\text{CO}} \theta_*$
6 reverse	$\text{CO}^* + ^* \rightarrow \text{C}^* + \text{O}^*$	$r_{6R} = k_{-6} \theta_{\text{CO}} \theta_*$
5 reverse	$\text{CO}^* + \text{O}^* \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + 2^*$	$r_{5R} = k_{-5} \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}}$
8 forward	$\text{CO}^* \rightarrow \text{CO}_{(g)} + ^*$	$r_{8F} = k_8 \theta_{\text{CO}}$
6 forward	$\text{C}^* + \text{O}^* \rightarrow \text{CO}^* + ^*$	$r_{6F} = k_6 \theta_{\text{C}} \theta_{\text{O}}$
5 forward	$\text{CO}_{2(g)} + 2^* \rightarrow \text{CO}^* + \text{O}^*$	$r_{5F} = k_5 y_{\text{CO}_2} \theta_*^2$
Boudouard	$2\text{CO}_{(g)} + ^* \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{C}^*$	$r_{\text{BD}} = 2(r_{8R}) + r_{6R} + r_{5R}$
reverse-Boudouard	$\text{CO}_{2(g)} + \text{C}^* \rightarrow 2\text{CO}_{(g)} + ^*$	$r_{\text{RBD}} = 2(r_{8F}) + r_{6F} + r_{5F}$

หมายเหตุ ขั้นตอนที่ i นั้นสื่อถึงอัตราปฏิกริยาในทิศทางไปข้างหน้าและย้อนกลับของ DRR ดังแสดงใน Table 1 โดคนที่อัตราการผลิตปฏิกริยา r_i มีค่าเท่ากับ $r_{iF} - r_{iR}$ (ตัวอย่างเช่น $r_5 = r_{5F} - r_{5R}$) ตัวแปร k_i คือค่าคงที่การเกิดปฏิกริยาของปฏิกริยาย่อย i (ค่า i ที่เป็นลบหมายถึงถึงปฏิกริยาย้อนกลับของปฏิกริยาย่อย i), ตัวแปร y_i คือเศษส่วนโมลของสารที่อยู่ในสถานะแก๊สซึ่งมีค่าเท่ากับค่าความดันย่อยต่อความดันรวมของระบบ (เท่ากับ p_i/p_{total}) และตัวแปร θ_i คือความปกคลุมของสาร i บนพื้นผิว โดยที่ตัวก * (ดอกจันทร) หมายถึงจุดว่างไว้ที่ว่างไม่ถูกดูดซับโดยสารใดๆ งานวิจัยชิ้นนี้ใช้โปรแกรม Matlab ในการแก้ชุดของสมการบนสมมติฐานที่พิจารณา

กลไกการเกิดปฏิกิริยา DRR เท่ากับ 8 ขั้นตอนดังแสดงใน Table 1 ในงานนี้กลไกการเกิดปฏิกิริยา DRR พิจารณาเพิ่มปฏิกิริยา Boudouard และ ปฏิกิริยาย้อนกลับของมัน หรือ reverse-Boudouard ดังแสดงใน Table 2 เนื่องจากมีส่วนในการกำเนิดโค้กและกำจัดโค้กตามลำดับ [54] นอกจากนั้นสมมติฐานเพิ่มเติมคือ กำหนดให้ปฏิกิริยาที่พื้นผิว (surface reaction) เป็นขั้นตอนการกำหนดปฏิกิริยา (rate limiting step หรือ RDS) และให้อัตราการถ่ายเทมวลและการแพร่ของสารตั้งต้นเข้ามาในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยาที่พื้นผิวมาก การหาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา (kinetic constant) อาศัยทฤษฎีสถานะเปลี่ยน (transition state theory หรือ TST) ในการคำนวณสำหรับทุกปฏิกิริยาย่อยผ่านสมการของอีริง (Eyring equation) [55] ดังแสดงต่อไปนี้ใน Equation 18

$$k_i = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G_i^\ddagger}{k_B T}} \quad \text{Equation 18}$$

ตัวแปร k_i คือค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาย่อย i ตัวแปร k_B คือค่าคงที่โบลท์ซมันน์ (Boltzmann constant) ซึ่งมีค่าเท่ากับ $8.617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ ตัวแปร h คือค่าคงที่พลังค์ (Planck constant) มีค่าเท่ากับ $4.135 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ ตัวแปร T คืออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาหน่วยเคลวิน (K) และตัวแปร ΔG_i^\ddagger คือค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีกิบส์เชิงโมลที่สภาวะมาตรฐาน (standard molar Gibbs free energy) จากสภาวะเริ่มแรกของปฏิกิริยา (initial state) ของขั้นปฏิกิริยาย่อย i ถึงสภาวะเปลี่ยน (transition state) คำนวณจาก $\Delta G_i^\ddagger = \Delta G^\circ (\text{สภาวะเปลี่ยน}) - \Delta G^\circ (\text{สภาวะเริ่มแรก})$ ในงานนี้ยังพิจารณาค่าพลังงาน ณ จุดศูนย์ (zero-point energy หรือ ZPE) ค่าเอนโทรปี (entropy หรือ S) และค่าพลังงานภายใน (internal energy หรือ U) ดังนั้นจากสมการของอีริง (Eyring equation) ตัวแปร ΔG_i^\ddagger จะสามารถเขียนเป็นสมการเต็มรูปแบบได้ดังสมการต่อไปนี้

$$\Delta G_i^\ddagger = \Delta E_{\text{DFT}} + \Delta E_{\text{ZPE}} + \Delta U^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Equation 19}$$

พจน์ ΔE_{DFT} คือค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (หรือค่า enthalpy) ที่หาได้โดยตรงจากการคำนวณทาง DFT ตัวแปร ΔE_{ZPE} คือพลังงาน ณ จุดศูนย์ (the zero-point energy) คำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$\Delta E_{\text{ZPE}} = \sum \frac{h\nu_i}{2} \quad \text{Equation 20}$$

ตัวแปร ν_i คือความถี่เชิงการสั่น (vibrational frequency) หาจากการคำนวณความถี่เชิงสั่นได้โดยตรงจากการคำนวณทาง DFT ตัวแปร ΔU° คือค่าพลังงานภายในเชิงโมลที่สภาวะมาตรฐาน (standard molar internal energy) ที่รวมค่าพลังงานภายในเชิงโมลของการสั่น (vibrational) การเคลื่อนที่ (translational) และ การหมุน (rotational) เข้าด้วยกัน ท้ายที่สุดตัวแปร ΔS° คือค่าเอนโทรปีเชิงโมลที่สภาวะมาตรฐานที่รวมค่าเอนโทร

ปีเชิงโมลของการสั่น (vibrational) การเคลื่อนที่ (translational) และ การหมุน (rotational) เข้าด้วยกัน เช่นกัน [9, 12, 56] งานนี้เลือกใช้สมมติฐานสภาวะคงตัวเทียม (pseudo steady-state hypothesis หรือ PSSH) เพื่อหาค่าการปกคลุมพื้นผิว (surface coverages) โดยพิจารณาว่าไม่มีสารใด ๆ ที่ดูดซับบนพื้นผิวที่มีมากกว่าสารอื่นแปลได้ว่าไม่มี most abundant reactive surface species หรือ mari ทำให้สามารถเขียนสมการการดุลจตุวองไวบนพื้นผิวได้ดังนี้

$$\theta_{CH_3} + \theta_{CH_2} + \theta_{CH} + \theta_H + \theta_{CO} + \theta_C + \theta_O + \theta_* = 1 \quad \text{Equation 21}$$

สำหรับผลิตภัณฑ์แก๊ส $CO_{(g)}$ และ $H_{2(g)}$ นั้นตั้งสมมติฐานให้อยู่ในสมดุลการดูดซับคายซับ (adsorption-desorption equilibrium) [12, 57] ดังนั้นค่าการปกคลุมพื้นผิวของ H และ CO สามารถหาได้ดังนี้

$$\theta_H = \theta_* \sqrt{y_{H_2} \frac{k_7}{k_7}} \quad \text{Equation 22}$$

$$\theta_{CO} = \theta_* y_{CO} \frac{k_8}{k_8} \quad \text{Equation 23}$$

อัตราการเกิดปฏิกิริยา DRR ใช้สำหรับการอธิบายความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงใน Equation 24 และใช้อัตราการเกิดไค้กจาก CH และ CO ใน Equation 25 และอัตราการกำจัดไค้กโดย H และ O ใน Equation 26 ในการอธิบายความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

$$r_{DRR} = r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6 + (2)(r_7) + (2)(r_8) \quad \text{Equation 24}$$

$$r_{Cgen} = (k_4 \theta_{CH} \theta_*) + (k_6 \theta_{CO} \theta) + (k_8 y_{CO} \theta_* + k_6 \theta_{CO} \theta_* + k_5 \theta_{CO} \theta_O) \quad \text{Equation 25}$$

$$r_{Crem} = (k_4 \theta_C \theta_H) + (k_6 \theta_C \theta_O) + (k_8 \theta_{CO} + k_6 \theta_C \theta_O + k_5 y_{CO_2} \theta_*^2) \quad \text{Equation 26}$$

เงื่อนไขการเกิดปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิ 1000 K และมีสัดส่วนของสารขาเข้าระหว่าง CO_2 และ CH_4 เท่ากับ 1 และเพื่อไม่ให้เกิดการนับปฏิกิริยาซ้ำในการหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา ให้ ขั้นตอนที่ 5 6 และ 8 ตาม Table 1 ถูกใช้ทั้งในปฏิกิริยา DRR และ Boudouard อย่างเท่ากัน ทำให้สามารถเขียนอัตราการเกิดปฏิกิริยา DRR Boudouard และ reverse-Boudouard ได้ดังสมการที่ Equation 27 Equation 28 และ Equation 29 ตามลำดับ

$$r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + [(0.5)(r_5)] + [(0.5)(r_6)] + 2r_7 + [(0.5)(2r_8)] \quad \text{Equation 27}$$

$$[(0.5)(r_{5R})] + [(0.5)(r_{6R})] + [(0.5)(2r_{8R})] \quad \text{Equation 28}$$

$$[(0.5)(r_{5F})] + [(0.5)(r_{6F})] + [(0.5)(2r_{8F})] \quad \text{Equation 29}$$

3.5 แนวคิดการประเมินเรตติ้ง (the ratings concept)

เพื่อที่จะเสาะหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงในปฏิกิริยา DRR นั้น จำเป็นที่จะต้องทำการคัดกรองวัสดุต่าง ๆ บนเกณฑ์บางอย่างที่เกี่ยวข้องและสื่อถึงปฏิกิริยา DRR ดังนั้นในงานนี้จึงเสนอใช้แนวคิดการประเมินเรตติ้งโดย ดร.ศุภฤกษ์ ประเสริฐธรรม เพื่อใช้ในการคัดกรองตัวเร่ง โดยทั่วไปในการเปรียบเทียบใด ๆ นั้นจะมีองค์ประกอบหลัก 3 ประการคือ

- (1) ตัวแปรที่จะทำการเปรียบเทียบ
- (2) มาตรฐาน (scale) ที่แสดงค่าสมบัติใด ๆ ที่สนใจของตัวแปร
- (3) จุดอ้างอิง หนึ่ง หรือ สองจุด เพื่อสร้างมาตรฐาน

ดังนั้นในการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา DRR โดยแนวคิดการประเมินเรตติ้งสามารถอธิบายได้โดยใช้การอุปมาเทียบกับการสร้างมาตรฐานอุณหภูมิ (thermometer scale) ในกรณีของมาตรฐานเซลเซียส (Celsius thermometer scale) นั้นองค์ประกอบคือ

- (1) ตัวแปรที่จะทำการเปรียบเทียบคือ อุณหภูมิของระบบ
- (2) มาตรฐานเซลเซียส แสดงค่าอุณหภูมิของระบบ ในหน่วยองศาเซลเซียส (degrees Celsius หรือ °C) ที่เป็นมาตรฐานประเภทสองจุดอ้างอิง (2-reference point scale) ที่มีความกว้างของขั้นมาตรฐาน (step size) คงที่เท่ากับ 100°C/100 ขั้น หรือ 1°C/ขั้น
- (3) จุดอ้างอิง 2 จุดคือ จุดเยือกแข็งของน้ำ (freezing point of H₂O_(l)) ที่ 0°C และ จุดเดือดของน้ำ (boiling point of H₂O_(l)) ที่ 100°C ทำหน้าที่เป็นจุดอ้างอิงล่างและบนตามลำดับ

เช่นเดียวกับแนวคิดการประเมินเรตติ้งซึ่งมีองค์ประกอบหลัก 3 ประการในการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ

- (1) ตัวแปรที่จะทำการเปรียบเทียบคือ ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา DRR
- (2) มาตรฐานประสิทธิภาพเรียกว่ามาตรฐานเรตติ้ง (the ratings scale) ซึ่งใช้ในการแปลผลค่าประสิทธิภาพในหน่วยร้อยละเรตติ้ง (percent rating หรือ %RT) โดยมีความกว้างของขั้นมาตรฐาน (step size) คงที่
- (3) จุดอ้างอิง 1 จุด คือประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอ้างอิงซึ่งให้ค่าเป็น 100 %RT เปรียบเสมือนเกณฑ์เปรียบเทียบสมรรถนะ (benchmark) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาใด ๆ ที่สนใจ ด้วยเหตุนี้เราจะทราบได้โดยตรงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าเรตติ้งมากกว่า 100 จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอ้างอิง

อย่างไรก็ดีการอธิบายประสิทธิภาพควรคำนึงถึงทั้งความว่องไวและความเสถียรควบคู่กันไปเนื่องจากคิกนั้นส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรง ดังนั้น the ratings concept จะระบุวัสดุเร่งปฏิกิริยาที่นอกจากจะว่องไวแล้วยังเสถียรผ่านตัวแปรสองตัวคือ reactivity rating (RT-R) และ stability rating (RT-S) โดยสามารถหาค่าได้ดังนี้

1. เลือกตัวเร่งปฏิกิริยาอ้างอิงเพื่อเป็นเกณฑ์เปรียบเทียบสมรรถนะสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น ซึ่งในงานนี้เลือก Ni(111) อธิบายแบบจำลองโดยแบบจำลองชนิดแท่ง (slab model)

2. สร้างเขตของความว่องไว (เขต Y) และเขตความเสถียร (เขต X1 และ X2) โดยมีสมาชิกเป็นค่าพลังงานก่อกัมมันต์ดังนี้
- 2.1. เขต X1 คือเขตที่อธิบายการกำจัดไค้กซึ่งมีสมาชิกย่อยสองตัวคือ
- 2.1.1. reverse elementary step 4 ($C^* + H^* \rightarrow CH^* + *$)
- 2.1.2. forward elementary step 6 ($C^* + O^* \rightarrow CO^* + *$)
- 2.2. เขต X2 คือเขตที่อธิบายการเกิดไค้กซึ่งมีสมาชิกย่อยสองตัวคือ
- 2.2.1. forward elementary step 4 ($CH^* + * \rightarrow C^* + H^*$)
- 2.2.2. reverse elementary step 6 ($CO^* + * \rightarrow C^* + O^*$)
- 2.3. เขต Y คือเขตที่อธิบายการเกิดปฏิกิริยาผ่านการแตกตัวสารตั้งต้นซึ่งมีสมาชิกย่อยสองตัวคือ
- 2.3.1. forward elementary step 1 ($CH_{4(g)} + 2^* \rightarrow CH_3^* + H^*$)
- 2.3.2. forward elementary step 5 ($CO_{2(g)} + 2^* \rightarrow CO^* + O^*$)
- 2.3.3. forward elementary step 7 ($H^* + H^* \rightarrow H_{2(g)} + 2^*$)
3. ให้เรตติ้งแก่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สนใจโดยเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอ้างอิงและคำนวณผ่าน direct rating scale หรือ reverse rating scale ขึ้นกับชนิดของปฏิกิริยาย่อยจากสมการต่อไปนี้

$$\text{direct rating scale (for set X2): } \frac{E_a - E_{a,0}}{RT - RT_0} = +|\Phi| \quad \text{Equation 30}$$

$$\text{reverse rating scale (for sets X1 and Y): } \frac{E_a - E_{a,0}}{RT - RT_0} = -|\Phi| \quad \text{Equation 31}$$

ค่าตัวแปร Φ คืออัตราส่วนมาตรวัดเรตติ้ง (rating scale ratio) ซึ่งคือความกว้างของขั้นมาตรวัด (step size) โดยกำหนดค่าเท่ากับ $0.015 \text{ eV} / 1 \%RT$ สำหรับเขต X1 และ Y ยิ่ง E_a สำหรับสมาชิกในเขตนี้หากมีค่าน้อย จะแสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดไค้กที่เกิดได้ง่าย และ ปฏิกิริยาการแตกตัวของสารตั้งต้นเกิดได้ง่ายตามลำดับ ในขณะที่ เขต X2 นั้นหาก E_a ของสมาชิกในเขตยิ่งมีค่ามากจะแสดงถึงการเกิดไค้กที่ยาก ดังนั้นเพื่อให้ reactivity rating (RT-R) ที่มีค่ามาก ค่า E_a ของเขต Y ต้องมีค่าน้อย ในขณะที่หากต้องการ stability rating (RT-S) ที่มีค่ามาก E_a ของเขต X1 ต้องมีค่าน้อยเช่นกัน แต่ค่า E_a ของเขต X2 ต้องมีค่ามากซึ่งเป็นไปในทิศทางข้ามกับเขต Y และ X1 ดังนั้นเพื่อแปลงค่า E_a ของทั้ง 3 เขตไปสู่หน่วยเดียวกันคือ $\%RT$ จะใช้ direct rating scale สำหรับ เขต X2 แต่ใช้ reverse rating scale สำหรับ เขต X1 และ เขต Y

4. คำนวณค่าเรตติ้งเฉลี่ยทั้ง average reactivity rating หรือ ($RT-R_{avg}$) และ average stability ratings หรือ ($RT-S_{avg}$) จากค่าเฉลี่ยเลขคณิต (arithmetic mean) ซึ่งสำหรับ reactivity rating ให้คำนวณในเขต Y และ สำหรับ stability ratings ให้คำนวณในเขต X1UX2 ดังสมการต่อไปนี้ (n คือ จำนวนปฏิกิริยาย่อยในเขต Y และ m คือ จำนวนปฏิกิริยาย่อยในเขต X1UX2):

$$RT-R_{avg} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n RT-R_i \quad \text{Equation 32}$$

$$RT-S_{avg} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m RT-S_i \quad \text{Equation 33}$$

Table 3 การให้อันดับของตัวเร่งปฏิกิริยา (Ranking)

อันดับ	อัตราการเกิดปฏิกิริยาบน RS*	ตำแหน่งบน SS**	อัตราการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดหรือสร้างโค้กในเขตการกำจัด หรือ เขตการสร้างโค้กบน SS**
1 st	High	Coke removal	High
2 nd	Low	Coke removal	High
3 rd	High	Coke removal	Low
4 th	Low	Coke removal	Low
5 th	High	Coke formation	Low
6 th	Low	Coke formation	Low
7 th	High	Coke formation	High
8 th	Low	Coke formation	High

*RS = พื้นผิวความว่องไวดังแสดงใน Figure 2(a)
 **SS = พื้นผิวความเสถียรดังแสดงใน Figure 2(b) และ (c)

5. สร้างพื้นผิวความว่องไว (reactivity surface หรือ RS) และ พื้นผิวความเสถียร (stability surface หรือ SS) ดังแสดงใน Figure 2 โดยที่ RS คือกราฟที่แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยารวมของ DRR ซึ่งเป็นฟังก์ชันของ $RT-R_{avg}$ และ $RT-S_{avg}$ ในขณะที่ SS คือกราฟที่แสดงอัตราการเกิดหรือกำจัดโค้กซึ่งเป็นฟังก์ชันของ $RT-R_{avg}$ and $RT-S_{avg}$. Additionally, Figure 2(b) depicts the coke formation zone, which has coke formation rate higher than coke removal rate, while Figure 2(c) illustrates the coke removal zone, where the coke formation is less than the removal.

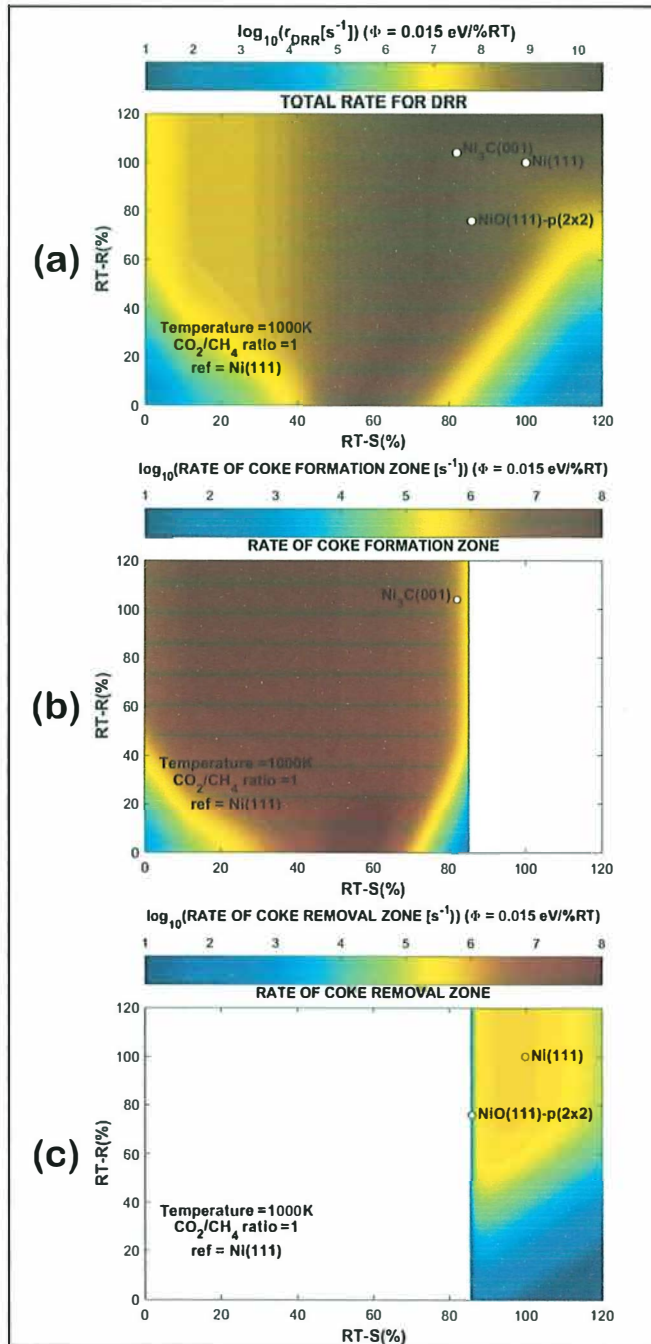


Figure 2 กราฟเชิงลอการิทึมของ (a) พื้นผิวความว่องไว (reactivity surface หรือ RS) คืออัตราการเกิดปฏิกิริยารวมของปฏิกิริยา DRR (ตั้ง Equation 24), (b) พื้นผิวความเสถียร (stability surface หรือ SS) อธิบายอัตราของการเกิดโค้กทั้งหมดทุกปฏิกิริยาในเขตการเกิดโค้ก (coke formation zone) (เกิดจาก Equation 25 - Equation 26) และ (c) พื้นผิวความเสถียร (stability surface หรือ SS) อธิบายอัตราของการเกิดโค้กทั้งหมดทุกปฏิกิริยาในเขตการเกิดโค้ก (coke removal zone) (เกิดจาก Equation 26 - Equation 25) โดยเป็นฟังก์ชันของ reactivity rating (RT-R) และ stability rating (RT-S) ที่อุณหภูมิ 1000 K และความดัน $P_{\text{CH}_4} = P_{\text{CO}_2}$ เท่ากับ 1 บาร์ และความดัน $P_{\text{H}_2} = P_{\text{CO}}$ เท่ากับ 0.1 บาร์

6. ลงจุดคู่อันดับ x และ y ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สนใจลงบน RS และ SS โดย ค่าแกน x คือ $RT-S_{avg}$ และ ค่าแกน y คือ $RT-R_{avg}$ โดยค่า $RT-S_{avg}$ และ $RT-R_{avg}$ บน RS and SS ของตัวเร่งปฏิกิริยาอ้างอิง กำหนดค่าเท่ากับ 100 %RT.
7. วิเคราะห์ RS เพื่อระบุว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในเขตที่มีอัตราการเกิดปฏิกิริยา DRR สูงสื่อถึงความว่องไวที่สูง
8. วิเคราะห์ SS เพื่อระบุว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในเขตการเกิดโค้ก หรือเขตการกำจัดโค้ก รวมถึงอัตราการเกิด หรือ กำจัดโค้กในเขตนั่น ๆ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสถียรต้องอยู่ในเขตการกำจัดโค้กโดยมีอัตราการกำจัดโค้กสุทธิสูง
9. จัดอันดับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สนใจดังแสดงใน Table 3 บนพื้นฐานของเกณฑ์ทางความว่องไวและเสถียร

จากการวิเคราะห์ความว่องไวบน RS ใน Figure 2(a) สามารถสรุปได้ว่าการเพิ่มขึ้นของ stability rating ($RT-S$ หรือ ค่าแกน x) จะเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยจุดที่พบอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดครั้งแรกคือที่ $RT-S$ ประมาณ 60 %RT สำหรับค่าใด ๆ ของ reactivity rating ($RT-R$ หรือ ค่าแกน y) แต่ถ้า $RT-S$ มากเกินไปจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา DRR ลดลงยกเว้นเมื่อค่า $RT-R$ (ค่าแกน y) มีค่าสูงโดย พบอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดครั้งที่สองเมื่อ $RT-R \in [110, 120]$ และ $RT-S \in [70, 120]$ จากการวิเคราะห์จะเห็นได้ว่าค่า $RT-S$ ไม่ควรมีค่าต่ำหรือสูงเกินไป ในขณะที่ $RT-R$ ควรมีค่ามากเพื่อจะออกจากเขตที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ำ จากค่า $RT-S$ และ $RT-R$ ที่เหมาะสมพบว่า

1. เนื่องจากค่า $RT-S$ ที่เหมาะสมซึ่งให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา DRR นั้นมีค่าไม่น้อยหรือมากเกินไปเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอ้างอิง ($Ni(111)$) แปลว่าค่า E_a สำหรับการเกิดโค้กต้องมีค่าต่ำลงในขณะที่การกำจัดโค้กควรเกิดได้ยากขึ้น
2. สำหรับ $RT-R$ ที่เหมาะสมในการแตกตัว CH_4 และ CO_2 ควรมีค่ามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอ้างอิงแปลว่าการแตกตัวต้องง่่านกว่า $Ni(111)$

สำหรับการวิเคราะห์ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาบน SS ใน Figure 2(b) และ 2(c) พบว่า

1. เขตการเกิดโค้ก (Coke formation zone) อยู่ในบริเวณที่ค่า $RT-S$ ต่ำ (แกน x ที่ $RT-S < 85$) พบว่า บริเวณที่พบการเกิดโค้กสูงคือ $RT-S \in [50, 60]$ และ $RT-R \in [0, 20]$ พบว่าเพื่อที่จะไปสู่บริเวณที่เกิดโค้กต่ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีค่า $RT-S$ ต่ำมาก ๆ หรือ สูงมาก ๆ กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอ้างอิง โดยต้องมีค่า $RT-R$ ต่ำ เพื่อเข้าสู่บริเวณมุมซ้ายล่าง หรือ มุมขวาล่างของ SS ยิ่งไปกว่านั้นเพื่อออกจากบริเวณที่เกิดโค้กในทุกกรณีค่า $RT-S$ ต้องมีค่าสูงมากพอเพื่อให้อยู่ในเขตการกำจัดโค้ก (coke removal zone)
2. เขตการกำจัดโค้ก (coke removal zone) สามารถพบได้ที่บริเวณ $RT-S > 85$ ซึ่งอัตราการกำจัดโค้กมากกว่าอัตราการเกิดโค้กทั้งเขตและมีค่าเพิ่มขึ้นที่ค่า $RT-R$ สูง ๆ โดยมีค่าสูงสุดที่บริเวณ $RT-S \in$

[90, 100] และ $RT-R \in [70, 120]$ ดังนั้นเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียร ค่า $RT-S$ ต้องมีค่ามากพอ และค่า $RT-R$ ที่เพิ่มขึ้น (การแตกตัว CH_4 และ CO_2 เกิดได้ง่าย) จะช่วยเพิ่มความเสถียรจากการเพิ่มอัตราการกำจัดโค้ก

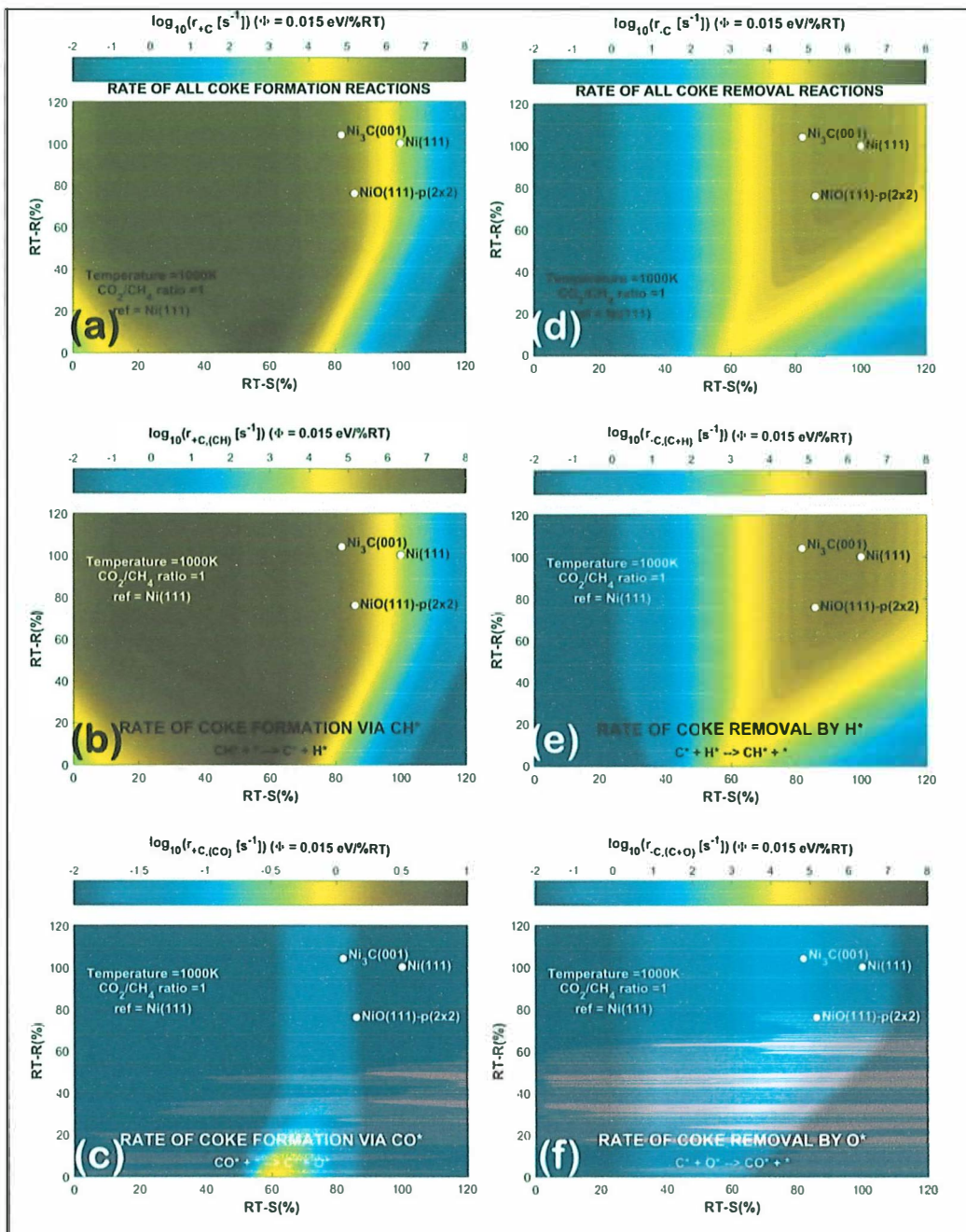


Figure 3 กราฟเชิงลอการิทึมของ (a) การเกิดโค้กรวมจาก CH^* และ CO^* (พจน์ที่ 1 และ 2 ของ Equation 25) (b) การเกิดโค้กจาก CH^* เพียงเท่านั้น (พจน์ที่ 1 ของ equation 7) (c) การเกิดโค้กจาก CO^* เท่านั้น (พจน์ที่ 2 ของ equation 7) (d) การกำจัดโค้กรวมโดย H^* และ O^* (พจน์ที่ 1 และ 2 ของ Equation 26) (e) การกำจัดโค้กโดย H^* เท่านั้น (พจน์ 1 ของ Equation 26) และ (f) การกำจัดโค้กโดย O^* (พจน์ที่ 2 ของ

Equation 26) โดยทุกอัตราการผลิตปฏิกิริยาเป็นฟังก์ชันของ reactivity rating (RT-R) และ stability rating (RT-S) ณ อุณหภูมิ 1000 K ความดัน $P_{CH_4} = P_{CO_2} = 1$ บาร์ และ $P_{H_2} = P_{CO} = 0.1$ บาร์

จากการวิเคราะห์การเกิดโค้กจากปฏิกิริยาลอยจาก CH^* และ CO^* ดังอธิบายใน Figure 3(a) 3(b) และ 3(c) พบว่าโค้กส่วนใหญ่เกิดมาจาก CH^* เนื่องจากอัตราการผลิตโค้กจาก CH^* มีค่าสูงที่สุด ดังนั้นการป้องกันการเกิดโค้กจากการควบคุมปริมาณการผลิต CH^* จึงมีผลมากที่สุด นอกจากนั้นการกำจัดโค้กส่วนใหญ่มาจากปฏิกิริยา hydrogenation โดย H^* ซึ่งมีอัตราการผลิตปฏิกิริยามากกว่า ปฏิกิริยา oxidation โดย O^* อย่างมาก ดังนั้นการส่งเสริมการกำจัดโค้กผ่านปฏิกิริยา hydrogenation จะช่วยเพิ่มความเร็วของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

บทที่ 4 การวิเคราะห์ข้อมูล

4.1 การออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งโดยอ้างอิงจากแนวคิดการประเมินเรตติ้ง

ในบทนี้กล่าวถึงขั้นตอนคัดกรองและเกณฑ์การตัดสินประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเพื่อออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวและเสถียรสำหรับปฏิกิริยา DRR

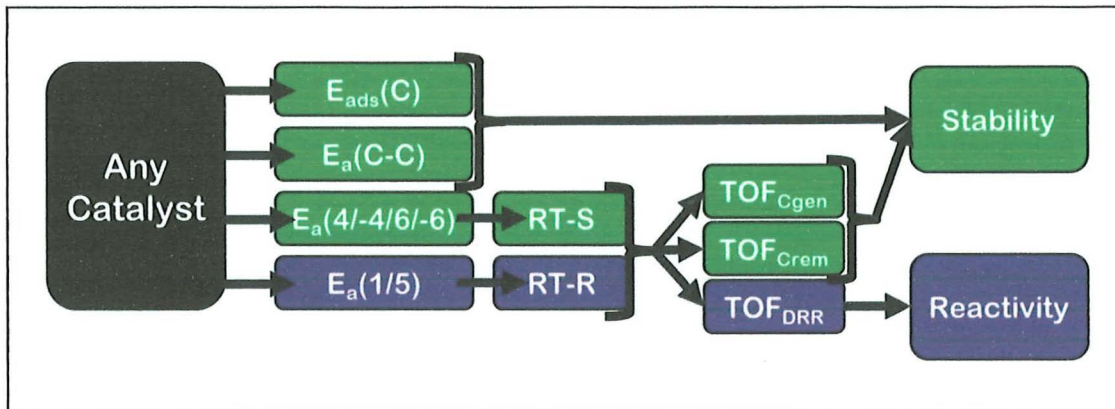


Figure 4 การประเมินความเสถียรและว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา DRR

เพื่อระบุว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สนใจนั้นว่องไวและเสถียรในปฏิกิริยา DRR หรือไม่ ต้องพิจารณาตัวแปรต่อไปนี้คือ พลังงานการดูดซับของสารบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Adsorption energy หรือ E_{ads}) และชุดของพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energies หรือ E_a) ดังแสดงใน Figure 4

1. E_{ads} ของอะตอมคาร์บอน ($E_{ads}(C)$)
2. E_a ของการเกิด C-C จากอะตอมคาร์บอน 2 อะตอม ($E_a(C-C)$)
3. E_a ของการเกิดอะตอมคาร์บอน (C) จาก CH^* (ปฏิกิริยาไปข้างหน้าในขั้นตอนที่ 4 ใน DRR, $E_a(4)$)
4. E_a ของการกำจัดอะตอมคาร์บอน (C) โดย H^* (ปฏิกิริยาย้อนกลับในขั้นตอนที่ 4 ใน DRR, $E_a(-4)$)
5. E_a ของการเกิดอะตอมคาร์บอน (C) จาก CO^* (ปฏิกิริยาย้อนกลับในขั้นตอนที่ 6 ใน DRR, $E_a(-6)$)
6. E_a ของการกำจัดอะตอมคาร์บอน (C) โดย O^* (ปฏิกิริยาไปข้างหน้าในขั้นตอนที่ 6 ใน DRR, $E_a(6)$)
7. E_a ของการแตกตัว CH_4 ครั้งแรก (ปฏิกิริยาไปข้างหน้าในขั้นตอนที่ 1 ใน DRR, $E_a(1)$)
8. E_a ของการแตกตัว CO_2 ครั้งแรก (ปฏิกิริยาไปข้างหน้าในขั้นตอนที่ 5 ใน DRR, $E_a(5)$)

ตัวแปร 2 ตัวแรกสื่อถึงความเสถียรหรือความสามารถในการต้านการเกิดโค้ก (coke-resistant properties) ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเสถียรต่ำจะแสดงค่า $E_{ads}(C)$ ที่แข็งแรง และมีค่า E_a ในการเกิด C-C ต่ำ ($E_a(C-C)$) เนื่องจากการที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับกับโค้กได้แข็งแรงจะทำให้เกิดการปิดบังจุดว่องไว (active site) ทำให้มีจุดที่ใช้เร่งปฏิกิริยาบนผิวลดลงส่งผลโดยตรงต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

[21] และค่า $E_a(C-C)$ ที่ต่ำแสดงถึงการนำไปสู่การเกิดโค้กขนาดใหญ่ได้ง่ายขึ้นและปกคลุมทั้งผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และในปริมาณที่มากขึ้นจะเกิดการอุดตันของรูพรุนตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดการแตกของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดการเสื่อมถาวรของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนตัวแปรอื่น ๆ ที่เหลือนั้นคือตัวแปรที่ใช้คำนวณ RT-S และ RT-R โดยตรงซึ่งนำไปใช้ระบุอัตราการเกิด DRR อัตราการเกิดและกำจัดโค้กดังแสดงใน ratings concept อื่นๆ เราสามารถประเมินความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาได้จาก (1) ความแข็งแรงของการดูดซับ (adsorption strength) (2) พลังงานก่อกัมมันต์ในการเกิดโค้กขนาดใหญ่ (3) อัตราการเกิด และ กำจัดโค้ก ส่วนในการอธิบายความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา DRR สามารถระบุผ่านอัตราการเกิดปฏิกิริยา DRR ได้โดยตรง นอกจากนี้การทราบเขตการเกิดโค้ก (coking zone) ยังทำให้สามารถระบุความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว

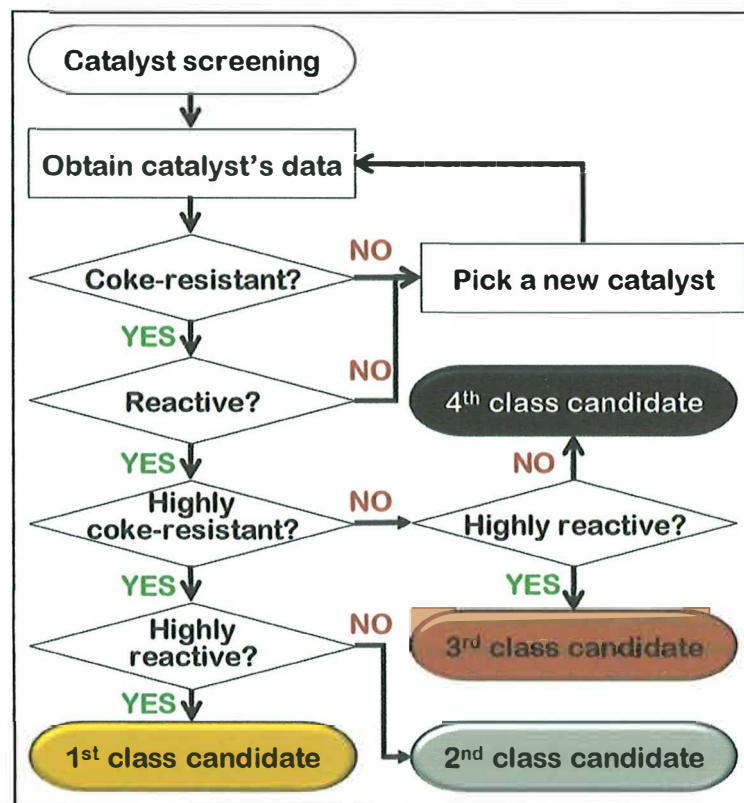


Figure 5 แผนภาพสายงาน (Flow diagram) ของการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา DRR

จากแผนภาพสายงานใน Figure 5 พบว่าจะทำการคัดกรองตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเกณฑ์ความเสถียรก่อนความว่องไวเสมอเนื่องจากอายุการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยาวนานจะช่วยลดค่าใช้จ่ายในการฟื้นฟูสภาพและการทดแทนตัวเร่งปฏิกิริยา (regeneration and/or replacement costs) นอกจากนี้เพื่อที่จะมีความเสถียรที่สูง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สนใจนั้นควรอยู่ในเขตการกำจัดโค้ก (coke-removal zone) ส่วนขั้นตอนต่อมาคือการคัดกรองหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไว เมื่อสิ้นสุดการคัดกรองแต่ละรอบจะสามารถระบุประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็นอันดับขั้นที่ 1st 2nd 3rd และ 4th ซึ่งอันดับนี้สอดคล้องกับอันดับในการคัดกรองโดย ratings ใน Table 3

การจัดประเภทนี้กระทำเพื่อที่จะเรียงลำดับความสำคัญในการคัดกรองตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการทดลอง ซึ่งจะได้ค่าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับความว่องไวและเสถียรเพิ่มเติมคือ ค่าการเปลี่ยน (conversion) ส่วนการสื่อถึงอายุการเร่งปฏิกิริยาหาได้จากการทดลองโดย (1) การหาอัตราการสะสมของโค้กหลังการเร่งปฏิกิริยา (coke deposition rate) ซึ่งคำนวณจากปริมาณโค้กสะสมสุทธิต่อเวลาในการทำปฏิกิริยา (สามารถวัดปริมาณโค้กได้จาก temperature-programmed hydrogenation (TPH) หรือ temperature-programmed oxidation (TPO)) และ (2) ค่าการเปลี่ยนตามเวลา (conversion over time) สื่อถึงอายุการเร่งปฏิกิริยาก่อนที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ในอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่มากพอ

4.2 เกณฑ์การประเมินตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพดี

สำหรับเกณฑ์การประเมินจะวิเคราะห์จาก RS และ SS ดังใน Figure 7 พบกว่าบริเวณที่มีความว่องไวมากและปานกลาง สามารถจัดประเภทได้เป็นเขต R_1 และ R_2 ตามลำดับ และบริเวณที่มีความเสถียรสูงและปานกลางคือบริเวณ S_1 และ S_2 ตามลำดับดังแสดงใน Figure 7

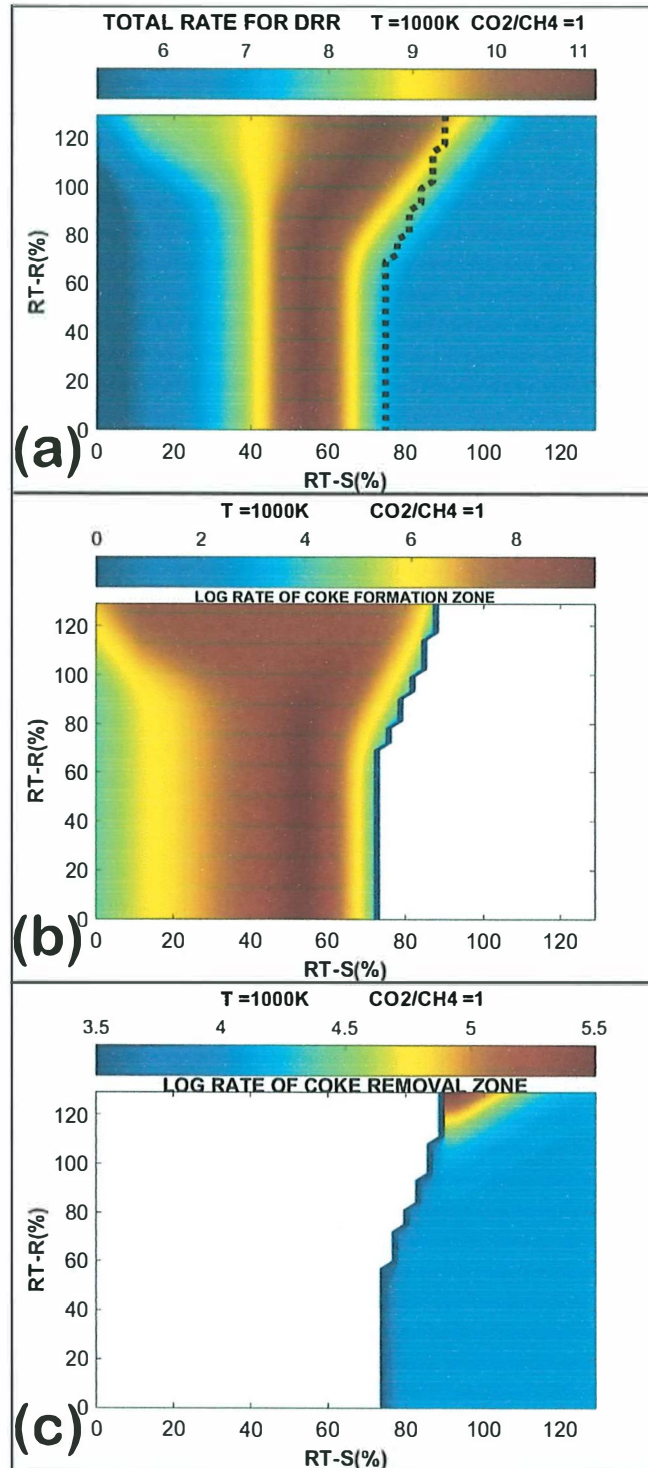


Figure 6 พื้นที่ความว่องไว (RS) แสดงโดย (a) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงลอกการที่มของปฏิกิริยา DRR และพื้นที่ความเสถียร (SS) แสดงโดย (b) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงลอกการที่มของปฏิกิริยาการเกิดโค้กในเขตการเกิดโค้ก (coke-formation zone) และ (c) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงลอกการที่มของปฏิกิริยาการกำจัดโค้กในเขตการกำจัดโค้ก (coke-removal zone) ที่อุณหภูมิ 1000 K และอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าเตาปฏิกรณ์เท่ากับ 1 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาอ้างอิงคือ Ni(111)

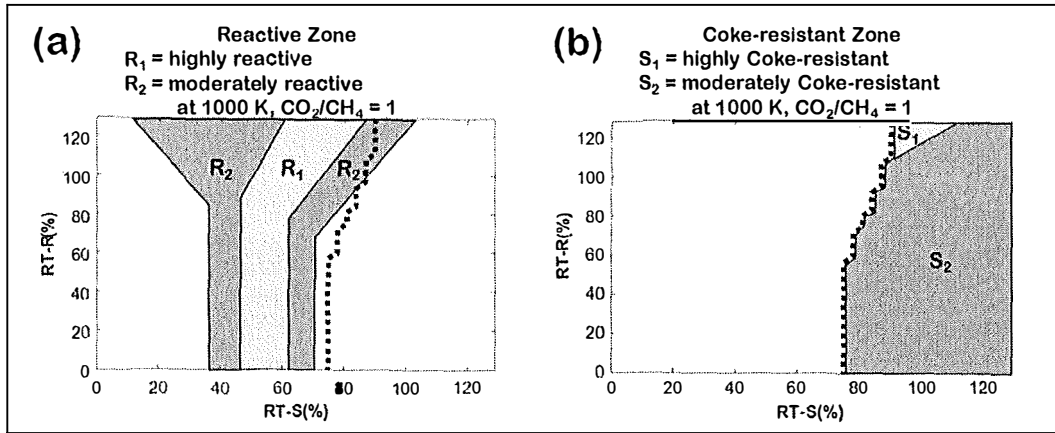


Figure 7 บริเวณที่แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เป็นฟังก์ชันของ RT-S และ RT-R (a) ที่พบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูง (highly reactive zones) บริเวณ R1 และที่มีความว่องไวปานกลาง (moderately reactive zones) บริเวณ R2 และ (b) เขตการกำจัดโค้ก (coke-removal zone) ซึ่งประกอบด้วยบริเวณที่มีอัตราการกำจัดโค้กสูงในบริเวณ S1 (highly coke-resistant zones) และกำจัดโค้กปานกลางบริเวณ S2 (moderately coke-resistant zones) ซึ่งเส้นประแสดงถึงขอบเขตการเกิดโค้ก (coking boundary)

ในบริเวณที่ว่องไว (reactive regions) นั้นจะพบ R_1 อยู่ที่ฝั่งซ้ายของ coking boundary ทั้งหมดซึ่งเป็นเขตการเกิดโค้ก (coke-formation zone) แสดงได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูงนั้นนอกจากจะเร่งปฏิกิริยา DRR แล้วยังเร่งปฏิกิริยาการเกิดโค้กได้เร็วเช่นกัน แปลว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวสูงเพียงอย่างเดียวนั้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับ DRR ไม่ได้เนื่องจากความเสถียรมีค่าลดลง ดังนั้นเป้าหมายในการออกแบบเพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวและยังมีความเสถียรอยู่นั้นพบได้ในตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทที่ 1 (1st class candidate) ซึ่งไม่พบสำหรับปฏิกิริยา DRR อย่างไรก็ตามเราก็ดีพบว่าเราสามารถพบตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทที่ 2 ได้จากการซ้อนกันของบริเวณ R_2 และ S_1 หรือคือ $R_2 \cap S_1$ ซึ่งอยู่ในบริเวณ $RT-S \in [90 \ 105]$ และ $RT-R \in [110 \ 130]$ ดังอธิบายใน Figure 8.

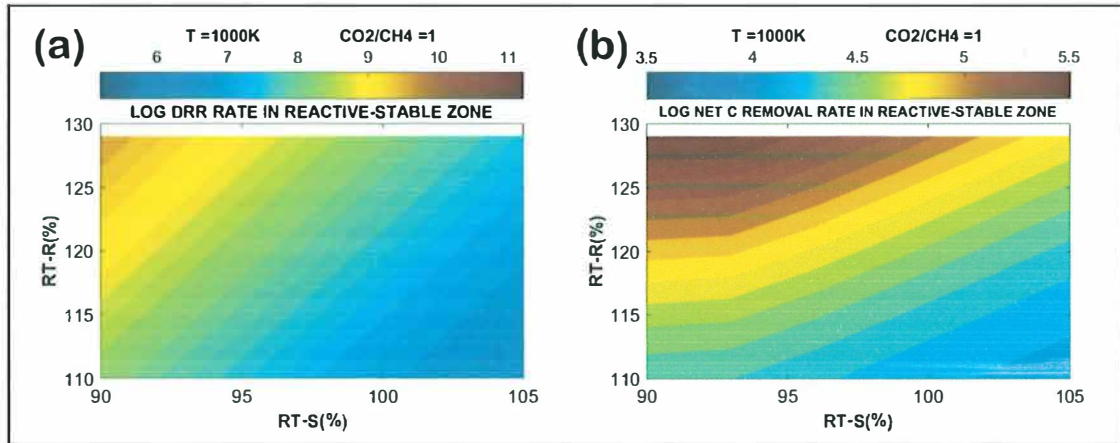


Figure 8 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงลอการิทึมในบริเวณที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวและเสถียร (reactive-stable zone หรือ $R_2 \cap S_1$) ของ (a) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงลอการิทึมของปฏิกิริยาอีฟอร์มมิงแบบแห้งของมีเทน และ (b) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงลอการิทึมของปฏิกิริยาการกำจัดไค้ในเขตการกำจัดไค้ ดังนั้นจากการวิเคราะห์นี้สามารถหาค่า E_a ที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท 2nd class ได้ดังแสดงใน Table 4

Table 4 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์สำหรับปฏิกิริยาย่อยของปฏิกิริยา DRR ในบริเวณ reactive-stable

ตัวแปร	ค่าเรตติ้ง (%RT)		ค่าพลังงานก่อกัมมันต์สำหรับปฏิกิริยาย่อย i (eV)					
	RT-S	RT-R	$E_{a,1}$	$E_{a,5}$	$E_{a,4}$	$E_{a,6}$	$E_{a,-4}$	$E_{a,6}$
ตัวเร่งปฏิกิริยาอ้างอิง Ni(111)	100	100	0.89	0.67	1.38	3.43	0.81	1.59
เขต Reactive-Stable								
ขอบเขตล่าง	90	110	0.4	0.2	1.2	3.3	0.7	1.5
ขอบเขตบน	105	130	0.7	0.5	1.5	3.5	1.0	1.7
ค่าเฉลี่ย	98	120	0.6	0.4	1.3	3.4	0.9	1.6
ค่าเมื่อเทียบกับ ตัวเร่งปฏิกิริยาอ้างอิง	น้อยกว่า	มากกว่า	น้อยกว่า	น้อยกว่า	น้อยกว่า	น้อยกว่า	มากกว่า	มากกว่า

ท้ายที่สุดแล้วการคัดกรองเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท 2nd class ถือเป็นเป้าหมายแรกในการคัดกรองในปฏิกิริยา DRR เพื่อส่งต่อไปให้การคัดกรองทางการทดลอง

บทที่ 5 สรุปผลการศึกษาและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการศึกษา

แนวคิดการให้เรตติ้ง (ratings concept) ถูกพัฒนามาเพื่อคัดกรองหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวและเสถียรเพื่อใช้สำหรับปฏิกิริยาฟอร์หมิงแบบแห้งของมีเทน โดยการวิเคราะห์ค่าเรตติ้งความว่องไว (reactivity rating หรือ RT-R) และ เรตติ้งความเสถียร (stability rating หรือ RT-S) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สนใจ โดยแนวคิดนี้ให้ค่าเรตติ้งของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเปรียบเทียบเขตของค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สนใจกับตัวเร่งปฏิกิริยาอ้างอิง (reference catalyst) บนมาตรวัดเรตติ้ง (rating scale) สมาชิกของเขตเหล่านี้คือค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการเกิดโค้กจาก CH^* และ CO^* และปฏิกิริยา Boudouard และการกำจัดโค้กโดย H^* และ O^* และปฏิกิริยา reverse-Boudouard ในกรณีของการหาค่า RT-S และค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการแตกตัว CH_4 และ CO_2 ในกรณีการหาค่า RT-R เมื่ออ่านค่าคู่อันดับ (RT-S, RT-R) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สนใจ บนพื้นผิวความว่องไว และ พื้นผิวความเสถียร เพื่อระบุค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา DRR และค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาการเกิดโค้กและกำจัดโค้ก นอกจากนี้การอาศัยขอบเขตการเกิดโค้ก (coking zone) จะช่วยให้การคัดกรองหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวและเสถียรพร้อมกันเป็นไปได้อย่างสะดวก โดยถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาใดมีคู่อันดับบน SS อยู่ในเขตการกำจัดโค้กและเป็นตำแหน่งเดียวกับเขตที่ว่องไวใน RS จะจัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา DRR ที่ดีในอุดมคติ และในการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาอุดมคตินั้นการคัดกรองหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสถียรก่อนนั้นมีความสำคัญเป็นอันดับแรกก่อนความว่องไวโดยประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาที่คัดกรองได้สามารถแบ่งได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 1st 2nd 3rd และ 4th class หนึ่งที่เลื่อนไขการดำเนินปกติของ DRR ที่ประมาณ 1000 K และอัตราส่วนสารตั้งต้นเข้าเท่ากัน[1] นั้นเราจะพบได้เพียงแค่ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท 2nd และ 4th

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากผลประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับซึ่งผู้วิจัยได้เสนอคือ

1. เทคนิคการคัดกรองที่แม่นยำสูงขึ้นเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเสถียรภาพ (stability) และความว่องไวสูง (reactivity) สำหรับปฏิกิริยาฟอร์หมิงระหว่างมีเทน ไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์
2. ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการเกิดโค้ก (coking) ในปฏิกิริยาฟอร์หมิงระหว่างมีเทน ไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อใช้ในการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอายุการใช้งานยาวนานขึ้น
3. สามารถลดค่าใช้จ่ายในการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา และ/หรือ การเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst regeneration and replacement) เนื่องจากการเสื่อมสภาพด้วยโค้ก (coking)

ขณะนี้ผลที่ผู้วิจัยได้เสนอนั้นได้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดีปฏิกิริยาฟอร์หมิงระหว่างมีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ แต่สำหรับปฏิกิริยาผสมคือ ปฏิกิริยาฟอร์หมิงระหว่างมีเทน ไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ นั้นต้องทำการพัฒนาวิธีการเพิ่มเติมต่อไป หนึ่งทางผู้วิจัยมีข้อเสนอแนะคือ ทำการพัฒนาและทดสอบความแม่นยำเทคนิคการ

เอกสารอ้างอิง

- [1] J.H. Edwards, A.M. Maitra, The Chemistry of Methane Reforming with Carbon-Dioxide and Its Current and Potential Applications, *Fuel Processing Technology*, 42 (1995) 269-289.
- [2] M.E. Dry, The Fischer-Tropsch process: 1950-2000, *Catal Today*, 71 (2002) 227-241.
- [3] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity, *Applied Catalysis A: General*, 142 (1996) 73-96.
- [4] D. San-José-Alonso, J. Juan-Juan, M.J. Illán-Gómez, M.C. Román-Martínez, Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane, *Applied Catalysis A: General*, 371 (2009) 54-59.
- [5] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics, *Applied Catalysis A: General*, 142 (1996) 97-122.
- [6] B. Djebbari, V.M. Gonzalez-Delacruz, D. Halliche, K. Bachari, A. Saadi, A. Caballero, J.P. Holgado, O. Cherifi, Promoting effect of Ce and Mg cations in Ni/Al catalysts prepared from hydrotalcites for the dry reforming of methane, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 111 (2014) 259-275.
- [7] J.L. Lu, B. Liu, J.P. Greeley, Z.X. Feng, J.A. Libera, Y. Lei, M.J. Bedzyk, P.C. Stair, J.W. Elam, Porous Alumina Protective Coatings on Palladium Nanoparticles by Self-Poisoned Atomic Layer Deposition, *Chem Mater*, 24 (2012) 2047-2055.
- [8] B. Qiao, A. Wang, X. Yang, L.F. Allard, Z. Jiang, Y. Cui, J. Liu, J. Li, T. Zhang, Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt1/FeOx, *Nat Chem*, 3 (2011) 634-641.
- [9] Y.A. Zhu, D. Chen, X.G. Zhou, W.K. Yuan, DFT studies of dry reforming of methane on Ni catalyst, *Catal Today*, 148 (2009) 260-267.
- [10] J. Wei, E. Iglesia, Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts, *J Catal*, 224 (2004) 370-383.
- [11] C. Fan, Y.-A. Zhu, M.-L. Yang, Z.-J. Sui, X.-G. Zhou, D. Chen, Density Functional Theory-Assisted Microkinetic Analysis of Methane Dry Reforming on Ni Catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54 (2015) 5901-5913.
- [12] Z.Y. Wang, X.M. Cao, J.H. Zhu, P. Hu, Activity and coke formation of nickel and nickel carbide in dry reforming: A deactivation scheme from density functional theory, *J Catal*, 311 (2014) 469-480.
- [13] S. Praserttham, B. Jongsomjit, Observation on Different Turnover Number in Two-phase Acid-catalyzed Esterification of Dilute Acetic Acid and 1-Heptanol, *Catal Lett*, 130 (2009) 583-587.
- [14] S. Praserttham, P. Wongmaneevil, B. Jongsomjit, Investigation of different modifiers for nanocrystal zirconia on W/ZrO₂ catalysts via esterification, *J Ind Eng Chem*, 16 (2010) 935-940.
- [15] C.H. Bartholomew, Mechanisms of catalyst deactivation, *Applied Catalysis A: General*, 212 (2001) 17-60.
- [16] A.H. Motagamwala, J.A. Dumesic, Analysis of reaction schemes using maximum rates of constituent steps, *P Natl Acad Sci USA*, 113 (2016) E2879-E2888.
- [17] C. Stegelmann, A. Andreasen, C.T. Campbell, Degree of Rate Control: How Much the Energies of Intermediates and Transition States Control Rates, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 8077-8082.
- [18] J. Greeley, Theoretical Heterogeneous Catalysis: Scaling Relationships and Computational Catalyst Design, *Annu Rev Chem Biomol*, 7 (2016) 605-635.
- [19] S. Srihiranpullo, P. Praserttham, A new approach of coke characterization on metal and support for Pt/Al₂O₃ by combination of Al₂O₃ and Pt/SiO₂, *Catalysis Today*, 93-95 (2004) 723-727.
- [20] P.G. Menon, Coke on Catalysts - Harmful, Harmless, Invisible and Beneficial Types, *J Mol Catal*, 59 (1990) 207-220.
- [21] C.H. Bartholomew, Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation, *Catal Rev*, 24 (1982) 67-112.
- [22] L.J.E. Hofer, E.M. Cohn, W.C. Peebles, The Isothermal Decomposition of Nickel Carbide, *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 54 (1950) 1161-1169.

- [23] I. Czekaj, F. Loviat, F. Raimondi, J. Wambach, S. Biollaz, A. Wokaun, Characterization of surface processes at the Ni-based catalyst during the methanation of biomass-derived synthesis gas: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), *Applied Catalysis A: General*, 329 (2007) 68-78.
- [24] P. Weinberger, Revisiting Louis de Broglie's famous 1924 paper in the *Philosophical Magazine*, *Philosophical Magazine Letters*, 86 (2006) 405-410.
- [25] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, *Annalen der Physik*, 384 (1926) 361-376.
- [26] J.G. Lee, *Computational Materials Science: An Introduction*, Second Edition, CRC Press 2016.
- [27] D. Sholl, J.A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, Wiley 2009.
- [28] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, 140 (1965) A1133-A1138.
- [29] W. Pauli, Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren, *Zeitschrift für Physik*, 31 (1925) 765-783.
- [30] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys Rev B*, 50 (1994) 17953-17979.
- [31] G. Kresse, Ab-Initio Molecular-Dynamics for Liquid-Metals, *J Non-Cryst Solids*, 193 (1995) 222-229.
- [32] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys Rev B*, 54 (1996) 11169-11186.
- [33] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comp Mater Sci*, 6 (1996) 15-50.
- [34] G. Kresse, J. Hafner, Ab-Initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium, *Phys Rev B*, 49 (1994) 14251-14269.
- [35] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys Rev Lett*, 77 (1996) 3865-3868.
- [36] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple (vol 77, pg 3865, 1996), *Phys Rev Lett*, 78 (1997) 1396-1396.
- [37] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special Points for Brillouin-Zone Integrations, *Phys Rev B*, 13 (1976) 5188-5192.
- [38] M. Methfessel, A.T. Paxton, High-Precision Sampling for Brillouin-Zone Integration in Metals, *Phys Rev B*, 40 (1989) 3616-3621.
- [39] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I, *Phys Rev B*, 44 (1991) 943-954.
- [40] C. Ebensperger, B. Meyer, First-principles study of the reconstruction and hydroxylation of the polar NiO(111) surface, *physica status solidi (b)*, 248 (2011) 2229-2241.
- [41] A. Rohrbach, J. Hafner, G. Kresse, Molecular adsorption on the surface of strongly correlated transition-metal oxides: A case study for CO/NiO(100), *Phys Rev B*, 69 (2004) 075413.
- [42] O. Bengone, M. Alouani, P. Blöchl, J. Hugel, Implementation of the projector augmented-wave LDA+U method: Application to the electronic structure of NiO, *Phys Rev B*, 62 (2000) 16392-16401.
- [43] O. Bengone, M. Alouani, J. Hugel, P. Blöchl, LDA+U calculated electronic and structural properties of NiO(001) and NiO(111) p(2x2) surfaces, *Computational Materials Science*, 24 (2002) 192-198.
- [44] W.-B. Zhang, B.-Y. Tang, Stability of the polar NiO(111) surface, *The Journal of Chemical Physics*, 128 (2008) 124703.
- [45] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jonsson, A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, *J Chem Phys*, 113 (2000) 9901-9904.
- [46] G. Henkelman, H. Jonsson, Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points, *J Chem Phys*, 113 (2000) 9978-9985.

- [47] G. Ramos-Sanchez, S. Praserthdam, F. Godinez-Salomon, C. Barker, M. Moerbe, H.A. Calderon, L.A. Lartundo, M.A. Leyva, O. Solorza-Feria, P.B. Balbuena, Challenges of modelling real nanoparticles: Ni@Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Phys Chem Chem Phys*, 17 (2015) 28286-28297.
- [48] S. Praserthdam, P.B. Balbuena, Effects of oxygen coverage, catalyst size, and core composition on Pt-alloy core-shell nanoparticles for oxygen reduction reaction, *Catal Sci Technol*, 6 (2016) 5168-5177.
- [49] M.G. Jiao, K. Li, W. Guan, Y. Wang, Z.J. Wu, A. Page, K. Morokuma, Crystalline Ni₃C as both carbon source and catalyst for graphene nucleation: a QM/MD study, *Sci Rep-Uk*, 5 (2015).
- [50] S.G. Josh, U. Jamal, R.C. Thomas, K.B. Nelli, K.W. Angela, First-principle study of structure and stability of nickel carbides, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22 (2010) 445503.
- [51] C.A.J. Fisher, Molecular dynamics simulations of reconstructed NiO surfaces, *Scripta Materialia*, 50 (2004) 1045-1049.
- [52] D. Wolf, Reconstruction of NaCl surfaces from a dipolar solution to the Madelung problem, *Phys Rev Lett*, 68 (1992) 3315-3318.
- [53] H. Kuhlenbeck, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, Well-Ordered Transition Metal Oxide Layers in Model Catalysis – A Series of Case Studies, *Chemical Reviews*, 113 (2013) 3986-4034.
- [54] L. Foppa, M.-C. Silaghi, K. Larmier, A. Comas-Vives, Intrinsic reactivity of Ni, Pd and Pt surfaces in dry reforming and competitive reactions: Insights from first principles calculations and microkinetic modeling simulations, *J Catal*, 343 (2016) 196-207.
- [55] H. Eyring, The Activated Complex in Chemical Reactions, *The Journal of Chemical Physics*, 3 (1935) 107-115.
- [56] X.-M. Cao, R. Burch, C. Hardacre, P. Hu, An understanding of chemoselective hydrogenation on crotonaldehyde over Pt(111) in the free energy landscape: The microkinetics study based on first-principles calculations, *Catal Today*, 165 (2011) 71-79.
- [57] J. Cheng, P. Hu, Utilization of the Three-Dimensional Volcano Surface To Understand the Chemistry of Multiphase Systems in Heterogeneous Catalysis, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 10868-10869.

ภาคผนวก ก. ชุดคำสั่งในภาษาแมทแล็บสำหรับวิธีการวัดประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

```

1  Matlab code for the calculation of surface coverage of all species at all
    (RT-S, RT-R) indexes

                                Declare parameters
syms th th_CH3 th_CH2 th_CH th_CO th_O th_C th_H
syms k1 k2 k3 k4 k5 k6 k7 k8 k9 k10 k11
syms k_1 k_2 k_3 k_4 k_5 k_6 k_7 k_8
syms P_CH4 P_CO2 P_H2 P_CO P_O yCH4 yCO2
                                Specify operating temperature and CO2/CH4 ratio
T = 1000; % K
CMratio = 1;

                                Specify values of constants
kB = 8.617e-5; %eV/K
h = 4.135e-15; %eV*s

                                Calculation of each species pressure
PCH4CO2 = 2; PCOH2 = 0.2; Ptot = PCH4CO2+PCOH2;
P_CH4 = PCH4CO2/(CMratio+1); P_CO2 = P_CH4*CMratio; P_H2 = 0.1; P_CO = 0.1; P_O =
P_CH4+P_CO2+P_H2+P_CO;
yCH4 = (P_CH4/P_O); yCO2 = (P_CO2/P_O); yH2 = (P_H2/P_O); yCO = (P_CO/P_O);
                                Specify all elementary Ea for reference catalyst
%all Ea and ki {Ea ref = Ni(111), Fan et al.(2014)}
Ea_f0 = [0.91, 0.70, 0.35, 1.33, 0.67, 1.59];
Ea_r0 = [0.90, 0.63, 0.69, 0.81, 1.65, 2.94];
refcat = 'ref = Ni(111)';
                                Specify the range of RT-S and RT-R on the RS and SS
                                (in this case from ratings of 0-120 %RT)
RT = (0:3:120);

                                Pre-specify the zeros matrix for each Ea for faster iteration
Eax = zeros(size(RT,2));
Ea1 = Eax; Ea5 = Eax; Ea_4 = Eax; Ea_6 = Eax;
nk1 = Eax; nk5 = Eax; nk_4 = Eax; nk_6 = Eax;
Ea4 = Eax; Ea6 = Eax; nk4 = Eax; nk6 = Eax;
Ansth = Eax; Ansth_CH3 = Eax; Ansth_CH2 = Eax; Ansth_CH = Eax;
Ansth_O = Eax; Ansth_C = Eax; Eax; Ansth_H = Eax; Ansth_CO = Eax;
rCH4 = Eax; rCO2 = Eax; CHECK = Eax;
Ansr1 = Eax;Ansr2 = Eax;Ansr3 = Eax;Ansr4 = Eax;Ansr5 = Eax;Ansr6 = Eax;
                                Specify the ratings scale ratio (unit of eV/%RT)
phivalue = 0.015; %eV/%RT
                                Specify the default value of the reference catalyst, Ni(111)
% from TST: k(i) = (kB*T/h)*exp(-(EaX(i)-dSX(i)*T)/kB/T)
k1 = 1.01e-2; %k1 = nk1(m);
k2 = 1.83e10; %k2 = nk2(m);
k3 = 1.31e12; %k3 = nk3(m);
k4 = 3.18e7; %k4 = nk4(i);
k5 = 1.82e8; %k5 = nk5(m);
k6 = 4.91e5; %k6 = nk6(i);
k7 = 7.16e7;
k8 = 1.03e6;
k_1 = 1.42e10; %k_1 = nk_(1);
k_2 = 2.16e10; %k_2 = nk_(2);
k_3 = 2.81e10; %k_3 = nk_(3);
k_4 = 6.72e9; %k_4 = nk_4(i);
k_5 = 5.47e5; %k_5 = nk_(5);
k_6 = 3.69e-3; %k_6 = nk_6(i);
k_7 = 2.7e1;
k_8 = 4.89;

                                Add the ZPE, thermal (U) and entropy (S) correction to the Ea
% This is the correction for the Ea by adding ZPE, U and S in eV
% now we have real G for the calculation of the ki
corf = [1.45,-0.11,-0.18,-0.16,1.57,0,0,0]; % correction for forward reaction
corr = [0,-0.08,-0.21,-0.14,0.04,0.15,0,0]; % correction for reverse reaction
                                Calculation of the new Ea at each (RT-S, RT-R) on the plot
for i=1:size(RT,2) %Ea change for step 1 4 -4 5 6 -6

```



```

%RT-S : 4 6      %RT-R : 1 -4 5 -6
phi = -phival; %reverse relation for Ea 1, -4, 5, 6
Ea1(i) = Ea_f0(1)+(phi*(RT(i)-100));
Ea_4(i) = Ea_r0(4)+(phi*(RT(i)-100));
Ea5(i) = Ea_f0(5)+(phi*(RT(i)-100));
Ea6(i) = Ea_f0(6)+(phi*(RT(i)-100));
phi = phival; %direct relation for Ea 4, -6
Ea_6(i) = Ea_r0(6)+(phi*(RT(i)-100));
Ea4(i) = Ea_f0(4)+(phi*(RT(i)-100));
    Check if the calculate value of Ea at the location is less than zero, if so, set it
    to zero. (since Ea must remain positive)
if Ea1(i)<0
    Ea1(i) = 0;
end
if Ea_4(i)<0
    Ea_4(i) = 0;
end
if Ea5(i)<0
    Ea5(i) = 0;
end
if Ea_6(i)<0
    Ea_6(i) = 0;
end
if Ea4(i)<0
    Ea4(i) = 0;
end
if Ea6(i)<0
    Ea6(i) = 0;
end
end

                                Calculation of rate constant (ki)
% with ZPE/U/S correction
nk1(i) = kB*T/h*exp(-(Ea1(i)+corf(1))/kB/T);
nk_4(i) = kB*T/h*exp(-(Ea_4(i)+corr(4))/kB/T);
nk5(i) = kB*T/h*exp(-(Ea5(i)+corf(5))/kB/T);
nk6(i) = kB*T/h*exp(-(Ea6(i)+corf(6))/kB/T);
nk_6(i) = kB*T/h*exp(-(Ea_6(i)+corr(6))/kB/T);
nk4(i) = kB*T/h*exp(-(Ea4(i)+corf(4))/kB/T);
end
N = size(Ea_f0, 2);
Ea = zeros(1,N); nk = zeros(1,N); Ea_ = zeros(1,N); nk_ = zeros(1,N);
for i = 1:N %constant Ea -1 2 -2 3 -3 -5 (use Ea(i))
if i ~= 1&&i ~= 4&&i ~= 5&&i ~= 6
Ea(i) = Ea_f0(i);
nk(i) = kB*T/h*exp(-(Ea(i)+corf(i))/kB/T);
end
if i ~= 4&&i ~= 6
Ea_(i) = Ea_r0(i);
nk_(i) = kB*T/h*exp(-(Ea_(i)+corr(i))/kB/T);
end
end
end

                                Start solving for all surface coverage (theta)
for m=1:size(RT,2) % this is RT-R loop
for i=1:size(RT,2) % this is RT-S loop (z change)
% i for RT-S = 4 6 -4 -6 % m for RT-R = 1 5
clearvars th th_CH3 th_CH2 th_CH th_CO th_O th_C th_H;
syms th th_CH3 th_CH2 th_CH th_CO th_O th_C th_H
%constant Ea -1 2 -2 3 -3 -5 7 8 -7 -8
k1 = nk1(m);
k2 = nk(2);
k3 = nk(3);
k4 = nk4(i);
k5 = nk5(m);
k6 = nk6(i);
k_1 = nk_(1);
k_2 = nk_(2);
k_3 = nk_(3);
k_4 = nk_4(i);
k_5 = nk_(5);

```

```

k_6 = nk_6(i);
K7 = k7/k_7; K8 = k8/k_8;
th_H = th*(yH2/K7)^0.5;
th_CO = th*(yCO/K8);

r1 = (k1*yCH4*th*th)-(k_1*th_CH3*th_H);
r2 = (k2*th_CH3*th)-(k_2*th_CH2*th_H);
r3 = (k3*th_CH2*th)-(k_3*th_CH*th_H);
r4 = (k4*th_CH*th)-(k_4*th_C*th_H);
r5 = (k5*yCO2*th*th)-(k_5*th_CO*th_O);
r6 = (k6*th_C*th_O)-(k_6*th_CO*th);
eq1 = r1-r2 ==0; %CH3
eq2 = r2-r3 ==0; %CH2
eq3 = r3-r4 ==0; %CH
eq4 = r4-r6 ==0; %C
eq5 = r5-r6 ==0; %O

%solve eq1 to get CH3 = f(CH2)
eqCH3 = solve(eq1, th_CH3);
%sub CH3 = f(CH2) into eq2
eq2 = subs(eq2, th_CH3, eqCH3);
%solve eq1 to get CH2 = f(CH)
eqCH2 = solve(eq2, th_CH2);
? solve eq5 for O = f(C)
eqO = solve(eq5, th_O);
% get eqZ = eq4-eq5 = f(CH, C, O)
eqZ = eq4-eq5;
% sub th_CH2
eq3 = subs(eq3, th_CH2, eqCH2);
% solve eq3 for CH = f(C)
eqCH = solve(eq3, th_CH);
% subs eqZ to be f(C) only
% sub th_CH and th_O
eqZ = subs(eqZ, { th_CH, th_O }, { eqCH, eqO });

% solve for th_C
th_C = solve(eqZ, th_C);
%For Matlab ver. 2012-4 % Positive answer is picked first
th_C = th_C(1);
version = 'Matlab 2012-14';
%For Matlab ver. 2016 % Positive answer is picked second
%th_C = th_C(2);
%version = 'Matlab 2016';
%sub back and find all coverage
% CH = f(C)
th_CH = subs(th_CH, th_C);
% CH2 = f(CH) = f(C)
th_CH2 = subs(th_CH2, th_CH);
% O = f(C)
th_O = subs(th_O, th_C);
% CH3 = f(CH2) = f(CH) = f(C)
th_CH3 = subs(th_CH3, th_CH2);
% carry out total site balance sum(th,i) = 1 %don't change
eqth = 1 - th_CH3 - th_CH2 - th_CH - th_C - th_H - th_O - th_CO-th;
% solve th from the total site balance
solveth = solve(eqth, th);
?In this calculation, ANS = f(RT-R, RT-S)
% pick only positive th
Ansth(i,m) = solveth(1);
%solve for each coverage
Ansth_CH(i,m) = double(subs(th_CH, Ansth(i,m)));
Ansth_CH2(i,m) = double(subs(th_CH2, Ansth(i,m)));
Ansth_CH3(i,m) = double(subs(th_CH3, Ansth(i,m)));
Ansth_C(i,m) = double(subs(th_C, Ansth(i,m)));
Ansth_H(i,m) = double(subs(th_H, Ansth(i,m)));
Ansth_CO(i,m) = double(subs(th_CO, Ansth(i,m)));
Ansth_O(i,m) = double(subs(th_O, Ansth(i,m)));
end %end of RT-S loop
end %end of RT-R loop

```

```

rCH4(m,i) = double(k1*yCH4*Ansth(i,m)^2);
      Get rate for each coke formation and removal reaction
% BD = 0.5*(2*r8R) + (0.5)*r6R + (0.5)*r5R
% RBD = 0.5*(2*r8F) + (0.5)*r6F + (0.5)*r5F
rCgenCH(m,i) = (k4*Ansth_CH(i,m)*Ansth(i,m));
rCgenCO(m,i) = (k_6*Ansth_CO(i,m)*Ansth(i,m));
rBD(m,i) = 0.5*2*Ansr8R(m,i)+0.5*Ansr6R(m,i)+0.5*Ansr5R(m,i);
rCremH(m,i) = (k_4*Ansth_C(i,m)*Ansth_H(i,m));
rCremO(m,i) = (k6*Ansth_C(i,m)*Ansth_O(i,m));
rRBD(m,i) = 0.5*2*Ansr8F(m,i)+0.5*Ansr6F(m,i)+0.5*Ansr5F(m,i);
      Get total coke formation rate
%total coke formation
rCgen(m,i) = ((k4*Ansth_CH(i,m)*Ansth(i,m))+(k_6*Ansth_CO(i,m)*Ansth(i,m)));
rCgenrev(m,i) = Ansr4(m,i)+(-Ansr6(m,i));
rCgenBD(m,i) = rCgen(m,i)+rBD(m,i);
      Get total coke removal rate
%total coke removal
rCrem(m,i) = (k_4*Ansth_C(i,m)*Ansth_H(i,m))+(k6*Ansth_C(i,m)*Ansth_O(i,m));
rCremBD(m,i) = rCrem(m,i)+rRBD(m,i);
      Generate coking zone
rCtotBD(m,i) = rCremBD(m,i)-rCgenBD(m,i); %this is to make coking zone

      Eliminate negative rates and calculate the log rate
% this is to eliminate negative rate. When in log plot, the rate at any location
with negative rate is assigned to -100 to avoid plotting of that location
if rCH4(m,i)>0
    LOG10rCH4(m,i) = log10(rCH4(m,i));
    LOG10_rCH4(m,i) = -100;
end
if rCgenBD(m,i)>0 %total C gen (CO* + CH* + ED)
    LOG10rCgenBD(m,i) = log10(rCgenBD(m,i));
end
if rCremBD(m,i)>0 %total C rem (O* + H* + RBD)
    LOG10rCremBD(m,i) = log10(rCremBD(m,i));
end
if rBD(m,i)>0
    LOG10rBDrev(m,i) = log10(rBDrev(m,i));
end
if rRBD(m,i)>0
    LOG10rRBDrev(m,i) = log10(rRBDrev(m,i));
end
if rBD(m,i)>0
    LOG10rBD(m,i) = log10(rBD(m,i));
end
if rRBD(m,i)>0
    LOG10rRBD(m,i) = log10(rRBD(m,i));
end
if rCO2(m,i)>0
    LOG10rCO2(m,i) = log10(rCO2(m,i));
    LOG10_rCO2(m,i) = -100;
end
if Ansr1(m,i)>0
    LOG10r1(m,i) = log10(Ansr1(m,i));
    LOG10r_1(m,i) = -100;
end
if Ansr2(m,i)>0
    LOG10r2(m,i) = log10(Ansr2(m,i));
    LOG10r_2(m,i) = -100;
end
if Ansr3(m,i)>0
    LOG10r3(m,i) = log10(Ansr3(m,i));
    LOG10r_3(m,i) = -100;
end
if Ansr4(m,i)>0
    LOG10r4(m,i) = log10(Ansr4(m,i));
    LOG10r_4(m,i) = -100;
end
if Ansr5(m,i)>0

```

```

        LOG10r5(m,i) = log10(Ansr5(m,i));
        LOG10r_5(m,i) = -100;
end
if Ansr6(m,i)>0
    LOG10r6(m,i) = log10(Ansr6(m,i));
    LOG10r_6(m,i) = -100;
end
if rCtotBD(m,i)>0%more C removal
    LOG10rCremtotBD(m,i) = log10(rCtotBD(m,i));
    LOG10rCgentotBD(m,i) = -100;
end
if Ansr_4(m,i)>0
    LOG10r_4(m,i) = log10(Ansr_4(m,i));
end
if Ansr_6(m,i)>0
    LOG10r_6(m,i) = log10(Ansr_6(m,i));
end
if rDRR(m,i)>0
    LOG10rDRR(m,i) = log10(rDRR(m,i));
end
% This is the individual step to generate/remove coke
if rCgenCH(m,i)>0
    LOG10rCgenCH(m,i) = log10(rCgenCH(m,i));
end
if rCgenCO(m,i)>0
    LOG10rCgenCO(m,i) = log10(rCgenCO(m,i));
end
if rCremH(m,i)>0
    LOG10rCremH(m,i) = log10(rCremH(m,i));
end
if rCremO(m,i)>0
    LOG10rCremO(m,i) = log10(rCremO(m,i));
end
% this is to eliminate negative rate
if rDRR(m,i)<0
    LOG10rDRR(m,i) = -100;
end
if rCgenBD(m,i)<0 %total C gen (CO* + CH* + BD)
    LOG10rCgenBD(m,i) = -100;
end
if rCremBD(m,i)<0 %total C rem (O* + H* + RBD)
    LOG10rCremBD(m,i) = -100;
end
if rBD(m,i)<0
    LOG10rBD(m,i) = -100;
end
if rRBD(m,i)<0
    LOG10rRBD(m,i) = -100;
end
if rCH4(m,i)<0
    LOG10rCH4(m,i) = -100;
    LOG10_rCH4(m,i) = log10(-rCH4(m,i));
end
if Ansr1(m,i)<0
    LOG10r1(m,i) = -100;
    LOG10r_1(m,i) = log10(-Ansr1(m,i));
end
if Ansr2(m,i)<0
    LOG10r2(m,i) = -100;
    LOG10r_2(m,i) = log10(-Ansr2(m,i));
end
if Ansr3(m,i)<0
    LOG10r3(m,i) = -100;
    LOG10r_3(m,i) = log10(-Ansr3(m,i));
end
if Ansr4(m,i)<0
    LOG10r4(m,i) = -100;
    LOG10r_4(m,i) = log10(-Ansr4(m,i));
end
end

```

```

if Ansr5(m,i)<0
    LOG10r5(m,i) = -100;
    LOG10r_5(m,i) = log10(-Ansr5(m,i));
end
if Ansr6(m,i)<0
    LOG10r6(m,i) = -100;
    LOG10r_6(m,i) = log10(-Ansr6(m,i));
end
if rAll(m,i)<0
    LOG10rAll(m,i) = -100;
end
if rCgen(m,i)<0
    LOG10rCgen(m,i) = -100;
end
if rCrem(m,i)<0
    LOG10rCrem(m,i) = -100;
end
if rCtotBD(m,i)<0 %more C formation
    LOG10rCremtotBD(m,i) = -100;
    LOG10rCgentotBD(m,i) = log10(abs(rCtotBD(m,i)));
end
% This is the individual step to generate/remove coke
if rCgenCH(m,i)<0
    LOG10rCgenCH(m,i) = -100;
end
if rCgenCO(m,i)<0
    LOG10rCgenCO(m,i) = -100;
end
if rCremH(m,i)<0
    LOG10rCremH(m,i) = -100;
end
if rCremO(m,i)<0
    LOG10rCremO(m,i) = -100;
end
end %end of RT-S loop
end %end of RT-R loop

```

ลงชื่อ...ศุภฤกษ์ ประเสริฐธรรม.....ผู้รับทุน
(อ.ดร.ศุภฤกษ์ ประเสริฐธรรม)
วันที่ 21/ธันวาคม/2562

ลงชื่อ...ปิยะสาร ประเสริฐธรรม.....อาจารย์อาวุโส
(ศ.ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม)
วันที่ 21/ธันวาคม/2562