



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการรีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำของกลีเซอรอล
โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิดต่างๆ

โดย ผศ.ดร. สิทธิพงษ์ เพ็งพานิช และคณะ

พฤษภาคม พ.ศ. 2555

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการรีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำของกลีเซอรอล
โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิดต่างๆ

คณะผู้วิจัย

1. ผศ.ดร. สิทธิพงษ์ เพ็งพานิช
2. รศ.ดร. วิษณุ มีอยู่
3. รศ.ดร. มะลิ หุ่นสม
4. รศ.ดร. ชีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์
5. นาย นาถพงศ์ จีรวรากุล

สังกัด

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษาและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5180216
ชื่อโครงการ: การรีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิดต่าง ๆ
ชื่อนักวิจัย : ผศ. ดร. สิทธิพงษ์ เพ็งพานิช ม.เทคโนโลยีมหานคร
E-mail Address : s.pengpanich@gmail.com
ระยะเวลาโครงการ: 4 ปี

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของตัวรองรับโลหะนิกเกิล (α -Al₂O₃, Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, MgO และ TiO₂) อุณหภูมิ (227 ถึง 247 องศาเซลเซียส) และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไอน้ำอิ่มตัว (1.1 ถึง 1.5) ต่อกัมมันตภาพและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง จากผลการทดลองพบว่า ค่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ขึ้นกับชนิดของตัวรองรับและอุณหภูมิ โดย Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลสูงที่สุด รองลงมาคือ Ni/ α -Al₂O₃ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MgO และ Ni/TiO₂ มีค่าต่ำมาก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ มีการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลสูง พื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยาที่มากกว่า และไม่เกิดเป็นสารละลายของแข็งระหว่างโลหะนิกเกิลกับตัวรองรับ ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากปฏิกิริยา คือ CO₂, H₂, CH₄ และ CO โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ให้อัตราการเกิด H₂, CO₂ และ CH₄ สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ α -Al₂O₃ เนื่องจาก CeO₂ ในสารละลายของแข็ง Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ช่วยสนับสนุนปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซิฟิเคชันร่วมกับปฏิกิริยาเมทาเนชันของ CO และ/หรือ CO₂ ได้เป็น CH₄ นอกจากนี้ยังพบ 1,2-โพรเพนไดออลในผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ α -Al₂O₃ และ Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ อีกด้วย เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นพบว่ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลและอัตราการเกิด H₂, CO₂ และ CH₄ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ และ Ni/ α -Al₂O₃ มีค่าเพิ่มขึ้น แต่ในขณะที่ร้อยละการเลือกเกิด 1,2-โพรเพนไดออลมีค่าลดลง ส่วนอัตราการเกิดของ CO ไม่เปลี่ยนแปลง ถึงแม้ว่าการเพิ่มความดันของระบบไม่ส่งผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล แต่ส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์แก๊สลดลงและเกิดผลิตภัณฑ์ของเหลวสูงขึ้น

คำหลัก : การรีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ, กลีเซอรอล, นิกเกิล

Abstract

Project Code : MRG5180216
Project Title : Aqueous-phase reforming of glycerol over supported metal catalysts
Investigator : Assist. Prof. Sitthiphong Pengpanich, Ph.D.
Mahanakorn University of Technology
E-mail Address : s.pengpanich@gmail.com
Project Period : 4 years

This work was carried out to investigate the effect of catalyst supports (α -Al₂O₃, Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, MgO and TiO₂), reaction temperature (227-247 °C) and ratio of system pressure to saturated steam pressure (1.1–1.5) on the activity and selectivity of products via aqueous phase reforming of glycerol in fixed bed reactor. The results showed that glycerol conversion and product selectivity depended significantly on the catalyst support and temperature. The maximum glycerol conversion was obtained in the presence of Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ and then Ni/ α -Al₂O₃, whilst the minimum glycerol conversion was observed in the presence of Ni/TiO₂ and Ni/MgO. This is because Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ exhibited a high Ni distribution, high surface area and the absence of solid solution formation. The principle products in gas phase were CO₂, H₂, CH₄ and CO. Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ showed the rate of formation of H₂, CO₂ and CH₄ higher than Ni/ α -Al₂O₃. This is caused by the fact that CeO₂ in Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ solid solution can promote the water gas shift reaction and methanation via CO and/or CO₂ to form CH₄. Additionally, the formation of 1,2-propanediol in liquid product, particularly in case of Ni/ α -Al₂O₃ and Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ was found. Higher reaction temperature can facilitate higher glycerol conversion and rate of formation of H₂, CO₂ and CH₄ on Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ and Ni/ α -Al₂O₃ but it decreased the 1,2-propanediol and gaseous product selectivity. Although the pressure had no influence on the glycerol conversion, it decreased the quantity of gaseous product but increased the liquid product.

Keywords : Aqueous-phase reforming, Glycerol, Nickel

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ สกว ที่สนับสนุนทุนวิจัยสำหรับงานวิจัยชิ้นนี้ ทำให้ผู้วิจัยได้รับโอกาสในการทดลองและดำเนินงานวิจัยเพื่อเป็นพื้นฐานในการทำงานวิจัยอื่นๆ ให้มีประสิทธิภาพต่อไป

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีเนื่องด้วยได้รับความช่วยเหลือ การให้คำแนะนำและข้อคิดแนวทางอันเป็นประโยชน์จาก รองศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม รองศาสตราจารย์ ดร.วิษณุ มีอยู่ และ รองศาสตราจารย์ ดร. ชีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ จึงขอกราบขอบพระคุณทุกท่านเป็นอย่างสูง

ขอขอบคุณ ศูนย์วิจัยทางด้านวัสดุประยุกต์และสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานครที่กรุณานุเคราะห์สถานที่ เครื่องมือและอุปกรณ์ตลอดระยะเวลาที่ทำงานวิจัย

ขอขอบคุณ นายนาถพงศ์ จีรวรากุล นิสิตปริญญาโท ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และทุกๆ ท่านที่ไม่ได้เอ่ยนาม ณ ที่นี้ ที่มีส่วนช่วยเหลือให้งานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จลงได้ด้วยดี

ท้ายที่สุดนี้ขอกราบขอบพระคุณ พี่ เพื่อน และน้องผู้ร่วมงานทุกคนที่คอยถามข่าวคราวให้กำลังใจในการทำงานและช่วยเหลือตลอดระยะเวลาที่ทำงานวิจัย จึงขอขอบคุณทุกท่านมา ณ ที่นี้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	ง
สารบัญ.....	จ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
 บทที่ 1 บทนำ.....	 1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	3
บทที่ 2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ภูมิหลัง.....	4
2.1.1 ไบโอดีเซล.....	4
2.1.2 การนำกลีเซอรอลไปใช้ประโยชน์.....	4
2.1.3 ปฏิกริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ.....	5
2.2. วรรณกรรมทบทวน.....	6
2.2.1 กระบวนการรีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ.....	6
2.2.2 องค์ประกอบที่เกี่ยวข้องกับปฏิกริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ.....	11
บทที่ 3 การทดลอง.....	18
3.1 วัตถุประสงค์ที่ใช้ในการทดลอง.....	18
3.1.1 แก๊ส	18
3.1.2 สารเคมี	18
3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	19
3.2.1 วิธีการเตรียมตัวรองรับชนิดออกไซด์ผสมซีเรีย/เซอร์โคเนีย.....	19
3.2.2 วิธีการเติมโลหะชนิดต่างๆ ลงบนตัวรองรับด้วยวิธีการฝังเปียก.....	19
3.3 การศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้.....	20
3.2.1 การวิเคราะห์โดยวิธี X-ray Diffraction (XRD).....	20
3.2.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว (BET surface area).....	20
3.2.3 การวิเคราะห์การกระจายตัวของโลหะนิกเกิล.....	21
3.2.4 การศึกษาสมบัติการรีดักชัน.....	21
3.2.5 การศึกษาสมบัติความเป็นกรดบนพื้นผิว.....	21

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 การทดลอง (ต่อ)	
3.4 การทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยากับปฏิกิริยาฟีฟอร์มิงของ กลีเซอรอลในเฟสน้ำ.....	22
3.4.1 ระบบที่ใช้ทดสอบ.....	22
3.3.2 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว.....	23
บทที่ 4 ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	25
4.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	25
4.1.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวบีอีทีและร้อยละการกระจายตัวของโลหะ.....	25
4.1.2 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึก.....	25
4.1.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติรีดักชัน.....	27
4.2 การศึกษาปฏิกิริยาฟีฟอร์มิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำ.....	29
4.2.1 ผลของตัวรองรับโลหะนิกเกิล.....	29
4.2.2 ผลของอุณหภูมิ.....	34
4.2.3 ผลของความดัน.....	41
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย.....	47
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	47
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	48
รายการอ้างอิง.....	49
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก ตัวอย่างการคำนวณ.....	ก-1
ภาคผนวก ข Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.....	ข-1

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
4.1	ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวปฏิกิริยาและร้อยละการกระจายตัวของโลหะหนักเกิล	25

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 ปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	1
2.1 แนวทางการเกิดปฏิกิริยารีดอร์มิงของเอทิลีนไกลคอลในเฟสของน้ำ.....	8
2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\Delta G^\circ/RT$ กับอุณหภูมิ (เคลวิน) ของการสังเคราะห์ CO และ H ₂ จากปฏิกิริยารีดอร์มิงในเฟสของแก๊สของ CH ₄ C ₂ H ₆ C ₃ H ₈ C ₆ H ₁₄ CH ₃ (OH) C ₂ H ₄ (OH) ₂ C ₃ H ₅ (OH) ₃ และ C ₆ H ₈ (OH) ₆ และปฏิกิริยา วอเตอร์แก๊สชิฟต์.....	9
2.3 อัตราของปฏิกิริยาการแตกพันธะระหว่าง C-C ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ และ ปฏิกิริยาเมทาเนชัน.....	11
2.4 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยารีดอร์มิงของเอทิลีนไกลคอลในเฟสของน้ำ ที่อุณหภูมิ 483 เคลวิน ความดัน 22 บาร์.....	12
2.5 อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยารีดอร์มิงในเฟสของน้ำของร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของเอทิลีนไกลคอลที่อุณหภูมิ 483 เคลวิน.....	14
2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างการเลือกเกิดไฮโดรเจนและการเลือกเกิดอัลเคน จากปฏิกิริยารีดอร์มิงในเฟสของน้ำของร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของ Pt/Al ₂ O ₃ ที่อุณหภูมิ 498 เคลวิน.....	17
3.1 ระบบที่ใช้ในการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยารีดอร์มิงในเฟสของน้ำของกลีเซอรอล.....	23
4.1 แบบรูป XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ.....	27
4.2 H ₂ -TPR profile ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับชนิดต่างๆ.....	28
4.3 ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลจากปฏิกิริยารีดอร์มิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำโดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ที่ภาวะอุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 (29 บาร์).....	30
4.4 ร้อยละการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีดอร์มิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ α -Al ₂ O ₃ และ Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 (29 บาร์).....	32

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.5 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำมันตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส ความดัน 29 บาร์.....	33
4.6 ปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็น 1,2-โพรเพนไดออล.....	34
4.7 ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลที่ภาวะอุณหภูมิ 227 ถึง 247 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิมพัลส์ของไอน้ำเท่ากับ 1.1 จากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำมันตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$	35
4.8 ร้อยละการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำมันตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิ 227 237 และ 247 องศาเซลเซียสและอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิมพัลส์ของไอน้ำเท่ากับ 1.1.....	37
4.9 ร้อยละการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำมันตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิ 227 237 และ 247 องศาเซลเซียสและอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิมพัลส์ของไอน้ำเท่ากับ 1.1.....	38
4.10 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำมันตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิ 227 237 และ 247 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิมพัลส์ของไอน้ำเท่ากับ 1.1.....	40
4.11 ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลที่ภาวะอุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิมพัลส์ของไอน้ำเท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5 จากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำมันตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$	42
4.12 ร้อยละการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำมันตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิมพัลส์ของไอน้ำเท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5.....	43

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.13	ร้อยละการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไออิ่มตัวของไอน้ำ เท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5	44
4.14	ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไออิ่มตัวของไอน้ำ เท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5 ตามลำดับ.....	46

บทที่ 1

บทนำ

1.1. ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

เนื่องจากในช่วง 2-3 ปีที่ผ่านมา ราคาน้ำมันเชื้อเพลิงจากปิโตรเลียมมีราคาปรับตัวสูงขึ้นมาก ทำให้ทั่วโลกรวมถึงประเทศไทยได้ให้ความสำคัญกับพลังงานทดแทน ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงทดแทนตัวหนึ่งที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล แต่มีการสันดาปที่สมบูรณ์กว่า น้ำมันดีเซลทำให้ช่วยลดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เขม่าและควันดำจากท่อไอเสียของรถยนต์ นอกจากนี้ไบโอดีเซลยังมีความหนืดใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล และมีความคงตัวกล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนความหนืดจะเปลี่ยนแปลงน้อยมาก จุดวาบไฟของไบโอดีเซลมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซล ทำให้มีความปลอดภัยในการใช้และการขนส่ง นอกจากนี้ ค่าซีเทน ซึ่งเป็นดัชนีบอกถึงคุณภาพการติดไฟของไบโอดีเซลยังมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซล อีกทั้งไบโอดีเซลไม่มีกำมะถันจึงไม่ก่อให้เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ขณะเผาไหม้ซึ่งเป็นสาเหตุสำคัญของฝนกรดและมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม (Fukuda et al., 2001) ดังนั้นจึงทำให้ไบโอดีเซลได้รับความสนใจอย่างมากเพื่อนำมาใช้เป็นพลังงานทดแทนในอนาคต โดยรัฐบาลไทยได้วางแผนจะผลิตไบโอดีเซลเพื่อทดแทนน้ำมันดีเซลให้ได้ 8.5 ล้านลิตรต่อวันภายในปี ค.ศ. 2012 (Thai Parliament, 2002)

ไบโอดีเซล หรือ เมทิลเอสเทอร์ สามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (transesterification) ของไขมันสัตว์ และ/หรือ น้ำมันพืช ซึ่งเป็นพวกไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล (methanol) หรือ เอทานอล (ethanol) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกรดหรือเบส และได้กลีเซอรอล (glycerol) เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (by-product) ดังแสดงในรูปที่ 1.1



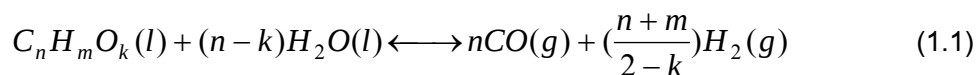
รูปที่ 1.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล

สำหรับกลีเซอรอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงหลักจากการผลิตไบโอดีเซลนั้น ปัจจุบันถูกนำไปใช้เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมการผลิตยาและเครื่องสำอางค์ ซึ่งมีการคาดการณ์ว่า หากการผลิตไบโอดีเซลมีปริมาณสูงขึ้นในอนาคต ปริมาณกลีเซอรอลอาจมากเกินความต้องการ โดยการผลิตไบโอดีเซล 9 กิโลกรัมจะได้กลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง 1 กิโลกรัม

โดยประมาณ (Dasari et al., 2005) ดังนั้นจึงทำให้เกิดงานวิจัยเพื่อรองรับการนำกลีเซอรอลมาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางในปัจจุบัน แนวทางหนึ่งที่น่าสนใจคือ การเปลี่ยนกลีเซอรอลให้เป็นแหล่งพลังงานและสารตั้งต้นปิโตรเคมีทดแทนจากแหล่งปิโตรเลียมและเชื้อเพลิงฟอสซิล

แม้ว่าในปัจจุบันการเปลี่ยนรูปของสารไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากแหล่งปิโตรเลียมมีการพัฒนากระบวนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจนมีเทคโนโลยีที่ก้าวหน้าและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมอย่างมาก แต่อย่างไรก็ตาม เนื่องจากกลีเซอรอลเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ มีความเสถียรที่ภาวะให้ความร้อน (thermal stability) ต่ำ แต่สามารถละลายน้ำได้ดี ทำให้กระบวนการและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเปลี่ยนรูปที่เหมาะสมเพื่อให้ได้แหล่งพลังงานและสารตั้งต้นปิโตรเคมีจึงแตกต่างจากสารไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากแหล่งปิโตรเลียม นอกจากนี้ในการแยกกลีเซอรอลออกจากเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ดังนั้นกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการนี้จะมีน้ำปนอยู่ด้วย ดังนั้นจึงเกิดแนวคิดในการทำปฏิกิริยาในสถานะของเหลว คือ รวมอยู่ในเฟสของน้ำหรือที่เรียกว่า ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ (aqueous-phase reforming) เกิดขึ้น ซึ่งกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะสามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำได้ ทำให้ปฏิกิริยานี้เหมาะสมอย่างยิ่งที่จะนำมาศึกษาใช้กับกลีเซอรอลที่เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจากการผลิตไบโอดีเซล

ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำของสารไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (1.1)



โดยได้แก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์หลัก นอกจากนี้ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำมีข้อดีคือ ไม่จำเป็นต้องใช้พลังงานเพื่อระเหยน้ำและสารไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจน ทำให้สามารถช่วยลดการใช้พลังงาน และเมื่อพิจารณาปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำตามหลักของเทอร์โมไดนามิกส์แล้วสามารถเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของแก๊ส จึงสามารถใช้อุณหภูมิต่ำในการเกิดปฏิกิริยา (ประมาณ 500 เคลวิน) จากการศึกษาของ Adhikari et al. (2007) พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของแก๊สของกลีเซอรอลเพื่อให้ได้แก๊สไฮโดรเจนต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า 900 เคลวิน และยังมีปัญหาเรื่องผลิตภัณฑ์ข้างเคียงซึ่งมีผลทำให้ความบริสุทธิ์ของแก๊สไฮโดรเจนที่ได้ลดลง ยิ่งไปกว่านั้นปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำยังมีข้อดี คือ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นสามารถเกิดปฏิกิริยาชิฟท์ของน้ำ (water gas shift) ต่อเนื่องได้เป็นแก๊ส CO₂ และ H₂ ดังสมการที่ (1.2)



ทำให้สามารถลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นภายในขั้นตอนเดียว

อย่างไรก็ตามไม่เพียงแต่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนจะเป็นผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำเท่านั้น จากการรวบรวมการศึกษาของกลุ่มวิจัยของ Dumesic (Davda et al., 2005; Huber and Dumesic, 2006) พบว่า ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำของสารคาร์โบไฮเดรต เช่น น้ำตาล และโพลีออล (polyols) ให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารไฮโดรคาร์บอนพวงอัลเคนเบา (C_1 - C_6) และคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ร่วมเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้แก่ ปฏิกิริยาการเกิดมีเทน (methanation) และปฏิกิริยาฟิชเชอร์-โทรปส์ (Fischer-Tropsch) ได้เป็นสารอัลเคน เป็นต้น ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้ขึ้นกับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ โดยผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้นนี้สามารถนำไปใช้ประโยชน์อื่นๆ ต่อไปได้อีก ตัวอย่างเช่น สำหรับสารอัลเคนเบาสามารถนำไปใช้เป็น แก๊สธรรมชาติสังเคราะห์ (synthetic natural gas), แก๊สปิโตรเลียมเหลว (liquefied petroleum gas, LPG) และแนฟทา (naphtha) สำหรับไฮโดรเจนสามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตแอมโมเนียและปุ๋ย ใช้เป็นสารตั้งต้นและสารป้อนร่วมกับสารเคมีตัวอื่นๆ ในอุตสาหกรรมอาหารและปิโตรเคมี นอกจากนี้ยังสามารถใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cells) และเป็นแหล่งพลังงานทางเลือกในการผลิตไฮโดรเจนเพื่อรองรับการก้าวเข้าสู่ยุคเศรษฐกิจไฮโดรเจน (hydrogen economy) ในอนาคตได้อีกด้วย

จากข้อมูลข้างต้นชี้ให้เห็นว่า เมื่อนำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำมาประยุกต์ใช้กับสารไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ ไม่เพียงแต่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนจะเป็นผลิตภัณฑ์แล้ว ยังพบผลิตภัณฑ์เป็นสารไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ ร่วมด้วย แสดงว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีความซับซ้อนมากกว่าปฏิกิริยารีฟอร์มมิงดังแสดงในสมการที่ (1.1) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำของกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ที่มีสมบัติต่างกันที่มีผลต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำของกลีเซอรอลเพื่อเป็นองค์ความรู้พื้นฐานในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการและเข้าใจกลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยานี้บนตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อสามารถนำมาประยุกต์ใช้กับสารไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบตัวอื่นๆ ได้ต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

ศึกษาผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ที่มีต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำของกลีเซอรอลและเข้าใจถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด

บทที่ 2

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ภูมิหลัง (background)

2.1.1 ไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลคือผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการนำน้ำมันจากพืชชนิดต่างๆ เช่น ปาล์ม มะพร้าว ถั่วเหลือง ทานตะวัน เมล็ดเรพ สบู่ดำ หรือน้ำมันจากสัตว์มาสกัดเอาอย่างเหนียวและสิ่งสกปรกออก และนำไปผ่านปฏิกิริยาเคมีที่เรียกว่าปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification reaction) โดยการเติมแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล หรือเอทานอล และตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ ภายใต้ภาวะที่มีอุณหภูมิสูงเพื่อเปลี่ยนโครงสร้างของน้ำมันจากไตรกลีเซอไรด์ให้เป็นเอสเทอร์ของกรดอินทรีย์ (Organic acid esters) หรือไบโอดีเซล และได้กลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้

เนื่องจากการขยายตัวของชุมชนและอุตสาหกรรมในปัจจุบันส่งผลให้มีการใช้พลังงานสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ประกอบกับเชื้อเพลิงสำรองที่เกิดจากฟอสซิลก็มีอยู่อย่างจำกัดและคาดว่าจะหมดไปในอนาคต ไบโอดีเซลจึงเป็นพลังงานทดแทนที่กำลังได้รับการยอมรับและการสนับสนุนจากรัฐบาลเพื่อผลิตเป็นพลังงานทดแทนน้ำมันปิโตรเลียมและลดการนำเข้าจากต่างประเทศ ในการผลิตไบโอดีเซล 100 ลิตร จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้คือกลีเซอรอลประมาณ 10 ลิตร ในปัจจุบันประเทศไทยมีกำลังผลิตไบโอดีเซลมากกว่า 2.6 ล้านลิตรต่อวัน (วิชาการปาล์มน้ำมัน. 2551) และแนวโน้มการผลิตไบโอดีเซลที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องซึ่งจะทำให้เกิดกลีเซอรอลในปริมาณมากส่งผลให้ราคากลีเซอรอลดิบในท้องตลาดตกต่ำและอาจเหลือทิ้งเป็นของเสีย ปัจจุบันนักวิจัยจึงสนใจศึกษาการเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรอล โดยนำกลีเซอรอลมาเปลี่ยนรูปเป็นแหล่งพลังงานเพื่อทดแทนแหล่งพลังงานเชื้อเพลิงฟอสซิล

2.1.2 การนำกลีเซอรอลไปใช้ประโยชน์

2.1.2.1 การใช้กลีเซอรอลเป็นองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ

การผลิตไบโอดีเซล 9 กิโลกรัมจะเกิดกลีเซอรอล 1 กิโลกรัมเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (Dasari และคณะ 2005) กลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมีความไม่บริสุทธิ์สูงจึงไม่สามารถนำไปใช้ได้ทันที ดังนั้นหากสามารถปรับปรุงสมบัติของกลีเซอรอลดิบเพื่อที่สามารถนำไปเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าก็จะช่วยลดต้นทุนการผลิตไบโอดีเซลได้อีกทางหนึ่ง โดยกลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์สูงจะถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตอาหาร ยา เครื่องสำอางค์ และอุตสาหกรรมยาสูบ เป็นต้น (Pachauri และ He 2006)

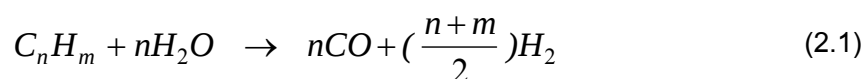
2.1.2.2 การใช้กลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้นเพื่อผลิตสารมีมูลค่า

งานวิจัยจำนวนมากสนใจศึกษาการเปลี่ยนรูปกลีเซอรอลไปเป็นสารมีมูลค่า เช่น แก๊สไฮโดรเจนและเอทานอล (Ito และคณะ 2005) 1,3-ไดไฮดรอกซีแอซีโตน (Ciriminna

และคณะ 2001) เอทิลีนไกลคอล โพรพิลีนไกลคอลและแก๊สมีเทน (Maris และ Davis 2007) แอโครเลอิน (Ning และคณะ 2008) แอซีทอล (1-hydroxypropan-2-one) (Kinage และคณะ 2010) กรดอะคริลิก (Deleplanque และคณะ 2010) โดยใช้ทั้งกระบวนการชีวภาพและกระบวนการทางเคมี

2.1.3 ปฏิกริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ

ปฏิกริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำได้รับความสนใจศึกษาเพื่อผลิตไฮโดรเจนและสารไฮโดรคาร์บอนจากสารประกอบที่ได้จากชีวมวล (biomass) เช่น สารคาร์โบไฮเดรตจำพวกน้ำตาลและสารประกอบแอลกอฮอล์ ซึ่งสารที่ได้จากชีวมวลเหล่านี้เป็นแหล่งพลังงานที่สามารถนำกลับมาใช้ได้ใหม่ (renewable resource) และนำมาทดแทนแหล่งพลังงานปิโตรเลียมที่นับวันจะมีปริมาณน้อยลง โดยปกติ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (steam reforming) ของสารไฮโดรคาร์บอนกระทำในเฟสของแก๊สได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนแสดงดังสมการที่ (2.1)



ซึ่งตามเทอร์โมไดนามิกส์แล้ว ปฏิกริยานี้ของสารอัลเคน (C_1 - C_6) เกิดได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 675 เคลวิน ในขณะที่สารไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบโดยมีอัตราส่วนโดยโมลของ C:O เท่ากับ 1:1 เช่น เมทานอล เอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol, $C_2H_6O_2$) และ ซอร์บิทอล (sorbitol, $C_6O_6H_{14}$) เป็นต้น สามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า คือ ประมาณ 550 เคลวิน แต่การทำปฏิกริยารีฟอร์มมิงของสารไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบเหล่านี้ในเฟสของแก๊สที่อุณหภูมิต่ำถูกจำกัดเรื่องความดันไอของสารเหล่านี้ ตัวอย่างเช่น ปฏิกริยารีฟอร์มมิงของซอร์บิทอล เมื่อพิจารณาค่าพลังงานเสรีของกิบส์ ($\Delta G^\circ/RT$) ตามเทอร์โมไดนามิกส์สามารถเกิดได้ตั้งแต่อุณหภูมิต่ำกว่า 350 เคลวิน แต่ถ้าต้องการทำปฏิกริยาในเฟสของแก๊สต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า 750 เคลวิน เป็นต้น ดังนั้นถ้านำมาใช้กับสารไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบให้สามารถทำปฏิกริยาได้ในเฟสของของเหลวได้จะสามารถทำให้ประหยัดพลังงานในการทำให้สารกลายเป็นไอ

2.2 วรรณกรรมทบทวน (literature review)

2.2.1 กระบวนการรีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ

2.2.1.1 ประวัติและการค้นพบปฏิกิริยารีฟอร์มมิง

Davda และคณะ (2005) พบว่าสามารถเปลี่ยนรูปคาร์โบไฮเดรตหรือสารไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบเช่น น้ำตาลกลูโคสและพอลิออล เช่น เมทานอล เอทิลีนไกลคอล กลีเซอรอล และซอร์บิทอล เป็น H_2 และ CO_2 ด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิประมาณ 500 เคลวิน

กระบวนการแปรรูปคาร์โบไฮเดรตหรือสารไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำมีข้อดีดังต่อไปนี้

- ประหยัดพลังงานในการระเหยน้ำออกจากสารไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ เนื่องจากสามารถทำปฏิกิริยาได้ในเฟสของน้ำ
- สารประกอบที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบมีสมบัติไม่ติดไฟและไม่เป็นพิษ ทำให้สะดวกในการเคลื่อนย้ายและการจัดเก็บ
- ภาวะของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำเหมาะกับการเกิดปฏิกิริยาออกเตอร็อกซิฟิเคชันทำให้สามารถลดปริมาณ CO และสังเคราะห์ H_2 ได้ในขั้นตอนเดียว
- ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำเกิดในช่วงความดัน 15 ถึง 50 บาร์ ซึ่งเป็นช่วงของความดันที่เหมาะสมที่จะทำไฮโดรเจนให้บริสุทธิ์ด้วยกระบวนการ Pressure-swing adsorption หรือเทคโนโลยีเมมเบรน และสามารถแยก CO_2 ได้อย่างมีประสิทธิภาพ
- ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำทำให้สามารถช่วยลดการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่ต้องการได้ เช่น ปฏิกิริยาการแตกสลายด้วยอุณหภูมิซึ่งมักเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง
- การสังเคราะห์ H_2 และ CO_2 จากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบนี้สามารถเกิดขึ้นภายในขั้นตอนเดียวในเครื่องปฏิกรณ์ที่ไม่ซับซ้อน อีกทั้งภาวะที่ไม่รุนแรงเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการสังเคราะห์ไฮโดรเจนหรือสารไฮโดรคาร์บอนโดยทั่วไป

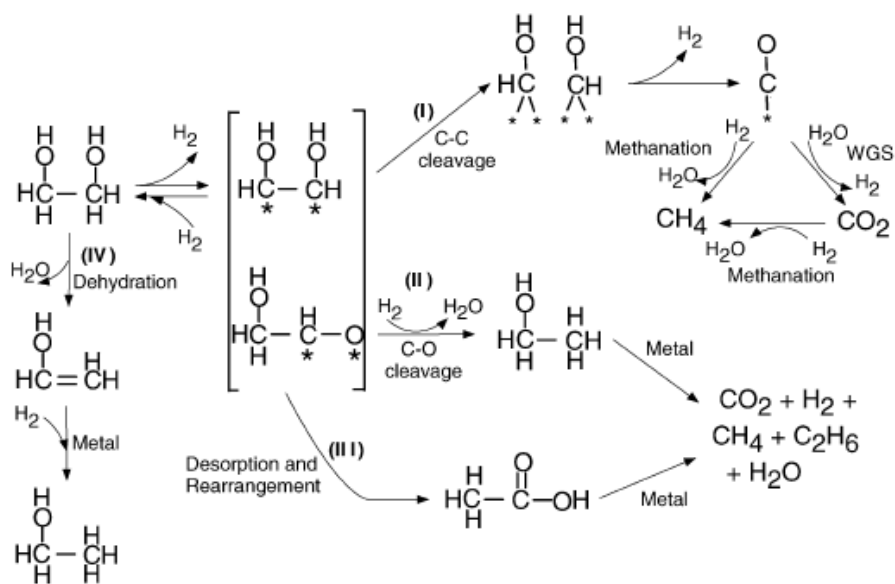
อย่างไรก็ตาม การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (Product selectivity) จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำยังเป็นเรื่องสำคัญ เนื่องจาก H_2 และ CO_2 ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยามีความไม่เสถียรในที่อุณหภูมิต่ำ โดยสามารถทำปฏิกิริยาร่วมกันแล้วเกิดเป็นสารประกอบพวกอัลเคน ดังนั้นจึงต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมในเรื่องของตัวเร่งปฏิกิริยาและการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสูงที่สุดและเกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการจากปฏิกิริยาต่อเนื่องหรือปฏิกิริยาข้างเคียงน้อยที่สุด

2.2.1.2 แนวทางการเกิดปฏิกิริยา

รูปที่ 2.1 แสดงแนวทางการเกิด H_2 และอัลเคนจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น เอทิลีนไกลคอล และ

กลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยาเริ่มต้นจากการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน (Dehydrogenation reaction) ของเอทิลีนไกลคอลเกิดเป็นสารมัธยันต์ ก่อนที่จะเกิดการแตกออกของพันธะระหว่าง C-C หรือ C-O ต่อไป จากนั้นจึงเกิดปฏิกิริยาบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อสร้างพันธะระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะกับคาร์บอน และ/หรือ เกิดพันธะระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะกับออกซิเจน บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแพลทินัม (Pt) จะเกิดเป็นพันธะ Pt-C ซึ่งค่อนข้างมีความเสถียรมากกว่าการเกิดพันธะระหว่าง Pt-O อย่างไรก็ตาม พันธะ Pt-O อาจเกิดขึ้นได้เนื่องจากค่าพลังงานกระตุ้นของการแตกพันธะระหว่าง O-H และ C-H มีค่าใกล้เคียงกันบน Pt ทำให้เกิดการสร้างพันธะระหว่าง Pt-C หรือ Pt-O ขึ้นเพื่อให้เกิดเป็นสารมัธยันต์บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา จากรูปที่ 2.1 แนวทางที่ I แสดงให้เห็นว่าเกิดการแตกออกของพันธะระหว่าง C-C ทำให้ได้ CO และ H₂ แล้วตามด้วยการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง CO กับ H₂O ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็น CO₂ และ H₂ ตามปฏิกิริยาอวเทอร์แก๊สชิฟต์ (Grenoble D.C. และคณะ 1981; Hilaire S. และคณะ 2001) นอกจากนั้นปฏิกิริยาระหว่าง H₂ กับ CO หรือ H₂ กับ CO₂ (บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น Ni Rh และ Ru) ทำให้เกิดสารประกอบพวกอัลเคนและน้ำจากปฏิกิริยาเมทาเนชันและปฏิกิริยาฟิสเซอร์ทรอปซ์ (Dixit และ Taviarides 1983; Vannice M.A. 1977) ซึ่งเป็นการใช้ H₂ ที่เกิดขึ้นในระบบส่งผลให้การเลือกเกิด H₂ (Hydrogen selectivity) มีค่าลดลง ส่วนแนวทางที่ II เป็นแนวทางการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นแอลกอฮอล์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเกิดการแตกพันธะระหว่าง C-O แล้วตามด้วยการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน และเกิดผลิตภัณฑ์เป็นแอลกอฮอล์ โดยแอลกอฮอล์สามารถดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการแตกพันธะระหว่าง C-O และ C-C ได้เช่นกันและเกิดเป็นสารประกอบพวกอัลเคน (CH₄ C₂H₆) H₂ และ H₂O ได้ต่อไป

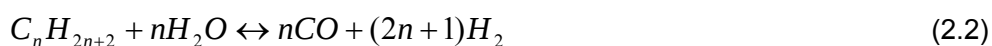
ตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีผลต่อการเลือกเกิด H₂ เช่นกัน โดยปฏิกิริยาดีไฮเดรชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาคู่ขนานกับปฏิกิริยารีดอร์มิงจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์พวกอัลเคน จากการศึกษาของ Davda และคณะ (2002 และ 2003) พบว่า ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ที่เป็นซิลิกา (Pt/SiO₂) ให้ค่าการเลือกเกิด H₂ น้อยกว่าตัวรองรับที่เป็นอะลูมินา (Pt/Al₂O₃) ในปฏิกิริยารีดอร์มิงของเอทิลีนไกลคอลในเฟสของน้ำ เนื่องจากซิลิกามีความเป็นกรดมากกว่าอะลูมินา จุดไอโซอิเล็กทริก (Isoelectric point) ของซิลิกาจึงมีค่าน้อยกว่า ส่งผลให้ซิลิกาเกิดดีไฮเดรชันบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดได้ดีกว่าซึ่งมีวิธีการเกิดปฏิกิริยาตามแนวทางที่ IV แล้วตามด้วยการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันเป็นผลิตภัณฑ์จำพวกแอลกอฮอล์ และแอลกอฮอล์ยังสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปดังแนวทางที่ II เกิดเป็นผลิตภัณฑ์พวกอัลเคน (CH₄ C₂H₆) โดยมี CO₂ และ H₂O ที่เกิดจากปฏิกิริยาควบคู่ระหว่างดีไฮเดรชันและไฮโดรจีเนชัน ส่วนไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในระบบจะส่งผลให้การเลือกเกิด H₂ ลดลง แต่ช่วยเพิ่มการเลือกเกิดอัลเคนสูงขึ้น



รูปที่ 2.1 แนวทางการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของเอทิลีนไกลคอลในเฟสของน้ำ
(* หมายถึงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา) (Davda และคณะ 2002)

2.2.1.3 เทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ

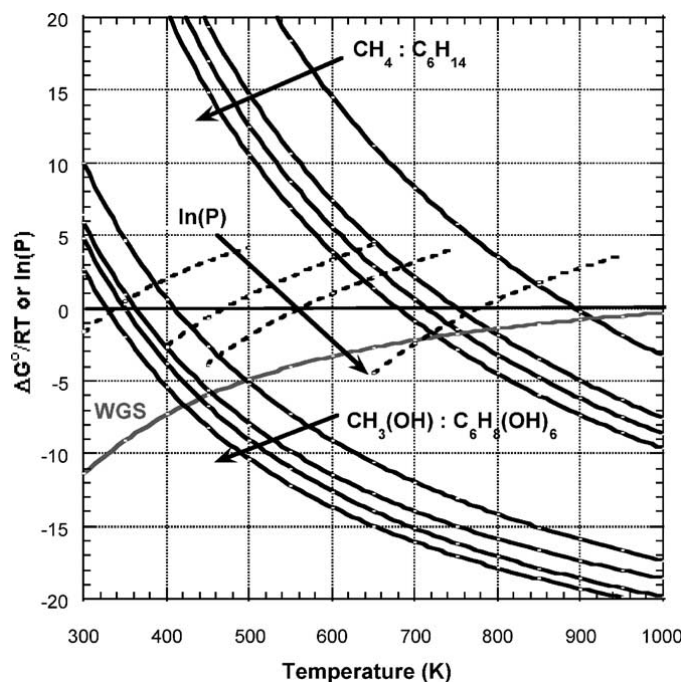
ภาวะของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไฮโดรเจนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำถูกควบคุมด้วยสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของการเปลี่ยนรูปสารประกอบอัลเคนไปเป็น CO และ H₂ (ปฏิกิริยาที่ 2.2) และปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซิฟิเคชันของการเปลี่ยนรูปจาก CO ไปเป็น CO₂ และ H₂ (ปฏิกิริยาที่ 2.3)



รูปที่ 2.2 แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ (Gibbs free energy; $\Delta G^\circ/RT$) ต่อโมลของ CO ที่เกิดตามสมการที่ (2.2) ของการเปลี่ยนรูปสารประกอบอัลเคน (CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₆H₁₄) ไปเป็น CO และ H₂ จากกราฟพบว่าปฏิกิริยารีฟอร์มมิงสารประกอบอัลเคนสามารถเกิดขึ้นได้เมื่ออุณหภูมิมีค่าสูงกว่า 675 เคลวิน และการรีฟอร์มมิงของ CH₄ จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิมากกว่า 900 เคลวิน โดยพิจารณาจากค่า $-\Delta G^\circ/RT$

ส่วนคาร์โบไฮเดรตหรือสารไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบและมีอัตราส่วนระหว่างอะตอมของคาร์บอนต่อออกซิเจนเท่ากับ 1:1 เช่น เมทานอล (CH₃OH) เอทิลีนไกลคอล (C₂H₄(OH)₂) กลีเซอรอล (C₃H₅(OH)₃) และซอร์บิทอล (C₆H₈(OH)₆) สามารถนำมาสังเคราะห์ CO และ H₂ ได้ดังสมการที่ (2.4)





รูปที่ 2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\Delta G^\circ/RT$ กับอุณหภูมิ (เคลวิน) ของการสังเคราะห์ CO และ H_2 จากปฏิกิริยารีดอร์มิงในเฟสของแก๊สของ CH_4 C_2H_6 C_3H_8 C_6H_{14} $CH_3(OH)$ $C_2H_4(OH)_2$, $C_3H_5(OH)_3$ และ $C_6H_8(OH)_6$ และปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ โดยที่เส้นประแสดงค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln(P)$ ของค่าความดันไอกับอุณหภูมิ (เคลวิน) ของ $CH_3(OH)$ $C_2H_4(OH)_2$ $C_3H_5(OH)_3$ และ $C_6H_8(OH)_6$ (ความดันในหน่วยของ atm)

จากรูปที่ 2.2 พบว่าสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของการสังเคราะห์ CO และ H_2 จากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบเหล่านี้สามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำ และเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิของการรีฟอร์มสารไฮโดรคาร์บอนจำพวกอัลเคนที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนเท่ากับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ พบว่าการรีฟอร์มสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบใช้อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยต่ำกว่า สารไฮโดรคาร์บอนจำพวกอัลเคนอีกด้วย นอกจากนั้นรูปที่ 2.2 ยังแสดงค่า $\Delta G^\circ/RT$ ของปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ของ CO เกิดเป็น CO_2 และ H_2 ที่ภาวะเดียวกันซึ่งเป็นการสนับสนุนการรีฟอร์มสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อุณหภูมิต่ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์ H_2 ได้ด้วยขั้นตอนเดียว

โดยทั่วไปปฏิกิริยารีดอร์มิงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเกิดขึ้นในเฟสของแก๊ส แต่ปฏิกิริยารีดอร์มิงในเฟสของแก๊สของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบอาจจะถูกยับยั้งด้วยความดันไอของสารตั้งต้นหรือความสามารถในการระเหย เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ของลอการิทึมของค่าความดันไอ (atm) กับอุณหภูมิ (เคลวิน) ของ $CH_3(OH)$ $C_2H_4(OH)_2$ $C_3H_5(OH)_3$ และ $C_6H_8(OH)_6$ ในรูปที่ 2.2 พบว่าค่า $\Delta G^\circ/RT$ ของการรีฟอร์มในเฟสไอของเมทานอล เอทานอล และกลีเซอรอลสามารถเกิดขึ้นได้โดยที่ต้องใช้อุณหภูมิสูงถึงประมาณ

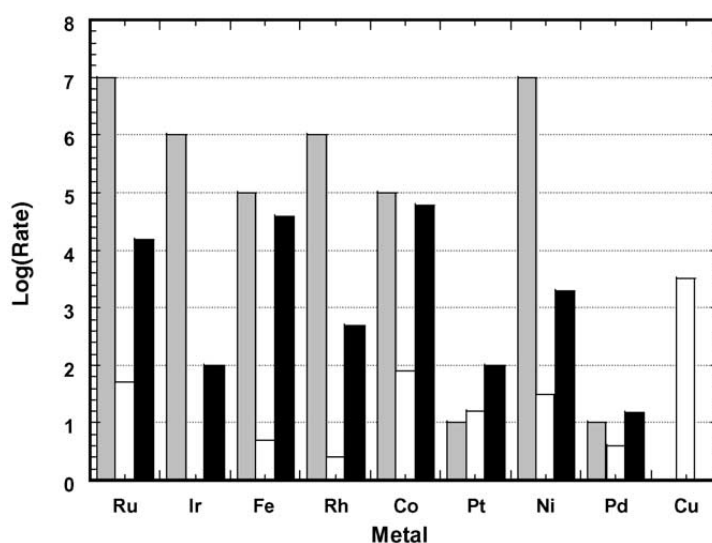
550 เคลวิน และอีกทั้งเมื่อใช้ซอบิทอลเป็นสารตั้งต้นในการรีฟอร์มในเฟสของแก๊สจะต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง 750 เคลวิน ดังนั้นหากจะรีฟอร์มซอบิทอลหรือกลีเซอรอลในเฟสของแก๊สเพื่อสังเคราะห์ไฮโดรเจนจึงมีข้อจำกัดในเรื่องของความสามารถในการระเหย ซึ่งหากรีฟอร์มในเฟสของน้ำแล้วจะมีข้อได้เปรียบในเรื่องของการลดอุณหภูมิที่ใช้และยังสามารถเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงควบคู่ไปกับปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ภายในขั้นตอนเดียว

2.2.1.4 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ

เนื่องจาก H_2 และ CO_2 ที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงที่อุณหภูมิต่ำมีความไม่เสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ และสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปเป็นสารประกอบอัลเคน เช่น CH_4 และน้ำ โดยปฏิกิริยาเมทาเนชันและปฏิกิริยาฟิสเชอร์ทรอปช์ (Fischer-Tropsch) (Dixit และคณะ 1983; Vannice 1977) ทำให้ค่าการเลือกเกิดของ H_2 จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูงต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิง กล่าวคือต้องมีความว่องไวต่อการแตกออกของพันธะระหว่าง C-C และปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ และต้องมีสมบัติในการยับยั้งปฏิกิริยาการเกิดอัลเคนจากการเกิดการแตกออกของพันธะระหว่าง C-O และการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน

Sinfelt และคณะ (1967) ได้ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแตกพันธะระหว่าง C-C ของปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของ C_2H_4 ดังแสดงรูปที่ 2.3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม (Pt) มีความว่องไวต่อการแตกพันธะระหว่าง C-C มากที่สุด ถึงแม้ว่าแพลทินัมจะมีความว่องไวต่อการแตกพันธะระหว่าง C-C ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา รูทีเนียม (Ru) นิกเกิล (Ni) อิริเดียม (Ir) และ โรเดียม (Rh) อย่างไรก็ตามแพลทินัมมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพต้องไม่เพียงแต่มีความว่องไวต่อการแตกพันธะระหว่าง C-C แต่ยังต้องว่องไวต่อปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์เพื่อกำจัด CO ออกจากพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงที่อุณหภูมิต่ำ โดย Grenoble และคณะ (1981) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับอะลูมินาที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์คือ ทองแดง (Cu) แต่ทองแดงไม่ว่องไวต่อการแตกพันธะระหว่าง C-C ในขณะที่แพลทินัม รูทีเนียม และนิกเกิลมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ ดังนั้นหากต้องการให้ได้ค่าการเลือกเกิด H_2 สูงแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาจำเป็นต้องไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาเมทาเนชันของ CO และปฏิกิริยาฟิสเชอร์ทรอปช์ รูปที่ 2.3 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเมทาเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดบนตัวรองรับซิลิกาพบว่า รูทีเนียม นิกเกิล และโรเดียมมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเมทาเนชัน ในขณะที่แพลทินัม อิริเดียม และแพลเลเดียม (Pd) มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเมทาเนชันน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและแพลเลเดียมจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ เพราะมีความว่องไวและมีค่าการเลือกเกิด H_2 สูง โดยมีคุณสมบัติที่ว่องไวต่อ

การแตกพันธะระหว่าง C-C และวงไวต่อปฏิกิริยาออกเตอรแกสซิฟต์ แต่ไม่วงไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเมทาเนชัน



รูปที่ 2.3 อัตราของปฏิกิริยาการแตกพันธะระหว่าง C-C โดย Sinfelt (สีเทา), ปฏิกิริยาออกเตอรแกสซิฟต์ โดย Grenoble และคณะ (สีขาว), ปฏิกิริยาเมทาเนชัน โดย Vannice (สีดำ) (Davda และคณะ 2002)

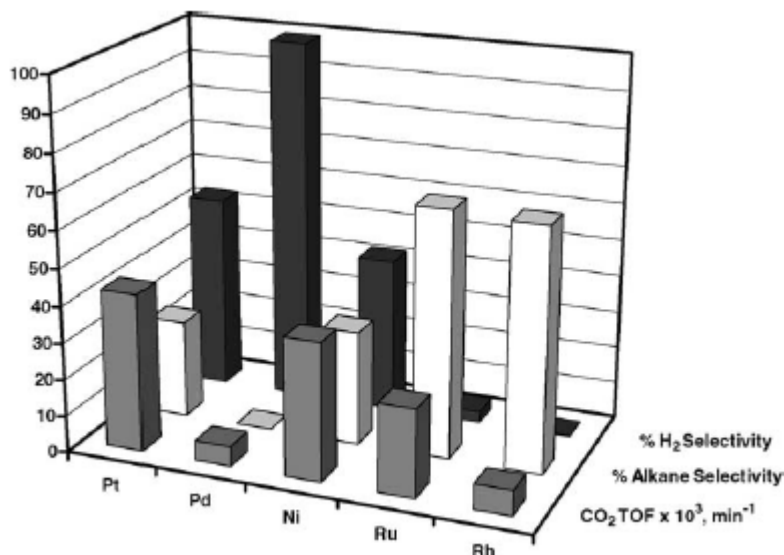
2.2.2 องค์ประกอบที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ

2.2.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา

(ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะ

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกนำมาศึกษามีทั้งกลุ่มของโลหะมีค่า (Sinfelt และ Yates 1967) เช่น Pt Pd Rh Ir และกลุ่มของโลหะทรานซิชัน เช่น Cu Ni และ Co เป็นต้น งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการสังเคราะห์ไฮโดรเจนจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับที่อุณหภูมิประมาณ 550 เคลวิน (Nielsen 2001; Lindstrom และ Pettersson 2001) แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับนี้ไม่วงไวต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของสารไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบที่มีอะตอมของคาร์บอนมากกว่าหนึ่งอะตอม เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้แสดงสมบัติที่ไม่วงไวต่อการแตกพันธะระหว่าง C-C ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสำหรับการรีฟอร์มสารไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบทั่วไปควรเป็นโลหะในกลุ่มของแพลทินัมเพราะว่าโลหะในกลุ่มนี้มีสมบัติที่วงไวต่อการแตกของพันธะระหว่าง C-C (Sinfelt และ Yates 1967; และ Somorjai 1994) ตัวอย่างเช่นการศึกษาการรีฟอร์มของเอทิลีนไกลคอลในเฟสของน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มของแพลทินัมบนตัวรองรับซิลิกา (Pt/SiO₂) โดยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor) (Davda และคณะ 2002; Davda และคณะ 2003) พบว่าที่อุณหภูมิ 483 ถึง 498

เคลวิน ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้แสดงแนวโน้มใกล้เคียงกันดังแสดงในรูปที่ 2.4 ซึ่งเห็นได้ว่าอัตราของปฏิกิริยาฟอर्मิงของเอทิลีนไกลคอล (วัดจากอัตราการเกิด CO_2) บนโลหะต่างๆตามลำดับจากมากไปน้อยดังนี้ $\text{Pt} \sim \text{Ni} > \text{Ru} > \text{Rh} \sim \text{Pd} > \text{Ir}$ ตามลำดับ



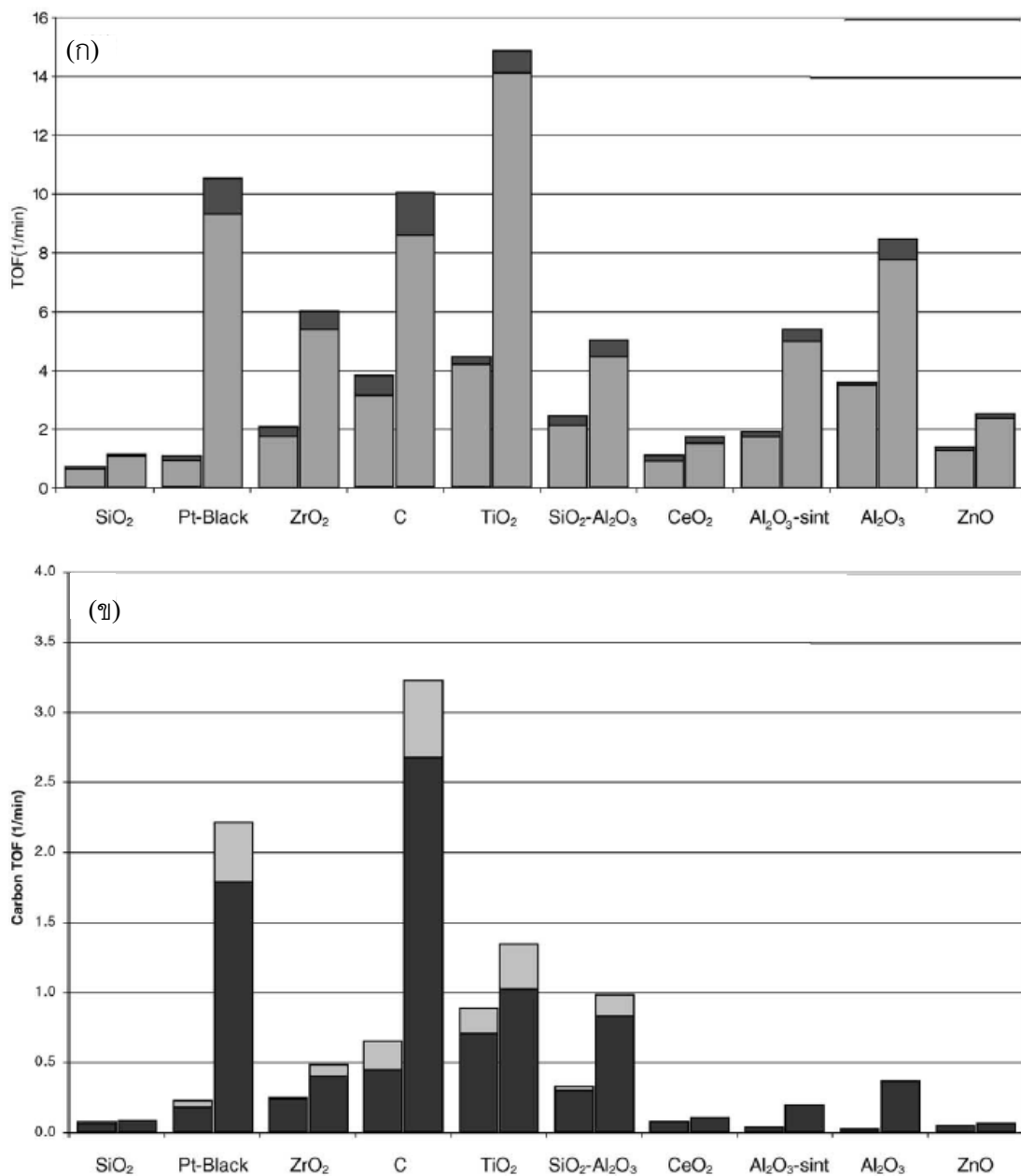
รูปที่ 2.4 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาฟอर्मิงของเอทิลีนไกลคอลในเฟสของน้ำ ที่อุณหภูมิ 483 เคลวิน ความดัน 22 บาร์ (แผนภูมิแท่งสีเทาแสดงค่า $\text{CO}_2 \text{ TOF} \times 10^3$ (นาที่⁻¹) แผนภูมิแท่งสีขาวแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดของการเกิดอัลเคน แผนภูมิแท่งสีดำแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดของการเกิดไฮโดรเจน (Davda และคณะ 2002)

เมื่อเปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเลือกเกิด H_2 โดยคำนวณจากผลคูณระหว่างอัตราส่วนจำนวนโมลของ H_2 ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาต่อจำนวนโมลของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นตามทฤษฎี กับอัตราส่วนโดยโมลของ H_2 ที่เกิดขึ้นตามสมการเคมีต่อจำนวนอะตอมของคาร์บอนของสารป้อน เช่น สำหรับปฏิกิริยาฟอर्मิงของเอทิลีนไกลคอลมีค่าอัตราส่วนของโดยโมลของ H_2 ที่เกิดขึ้นตามสมการเคมีต่อจำนวนอะตอมของคาร์บอนของสารป้อน คือ 5/2 และการเลือกเกิดอัลเคน (Alkane selectivity) ซึ่งนิยามโดยโมลของคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ที่เป็นอัลเคนต่อโมลของคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สทั้งหมด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Rh Ru และ Ni บนตัวรองรับซิลิกาแสดงค่าการเลือกเกิด H_2 ค่อนข้างต่ำ แต่แสดงค่าการเลือกเกิดอัลเคนสูง แต่อย่างไรก็ตาม Ni/SiO_2 จะเกิดการเสื่อมสภาพได้ง่ายภายใต้ภาวะการทดลองที่อุณหภูมิ 498 เคลวิน แม้ว่า Pt Ni และ Ru มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาฟอर्मิงสูง แต่เฉพาะ Pt และ Pd แสดงค่าความจำเพาะต่อการเกิดไฮโดรเจนค่อนข้างสูง แสดงให้เห็นว่าสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาฟอर्मิงในเฟสของน้ำต้องมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาออกเตอร็อกซิเดชัน และปฏิกิริยาการแตกออกของพันธะระหว่าง C-C ยิ่งไปกว่านั้น Pt และ Pd ต้องไม่ว่องไวต่อการแตกพันธะระหว่าง C-O และการเกิดปฏิกิริยาเมทาเนชันและปฏิกิริยาฟิสเชอร์ทรอชระหว่าง

ผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มที่เป็น CO และ/หรือ CO₂ กับ H₂ ดังนั้น Pt จึงนิยมใช้เป็นองค์ประกอบหลักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษาปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ แต่ Pt มีราคาแพงและต้องนำเข้าจากต่างประเทศจึงมีการศึกษาพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นที่มีราคาถูกกว่า นิกเกิลจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกชนิดหนึ่งที่มีความสนใจถึงแม้จะมีแนวโน้มในการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นพวกอัลเคนแต่มีราคาถูกและมีความว่องไวสูง

(ข) ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวรองรับหลายชนิดถูกนำมาใช้รองรับโลหะแพลทินัมและทำการทดสอบผลของตัวรองรับต่อความว่องไวและการเลือกเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ เช่น อะลูมินา (Al₂O₃) ซิลิกา (SiO₂) ไททาเนีย (TiO₂) คาร์บอน (Carbon) เป็นต้น จากการทดสอบความว่องไวและการเลือกเกิด H₂ จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของเอทิลีนไกลคอลในเฟสของน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับหลายชนิด (Czernik และคณะ 2002) จากรูปที่ 2.5 พบว่าค่า Turnover frequencies มีค่าสูงสุดเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-black และ Pt บนตัวรองรับไททาเนีย คาร์บอน และอะลูมินา ตามลำดับ (รูปที่ 2.5(ก)) คือประมาณ 8-15 วินาที⁻¹ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับซิลิกาอะลูมินา (SiO₂-Al₂O₃) และเซอร์โคเนีย (ZrO₂) มีความว่องไวรองลงมา คือประมาณ 5 นาที⁻¹ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับซีเรีย (CeO₂) ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และซิลิกา (SiO₂) ให้ค่า Turnover frequencies ต่ำที่สุด หรือประมาณน้อยกว่า 2 นาที⁻¹ ซึ่งมีสาเหตุมาจากตัวรองรับเหล่านี้มีการเสื่อมสภาพ (Deactivation) ด้วยความร้อนจากน้ำ (Hydrothermal degradation) และจากรูปที่ 2.5 (ข) จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน TiO₂ SiO₂-Al₂O₃ และ Pt-black ยังสามารถทำให้เกิดผลิตภัณฑ์แก๊สจำพวกอัลเคน (ประมาณ 1-2 นาที⁻¹) และเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวจำพวกเอทานอล กรดแอซีติก และแอซีทัลดีไฮด์ ดังนั้นจึงสรุปว่า Pt/Al₂O₃ Pt/ZrO₂ และ Pt/TiO₂ มีความว่องไวต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของเอทิลีนไกลคอลในเฟสของน้ำและมีการเลือกเกิด H₂ และจากการทดลองยังพบว่าชนิดของตัวรองรับมีผลต่อความว่องไวและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์มากกว่าผลของการกระจายตัวของโลหะ (Metal dispersion)



รูปที่ 2.5 อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาฟอร์มิ่งในเฟสของน้ำของเอทิลีนไกลคอลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 483 เคลวิน (กราฟแท่งทางซ้าย) และที่อุณหภูมิ 498 เคลวิน (กราฟแท่งทางขวา) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับ รูป (ก) แสดงอัตราการเกิดไฮโดรเจน (สีเทา) และปริมาณไฮโดรเจนที่สามารถเกิดขึ้นจากการรีฟอร์มเมทานอลทั้งหมด รูป (ข) แสดงอัตราการเกิดอัลเคน (มีเทน และ อีเทน) (สีเทา) และอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากอัลเคน (แอซีตัลดีไฮด์ เอทานอล และกรดแอซิดิก) (สีดำ) (Shabaker และคณะ 2003)

(ค) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติ

นอกจากการใช้โลหะแพลทินัมแล้วยังมีการศึกษาปฏิกิริยารีดอร์มิงในเฟสของน้ำกับโลหะนิกเกิลด้วย Huber และคณะ 2003 และ Shabaker และคณะ 2004 พบว่า Raney Ni ที่ปรับปรุงคุณสมบัติด้วยการเติม Sn สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของความว่องไวและการเลือกเกิด อีกทั้งยังเพิ่มความเสถียร (Stability) ของการสังเคราะห์ H_2 จากปฏิกิริยา รีดอร์มิงในเฟสของน้ำของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบที่เป็นอนุพันธ์ของชีวมวล (Biomass-derived oxygenated hydrocarbons) ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับนิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3 พบว่า Sn-Raney Ni มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ H_2 จากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น เอทิลีนไกลคอล กลีเซอรอล และซอบิทอล ได้ใกล้เคียงกับโลหะแพลทินัม โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Sn ที่มีอัตราส่วนอะตอม (Atomic ratio) เท่ากับ 14:1 แสดงอัตราการเกิด H_2 จากเอทิลีนไกลคอลได้เท่ากับ Pt/Al_2O_3 ที่มีโลหะแพลทินัมร้อยละ 3 โดยน้ำหนักพบว่า Ni-Sn ให้อัตราการเกิด H_2 ที่สูงกว่า อีกทั้งยังพบว่าการเติม Sn บน Raney-Ni ยังช่วยลดอัตราการเกิด CH_4 จาก CO หรือ CO_2 กับ H_2 ได้อีกด้วย ในขณะที่ยังคงแสดงอัตราการแตกพันธะระหว่าง C-C เพื่อให้ได้ H_2 ดีเช่นเดิม นอกจากนี้ยังพบว่าการเลือกเกิด H_2 เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Raney Ni-Sn จะมีค่าสูงเมื่อทำการทดลองที่ความดันใกล้เคียงกับจุดเกิดฟอง (Bubble point) ของสารป้อนและเวลาสามมิติ (Space time) ปานกลาง แต่อย่างไรก็ตามจะไม่พบปรากฏการณ์นี้กับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงสมบัติ

2.2.2.2 ภาวะของปฏิกิริยา

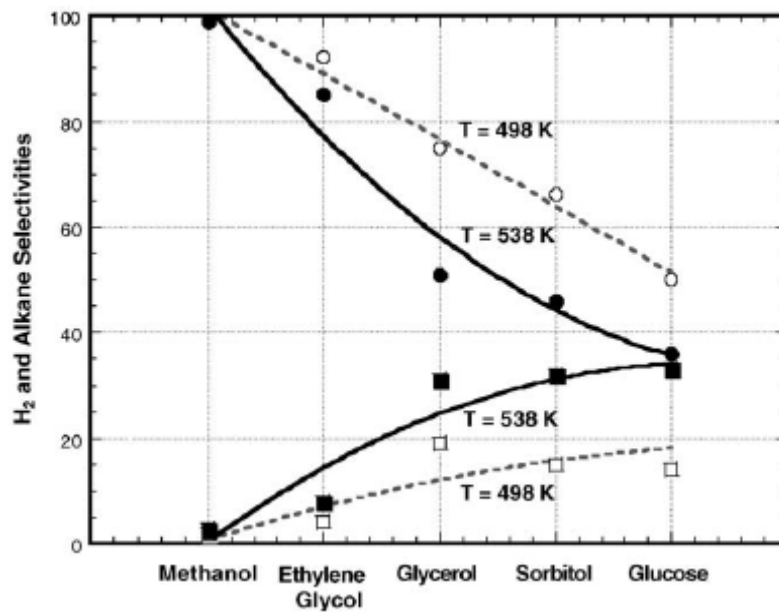
มีการนำวิธีทางจลนพลศาสตร์ (Kinetics) มาใช้ศึกษาผลของภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของปฏิกิริยารีดอร์มิงของเมทานอลและเอทิลีนไกลคอลในเฟสของน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3 (Shabaker และคณะ 2003) พบว่าค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy) ที่อุณหภูมิ 483 และ 498 เคลวิน มีค่า 100 และ 140 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 498 เคลวิน และสารประกอบที่มีออกซิเจนเหล่านี้มีการเกิดปฏิกิริยาบน Pt/Al_2O_3 ที่คล้ายคลึงกัน คือปฏิกิริยาการแตกพันธะระหว่าง C-C ไม่ได้เป็นขั้นกำหนดอัตราสำหรับเอทิลีนไกลคอล นอกจากนั้นอัตราการเกิด H_2 ของเมทานอล (0.8) มีค่ามากกว่าเอทิลีนไกลคอล (0.3-0.5) ซึ่งแสดงให้เห็นว่า เมทานอลสามารถที่จะเข้าทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่า นอกจากนั้นจากการทดลองยังพบอีกว่า ปฏิกิริยารีดอร์มิงในเฟสของน้ำจะถูกยับยั้งด้วยความดันของระบบ เมื่อสมมุติว่าฟองอากาศ (Bubbles) ภายในเครื่องปฏิกรณ์ประกอบด้วยไอน้ำและไอของสารป้อน ดังนั้นการเพิ่มความดันของระบบจะทำให้ความดันย่อยของผลิตภัณฑ์ (H_2 และ CO_2) และสามารถคำนวณค่าความดันย่อยของไฮโดรเจนในระบบได้โดยไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นมีส่วนร่วมในการยับยั้งอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดอร์มิงของทั้งเมทานอลและเอทิลีนไกลคอล (-0.5 order) โดยการเข้าไปเกาะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้การเพิ่มความดันย่อยของ H_2 และ

CO₂ จะช่วยเพิ่มการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ทำให้ปริมาณ CO เพิ่มขึ้นในระบบ ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ำลงเนื่องจาก CO ไปปกคลุมพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้จากการทดสอบปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของเมทานอลและเอทิลีนไกลคอลในเฟสของน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al₂O₃ พบว่าธรรมชาติของภาวะของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำแล้วเป็นภาวะที่เกื้อหนุนต่อการเกิดปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ทำให้สามารถลดปริมาณ CO ได้ (< 300 พีพีเอ็ม) และยังให้การเลือกเกิดไฮโดรเจนเกือบร้อยละ 100 เมื่อเปรียบเทียบกับทางเลือกเกิดอัลเคน และเนื่องจากการเลือกเกิดแก๊สไฮโดรเจนจากการรีฟอร์มมิงของเมทานอลและเอทิลีนไกลคอลไม่ขึ้นกับค่าการเปลี่ยน (Conversion) แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al₂O₃ จะไม่เอื้อต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation reaction) ของ CO หรือ CO₂ ไปเป็นอัลเคน

2.2.2.3 ชนิดของสารป้อน

รูปที่ 2.6 แสดงการทดสอบการเปรียบเทียบการเลือกเกิด H₂ ระหว่างสารป้อนแต่ละชนิดด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินาที่อุณหภูมิ 498 และ 538 เคลวิน โดยใช้สารป้อนคือ กลูโคส ซอบิทอล กลีเซอรอล เอทิลีนไกลคอล และเมทานอล พบว่าค่าการเลือกเกิดไฮโดรเจน H₂ เพิ่มขึ้นตามลำดับดังนี้ กลูโคส < ซอบิทอล < กลีเซอรอล < เอทิลีนไกลคอล < เมทานอล (Cortright และคณะ 2002) และจากรูปที่ 2.6 ยังแสดงให้เห็นอีกว่าอุณหภูมิต่ำมีผลให้ค่าการเลือกเกิด H₂ สูงขึ้น ถึงแม้ว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของสารป้อนจะต่ำกว่าที่อุณหภูมิสูง ในขณะที่ค่าการเลือกเกิดอัลเคนมีแนวโน้มที่ตรงกันข้ามกับค่าการเลือกเกิด H₂ นอกจากนั้นสารป้อนชนิด ซอบิทอล กลีเซอรอล และเอทิลีนไกลคอลมีค่าร้อยละผลได้ของ H₂ สูงที่สุด และยังพบอีกว่าถึงแม้ว่าโมเลกุลของสารป้อนเหล่านี้แม้จะเป็นอนุพันธ์ที่เกิดจากแหล่งพลังงานหมุนเวียนและมีโมเลกุลขนาดเล็กที่สุดคือกลูโคสเป็นองค์ประกอบ แต่เมื่อนำกลูโคสมาใช้ในการสังเคราะห์ไฮโดรเจนจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำก็ยังให้ผลที่ดีกว่าสารป้อนชนิดอื่นๆ และยังพบอีกว่า เมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของสารละลายกลูโคสจากร้อยละ 1 ถึง 10 โดยน้ำหนักจะทำให้ค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนลดลง อีกทั้งค่าการเลือกเกิด H₂ ของกลูโคสยังมีค่าน้อยกว่าสารป้อนชนิดอื่นๆ อีกด้วย

นอกจากนั้นยังพบว่าปฏิกิริยาการแตกสลาย (Decomposition reaction) ของกลูโคสเป็นปฏิกิริยาอันดับที่ 1 อัตราการแตกสลายของกลูโคสมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มค่าความเข้มข้นจากร้อยละ 1 ถึง 10 โดยน้ำหนัก (Kabyemela และคณะ 1999) ซึ่งสัมพันธ์กับข้อมูลในรูปที่ 2.6 โดยที่ใช้ค่าความเข้มข้นของสารป้อนร้อยละ 1 โดยน้ำหนักเพื่อที่จะลดอิทธิพลของปฏิกิริยาการแตกสลายเพื่อที่จะใช้เปรียบเทียบค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al₂O₃ ทั้งนี้นอกจากจะเป็นการช่วยลดปริมาณของสารป้อนที่ใช้แล้วยังจะทำให้ได้ค่าร้อยละผลได้ของแก๊สไฮโดรเจนที่สูงอีกด้วย อีกทั้งยังพบว่าการใช้กลูโคสเป็นสารป้อนมีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่ไม่ต้องการมากกว่าการใช้สารป้อนชนิดอื่นๆ เช่น ซอบิทอล กลีเซอรอล เอทิลีนไกลคอล และเมทานอล



รูปที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างการเลือกเกิด H₂ (วงกลม) และการเลือกเกิดอัลเคน (สี่เหลี่ยม) จากปฏิกิริยารีดอร์มิงในเฟสของน้ำของร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของ Pt/Al₂O₃ ที่อุณหภูมิ 498 เคลวิน (สัญลักษณ์ไม่ระบายสีและเส้นปะ) และที่อุณหภูมิ 538 เคลวิน (สัญลักษณ์ระบายสีและเส้นตรง) (Cortright และคณะ 2002)

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 วัสดุที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 แก๊ส

1. N₂ high purity grade (99.99%), Praxair (Thailand) Co., LTD ใช้ในการเจือจางและทำความสะอาดให้กับระบบ
2. He grade 4.0 (99.99%), Praxair (Thailand) Co., LTD ใช้ในการเจือจางและใช้เป็นแก๊สเฉื่อยในการวิเคราะห์ TPD
3. Ar (99.99%), Praxair (Thailand) Co., LTD ใช้เป็น carrier gas สำหรับเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ
4. H₂ (5% in N₂), Praxair (Thailand) Co., LTD. ใช้เป็นแก๊สรีดิวซ์
5. Air zero, Praxair (Thailand) Co., LTD ใช้สำหรับเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

3.1.2 สารเคมี

1. Cerous (III) nitrate hexahydrate (Ce(NO₃)₃·6H₂O) AR grade (≥99%), Aldrich Chemical Company, Inc.
2. Zirconyl chloride octahydrate (ZrOCl₂·8H₂O) AR grade (≥99%), Fluka Chemie A. G.
3. Urea (CO(NH₂)₂) AR grade (≥99%), Fluka Chemie A. G.
4. Nickel (II) nitrate hexahydrate (≥99%), Fluka Chemie A.G.
5. Niobium (V) chloride (≥99.5%), Fluka Chemie A.G.
6. α-Alumina (>96%), Johnson Matthey.
7. Glycerol (≥99%), Fluka Chemie A.G.
8. Rhodium (III) nitrate hydrate (Rh(NO₃)₃·H₂O) puriss (Rh ~36%), Fluka Chemie A.G.
9. Hexachloroplatinic acid hydrate (H₂PtCl₆·xH₂O) purum (Pt ~38%), Fluka Chemie A. G.
10. Magnesium oxide (≥99%), Fluka Chemie A.G.
11. Titanium dioxide (≥99%), Degussa.
12. Methanol (HPLC grade) RCI Labscan.
13. Water (HPLC grade) RCI Labscan.
14. DI Water, RCI Labscan.

3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.1 วิธีการเตรียมตัวรองรับชนิดออกไซด์ผสมซีเรีย/เซอร์โคเนีย

ในงานวิจัยนี้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนียโดยใช้วิธีโซล-เจลซึ่งมีขั้นตอนในการเตรียมดังนี้

1) ละลายเกลือโลหะผสมระหว่าง $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ กับ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ และ Urea ด้วยน้ำกลั่นให้ได้ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และ 0.4 โมลาร์ ตามลำดับ

2) ผสมสารละลายที่ได้ให้มีอัตราส่วนโมลระหว่าง Ce:Zr ในสารละลายเกลือโลหะผสมเท่ากับ 75:25 และมีปริมาตรรวมเท่ากับ 100 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายเกลือโลหะผสมระหว่าง $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ กับ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ผสมกับ Urea ใน Glass Schott Bottle โดยใช้อัตราส่วนระหว่างสารละลายเกลือโลหะกับ Urea 2:1 โดยปริมาตร โดย Urea ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

3) เมื่อเตรียมสารละลายเรียบร้อยแล้ว ขั้นตอนให้นำ Glass Schott Bottle ที่บรรจุสารละลายที่เตรียมไว้แล้วนำไปทิ้งไว้ให้ทำปฏิกิริยาควบแน่นในเตาอบโดยใช้อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสซึ่งในระหว่างนี้สารละลายจะเกิดการรีฟลักซ์และเกิดเจล จนครบเวลา 50 ชั่วโมง

4) นำสารละลายทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องแล้วจึงนำไปหมุนเหวี่ยง (centrifuge) ด้วยอัตราเร็ว 1600 รอบต่อนาที นาน 10 นาทีเพื่อแยกกระหว่างสารกึ่งของแข็งกับสารละลาย

5) นำผลิตภัณฑ์กึ่งของแข็งที่ได้ล้างด้วยน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร 2 ครั้งแล้วจึงนำไปล้างตามด้วยเอทานอล 10 มิลลิลิตรอีกครั้ง

6) นำไปอบให้แห้งข้ามคืน (12 ชั่วโมง) ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส แล้วจึงนำผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส นาน 4 ชั่วโมง

3.2.2 วิธีการเติมโลหะชนิดต่าง ๆ ลงบนตัวรองรับด้วยวิธีการฝังเปือก

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เตรียมโดยวิธีการฝังเปือก (impregnation) โดยใช้เกลือของโลหะที่ต้องการเตรียมเป็นสารตั้งต้นลงบนตัวรองรับ โดยมีปริมาณโลหะตามที่ต้องการ ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

1) ชั่งน้ำหนักของตัวรองรับและสารตั้งต้นของโลหะตามที่ต้องการโดยให้มีปริมาณโลหะสุดท้ายตามต้องการ

2) ละลายสารตั้งต้นของโลหะด้วยน้ำกลั่น โดยปริมาณน้ำกลั่นที่ใช้ละลายนี้จะใช้ปริมาณที่พอดีกับปริมาณน้ำที่ตัวรองรับจะดูดซับได้หมดตัวพอดี โดยในการทดลองนี้ ตัวรองรับที่เตรียมได้จะใช้ดูดซับปริมาณน้ำได้ประมาณ 0.5 มิลลิลิตรต่อกรัมของตัวรองรับ

3) นำสารละลายที่เตรียมได้จาก 2) หยดลงบนตัวรองรับ กวนให้เข้ากันให้ดี

4) นำไปอบแห้งที่ประมาณ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลาข้ามคืน แล้วจึงนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

3.3 การศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

3.3.1 การวิเคราะห์โดยวิธี X-ray Diffraction (XRD)

การวิเคราะห์แบบแผน XRD (XRD pattern) เพื่อศึกษาการจัดโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Rigaku X-ray diffractometer ประกอบด้วย RINT 2000 wide angle goniometer และทองแดงเพื่อกำเนิดรังสี $\text{CuK}\alpha$ radiation ($1.5406 \text{ \AA}$) ใช้เครื่องกำเนิดความต่างศักย์ (generator voltage) 40 กิโลโวลต์ (kV) และเครื่องกำเนิดกระแส (generator current) 30 มิลลิแอมป์ (mA) และใช้ตัวกรองนิเกิลสำหรับกรอง $\text{K}\beta$ ค่าพารามิเตอร์สำหรับ goniometer คือ divergence slit = $1^\circ (2\theta)$ scattering slit = $1^\circ (2\theta)$ และ receiving slit = 0.3 มิลลิเมตร สแกนด้วยอัตราเร็ว $5^\circ (2\theta)$ ต่อนาทีโดยสแกนขั้นละ $0.02^\circ (2\theta)$ จากช่วง 5° ถึง $90^\circ (2\theta)$

3.3.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวบีอีที (BET surface area)

พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้วิเคราะห์โดยวิธีบีอีทีแบบ 5 จุด (five-point BET method) โดยใช้เครื่อง Quantachrome Corporation Autosorb I. ก่อนการวิเคราะห์สารตัวอย่างจะถูกนำไปให้ความร้อนภายใต้ภาวะสุญญากาศที่อุณหภูมิ 523 เคลวิน นาน 4 ชั่วโมง จากนั้นนำมาวัดปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับบนพื้นที่ผิวที่ค่าความดันไอ ณ จุดสมดุล (P/P_0) 5 ค่า คือ 0.1115, 0.1615, 0.2115, 0.2615 และ 0.3115 โดยใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัวถูกดูดซับที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ข้อมูลการดูดซับจะถูกนำมาคำนวณหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) :

$$\frac{P/P_0}{W(1 - P/P_0)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} (P/P_0) \quad (3.1)$$

โดย W = น้ำหนักของแก๊สที่ใช้ดูดซับ ณ ความดันสัมพัทธ์ P_0 ;
 W_m = น้ำหนักของแก๊สที่ถูกดูดซับแบบ monolayer ;
 C = ค่าคงที่

$$\text{Surface area of sample} = W_m A_{\text{nitrogen}} (6.02 \times 10^{23}) / MW_{\text{nitrogen}} \quad (3.2)$$

โดย A_{nitrogen} = พื้นที่ภาคตัดของโมเลกุลไนโตรเจน
= 0.162 nm^2 (ที่ 77 เคลวิน)
 MW_{nitrogen} = น้ำหนักโมเลกุลของไนโตรเจน
= 28

3.3.3 การวิเคราะห์การกระจายตัวของโลหะนิกเกิล

การวิเคราะห์การกระจายตัวของโลหะนิกเกิลดำเนินการโดยใช้เทคนิค H_2 Pulse Chemisorption ด้วยเครื่องที่ประกอบขึ้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 250 มิลลิกรัม ก่อนทำการวิเคราะห์ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และทำให้เย็นลงภายใต้บรรยากาศอาร์กอนจนถึงอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส จากนั้นทำการวิเคราะห์โดยการปล่อยแก๊สไฮโดรเจน 70 ไมโครลิตร ทุกๆ 5 นาที จำนวน 10 ครั้ง และทำการวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ถูกใช้ไป ค่าการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลคำนวณจากปริมาณอะตอมไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับต่ออะตอมของโลหะนิกเกิลเท่ากับ 1:1

3.3.4 การศึกษาสมบัติรีดอกซ์ด้วย Temperature Programmed Reduction (TPR)

วิธี Temperature programmed reduction นี้เป็นการศึกษาสมบัติรีดอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยดูความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาทำปฏิกิริยากับแก๊สรีดิวซ์ที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งทำการทดลองโดยใช้เครื่องมือ Micromeritics TPD/TPR 2900 วิเคราะห์โดย thermal conductivity detector. ปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยปริมาตร โดยมีแก๊สไนโตรเจนเป็นตัวเจือจาง อัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เมื่อเริ่มให้ความร้อน สารตัวอย่างถูกรีดิวซ์ ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ถูกใช้จะถูกระบุโดย TCD โดยสัญญาณที่แสดงจาก TCD จะเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ

3.3.5 การศึกษาสมบัติความเป็นกรดบนพื้นผิวด้วย Temperature Programmed Desorption (TPD)

วิธี Temperature programmed desorption นี้เป็นการศึกษาสมบัติความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยดูความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาที่คายซับแก๊สแอมโมเนียที่อุณหภูมิต่างๆ ก่อนทำการทดลอง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำความสะอาดพื้นผิวด้วยการให้ความร้อนที่ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาทีและทำให้เย็นตัวลงภายใต้บรรยากาศแก๊สฮีเลียม อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที แล้วจึงนำไปทำการดูดซับแก๊สแอมโมเนียเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำมาทำการคายซับซึ่งทำการทดลองโดยใช้เครื่องมือ Micromeritics TPD/TPR 2900 ประกอบด้วยตัวตรวจจับแก๊สแบบ thermal conductivity detector (TCD) โดยมีแก๊สฮีเลียมเป็นตัวพา อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เมื่อเริ่มให้ความร้อน สารตัวอย่างจะคายซับแก๊สแอมโมเนียออกมา ปริมาณแก๊สแอมโมเนียที่ถูกคายซับออกมาจะถูกระบุโดย TCD โดยสัญญาณที่แสดงจาก TCD จะเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ

3.4 การทดสอบกัมมันตภาพ (activity test) ของตัวเร่งปฏิกิริยากับปฏิกิริยาอีพอกไซด์ในเฟสของน้ำของกลีเซอรอล

3.4.1 ระบบที่ใช้ทดสอบ

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ถูกนำไปทดสอบกัมมันตภาพกับปฏิกิริยาอีพอกไซด์ในเฟสของน้ำของกลีเซอรอล โดยใช้สารละลายกลีเซอรอลความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักภายใต้ความดันที่สูงกว่าความดันอิมัลชัน อุณหภูมิที่ศึกษาด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) โดยอุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้แสดงดังรูปที่ 3.1 แบ่งออกเป็น 3 ส่วน ประกอบด้วย

1. ส่วนป้อนสารตั้งต้น

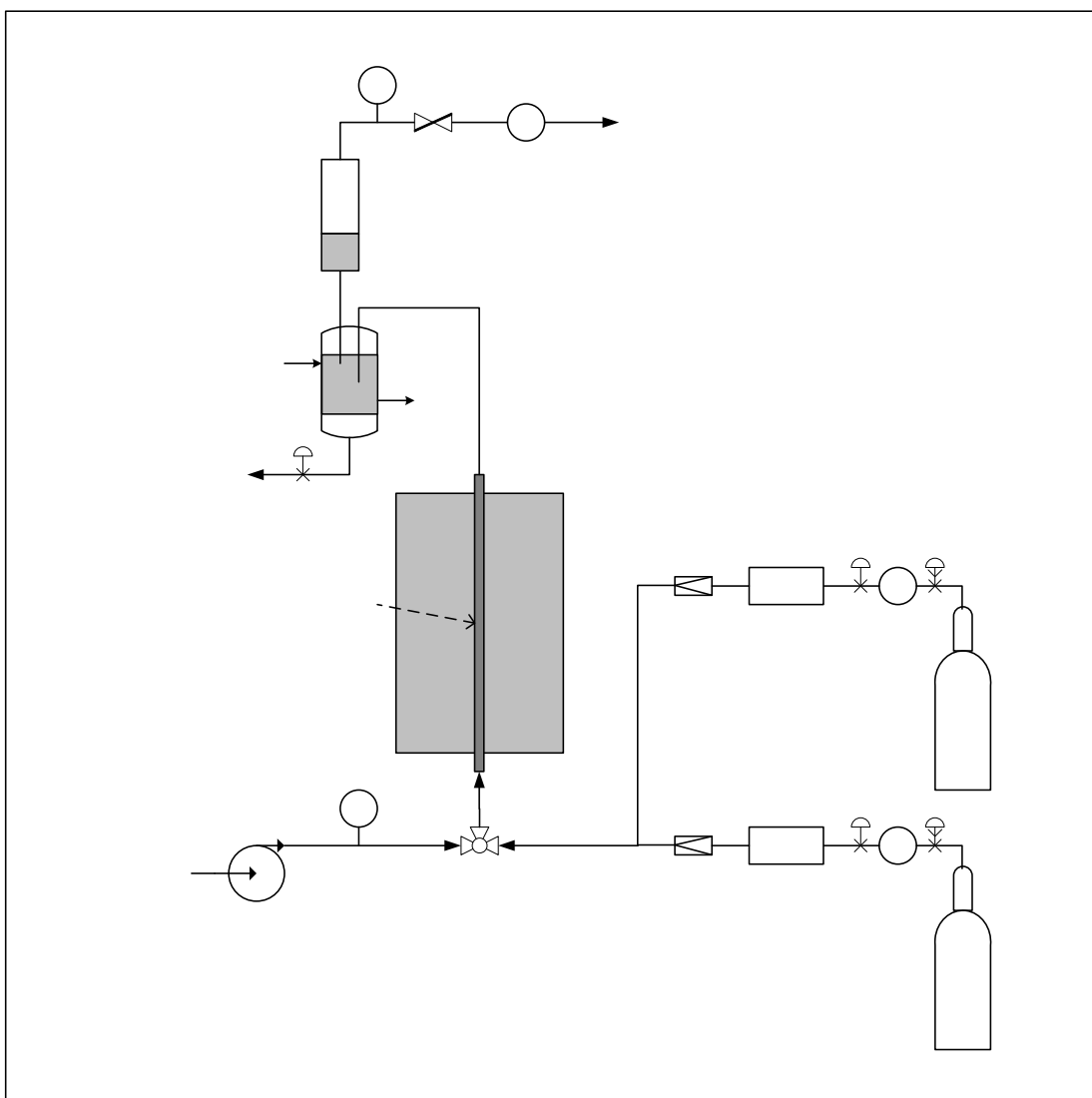
ในส่วนนี้ใช้สำหรับป้อนสารตั้งต้นและแก๊สไนโตรเจน โดยสารละลายกลีเซอรอลจะถูกป้อนเข้าระบบโดยใช้ปั๊มความดันสูง (HPLC pump) ของ Teledyne รุ่น 260D ที่อัตราการไหล 3.6 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง แก๊สไนโตรเจนป้อนเข้าเพื่อเป็นตัวเจือจางและทำความดันให้กับระบบตามที่ต้องการ โดยอัตราการไหลของแก๊สถูกควบคุมที่ 20 มิลลิลิตรต่อนาทีโดยเครื่องควบคุมการไหลเชิงมวลของ Brooks instrument Model 5850E ก่อนป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์

2. เครื่องปฏิกรณ์

แก๊สตั้งต้นจากส่วนผสมแก๊สถูกป้อนเข้าที่คอวอร์ทซ์ ขนาด 3/8 นิ้ว ซึ่งภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 1 กรัมแบบเบดนิ่ง โดยให้ความร้อนแก่เบดในช่วงอุณหภูมิ 220 ถึง 260 องศาเซลเซียส อุณหภูมิของเบดวัดโดยใช้เทอร์โมคัปเปิล ชนิดเค และควบคุมอุณหภูมิโดยเครื่องควบคุมอุณหภูมิของ Shinko Model FCD-13A สำหรับความดันของระบบควบคุมโดยใช้ back pressure regulator ติดตั้งไว้ที่ทางออกของระบบโดยให้ความดันระหว่าง 22- 42 bar แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกส่งผ่านเข้าสู่ส่วนวิเคราะห์ต่อไป ส่วนกระแสของเหลวขาออกจะผ่านการควบแน่นแล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง HPLC (Water) ที่มีดีเทคเตอร์แบบ RI ต่อไป

3. ส่วนวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์

ในส่วนนี้เป็นส่วนสุดท้าย แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จะผ่านเข้าสู่คอลัมน์ซิลิกาเจลเพื่อจับน้ำ แล้วจึงผ่านเข้าสู่เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีเพื่อวิเคราะห์ปริมาณแก๊สมีเทน ไนโตรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี Shimadzu Model 14A ซึ่งมีดีเทคเตอร์แบบ TCD และใช้ He เป็น carrier gas สำหรับแก๊สไฮโดรเจนจะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี Varian 3800 ซึ่งมีดีเทคเตอร์แบบ TCD และใช้ Ar เป็น carrier gas โดยสภาวะที่ใช้สำหรับเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีทั้งสองเครื่องคือ จะฉีดแก๊สเข้าคอลัมน์ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส คอลัมน์ที่ใช้เป็น CTR I อุณหภูมิของคอลัมน์ที่ใช้ 50 องศาเซลเซียส และใช้ Thermal conductivity detector (TCD) ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส นอกจากนี้แก๊สไฮโดรคาร์บอนจะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี Shimadzu Model 14A ซึ่งมีดีเทคเตอร์แบบ FID และใช้ N₂ เป็น carrier gas คอลัมน์ที่ใช้เป็น GS-Q (J&W) ขนาด 0.53 mm ยาว 30 m



รูปที่ 3.1 ระบบที่ใช้ในการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาอีพอกซิไดเซชันในเฟสของน้ำ

3.4.2 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว

การวิเคราะห์ปริมาณของเหลวถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) เครื่อง HPLC ที่ใช้คือเครื่อง HPLC ของ Waters โดยภาวะในการวิเคราะห์ คือ วัฏภาคหนึ่ง ได้แก่ คอลัมน์ C18 ชนิดวัฏภาคผันกลับ (C18 Reverse phase) ของ Phenomenex ขนาด 4.6x150 มิลลิเมตร บรรจุซิลิกาขนาดอนุภาค 5 มิลลิเมตร รุ่น Synergi วัฏภาคเคลื่อนที่ ได้แก่ สารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 5 มิลลิโมลต่อลิตร อัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที และตัวตรวจวัดสัญญาณ ได้แก่ ตัวตรวจวัดสัญญาณความแตกต่างของดัชนีหักเห (Refractive index, RI)

โดยคำนวณการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลและค่าการเลือกเกิด 1,2-โพรเพนไดออลตามจำนวนตั้ง สมการที่ (3.3) และ (3.4) ตามลำดับ

Liquid
Effluent
Drain

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล} = \left(\frac{C_{Gi} - C_{G0}}{C_{Gi}} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

$$\text{ร้อยละการเลือกเกิด 1,2-โพรเพนไดออล} = \left(\frac{C_{Pi}}{C_{Gi} - C_{G0}} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

เมื่อ C_{Gi} คือ ความเข้มข้นของกลีเซอรอลเริ่มต้น
 C_{G0} คือ ความเข้มข้นของกลีเซอรอลที่เหลือ
 C_{Pi} คือ ความเข้มข้นของ 1,2-โพรเพนไดออลที่เกิดขึ้น

และร้อยละการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สสามารถคำนวณดังสมการ (3.5)

$$\text{ร้อยละการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊ส} = \left(\frac{C_{xi}}{C_{H_2} + C_{CO_2} + C_{CH_4} + C_{CO}} \right) \times 100 \quad (3.5)$$

เมื่อ C_{xi} คือ ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ศึกษา (H_2 CO_2 CH_4 หรือ CO)
 C_{H_2} คือ ความเข้มข้นของไฮโดรเจน
 C_{CO_2} คือ ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์
 C_{CH_4} คือ ความเข้มข้นของมีเทน
 C_{CO} คือ ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์

บทที่ 4

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวบีอีทีและร้อยละการกระจายตัวของโลหะ

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาวิเคราะห์พื้นที่ผิวและร้อยละการกระจายตัวของโลหะนิกเกิล ผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ มีพื้นที่ผิวสูงกว่า $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ประมาณ 19.5 เท่า และยังมีพื้นที่ผิวสูงกว่า Ni/TiO_2 และ Ni/MgO ที่มีพื้นที่ผิวเท่ากันประมาณ 1.56 เท่า นอกจากนี้ยังพบว่าการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับทั้ง 4 ชนิดมีค่าแตกต่างกัน โดยโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ มีการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลสูงสุด ในขณะที่โลหะนิกเกิลบนตัวรองรับ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ มีค่าต่ำสุด ทั้งนี้เนื่องจาก $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ มีพื้นที่ผิวต่ำ และโลหะซีเรียมออกไซด์ช่วยในการกระจายตัวของโลหะ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา (Pengpanich และคณะ 2002)

ตารางที่ 4.1 ร้อยละการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลและพื้นที่ผิวบีอีทีของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละการกระจายตัว	พื้นที่ผิวบีอีที (m^2/g)
$\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.0	4
$\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$	2.5	78
Ni/TiO_2	2.0	50
Ni/MgO	2.1	50

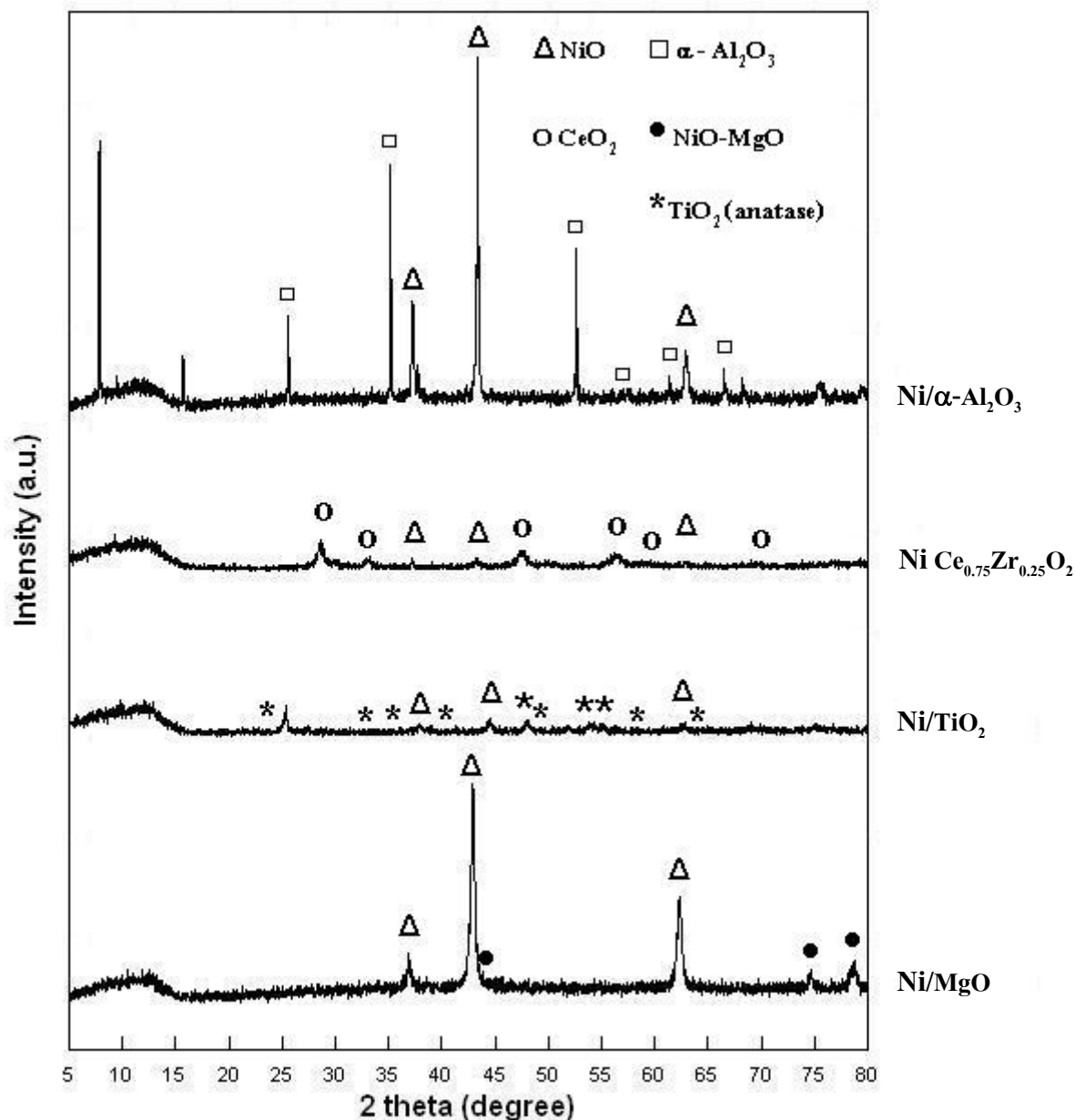
4.1.2 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึก

ลักษณะโครงสร้างผลึกแสดงดังรูปที่ 4.1 เมื่อพิจารณาแบบรูป XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, MgO และ TiO_2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดปรากฏพีคที่ 2θ ประมาณ 37° , 43° และ 63° ซึ่งตรงกับพีคของ NiO (JCPDS 78-0643) อย่างไรก็ตาม ลักษณะแบบแผน XRD ของ NiO บนตัวรองรับแต่ละชนิดมีความแตกต่างกัน เมื่อพิจารณาแบบรูป XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ พบว่าพีค NiO ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 37° , 43° และ 53° มีขนาดพีคที่ชัดเจนแสดงให้เห็นว่าขนาดอนุภาคของโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับนี้มีขนาดใหญ่ และการกระจายตัวของโลหะต่ำซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของโลหะ นอกจากนี้ยังพบพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25° , 35° , 52.5° , 57° , 61° และ 67° ซึ่งเป็นลักษณะแบบรูป XRD ของ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ แสดงให้เห็นว่าโลหะนิกเกิลที่เติมลงไปไม่มีผลต่อโครงสร้างผลึกของตัวรองรับ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

จากแบบรูป XRD ของ Ni/MgO พบพีคหลักที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 37.26° 43.3° 62.9° 75° และ 79° ซึ่งตรงกับลักษณะแบบรูป XRD ของทั้ง MgO (JCPDS 78-0430) และ NiO (JCPDS 78-0643) เมื่อพิจารณาโดยละเอียดแล้วพบว่าที่ตำแหน่ง 2θ ดังกล่าวมีการขยับตำแหน่งไปเกิดในตำแหน่ง 2θ ที่น้อยกว่า แสดงถึงการเกิดเป็นสารละลายของแข็ง (Solid solution) ระหว่าง NiO-MgO ลักษณะการจัดเรียงตัวเป็นสารละลายของแข็ง NiO-MgO นี้เป็นผลมาจากออกไซด์ของโลหะทั้งสองชนิดมีการจัดโครงสร้างแบบ Face-Centered-Cubic (FCC) มี Lattice parameters (4.1946 และ 4.2112 อังสตรอม ของ NiO และ MgO ตามลำดับ) และความยาวพันธะของ Ni-O และ Mg-O มีค่าใกล้เคียงกัน (2.10 และ 2.11 อังสตรอม ตามลำดับ) นอกจากนี้ Ni และ MgO ยังแสดงค่าประจุบวกที่เหมือนกันอีกด้วย (Ruckenstein และ Hang 1998 และ 1999) ลักษณะการเกิดสารละลายของแข็ง NiO-MgO นี้สามารถพบได้ในงานวิจัยทั่วไป (Choudhary และคณะ 2000; Hegarty และคณะ 1998; Hang และ Ruckenstein 1997)

แบบรูป XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/TiO₂ ปรากฏพีค 2θ ที่ประมาณ 37° 43° และ 63° ของ NiO เช่นเดียวกันแต่มีขนาดพีคที่เล็กกว่า และปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25.3° 38° 48° 55° และ 78.8° ซึ่งแสดงลักษณะโครงสร้างของ TiO₂ ที่มีการจัดโครงสร้างผลึกในเฟสอนาเทส (Adhikari และคณะ 2007) แสดงให้เห็นว่าโลหะนิกเกิลกระจายตัวบนตัวรองรับ TiO₂ ได้ดี

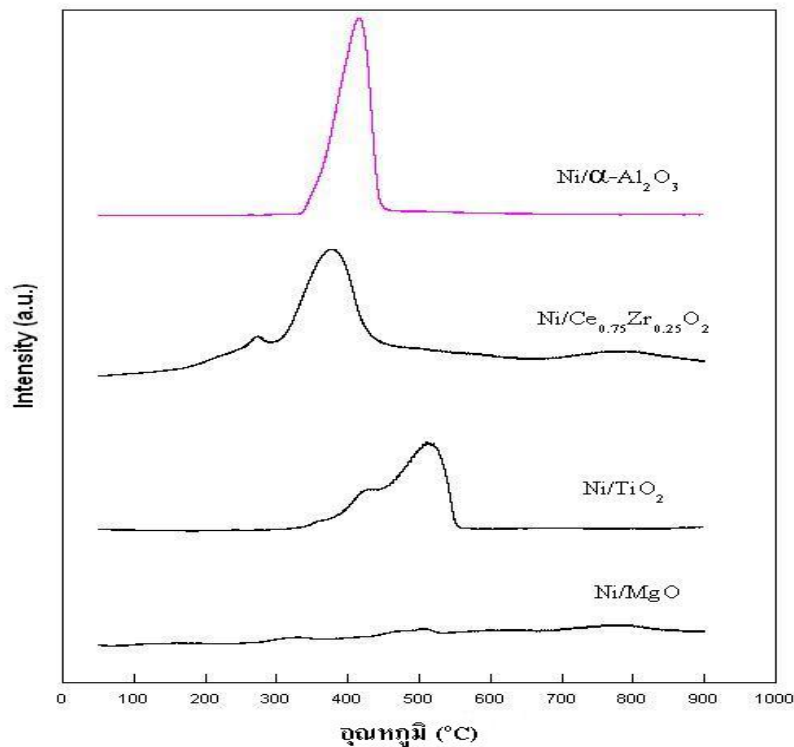
เมื่อพิจารณาแบบรูป XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ พบพีคของซีเรียมออกไซด์ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 29° 33° 48° 56° 60° และ 70° แสดงระนาบ (111) (200) (220) (311) (222) และ (400) ของอะตอมซีเรียมตามลำดับ ซึ่งเป็นระนาบหลักที่แสดงถึงการจัดโครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรต์ และเป็นรูปแบบหนึ่งของการจัดผลึกแบบ FCC (Terribile และคณะ 1998; Rossignol และคณะ 1999) โดยไม่ปรากฏพีคของเซอร์โคเนียร์ สันนิษฐานว่าเซอร์โคเนียมที่เติมเข้าไปอยู่ในผลึกของซีเรียมเกิดเป็นสารละลายของแข็งโดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของซีเรียม (Otsuka และคณะ 1999) และปรากฏพีค NiO ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 37° 43° และ 53° ที่มีขนาดเล็กมากแสดงให้เห็นว่าโลหะนิกเกิลกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับนี้



รูปที่ 4.1 แบบรูป XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ

4.1.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติรีดักชัน

ความสามารถในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ทดสอบด้วยเทคนิค TPR โดยใช้แก๊ส H_2 เป็นตัวรีดิวซ์ ลักษณะ TPR profile ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ $\alpha-Al_2O_3$, $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, MgO และ TiO_2 แสดงดังรูปที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/\alpha-Al_2O_3$ ปรากฏพีคที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงถึงการรีดิวซ์ของ NiO ไปเป็น Ni ซึ่งตรงกับอุณหภูมิที่สารมาตรฐาน NiO เกิดการรีดิวซ์ แสดงให้เห็นว่า NiO ไม่เกิดอันตรกิริยา (Interaction) กับตัว



รูปที่ 4.2 H₂-TPR profile ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ

รองรับ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ปรากฏฟีก 3 ฟีกที่อุณหภูมิ 270 380 และ 790 องศาเซลเซียส โดยฟีกที่ตำแหน่งอุณหภูมิ 270 และ 380 องศาเซลเซียส แสดงการรีดิวซ์ของ NiO บนพื้นผิวตัวรองรับ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ และ NiO ที่เกิดอันตรกิริยากับตัวรองรับ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ตามลำดับ และฟีกที่ตำแหน่งอุณหภูมิประมาณ 790 องศาเซลเซียส แสดงถึงการรีดิวซ์ของออกซิเจนในมวลรวม (Bulk oxygen) ของตัวรองรับ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (Fornasiero และคณะ 1996; และ Trovarelli 1996) อย่างไรก็ตามพบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ของ NiO บนตัวรองรับ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ต่ำกว่าของสารมาตรฐาน NiO แสดงให้เห็นว่า NiO ที่เกิดอันตรกิริยากับตัวรองรับ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ทำให้เกิดการรีดิวซ์ของ NiO เป็น Ni อย่างสมบูรณ์ได้ง่ายขึ้น เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MgO พบว่า เกิดฟีกที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าอุณหภูมิของการรีดิวซ์ของสารมาตรฐาน NiO ทั้งนี้เนื่องจากการเกิดโลหะผสมระหว่าง NiO-MgO ซึ่งสอดคล้องกับผลของแบบแผน XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MgO จึงทำให้เกิดการรีดิวซ์ยากขึ้น และเมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/TiO_2 พบฟีกที่ตำแหน่งอุณหภูมิประมาณ 420 และ 510 องศาเซลเซียส โดยที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส สันนิษฐานว่าเป็นฟีกแสดงการรีดิวซ์ของ NiO ในขณะที่ฟีกที่อุณหภูมิ 510 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าอุณหภูมิของการรีดิวซ์ NiO แสดงถึงการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง NiO และ TiO_2 จึงทำให้การรีดิวซ์ของนิกเกิลยากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาของ (Adhikari และคณะ 2007) แสดงให้เห็นว่าโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับ TiO_2 จะแสดงอันตรกิริยาสูง

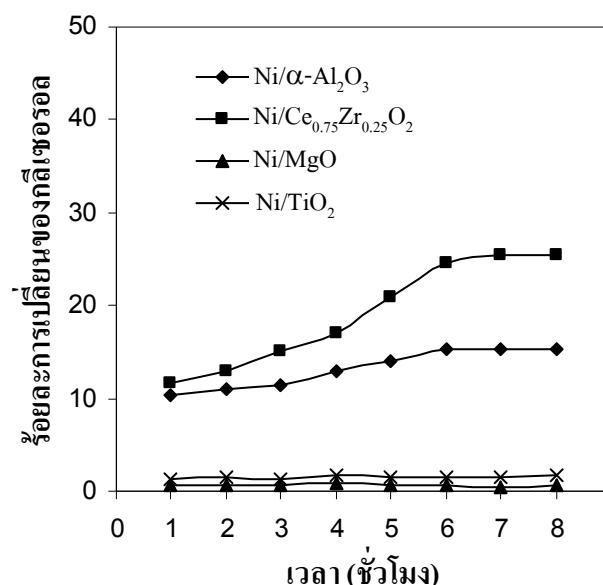
4.2 การศึกษาปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำ

4.2.1 ผลของตัวรองรับโลหะ निकเกิล

4.2.1.1 ผลของตัวรองรับโลหะ निकเกิลต่อร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล

ผลการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับชนิดต่างๆ จากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำที่ภาวะอุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส ความดัน 29 บาร์ แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MgO และ Ni/TiO₂ มีค่าต่ำมาก จากงานวิจัยที่ผ่านมา (Tanksale และคณะ 2007) พบว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลเกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ निकเกิล (Ni⁰) จึงจะสามารถเกิดการแยกพันธะระหว่าง C-C ของกลีเซอรอลได้ ดังนั้นการเกิดเป็นสารละลายของแข็งระหว่าง NiO-MgO และการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง NiO และ TiO₂ ทำให้การรีดิวซ์ของ NiO ไปเป็น Ni⁰ ยากขึ้น จึงทำให้โลหะ निकเกิลไม่ได้อยู่ในรูปที่ว่องไว (Ni⁰) ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MgO และ Ni/TiO₂ มีค่าต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับ Ni/ α -Al₂O₃ และ Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ที่มีค่าการเปลี่ยนของกลีเซอรอลประมาณร้อยละ 15 และ 25 ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ กับ Ni/ α -Al₂O₃ พบว่า Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลสูงกว่า Ni/ α -Al₂O₃ กล่าวคือร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลมีค่าประมาณ 25 เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ที่เวลา 6 ชั่วโมง ในขณะที่ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลมีค่าประมาณ 15 เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ α -Al₂O₃ ที่เวลาเดียวกัน ทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ มีการกระจายตัวของโลหะ निकเกิลสูง และพื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยาที่มากกว่า นอกจากนี้ยังเป็นผลมาจากสมบัติรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ α -Al₂O₃ กล่าวคือกลีเซอรอลเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ निकเกิลอาศัยการสร้างพันธะระหว่างโลหะ निकเกิลกับคาร์บอน และ/หรือ โลหะ निकเกิลกับออกซิเจน การที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ แสดงสมบัติรีดักชันดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ α -Al₂O₃ ทำให้โลหะ निकเกิลบนตัวรองรับ Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ อยู่ในรูปที่ว่องไว (Ni⁰) ได้ง่ายขึ้น ส่งผลให้โอกาสที่กลีเซอรอลจะเข้าทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวของโลหะ निकเกิลเกิดมากขึ้น จึงแสดงกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้มากกว่า



รูปที่ 4.3 ร้อยละการเปลี่ยนของก๊าซเซอรอลจากปฏิกิริยาฟอर्मิงของก๊าซเซอรอลในเฟสของน้ำโดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ที่ภาวะอุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 (29 บาร์)

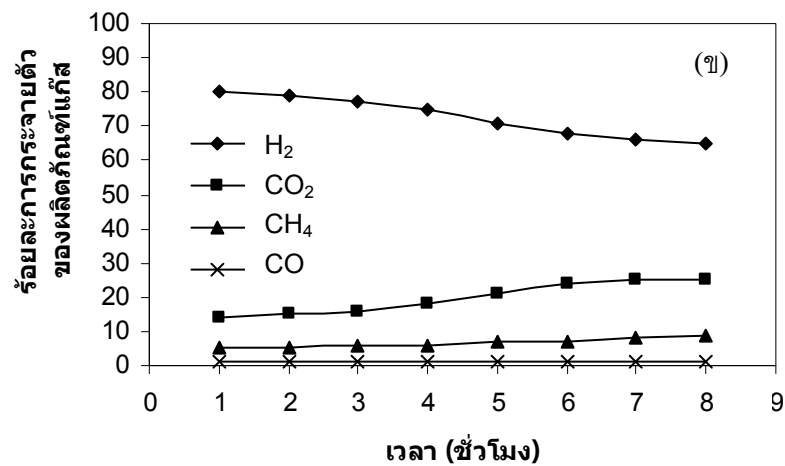
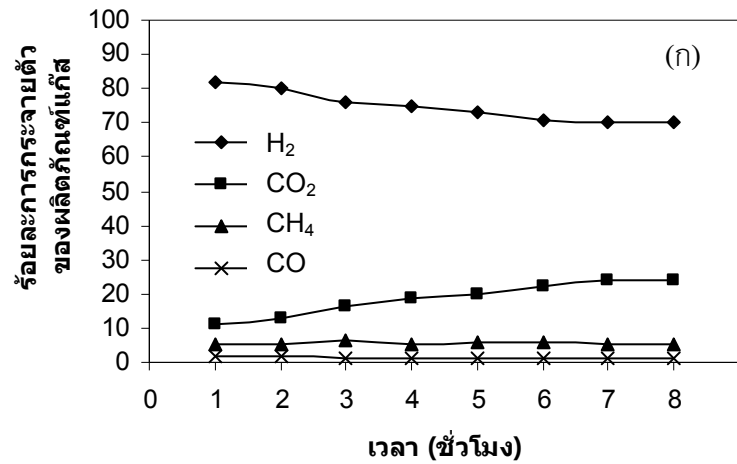
4.2.1.2 ผลของตัวรองรับโลหะนิกเกิลต่อการกระจายตัวและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์

รูปที่ 4.4 แสดงร้อยละการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยาฟอर्मิงของก๊าซเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และความดัน 29 บาร์ พบว่าปฏิกิริยาฟอर्मิงของก๊าซเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/α-Al₂O₃ และ Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ มีผลิตภัณฑ์แก๊สเกิดขึ้นคือ H₂ CO₂ CH₄ และ CO และเมื่อพิจารณาร้อยละการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยาฟอर्मิงของก๊าซเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/α-Al₂O₃ พบว่า H₂ มีค่าการกระจายตัวร้อยละ 82 ในชั่วโมงที่ 1 และลดลงเหลือร้อยละ 70 ในชั่วโมงที่ 8 และการกระจายตัวของ CO₂ คือ ร้อยละ 11 ในชั่วโมงที่ 1 และเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 24 ในชั่วโมงที่ 8 ในขณะที่ CH₄ และ CO มีค่าการกระจายตัวในชั่วโมงที่ 8 ร้อยละ 5 และ 1 ตามลำดับ และการกระจายตัวของ H₂ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ คือ ร้อยละ 80 ในชั่วโมงที่ 1 และลดลงเหลือร้อยละ 65 ในชั่วโมงที่ 8 และการกระจายตัวของ CO₂ คือ ร้อยละ 14 ในชั่วโมงที่ 1 และเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 25 ในชั่วโมงที่ 8 ในขณะที่ CH₄ และ CO มีค่าการกระจายตัวในชั่วโมงที่ ร้อยละ 9 และ 1 ตามลำดับ โดยค่าเฉลี่ยของร้อยละการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊ส H₂ CO₂ CH₄ และ CO ในชั่วโมงที่ 6 ถึง 8 ของปฏิกิริยาฟอर्मิงของก๊าซเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/α-Al₂O₃ คือ 70 23 5 และ 1 ตามลำดับ และบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ คือ 66 25 8 และ 1 ตามลำดับ ซึ่งการลดลงของ H₂ และ การเพิ่มขึ้นของ CO₂ ตามระยะเวลาของปฏิกิริยาสามารถอธิบายได้ว่า สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มี

ออกซิเจนเป็นองค์ประกอบหรือกลีเซอรอลนี้สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (Gates และคณะ 1986) โดยไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาจะถูกใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของสารมัธยันต์ที่เกิดจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของกลีเซอรอลแล้วเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลว เช่น ไฮดรอกซีอะซิโตน (Hydroxyacetone) หรือ 3-ไฮดรอกซีโพรพานาล (3-Hydroxypropanal) เป็นต้น (Wawrzetz และคณะ 2010)

จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำจะเห็นได้ว่าการกระจายตัวของ H_2 และ CO_2 อยู่ในช่วงร้อยละ 65 ถึง 80 และ 11 ถึง 25 ตามลำดับ และเมื่อนำมาหาค่าอัตราส่วนของ H_2/CO_2 พบว่ามีค่าสูงกว่าค่าอัตราส่วนของ H_2/CO_2 ตามสมการรีฟอร์มมิงของกลีเซอรอล คือ 7/3 แสดงว่าไม่เพียงแต่เกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำเท่านั้น แต่ยังเกิดปฏิกิริยาอื่นๆร่วมอีกด้วย โดยกลีเซอรอลสามารถเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันและ/หรือ ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันหรือดีไฮโดรจีเนชันเกิดผลิตภัณฑ์เป็น H_2 และของเหลว เช่น เมทานอล เอทานอล อะซิโตน กรดแอซิดิก โพธิ์ลินไกลคอล และไดกลีเซอรอล เป็นต้น (Luo และคณะ 2008)

นอกจากนี้ยังพบว่าการกระจายตัวของ CO จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำมีค่าน้อยมาก ทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลไม่ได้มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาออกเตอรแกัสซิฟต์ แม้ว่าทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำซึ่งเป็นภาวะที่สนับสนุนการเกิดปฏิกิริยาออกเตอรแกัสซิฟต์ แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเมทาเนชันของ CO และ/หรือ CO_2 กับ H_2 จึงทำให้การกระจายตัวของ CO ต่ำและเกิด CH_4 เป็นผลิตภัณฑ์แก๊สร่วมด้วย (Cortright และคณะ 2002)

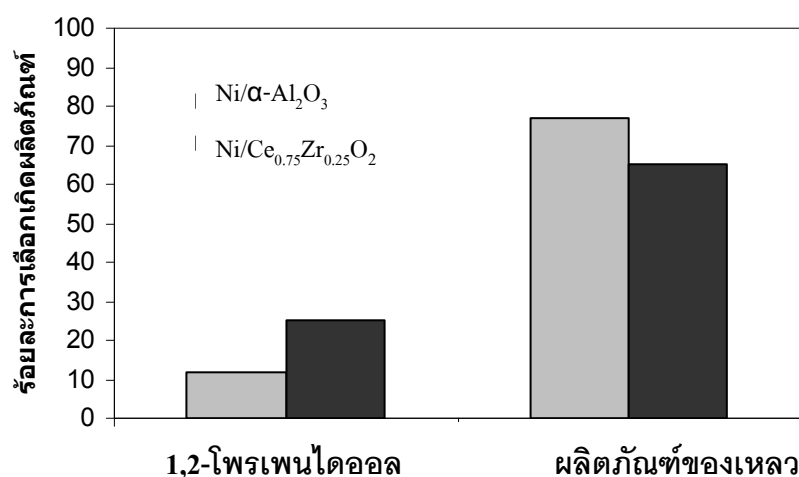


รูปที่ 4.4 ร้อยละการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีดฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Ni/α-Al₂O₃ และ (ข) Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 (29 บาร์)

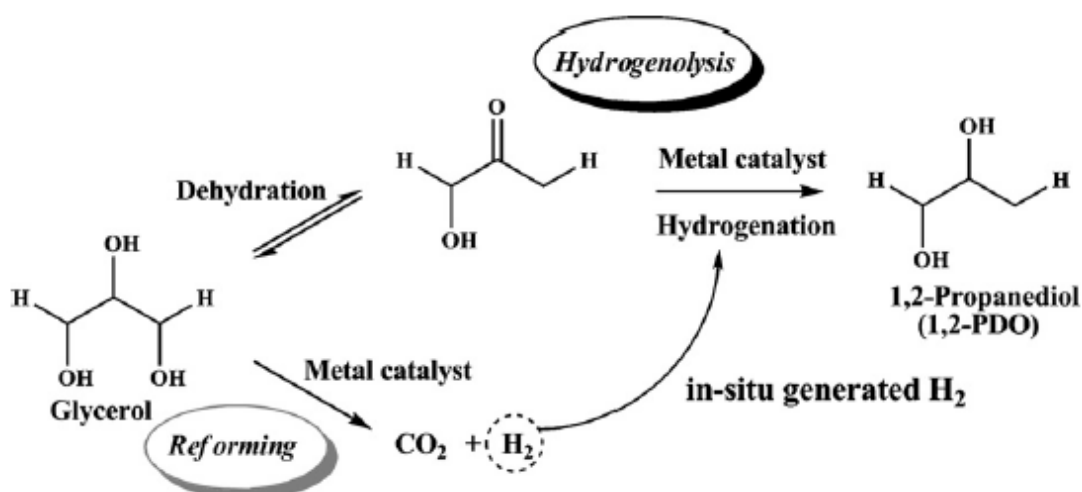
เมื่อเปรียบเทียบการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/α-Al₂O₃ และ Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/α-Al₂O₃ ให้ร้อยละการกระจายตัวของ H₂ สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ แต่ให้ร้อยละการกระจายตัวของ CO₂ และ CH₄ ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ทั้งนี้เนื่องจาก CeO₂ ในสารละลายของแข็ง Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ช่วยสนับสนุนปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ร่วมกับปฏิกิริยารีดฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ (Fornasiero และคณะ 1996) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ได้ผลิตภัณฑ์แก๊สหลักคือ H₂ และ CO₂ แต่อย่างไรก็ตามไฮโดรเจนส่วนหนึ่งที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ สามารถทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และ/หรือคาร์บอนไดออกไซด์ได้เป็นแก๊สมีเทน (Trovarelli 1996) เป็นผลทำให้การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊ส CH₄ ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ สูงกว่า Ni/α-

Al_2O_3 และเนื่องจากภาวะของปฏิกิริยารีดอกซ์ในเฟสที่เหมาะสมกับการเกิดปฏิกิริยาออกเตอร็อกไซด์ ทำให้สามารถลดปริมาณ CO เป็นผลให้ร้อยละการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊ส CO ของทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ มีปริมาณน้อย

ผลของร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส ความดัน 29 บาร์ แสดงดังรูปที่ 4.5 พบว่าร้อยละการเลือกเกิด 1,2-โพรเพนไดออลจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ คือร้อยละ 12 ซึ่งมีค่าต่ำกว่าที่ได้จากปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ คือ ร้อยละ 25 ดังนั้นการที่ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ให้ร้อยละการกระจายตัวของ H_2 สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ และให้ร้อยละการกระจายตัวของ CO_2 และ CH_4 ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ แสดงว่านอกจากไฮโดรเจนส่วนหนึ่งที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ สามารถทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และ/หรือคาร์บอนไดออกไซด์ได้เป็นแก๊สมีเทนแล้ว ยังสามารถใช้ร่วมกับปฏิกิริยาการเกิด 1,2 โพรเพนไดออลได้อีกด้วย (Roy และคณะ 2010) ซึ่งแนวทางการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.5 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส ความดัน 29 บาร์

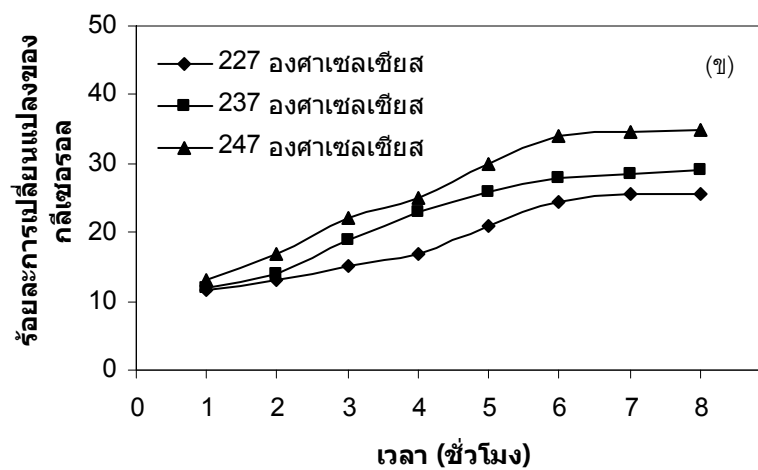
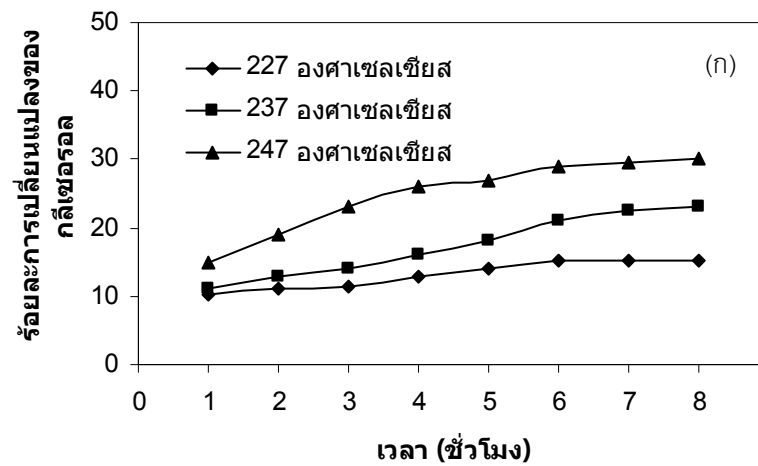


รูปที่ 4.6 ปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็น 1,2-โพรเพนไดออล (Roy และคณะ 2010)

4.2.2 ผลของอุณหภูมิ

4.2.2.1 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล

รูปที่ 4.7 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลที่อุณหภูมิ 227 ถึง 247 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไออิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 จากปฏิกิริยารีดอร์มิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ในช่วงเวลา 1 ถึง 8 ชั่วโมง พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยารีดอร์มิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำเป็นปฏิกิริยาชนิดดูดความร้อน (Luo และคณะ 2007) ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิของระบบสูงขึ้นทำให้ปฏิกิริยารีดอร์มิงเกิดได้ดีขึ้น



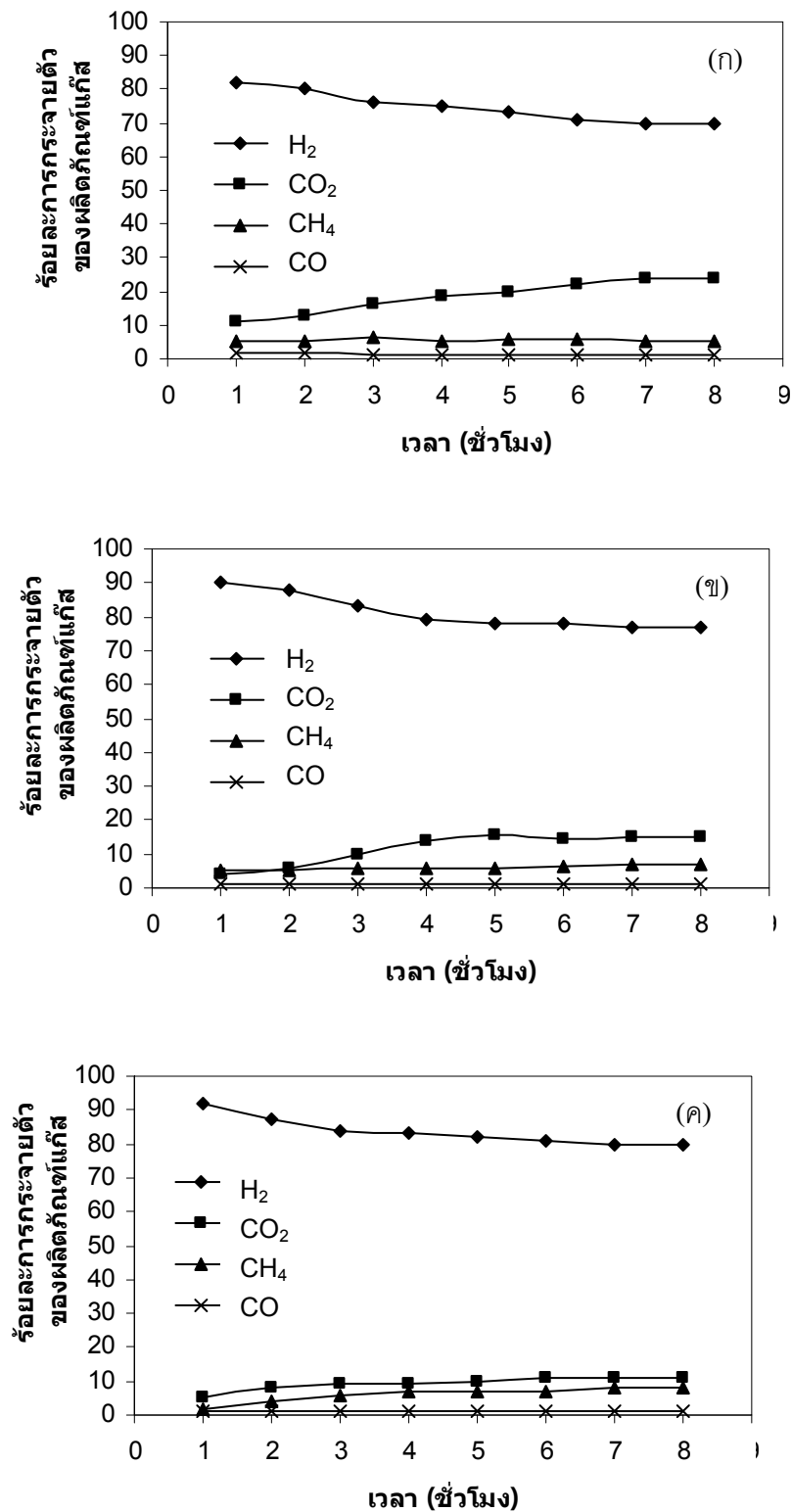
รูปที่ 4.7 ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลที่อุณหภูมิ 227 ถึง 247 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิมิตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 จากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ (ข) $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$

4.2.2.2 ผลของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์

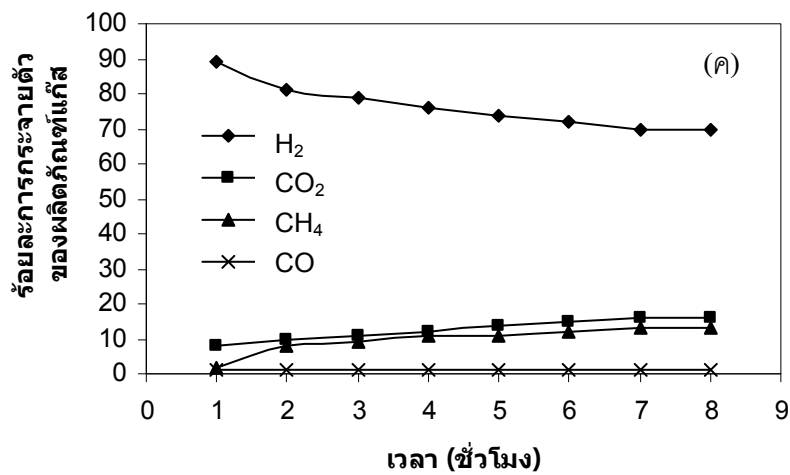
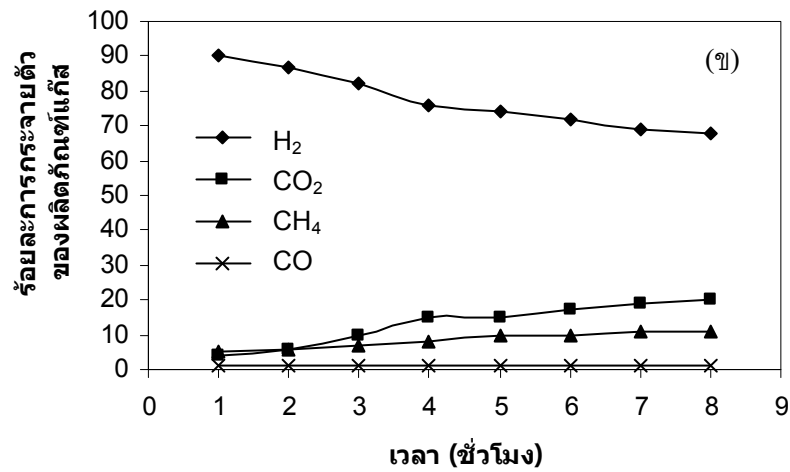
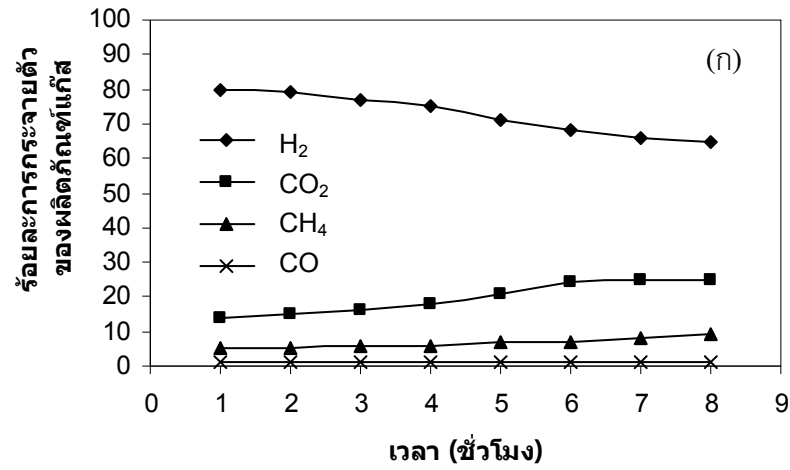
รูปที่ 4.8 และ 4.9 แสดงผลของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ตามลำดับ โดยศึกษาอุณหภูมิในช่วง 227 ถึง 247 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไอของไอน้ำเท่ากับ 1.1 พบว่าผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิ 227 237 และ 247 องศาเซลเซียส คือ H_2 CO_2 CH_4 และ CO โดยที่การกระจายตัวของการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊ส H_2 CO_2 CH_4 และ CO จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ มีค่าเฉลี่ยในช่วงเวลา 6 ถึง 8 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส เท่ากับร้อยละ 70 23 5 และ 1 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 237 องศาเซลเซียส เท่ากับร้อยละ 77 15 7 และ 1 ตามลำดับ และที่อุณหภูมิ 247 องศาเซลเซียส เท่ากับร้อยละ 80 11 8 และ 1 ตามลำดับ

ในขณะที่การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊ส H_2 CO_2 CH_4 และ CO จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ มีค่าเฉลี่ยในช่วงเวลา 6 ถึง 8 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส เท่ากับร้อยละ 66 25 8 และ 1 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 237 องศาเซลเซียส เท่ากับร้อยละ 70 19 11 และ 1 ตามลำดับ และที่อุณหภูมิ 247 องศาเซลเซียส เท่ากับร้อยละ 71 16 13 และ 1 ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ร้อยละการกระจายตัวของ H_2 และ CH_4 มีค่าเพิ่มขึ้น แต่ในขณะที่ร้อยละการกระจายตัวของ CO_2 มีค่าลดลง และการกระจายตัวของ CO มีค่าประมาณร้อยละ 1 ไม่เปลี่ยนแปลง

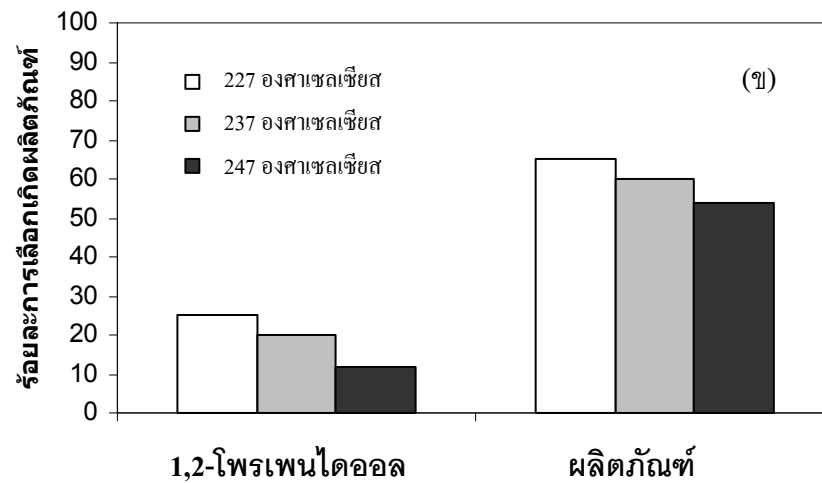
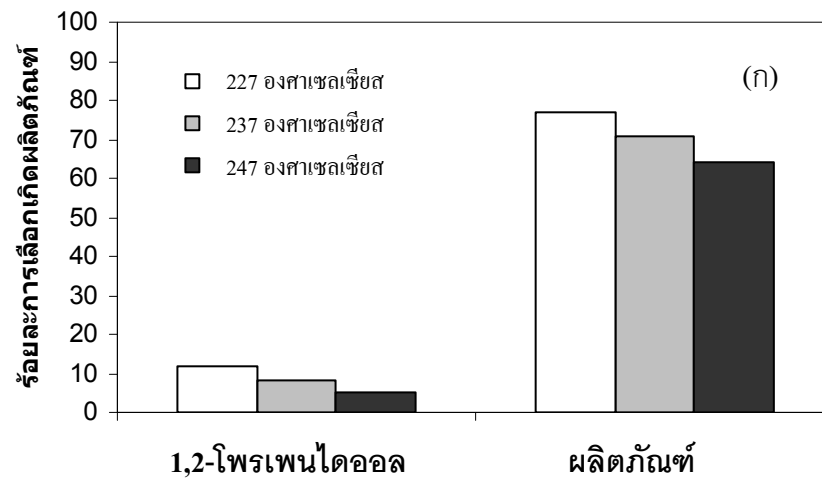


รูปที่ 4.8 ร้อยละการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/\alpha-Al_2O_3$ ที่อุณหภูมิ (ก) 227 (ข) 237 และ (ค) 247 องศาเซลเซียสตามลำดับ



รูปที่ 4.9 ร้อยละการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ที่อุณหภูมิ (ก) 227 (ข) 237 และ (ค) 247 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.10 แสดงร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของเหลวจากปฏิกิริยารีดอร์มิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิ 227 237 และ 247 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนความดันระบบต่อความดันอิมพัลส์ของไอน้ำเท่ากับ 1.1 ของค่าเฉลี่ยในช่วงเวลาที่ 6 ถึง 8 พบว่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ 1,2-โพรเพนไดออลจากปฏิกิริยารีดอร์มิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ มีค่า 12.8 และ 5 ที่อุณหภูมิ 227 237 และ 247 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ในขณะที่ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ 1,2-โพรเพนไดออลจากปฏิกิริยารีดอร์มิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ มีค่า 25.20 และ 12 ที่อุณหภูมิ 227 237 และ 247 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าค่าร้อยละความจำเพาะของการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ 1,2-โพรเพนไดออลมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปของผลิตภัณฑ์ 1,2-โพรเพนไดออลที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสเพิ่มขึ้น ทำให้การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็น 1,2-โพรเพนไดออลลดลง อีกทั้งยังสังเกตว่าร้อยละผลได้ของ CH_4 เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งแสดงว่าปฏิกิริยาเมทาเนชันมีความว่องไวมากขึ้น ทำให้สันนิษฐานได้ว่าไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยารีดอร์มิงถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาร่วมกับ CO และ/หรือ CO_2 เกิดผลิตภัณฑ์เป็น CH_4 มากกว่าที่จะถูกใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสเพื่อเกิดผลิตภัณฑ์เป็น 1,2-โพรเพนไดออล (Roy และคณะ 2010)



รูปที่ 4.10 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาฟอर्मิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ (ข) $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิ 227 237 และ 247 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอ้อมตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1

4.2.3 ผลของความดัน

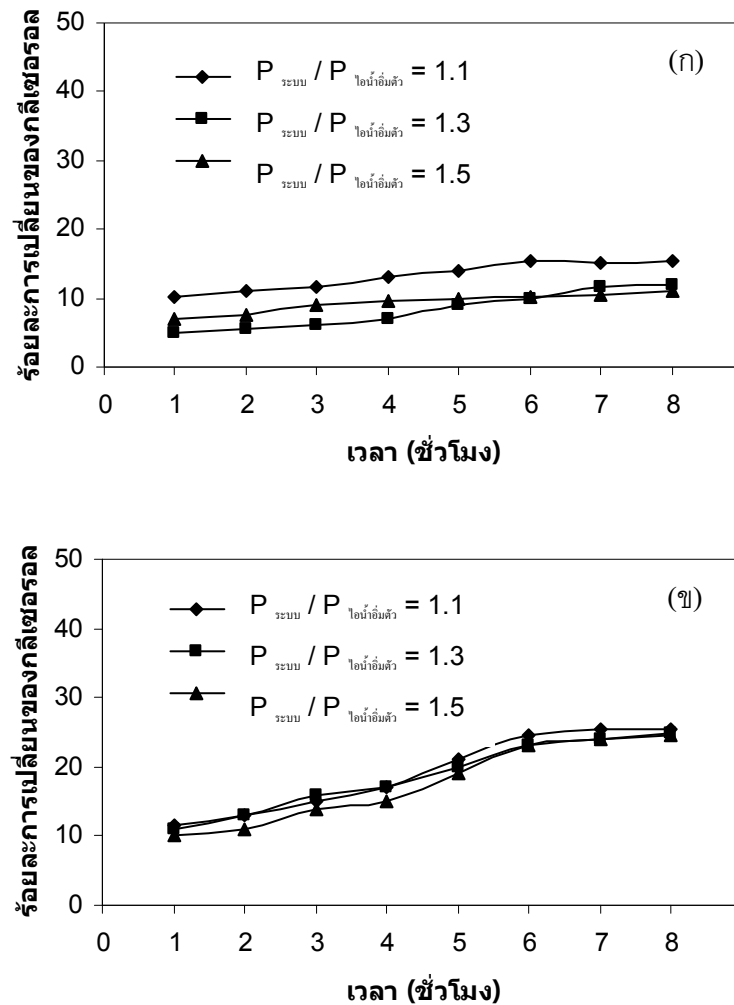
4.2.3.1 ผลของความดันต่อร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล

รูปที่ 4.11 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลที่ภาวะอุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไออิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5 จากปฏิกิริยารีดิวซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ในช่วงเวลา 1 ถึง 8 ชั่วโมง พบว่าค่าเฉลี่ยของการเปลี่ยนของกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่ภาวะอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไออิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5 ในช่วง 6 ถึง 8 ชั่วโมง มีค่าประมาณร้อยละ 15 ในขณะที่ค่าเฉลี่ยของการเปลี่ยนของกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ มีค่าประมาณร้อยละ 25 โดยที่สามารถสรุปได้ว่าการเปลี่ยนแปลงของความดันในระบบไม่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$

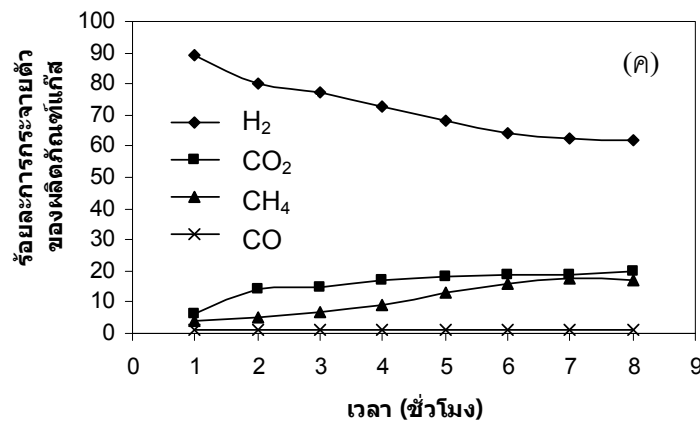
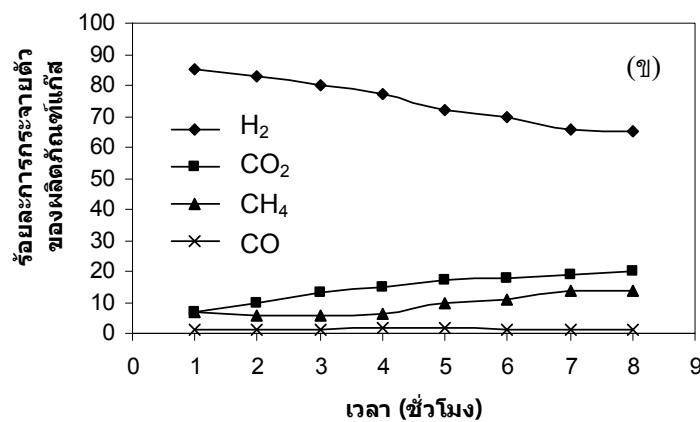
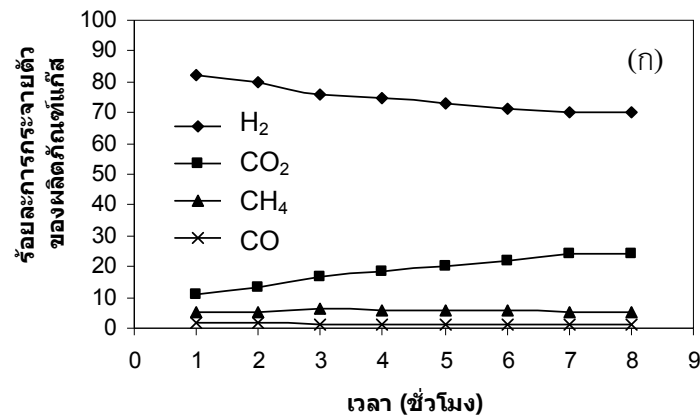
4.2.3.2 ผลของความดันต่อการกระจายตัวและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์

รูปที่ 4.12 และ 4.13 แสดงผลของความดันต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีดิวซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ตามลำดับ โดยศึกษาความดันในช่วงอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไออิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 ถึง 1.5 ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส พบว่าผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากปฏิกิริยารีดิวซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ที่อัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไออิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5 คือ H_2 CO_2 CH_4 และ CO โดยค่าเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์แก๊ส H_2 ในช่วงเวลา 6 ถึง 8 ชั่วโมงจากปฏิกิริยารีดิวซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับร้อยละ 70 67 และ 63 ตามลำดับ ค่าเฉลี่ยการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊ส CO_2 เท่ากับ 23 19 และ 19 ค่าเฉลี่ยของการกระจายตัวของ CH_4 เท่ากับ 5 13 และ 17 ที่อัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไออิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5 ตามลำดับ ค่าเฉลี่ยการกระจายตัวของ CO มีค่าคงที่ที่ร้อยละ 1 ทุกอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไออิ่มตัวของไอน้ำ ในขณะที่ยังค่าเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์แก๊ส H_2 ในช่วงเวลา 6 ถึง 8 ชั่วโมงจากปฏิกิริยารีดิวซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ เท่ากับร้อยละ 66 62 และ 62 ตามลำดับ ค่าเฉลี่ยการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊ส CO_2 เท่ากับ 25 22 และ 20 ค่าเฉลี่ยของการกระจายตัวของ CH_4 เท่ากับ 8 15 และ 17 ที่อัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไออิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5 ตามลำดับ ในขณะที่ค่าเฉลี่ยการกระจายตัวของ CO มีค่าคงที่ที่ร้อยละ 1 ทุกอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไออิ่มตัวของไอน้ำ จากผลดังกล่าวพบว่า เมื่อความดันของระบบสูงขึ้นร้อยละการกระจายตัวของ H_2 และ CO_2 มีค่าลดลง ในขณะที่ร้อยละการกระจายตัวของ CH_4 เพิ่มขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาเมทาเนชันของ H_2 และ CO_2 ($4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) เป็นปฏิกิริยาที่มีปริมาตรหรือโมลรวมของสารตั้งต้นมากกว่าผลิตภัณฑ์ ดังนั้นจากสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์

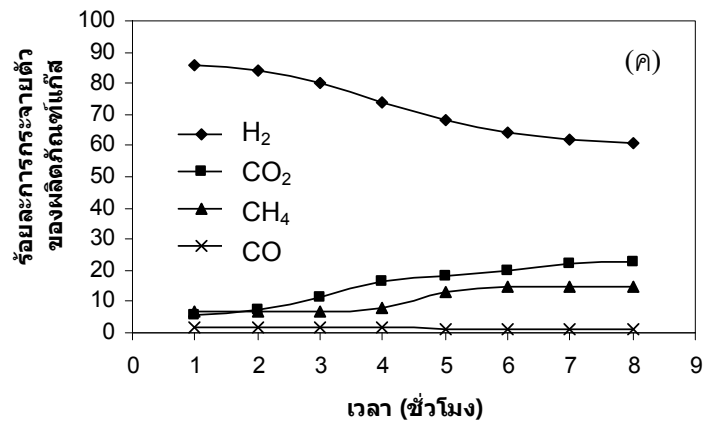
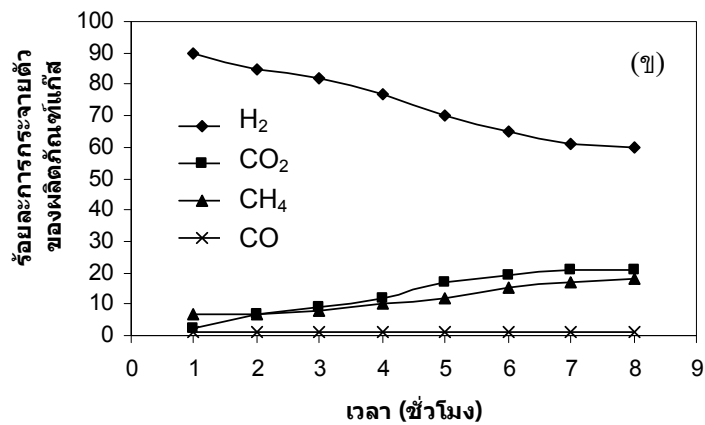
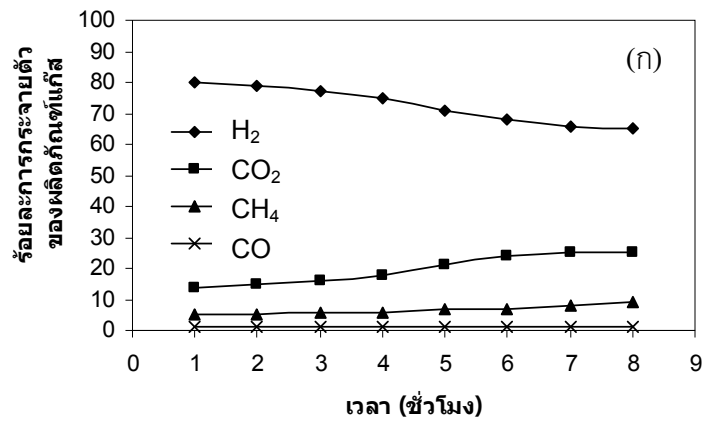
เมื่อเพิ่มความดันของระบบจึงส่งผลให้ปฏิกิริยาเมทาเนชันเกิดได้ดีขึ้น ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์แก๊ส CH_4 เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.11 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลที่ภาวะอุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5 จากปฏิกิริยารีดอร์มิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ (ข) $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$

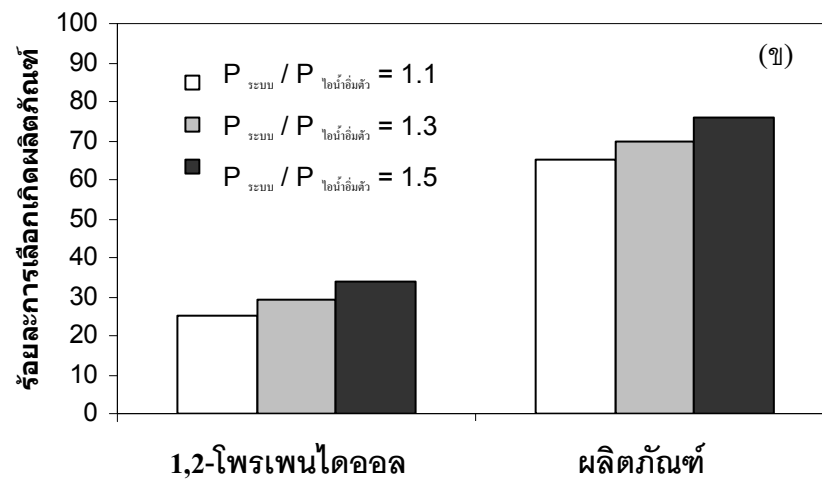
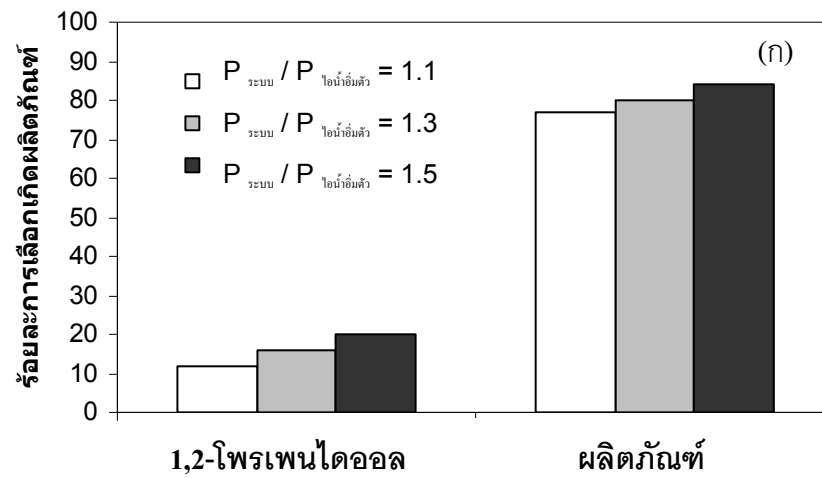


รูปที่ 4.12 ร้อยละการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ α -Al₂O₃ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไออิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ (ก) 1.1 (ข) 1.3 และ (ค) 1.5 ตามลำดับ



รูปที่ 4.13 ร้อยละการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไออิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ (ก) 1.1 (ข) 1.3 และ (ค) 1.5 ตามลำดับ

รูปที่ 4.14 แสดงร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของเหลวจากปฏิกิริยารีดอร์มิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5 ของค่าเฉลี่ยในช่วงเวลาที่ 6 ถึง 8 พบว่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ 1,2-โพรเพนไดออลจากปฏิกิริยารีดอร์มิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่อัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5 เท่ากับร้อยละ 12 16 และ 20 ตามลำดับ ในขณะที่ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ 1,2-โพรเพนไดออลจากปฏิกิริยารีดอร์มิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ที่อัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5 เท่ากับร้อยละ 25 29 และ 34 ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าเมื่อความดันของระบบสูงขึ้นร้อยละการเลือกเกิดของ 1,2-โพรเพนไดออลมีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยารีดอร์มิงของกลีเซอรอล ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 7\text{H}_2$) เป็นปฏิกิริยาที่มีปริมาตรหรือโมลรวมของสารผลิตภัณฑ์มากกว่าสารตั้งต้น (Volumetric expansion) ดังนั้นจากสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ เมื่อเพิ่มความดันของระบบจึงส่งผลให้ปฏิกิริยารีดอร์มิงของกลีเซอรอลเกิดได้น้อยลงส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สลดลงและได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เป็น 1,2-โพรเพนไดออลมากขึ้น



รูปที่ 4.14 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาฟอर्मิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Ni/α-Al₂O₃ และ (ข) Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5 ตามลำดับ

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของตัวรองรับโลหะนิกเกิล อุณหภูมิ และความดันต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยตัวรองรับโลหะนิกเกิลที่ศึกษาคือ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, MgO และ TiO_2 และศึกษาผลของอุณหภูมิและความดันในช่วง 227 ถึง 247 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไอน้ำอิ่มตัวในช่วง 1.1 ถึง 1.5 ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MgO และ Ni/TiO_2 มีค่าต่ำ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MgO และ Ni/TiO_2 เกิดเป็นสารละลายของแข็งระหว่าง NiO-MgO และการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง NiO และ TiO_2 ตามลำดับ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ให้การเปลี่ยนของกลีเซอรอลสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ มีการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลสูง และพื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยาที่มากกว่า นอกจากนี้ยังเป็นผลมาจากสมบัติรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ให้ร้อยละการกระจายตัวของ H_2 สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ แต่ให้ร้อยละการกระจายตัวของ CO_2 และ CH_4 ต่ำกว่า ทั้งนี้เนื่องจาก CeO_2 ในสารละลายของแข็ง $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ช่วยสนับสนุนปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟิเคชันร่วมกับปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำและ H_2 ส่วนหนึ่งที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ สามารถทำปฏิกิริยากับ CO และ/หรือ CO_2 ได้เป็นแก๊ส CH_4 นอกจากนี้ H_2 ส่วนหนึ่งที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ยังสามารถใช้ร่วมกับปฏิกิริยาการเกิด 1,2 โพรเพนไดออลได้อีกด้วย เมื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพบว่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และร้อยละการกระจายตัวของ H_2 และ CH_4 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ และ $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ มีค่าเพิ่มขึ้น แต่ในขณะที่ร้อยละการกระจายตัวของ CO_2 มีค่าลดลง และการกระจายตัวของ CO ไม่เปลี่ยนแปลง ในขณะที่การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของเหลว 1,2-โพรเพนไดออลลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และพบว่าการเพิ่มความดันของระบบไม่ส่งผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล แต่ร้อยละการกระจายตัวของ H_2 และ CO_2 มีค่าลดลง ในขณะที่ร้อยละการกระจายตัวของ CH_4 เพิ่มขึ้น อีกทั้งได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สลดลงและได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เป็น 1,2-โพรเพนไดออล มากขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำที่สามารถลดการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงทั้งการเกิดผลิตภัณฑ์ของเหลวและการเกิดปฏิกิริยาเมทาเนชัน

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย เรื่องราวของไบโอดีเซลนับตั้งแต่มีการเริ่มใช้กับเครื่องยนต์ครั้งแรก ตั้งแต่ 10 สิงหาคม ค.ศ.1893 และกระบวนการทางเคมีที่อยู่เบื้องหลังการผลิต 2549

ภาษาอังกฤษ

- Adhikari, S., Fernando, S., Gwaltney, S.R., Filip To, S.D., Bricka, R.M., Steele, P.H., Haryanto, A. (2007) A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol. International Journal of Hydrogen Energy, 32, 2875.
- Adhikari S., Fernando S.D. Haranto A., Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts, Renewable Energy 33 (2008) 1097-1100.
- Alessandro Trovarelli. Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials. Catalysis Reviews Science and Engineering 38 (1996): 439-519.
- Choudhary V.R., Mamman A.S., Energy efficient conversion of methane to syngas over NiO-MgO solid solution, Applied Energy 66 (2000) 161-175
- Ciriminna R, Palmisano G, Pina CD, Rossi M, Pagliaro M. One-pot electrocatalytic oxidation of glycerol to DHA. Tetrahedron Letters. 2006; 47(39); 6993-6995.
- copper-based catalysts for fuel cell applications, International Journal of Hydrogen Energy 26 (2001) 923–933.
- Cortright R.D., Davda R.R., Dumesic J.A., Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water, Nature 418 (2002) 964–967.
- Dasari M.A., Kiatsimkul P.P., Sutterlin W.R., Suppes G.J., Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol, Applied Catalysis A: General 281 (1-2): 225-231.
- Davda R.R., Alcala R., Shabaker J., Huber G, Cortright R.D., Mavrikakis M., Dumesic J.A., Study of Surface Science and Catalysis 145 (2003) 79.
- Davda R.R., Shabaker J.W., Huber G.W., Cortright R.D., Dumesic J.A., Applied Catalysis B: Environmental 43 (2002) 13.
- Davda, R.R., Shabaker, J.W., Huber, G.W., Cortright, R.D., Dumesic J.A. (2005) A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 56, 171.

- Davda, R.R., Shabaker, J.W., Huber, G.W., Cortright, R.D., Dumesic J.A. (2003) Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 43, 13.
- Deleplanque J, Dubois JL, Devaux JF, Ueda W. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts. Catalysis Today 2010; 157(1-4): 351-358.
- Fornasiero, P., Balducci, G., Di Monte, R., Kaspar, J., Sergo, V., Gubitosa, G., Ferrero, A., and Graziani, M. Modification of redox behaviour of CeO₂ induced by structural doping with ZrO₂. Journal of Catalysis 164 (1996): 173-183.
- Fukuda, H., Kondo, A. Noda, H. (2001) Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. Journal of Bioscience and Bioengineering, 92, 405.
- Gates S.M., Russel J.N. Jr., Yates J.T. Jr., Bond activation sequence observed in the chemisorption and surface reaction of ethanol on Ni(111), Surface Science 171 (1986) 111–134.
- Grenoble D.C., Estadt M.M., Ollis D.F., The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction: 1. The kinetics over supported metal catalysts, Journal of Catalysis, 67 (1981) 90-102.
- Hegarty M.E.S., O'Connor A.M., Ross J.R.H., Syngas production from natural gas using ZrO₂-supported metals, Catalysis Today 42 (1998) 225-232.
- Hilaire S., Wang X., Luo T., Gorte R.J., Wagner J., Appl. A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria supported metallic catalysts, Applied Catalysis A: General 215 (2001) 271–278.
- Huber, G.W., Dumesic J.A. (2006) An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. Catalysis Today, 111, 119.
- Ito T, Nakashimada Y, Senba K, Matsui T, Nishio N, Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process. Journal of Bioscience and Bioengineering 100, (2005) 260-265.
- Johnson D.T., Taconi K.A., The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production, Environmental progress, 26 (2007) 338-348.
- Kinage AK, Upare PP, Kasinathan P, Hwang YK, Chang JS. Selective conversion of glycerol to acetol over sodium-doped metal oxide catalysts. Catalysis Communications 11 (2010) 620-623.

- Lindstrom B., Pettersson L.J., Hydrogen generation by steam reforming of methanol over copper-based catalysts for fuel cell applications, International Journal of Hydrogen Energy 26 (2001) 923–933.
- Luo N., Cao F., Zhao X., Xiao T., Fang D., Thermodynamic analysis of aqueous-reforming of polyols for hydrogen generation, Fuel 86 (2007) 1727-1736.
- Luo N., Fu X., Cao F., Xiao T., P.P. Edwards, Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst — effect of catalyst composition and reaction conditions, Fuel 87 (2008) 3483–3489.
- Maris EP, Davis RJ, Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts. Journal of Catalysis 249, (2007) 328-337.
- Ning L, Ding Y, Chem W, Gong L, Lin R, Yuan L, Xin L. Glycerol dehydration to acrolein over activated carbon-supported silicotungstic acids. Chinese Journal of Catalysis 29 (2008) 212-214.
- Otsuka K., Wang Y., and Nakamura M., Direct conversion of methane to synthesis gas through gas-solid reaction using CeO₂-ZrO₂ solid solution at moderate temperature. Applied Catalysis A: General 183 (1999): 317-324.
- Pachauri N., He B., Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: A survey of current research activities, An ASABE Meeting Presentation, paper number: 066223.
- Pengpanich S., Meeyoo V., Rirksomboon T., Bunyakit K., Catalytic oxidation of methane over CeO₂-ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts prepared via urea hydrolysis, Applied Catalysis A: General 234 (2002) 221-233.
- Rossignol S., Madier Y. and Duprez. D. Preparation of zirconia-ceria materials by soft chemistry. Catalysis Today 50 (1999): 261-270.
- Roy D., Subramaniam B., Chaudhari R.V., Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition, Catalysis Today 156 (2010) 31-37.
- Ruckenstein E., Hang Y, Methane partial oxidation over NiO/MgO solid solution catalysts, Applied Catalysis A: General 183 (1999) 85-92.
- Shabaker J.W., Huber G.W., Davda R.R., Cortright R.D., Dumesic J.A., Aqueous-phase reforming of methanol and ethylene glycol over alumina-supported platinum catalysts, Journal of Catalysis 215 (2003) 344–352

- Shabaker, J.W., Davda, R.R., Huber, G.W., Cortright, R.D., Dumesic J.A. Aqueous-phase reforming of methanol and ethylene glycol over alumina-supported platinum catalysts. Journal of Catalysis, 215, (2003a) 344.
- Shabaker, J.W., Huber, G.W., Davda, R.R., Cortright, R.D., Dumesic J.A. Aqueous-Phase Reforming of Ethylene Glycol Over Supported Platinum Catalysts. Catalysis Letters, 88 (2003b) 1.
- Sinfelt J.H., Yates D.J.C., Catalytic hydrogenolysis of ethane over the noble metals of Group VIII, Journal of Catalysis, 8, (1967) 82-90.
- Somorjai G.A., Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, Wiley, New York, 1994.
- Tanksale A., Wong Y., Beltramini J.N., Lu, G.Q., Hydrogen generation from liquid phase catalytic reforming of sugar solutions using metal-supported catalysts, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 717-724.
- Terribile D., Trovarelli A., Liorca J., Leitenburg C., and Dolcetti G. The preparation of high surface area CeO₂-ZrO₂ mixed oxides by a surfactant-assisted approach. Catalysis Today 43 (1998): 79-88.
- Thai Parliament (2002) Alternative fuels: ethanol and biodiesel.
- Trovarelli A. Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials. Catalysis Reviews Science and Engineering 38 (1996): 439-519.
- Valliyappan T. Hydrogen or syn gas production from glycerol using pyrolysis and steam gasification processes. Master of Science. Saskatchewan: Department of Chemical Engineering University of Saskatchewan; 2004. p. 1-64.
- Vannice M.A., The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂CO mixtures over the Group VIII metals: V. The catalytic behavior of silica-supported metals, Journal of Catalysis, 50 (1977) 228-236.
- Wawrzetz A., Peng B., Hrabar A., Jentys A., Lemonidou A.A., Lercher J.A., Towards understanding the bifunctional hydrodeoxygenation and aqueous phase reforming of glycerol, Journal of Catalysis, 269 (2010) 411–420.
- Wen G, Xu Y, Ma H, Xu Z, Tian Z. Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol. International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 6657-6666.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก
ตัวอย่างการคำนวณ

ก-1 การคำนวณร้อยละเปลี่ยนของกลีเซอรอล

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล} = \left(\frac{C_{Gi} - C_{Go}}{C_{Gi}} \right) \times 100$$

เมื่อ C_{Gi} คือ ความเข้มข้นของกลีเซอรอลเริ่มต้น
 C_{Go} คือ ความเข้มข้นของกลีเซอรอลที่เหลือ

ความเข้มข้นของกลีเซอรอลจะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง HPLC โดยสามารถคำนวณความเข้มข้นของกลีเซอรอลได้จากพื้นที่ใต้กราฟ ดังนี้

ตัวอย่างข้อมูลการคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ α - Al_2O_3 ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไอน้ำอิ่มตัว เท่ากับ 1.1 (29 บาร์)

พื้นที่ใต้กราฟของกลีเซอรอลเริ่มต้น (P_{Gi}) = 2,682,108

พื้นที่ใต้กราฟของกลีเซอรอลที่เหลือ (P_{Go}) = 2,310,776

พื้นที่ใต้กราฟของ 1,2-โพรเพนไดออลเริ่มต้น (P_{Pi}) = 197,021

พื้นที่ใต้กราฟของ 1,2-โพรเพนไดออลที่เกิดขึ้น (P_{Po}) = 9,300

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล} &= \left(\frac{P_{Gi} - P_{Go}}{P_{Gi}} \right) \times 100 \\ &= \left(\frac{2,682,108 - 2,310,776}{2,682,108} \right) \times 100 \\ &= 16.07 \end{aligned}$$

ภาคผนวก ข
Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

ข-1 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ (ระบุชื่อผู้แต่ง ชื่อเรื่อง ชื่อวารสาร ปี เล่มที่ เลขที่ และหน้า) หรือผลงานตามที่คาดไว้ในสัญญาโครงการ

1. Sitthiphong Pengpanich, Vissanu Meeyoo, Thirasak Rirksomboon, "Hydrogen Production from Renewable Resources over Nickel-based Catalysts" *APHEIT Journal*, 17 (2011) 19.

2. Nattapong Jirawarakul, Sitthiphong Pengpanich, Mali Hunsom, Vissanu Meeyoo, Thirasak Rirksomboon, "Aqueous-phase reforming of glycerol over nickel based catalysts", *Applied Catalysis A: General* (in preparation).

ข-2 การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

เชิงวิชาการ (มีการพัฒนาการเรียนการสอน/สร้างนักวิจัยใหม่) สามารถผลิตนวัตกรรมปริญญาโท 1 คน

ข-3 อื่น ๆ (เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ หนังสือ การจดสิทธิบัตร)

1. Sitthiphong Pengpanich, Vissanu Meeyoo, Thirasak Rirksomboon, "Hydrogen production from steam reforming of glycerol over Ni/ α -Al₂O₃ and Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalysts" *Proceedings of The Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & The Fifth Asia Pacific Congress on Catalysis*, Sapporo, Japan, 18-23 July (2010).

2. Nattapong Jirawarakul, Sitthiphong Pengpanich, Mali Hunsom "Effects of supports on hydrogen production from aqueous-phase reforming of glycerol over nickel based catalysts", *Proceedings of the 21st Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference*, Songkla, 10-11 November (2011) (in Thai).