

ผลของตัวสนับสนุนต่อกัมมันตภาพและการสะสมคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา

NiMo/V-Al₂O₃ สำหรับไฮโดรดีออกซิเจนชั้น



นายปฏิพัทธ์ แสงนิกุล

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR) are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2559

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF PROMOTERS ON ACTIVITY AND CARBON DEPOSITION OF
NiMo/ γ -Al₂O₃ CATALYST FOR HYDRODEOXYGENATION

Mr. Patiphat Sangnikul



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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2016

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ผลของตัวสับสบนต่อกัมมันตภาพและการสะสมคาร์บอน
ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ สำหรับไฮโดรดีออกซิ
จิเนชัน

โดย

นายปฏิพัทธ์ แสงนิกุล

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร. นพิตา หิณชิระนันท์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร. พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร. นพิตา หิณชิระนันท์)

.....กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มนตรี ทองคำ)

ปฏิพัทธ์ แสงนิกุล : ผลของตัวสนับสนุนต่อกัมมันตภาพและการสะสมคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ สำหรับไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (EFFECTS OF PROMOTERS ON ACTIVITY AND CARBON DEPOSITION OF NiMo/ γ -Al₂O₃ CATALYST FOR HYDRODEOXYGENATION) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. นพิตา หิณูชีระนันท์, 103 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการกำจัดอะตอมของออกซิเจนจากกวัยอะคอล (guaiacol, GUA) ซึ่งเป็นสารประกอบออกซิเจนที่พบมากในน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสของชีวมวลผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (hydrodeoxygenation, HDO) โดยใช้นิกเกิลโมลิบดีนัม/แกมมา-อะลูมินา (NiMo/ γ -Al₂O₃) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีคอปเปอร์ (Cu) หรือซีเรียม (Ce) เป็นตัวสนับสนุน ตัวแปรที่ใช้ในงานวิจัย ได้แก่ อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา (250-350 องศาเซลเซียส) ปริมาณตัวสนับสนุน (2-8% โดยน้ำหนักของ γ -Al₂O₃) ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (3.0-25% โดยน้ำหนักของกวัยอะคอล) ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น (10-20 บาร์) และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา (1-6 ชั่วโมง) ผลของตัวสนับสนุนทั้งสองชนิดต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกศึกษาในด้านการเปลี่ยนกวัยอะคอล (GUA conversion) ระดับการไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (%HDO) และปริมาณโค้ก (coke) ที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่อทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกวัยอะคอลภายใต้ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ ที่มี Cu เป็นตัวสนับสนุนที่ 4% โดยน้ำหนักของ γ -Al₂O₃ (NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃) ให้ค่าการเปลี่ยนกวัยอะคอลสูงที่สุด (38.2%) และเกิดการยับยั้งการเกิดโค้กมากที่สุด (6.58% โดยน้ำหนัก) เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ ที่มี Ce เป็นตัวสนับสนุน (NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃) และตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ ที่ไม่มีตัวสนับสนุนให้การเปลี่ยนกวัยอะคอล 35.0% และ 28.2% และมีปริมาณโค้กอยู่ที่ 10.5% และ 9.40% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ นอกจากนี้ยังศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดต่อไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันชีวภาพจริงที่ได้จากการไพโรไลซิสแบบเร็ว (fast pyrolysis) ของรากมันสำปะหลัง (cassava rhizome) พบว่าหลังจากการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพจริงด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ และ NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃ ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพมีค่าเพิ่มสูงขึ้นจาก 21.5 เป็น 29.0 เมกะจูล/กิโลกรัม และมีปริมาณสารประกอบออกซิเจนลดลงจาก 65.9 เป็น 22.3% โดยน้ำหนัก

ภาควิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ปีการศึกษา 2559

5772037123 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: HYDRODEOXYGENATION / COKE FORMATION / PROMOTER / COPPER / CERIUM

PATIPHAT SANGNIKUL: EFFECTS OF PROMOTERS ON ACTIVITY AND CARBON DEPOSITION OF NiMo/ γ -Al₂O₃ CATALYST FOR HYDRODEOXYGENATION. ADVISOR: ASSOC. PROF. NAPIDA HINCHIRANAN, Ph.D., 103 pp.

This research investigated the removal of oxygen atoms from guaiacol (GUA), the most common oxygenated compounds found in the bio-oil (34.2%) obtained from pyrolysis of biomass, via hydrodeoxygenation (HDO) using nickel-molybdenum supported on gamma alumina (NiMo/ γ -Al₂O₃) catalyst promoted by copper (Cu) or cerium (Ce). The studied parameters were reduction temperature (250-350 °C), promoter loading (2-8 wt% based on γ -Al₂O₃ content), catalyst concentration (3.0-25 wt% based on GUA content), initial hydrogen pressure (10-20 bar) and reaction time (1-6 h). Effect of promoter on catalytic activity was studied in terms of GUA conversion, degree of HDO (%HDO) and coke formation (%coke) on the surface of the catalysts. When HDO of GUA was conducted under 10 bar initial H₂ pressure and 300 °C for 1 h, the NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst promoted by 4 wt% Cu based on γ -Al₂O₃ (NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃) exhibited the highest GUA conversion (38.2%) with the highest coke inhibition (coke content = 6.58 wt%), while NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst promoted by Ce (NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃) and unpromoted one showed the lower GUA conversion as 35.0% and 28.2% with higher coke formation as 10.5 wt% and 9.40 wt%, respectively. The effect of the NiMo/ γ -Al₂O₃, NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ and NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃ catalysts on the HDO of real bio-oil obtained from the fast pyrolysis of cassava rhizome was also investigated. After the improvement of the quality of real bio-oil by HDO process by using NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ and NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃, it was found that the heating value of the hydrodeoxygenated bio-oil increased from 21.5 to 29.9 MJ/Kg with the reduction of the amount of oxygenated compounds from 65.9 to 22.3 wt%.

Department: Chemical Technology Student's Signature

Field of Study: Chemical Technology Advisor's Signature

Academic Year: 2016

กิตติกรรมประกาศ

การทำวิจัยและการจัดทำวิทยานิพนธ์เล่มนี้ สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความกรุณาอย่างสูงจากรองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา ธิญะธีระนันท์ ซึ่งเป็นที่ปรึกษาการค้นคว้าโดยให้คำปรึกษาแนะนำวิธีการแก้ไขปัญหาและอุปสรรคต่างๆ ที่เกิดขึ้น รวมทั้งให้กำลังใจผู้เรียนด้วยความเมตตา ตั้งแต่เริ่มทำงานวิจัยจนสำเร็จ ขอกราบพระคุณเป็นอย่างสูง ตลอดจนคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่กรุณาให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆ ในการวิจัยมาโดยตลอด

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ (Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology) สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (Nation Research Council of Thailand) ภายใต้โครงการ "ไพโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาของชีวมวลตามด้วยไฮโดรต็อกซิฟิเคชันในการผลิตเชื้อเพลิงขนส่งคุณภาพสูง" (กบง./2558-104) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (Thailand Research Fund) ที่สนับสนุนทุนวิจัยตลอดการศึกษา

ขอกราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มนตรี ทองคำ กรรมการจากภายนอกมหาวิทยาลัย ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนถึงคำแนะนำ ข้อเสนอแนะ และความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำงานวิจัยให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ และการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆ ในการทำงานวิจัยให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี และขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำงานวิจัยให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่อยู่เบื้องหลังที่ได้ให้กำลังใจ ให้คำปรึกษา คำแนะนำ และสนับสนุนด้านต่างๆ เสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญรูป.....	ญ
สารบัญตาราง.....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	4
1.4 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	4
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 ชีวมวล (biomass).....	6
2.2 ไพโรไลซิส (pyrolysis).....	13
2.3 น้ำมันชีวภาพ (bio-oil).....	15
2.4 ไฮโดรดีออกซิเจนชัน (hydrodeoxygenation, HDO).....	18
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	23
บทที่ 3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	27
3.1 สารตั้งต้นและสารเคมี.....	27
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	28
3.3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	29

3.4 การคำนวณการเปลี่ยนกวัยอะคอล ผลได้ผลิตภัณฑ์ และระดับการไฮโดรต็อกซิเจเนชัน ของกวัยอะคอล	39
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	41
4.1 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	41
4.1.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา	41
4.1.2 ปริมาณธาตุองค์ประกอบและขนาดผลึกของโลหะบนของตัวเร่งปฏิกิริยา	42
4.1.3 อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา	45
4.1.4 ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	47
4.2 ผลการไฮโดรต็อกซิเจเนชันของกวัยอะคอล	49
4.2.1 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	49
4.2.2 ผลของปริมาณตัวสนับสนุน.....	54
4.2.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา.....	57
4.2.4 ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น	60
4.2.5 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา	63
4.2.6 กลไกสำหรับไฮโดรต็อกซิเจเนชันของกวัยอะคอล.....	66
4.2.7 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังไฮโดรต็อกซิเจเนชันของกวัยอะคอลด้วย เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก	68
4.3 ผลการไฮโดรต็อกซิเจเนชันของน้ำมันชีวภาพจริง.....	70
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	74
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	74
5.1.1 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	74
5.1.2 ไฮโดรต็อกซิเจเนชันของกวัยอะคอล	74
5.1.3 ไฮโดรต็อกซิเจเนชันของน้ำมันชีวภาพจริง	75
5.2 ข้อเสนอแนะ	76

รายการอ้างอิง.....	77
ภาคผนวก	83
ภาคผนวก ก.....	84
ภาคผนวก ข.....	87
ภาคผนวก ค.....	95
ภาคผนวก ง.....	102
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	103



สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 1.1	ตัวอย่างของปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	2
รูปที่ 2.1	แหล่งของชีวมวล	6
รูปที่ 2.2	โครงสร้างของเซลลูโลส	9
รูปที่ 2.3	โครงสร้างของผนังเซลล์พืชที่มีเซลลูโลสและเพกทินเป็นองค์ประกอบหลัก	9
รูปที่ 2.4	โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส.....	10
รูปที่ 2.5	โครงสร้างของลิกนิน.....	11
รูปที่ 3.1	เครื่องปฏิกรณ์ทนความดันสูงชนิดแบตช์ รุ่น Parr 4842.....	28
รูปที่ 3.2	เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 advance.....	33
รูปที่ 3.3	เครื่องยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP-2020.....	34
รูปที่ 3.4	เครื่อง scanning electron microscopy with energy dispersion x-ray spectroscopy (SEM/EDX) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6480LV.....	35
รูปที่ 3.5	เครื่องยี่ห้อ Micromeritics AutoChem II รุ่น 2920.....	36
รูปที่ 3.6	เครื่องยี่ห้อ Belcat-Basic Chemisorption analyzer.....	37
รูปที่ 3.7	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมทรี รุ่น Shimadzu-2010.....	38
รูปที่ 3.8	เครื่อง TG/DTA ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Pyris diamond model.....	38
รูปที่ 3.9	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น Shimadzu-2014.....	39
รูปที่ 4.1	ภาพถ่าย SEM แสดงสัญญาณวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ (ข) NiMo ₂ Cu/ γ -Al ₂ O ₃ (ค) NiMo ₄ Cu/ γ -Al ₂ O ₃ (ง) NiMo ₈ Cu/ γ -Al ₂ O ₃ (จ) NiMo ₂ Ce/ γ -Al ₂ O ₃ (ฉ) NiMo ₄ Ce/ γ -Al ₂ O ₃ และ (ช) NiMo ₈ Ce/ γ -Al ₂ O ₃ ...	43

รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) NiMo/ γ -Al₂O₃ (ข) NiMo2Cu/ γ -Al₂O₃ (ค) NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ (ง) NiMo8Cu/ γ -Al₂O₃ (จ) NiMo2Ce/ γ -Al₂O₃ (ฉ) NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃ และ (ช) NiMo8Ce/ γ -Al₂O₃ (สัญลักษณ์: ▼ γ -Al₂O₃; ▲ NiMoO₄; ● MoO₃; ■ NiO; ◆ Ce₂O₃ และ ★ CuO).....44

รูปที่ 4.3 รูปแบบ H₂-TPR สำหรับตัวเร่ง (ก) NiMo/ γ -Al₂O₃ (ข) NiMo2Cu/ γ -Al₂O₃ (ค) NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ (ง) NiMo8Cu/ γ -Al₂O₃ (จ) NiMo2Ce/ γ -Al₂O₃ (ฉ) NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃ และ (ช) NiMo8Ce/ γ -Al₂O₃.46

รูปที่ 4.4 รูปแบบ NH₃-TPD สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) NiMo/ γ -Al₂O₃ (ข) NiMo2Cu/ γ -Al₂O₃ (ค) NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ (ง) NiMo8Cu/ γ -Al₂O₃ (จ) NiMo2Ce/ γ -Al₂O₃ (ฉ) NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃ และ (ช) NiMo8Ce/ γ -Al₂O₃.48

รูปที่ 4.5 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ (ก) องค์ประกอบในของผลิตภัณฑ์เหลว และ (ข) องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์แก๊ส ที่ได้จากการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo/ γ -Al₂O₃ NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ และ NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃.51

รูปที่ 4.6 ผลของปริมาณตัวสับสนุนต่อ (ก) องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลว และ (ข) องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกัวยะคอลเมื่อเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo/ γ -Al₂O₃ NiMoCu/ γ -Al₂O₃ และ NiMoCe/ γ -Al₂O₃.56

รูปที่ 4.7 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ (ก) องค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลว และ (ข) องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกัวยะคอลเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo/ γ -Al₂O₃ NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ และ NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃.59

รูปที่ 4.8 ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อ (ก) องค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลว และ (ข) องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกัวยะคอลเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo/ γ -Al₂O₃ NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ และ NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃.61

รูปที่ 4.9 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อ (ก) องค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลว และ (ข) องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกัวยะคอลเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo/ γ -Al₂O₃ NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ และ NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃.64

- รูปที่ 4.10 กลไกสำหรับไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกัวอะคอล.....67
- รูปที่ 4.11 โพรไฟล์ (ก) การสลายตัวทางความร้อน และ (ข) DTG สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ และ NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃ หลังจากการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกัวอะคอล.....69
- รูปที่ 4.12 ผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบที่เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์เหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ-แมสสเปกโตรมิเตอร์ (ก) ก่อนการไฮโดรดีออกซิเจนชั้น และหลังการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของน้ำมันชีวภาพจริงสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา (ข) NiMo/ γ -Al₂O₃ (ค) NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ และ (ง) NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃.....72



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของชีวมวลชนิดต่างๆ	8
ตารางที่ 2.2 สมบัติของน้ำมันชีวภาพและเชื้อเพลิงปิโตรเลียม	16
ตารางที่ 2.3 สารประกอบออกซิเจนที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพ	16
ตารางที่ 2.4 การเปรียบเทียบสมบัติของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสแบบเร็วก่อนและ หลังจากผ่านไฮโดรตีดอกซิจีเนชัน	19
ตารางที่ 2.5 การสะสมคาร์บอนสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ในกระบวนการไฮโดรตีดอกซิจีเน ชันโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์	21
ตารางที่ 2.6 ปริมาณโค้กของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิง ของมีเทน	24
ตารางที่ 2.7 ปริมาณการเกิดโค้กของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทน และเมทานอลโดยใช้ภาวะที่แตกต่างกัน	25
ตารางที่ 2.8 การเปลี่ยนและผลิตภัณฑ์จำเพาะที่ได้จากไฮโดรตีดอกซิจีเนชันของเมทิลปาล์ม เตทและเอทิลแคปเรทที่ 300 องศาเซลเซียส 0.25 เมกะปาสคาล	26
ตารางที่ 4.1 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	41
ตารางที่ 4.2 ปริมาณธาตุองค์ประกอบและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ.....	44
ตารางที่ 4.3 การวิเคราะห์สภาพความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	47
ตารางที่ 4.4 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนกัวอะคอล ผลได้ ผลิตภัณฑ์ ระดับการไฮโดรตีดอกซิจีเนชัน และปริมาณคาร์บอนที่สะสมบน พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา	50
ตารางที่ 4.5 ผลของปริมาณตัวสนับสนุนต่อการเปลี่ยนกัวอะคอล ผลได้ผลิตภัณฑ์ ระดับ การไฮโดรตีดอกซิจีเนชัน และปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่ง ปฏิกิริยา.....	55

หน้า

- ตารางที่ 4.6 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนกัวอะคอล ผลได้ผลิตภัณฑ์ ระดับการไฮโดรไดออกซิจีเนชัน และปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....58
- ตารางที่ 4.7 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนกัวอะคอล ผลได้ผลิตภัณฑ์ ระดับการไฮโดรไดออกซิจีเนชัน และปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....63
- ตารางที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์ก่อนและหลังการไฮโดรไดออกซิจีเนชันของน้ำมันชีวภาพจริง70

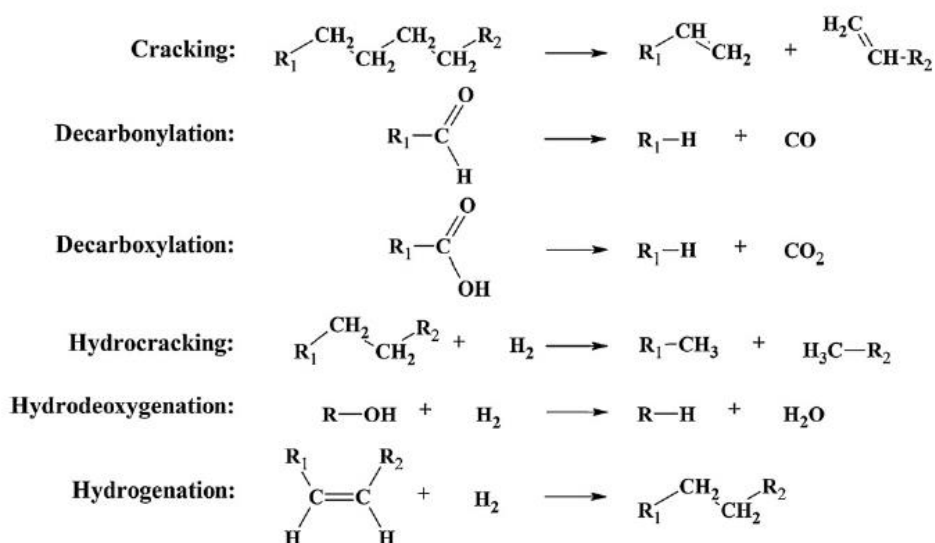


บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมที่มีผลผลิตทางการเกษตรจำนวนมาก ราคาถูก และสามารถหาได้ง่าย เช่น แกลบที่ได้จากการสีข้าวเปลือก ชานอ้อยที่ได้จากการผลิตน้ำตาล และเศษไม้จากการแปรรูปไม้ยางพารา เป็นต้น กากหรือเศษจากของเหลือใช้ทางการเกษตรเหล่านี้สามารถนำมาผลิตเป็นเชื้อเพลิงได้ด้วยกระบวนการเปลี่ยนชีวมวลให้เป็นพลังงาน แบ่งออกเป็น 3 วิธี คือ วิธีการทางเคมี วิธีการทางชีวเคมี และวิธีการเปลี่ยนแปลงด้วยความร้อน โดยวิธีการเปลี่ยนแปลงด้วยความร้อนแบ่งออกเป็น 3 กระบวนการ คือ ไพโรไลซิส (pyrolysis) แกซิฟิเคชัน (gasification) และลิกวิแฟกชัน (liquifaction) โดยไพโรไลซิสเป็นกระบวนการให้ความร้อนกับวัสดุที่อุณหภูมิสูงปานกลาง (400 – 700 องศาเซลเซียส) ในบรรยากาศที่ไม่มีออกซิเจน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสประกอบด้วยของแข็ง ของเหลว และแก๊ส [1] ผลิตภัณฑ์เหลวหรือเชื้อเพลิงเหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสของชีวมวล เรียกว่า “น้ำมันชีวภาพหรือไบโอบอยล์ (bio-oil)” แต่เนื่องจากชีวมวลมีองค์ประกอบประเภทเซลลูโลส (cellulose) เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) และลิกนิน (lignin) เมื่อองค์ประกอบดังกล่าวเกิดการสลายตัวในขณะไพโรไลซิส จะกลายเป็นสารประกอบออกซิเจนในรูปแบบต่างๆ เช่น กรดอินทรีย์ (organic acids) แอลกอฮอล์ (alcohols) แอลดีไฮด์ (aldehyde) คีโตน (ketone) กวายอะคอล (guaiacol) ไซริงคอล (syringol) ฟีนอล (phenol) และอนุพันธ์ของฟีนอล (phenolic compounds) [2] ซึ่งสารประกอบออกซิเจนเหล่านี้ทำให้น้ำมันชีวภาพที่ได้มีเสถียรภาพต่ำ มีฤทธิ์กัดกร่อน มีความหนืดสูงขึ้นในระหว่างการจัดเก็บ และมีค่าความร้อนต่ำ ทำให้ไม่สามารถนำน้ำมันชีวภาพไปใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงได้โดยตรง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องกำจัดสารประกอบออกซิเจนเพื่อปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพก่อนนำไปใช้งาน ปฏิบัติการที่เกี่ยวข้องกับการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายปฏิกิริยา เช่น ปฏิบัติการแตกตัว (cracking) การแตกตัวในบรรยากาศไฮโดรเจน (hydrocracking) ดีคาร์บอนิลเลชัน (decarbonylation) ดีคาร์บอกซิเลชัน (decarboxylation) ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (hydrodeoxygenation) และไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) เป็นต้น [3] ดังแสดงในรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 ตัวอย่างของปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [3].

ในบรรดาปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดสารประกอบออกซิเจน ไฮโดรดีออกซิเจนชันเป็นปฏิกิริยาที่น่าสนใจเนื่องจากเป็นปฏิกิริยาที่กำจัดสารประกอบออกซิเจนออกมาในรูปของน้ำ ทำให้คาร์บอนส่วนใหญ่ยังคงอยู่ในองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันแบ่งออกเป็น 2 ชนิด ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีสกุล (noble metal catalysts) เช่น แพลทินัม (Pt) แพลเลเดียม (Pd) แต่ไม่เป็นที่นิยมใช้เนื่องจากมีราคาแพง และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะไม่มีสกุล (non-noble metal catalysts) ซึ่งมักนำมาใช้งานเนื่องจากมีราคาถูก และหาได้ง่าย เช่น นิกเกิล (Ni) โคบอลต์ (Co) โคบอลต์โมลิบดีนัม (CoMo) นิกเกิลโมลิบดีนัม (NiMo) เป็นต้น แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้เหนี่ยวนำให้เกิดการสะสมคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ [4-6] ทำให้ต้องปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดโอกาสการสะสมของคาร์บอนและยืดอายุของตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันโดยใช้ NiMo เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะเกิดปฏิกิริยาผสมระหว่างปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชัน [7] โดย Ni สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันได้ดี แต่ Ni สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดการสะสมคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ [4] ขณะที่ Mo ก็สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน [7] แต่ Mo มีการจับกันเป็นกลุ่มก้อน ดังนั้นจึงมีการประยุกต์นำ Ni มาช่วยในการเร่งปฏิกิริยาร่วมกับ Mo เนื่องจาก Ni ที่เติมเข้าไปจะทำหน้าที่เป็นตัวสนับสนุนเพื่อช่วยในเรื่องของการกระจายตัวของ Mo บนตัวรองรับแกมมา-อะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [8] ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo

สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันเพื่อกำจัดสารประกอบออกซิเจนได้ จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo สามารถกำจัดสารประกอบออกซิเจนได้ดี [9] แต่มีโค้กเกิดขึ้นอาจเนื่องมาจากสภาพความเป็นกรดของ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่ใช้เป็นตัวรองรับทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้ง่าย [8, 9] ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo โดยใช้ตัวสนับสนุน ได้แก่ แคลเซียม (calcium, Ca) ซีเรียม (cerium, Ce) คอปเปอร์ (copper, Cu) แลนทานัม (lanthanum, La) หรือโพแทสเซียม (potassium, K) เพื่อลดปริมาณโค้กที่เกิดขึ้น [5] เนื่องจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าตัวสนับสนุน Cu สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ Al_2O_3 ทำให้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่ได้เป็นสารประกอบประเภทนอมัลแอลเคน (93.7%) อีกทั้ง Cu สามารถลดการสะสมคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ Al_2O_3 ที่มี Cu เป็นตัวสนับสนุน (NiCu/ Al_2O_3) จะมีปริมาณโค้กคิดเป็น 2.9% ของมวลที่เปลี่ยนไป ซึ่งน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มี Cu เป็นตัวสนับสนุน (28.3% ของมวลที่เปลี่ยนไป) [10-12] นอกจากนี้พบว่า Ce เป็นตัวสนับสนุนที่ดีสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์แมงกานีส/เซอร์โคเนียม (NiCoMn/ ZrO_2) ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงของมีเทน โดยตัวสนับสนุน Ce จะลดขนาดอนุภาคของ Ni บนตัวรองรับ เพิ่มพื้นที่ผิวของตำแหน่งกัมมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา และมีโค้กเกิดขึ้นในปริมาณน้อย (0.05% โดยน้ำหนัก) [10] ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีจุดมุ่งหมายเพื่อกำจัดก๊วยอะคอลซึ่งเป็นสารประกอบออกซิเจนที่พบมากในน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสของชีวมวลโดยใช้ NiMo เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้ Cu หรือ Ce เป็นตัวสนับสนุนเพื่อช่วยลดการสะสมคาร์บอนที่เกิดขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 เพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ โดยใช้ Cu หรือ Ce เป็นตัวสนับสนุน
- 1.2.2 เพื่อเปรียบเทียบผลของตัวสนับสนุน Cu หรือ Ce ต่อกัมมันตภาพและการสะสมคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของก๊วยอะคอล
- 1.2.3 ทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ต่อกัมมันตภาพและการสะสมคาร์บอนในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันชีวภาพจริง

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoCu/ γ -Al₂O₃ และ NiMoCe/ γ -Al₂O₃ ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกัวยอะคอลและน้ำมันชีวภาพจริง และเปรียบเทียบกับมันตภาพและความต้านทานการสะสมคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.4 วิธีดำเนินงานวิจัย

- 1.4.1 ค้นคว้าเอกสารและข้อมูลที่เกี่ยวข้อง และจัดเตรียมเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย
- 1.4.2 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ ด้วยวิธีอิมเพรกเนชัน (impregnation method) โดยมี Cu และ Ce เป็นตัวสนับสนุนในปริมาณต่างกัน
- 1.4.3 วิเคราะห์ลักษณะและองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา
 - 1.4.3.1 ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)
 - 1.4.3.2 วิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วย scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX)
 - 1.4.3.3 พื้นผิว ปริมาตรรูพรุน และการกระจายของขนาดรูพรุนด้วยเทคนิคการดูดซับ-การคายซับของแก๊สไนโตรเจน (N₂ adsorption-desorption measurement)
 - 1.4.3.4 วิเคราะห์สภาพกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Temperature-programmed desorption (TPD)
 - 1.4.3.5 วิเคราะห์อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Temperature-programmed reduction (TPR)
- 1.4.4 ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้และภาวะที่ใช้ในการทดลองต่อไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกัวยอะคอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ (batch reactor) ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โดยมีตัวแปรที่ใช้ในการศึกษา ได้แก่
 - 1.4.4.1 อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส): 250-350
 - 1.4.4.2 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (% โดยน้ำหนักของกัวยอะคอล): 3.0-25

- 1.4.4.3 ปริมาณตัวสับสนุน Cu หรือ Ce บนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/V-Al₂O₃ (% โดยน้ำหนักของแกมมา-อะลูมินา): 2-8
- 1.4.4.4 เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง): 1-6
- 1.4.4.5 ความดันเริ่มต้นของแก๊สไฮโดรเจน (บาร์): 10-20
- 1.4.5 วิเคราะห์ผลได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกัวอะคอล และการสะสมคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในข้อที่ 1.4.4 ดังนี้
 - 1.4.5.1 ชนิดและปริมาณขององค์ประกอบที่เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์เหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ-แมสสเปกโตรมิเตอร์ (GC-MS)
 - 1.4.5.2 ปริมาณของแข็งหรือคาร์บอนที่สะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (thermogravimetric analysis, TGA)
 - 1.4.5.3 ชนิดและปริมาณขององค์ประกอบที่เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟดีเทคเตอร์แบบนำความร้อน (GC-TCD)
 - 1.4.5.4 ผลได้ของผลิตภัณฑ์
- 1.4.6 นำภาวะที่ดีที่สุดมาทดสอบกับน้ำมันชีวภาพจริงโดยวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ตามข้อที่ 1.4.5 วิเคราะห์ปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพจริงด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน (CHN analyzer) และค่าความร้อนด้วยเครื่อง bomb calorimeter ตาม ASTM 5865
- 1.4.7 วิเคราะห์ สรุปผลการทดลอง และเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ชนิดและปริมาณของตัวสับสนุนและภาวะที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/V-Al₂O₃ ในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกัวอะคอลและน้ำมันชีวภาพจริง

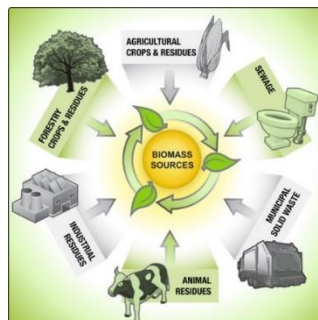
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ชีวมวล (biomass)

ชีวมวล คือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตเป็นพลังงานได้ สารอินทรีย์เหล่านี้ได้มาจากพืชและสัตว์ต่างๆ เช่น เศษไม้ เศษขยะ วัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรดังแสดงในรูปที่ 2.1 การใช้ชีวมวลเพื่อให้ได้พลังงานอาจจะทำโดยนำมาเผาไหม้เพื่อนำพลังงานความร้อนที่ได้ไปใช้ในกระบวนการผลิตไฟฟ้าทดแทนพลังงานฟอสซิล เช่น น้ำมัน ซึ่งมีอยู่อย่างจำกัดและอาจหมดลงได้ ชีวมวลเหล่านี้มีแหล่งที่มาต่างๆ กัน เช่น พืชผลทางการเกษตร (agricultural crops) เศษวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร (agricultural residues) ไม้และเศษไม้ (wood and wood residues) หรือของเหลือจากอุตสาหกรรมและชุมชน [11] เช่น

- แกลบ ได้จากการสีข้าวเปลือก
- ชานอ้อย ได้จากการผลิตน้ำตาลทราย
- เศษไม้ ได้จากการแปรรูปไม้ยางพาราหรือไม้ยูคาลิปตัส
- กากปาล์ม ได้จากการสกัดน้ำมันปาล์มดิบออกจากผลปาล์มสด
- กากมันสำปะหลัง ได้จากการผลิตแป้งมันสำปะหลัง
- ชังข้าวโพด ได้จากการสีข้าวโพดเพื่อนำเมล็ดออก
- กาบและกะลามะพร้าว ได้จากการนำมะพร้าวมาปอกเปลือกออกเพื่อนำเนื้อมะพร้าวไปผลิตกะทิ และน้ำมันมะพร้าว
- ส่าเหล้า ได้จากการผลิตแอลกอฮอล์ เป็นต้น



รูปที่ 2.1 แหล่งของชีวมวล [12].

2.1.1 แหล่งของชีวมวล [13]

ชีวมวลที่นำมาแปรรูปเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพได้นั้นสามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่ม ได้แก่ กลุ่มที่ถูกนำมาแปรรูปเป็นน้ำตาลและแป้ง กลุ่มวัตถุดิบที่ประกอบด้วยลิกโนเซลลูโลส และกลุ่มของสาหร่ายขนาดใหญ่และขนาดเล็กโดยมีรายละเอียดดังนี้

ชีวมวลกลุ่มที่ 1 เป็นการนำผลผลิตทางการเกษตร เช่น น้ำตาล และมันสำปะหลัง มาผลิตเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ ซึ่งผลกระทบจากการนำพืชผลทางการเกษตรมาผลิตนี้ คือ ราคาต้นทุนที่สูงขึ้นซึ่งเกิดจากราคาอาหารทั่วโลกที่สูงขึ้นและภาวะขาดแคลนอาหาร นอกจากนี้การปลูกพืชทางการเกษตรเหล่านี้ก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ได้แก่ การกัดกร่อนของหน้าดิน การเสียมลของระบบนิเวศน์ และปัญหาการปล่อยแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) เป็นต้น

ชีวมวลกลุ่มที่ 2 เป็นการนำส่วนที่เหลือทางการเกษตร เช่น ฟางข้าว ชานอ้อย และขี้เลื่อยหรือเปลือกไม้จากอุตสาหกรรมแปรรูปไม้ เป็นต้น การแปรรูปชีวมวลกลุ่มนี้ต้องใช้เทคโนโลยีต่างๆ ที่เกี่ยวกับกระบวนการปรับสภาพเซลลูโลส เพื่อปรับโครงสร้างเซลลูโลสในชีวมวลให้เหมาะสม และกระบวนการสลายเซลลูโลส เพื่อเปลี่ยนเซลลูโลสเป็นน้ำตาลรีดิวซ์ ซึ่งกระบวนการดังกล่าวมีต้นทุนการผลิตสูง จึงไม่เหมาะสมในเชิงเศรษฐศาสตร์เมื่อนำมาผลิตเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพในปริมาณมากๆ

ชีวมวลกลุ่มที่ 3 เป็นการนำสาหร่ายทั้งขนาดใหญ่และขนาดเล็กมาสกัดและแปรรูปเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ เนื่องจากข้อดีด้านต่างๆ ของสาหร่ายที่เหมาะสมสำหรับนำมาผลิตเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ ได้แก่ ใช้พื้นที่น้อยในการเพาะเลี้ยงเมื่อเทียบกับชีวมวลกลุ่มอื่นๆ มีความสามารถในการผลิตเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพได้สูง และสาหร่ายเหล่านี้สามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อใช้ในการเจริญเติบโตได้ดีทำให้ลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้

2.1.2 องค์ประกอบของชีวมวล [14]

สารชีวมวลมีหลากหลายชนิดซึ่งมีองค์ประกอบที่แตกต่างกัน องค์ประกอบขั้นต้น ได้แก่ เซลลูโลส (cellulose) เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) ลิกนิน (lignin) แป้ง และ โปรตีน ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของต้นไม้รวมถึงพืชสมุนไพรเพียงแต่มีปริมาณองค์ประกอบที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.1 สารชีวมวลต่างชนิดกันย่อมมีองค์ประกอบที่ต่างกัน เช่น ธัญพืชมีแป้งมาก ในขณะที่ของเสียจากปศุสัตว์มีโปรตีนมาก เนื่องจากมีโครงสร้างทาง

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของชีวมวลชนิดต่างๆ [15]

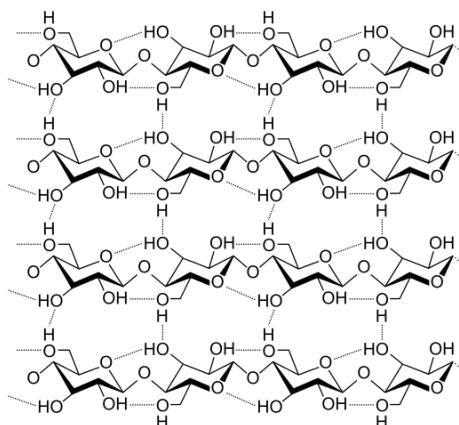
ชนิด	ปริมาณ (% โดยน้ำหนัก)			
	เซลลูโลส	เฮมิเซลลูโลส	ลิกนิน	ขี้เถ้า
เบิร์ชสแกนดิเนเวีย	40.0	39.0	21.0	0.3
ไม้เนื้ออ่อน	45.8	24.4	28.0	1.7
ไม้เนื้อแข็ง	45.2	31.3	21.7	2.7
สนสแกนดิเนเวีย	40.0	28.5	27.7	-
เปลือกไม้	24.8	29.8	43.8	1.6
ชานอ้อย	41.3	22.6	18.3	2.9
กะลามะพร้าว	36.3	25.1	28.7	0.7
ฟางข้าวโพด	42.7	23.6	17.5	6.8
เปลือกมะกอก	24.0	23.6	48.4	4.0
ฟางข้าวสาลี	30.5	28.9	16.4	11.2-6.6
แกลบ	31.3	24.3	14.3	23.5
ฟางข้าว	37.0	22.7	2.6	19.8-16.1

เคมีที่แตกต่างกัน ชีวมวลที่นำมาแปรรูปเป็นพลังงานส่วนใหญ่ประกอบด้วย ลิกโนเซลลูโลส (lignocellulose) ซึ่งจะประกอบไปด้วยเซลลูโลสและลิกนินเป็นจำนวนมาก

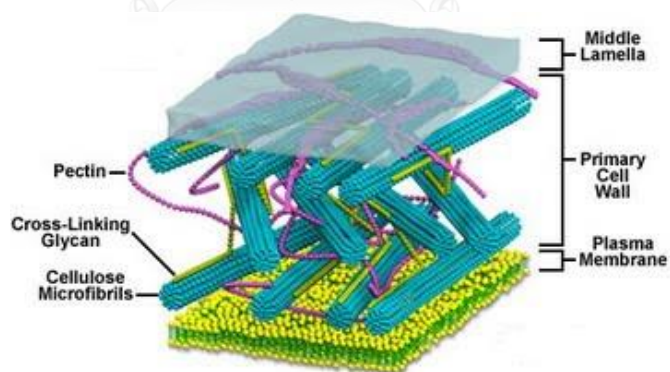
2.1.2.1 เซลลูโลส [16]

เซลลูโลส เป็นคาร์โบไฮเดรตประเภทพอลิแซ็กคาไรด์ (polysaccharide) ประเภทโฮโมพอลิแซ็กคาไรด์ (homopolysaccharide) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ประกอบด้วยน้ำตาลกลูโคส (glucose) มาต่อกันด้วยพันธะไกลโคซิดิก (glycosidic bond) ที่ตำแหน่งปีต้า-1,4 (β -1,4) เป็นสายยาวมากกว่า 2,000 โมเลกุล เซลลูโลสเป็นน้ำตาลโมเลกุลใหญ่ที่แตกต่างจากแป้ง คือ มีการเรียงตัวที่ต่างกันและมีสูตรโมเลกุลเป็น $(C_6H_{12}O_6)_n$ [16] มีโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.2 เซลลูโลสเป็น

โครงสร้างหลักของผนังเซลล์พืช เช่น ฝัก ผลไม้ และ เมล็ดธัญพืช โดยอยู่ร่วมกับเฮมิเซลลูโลส และเพกทิน (pectin) (รูปที่ 2.3) เซลลูโลสจัดเป็นเส้นใยอาหารชนิดที่ไม่ละลายน้ำ และไม่สามารถย่อยได้ด้วยเอนไซม์ในระบบทางเดินอาหารของมนุษย์ และสัตว์กระเพาะเดี่ยว



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของเซลลูโลส [17].

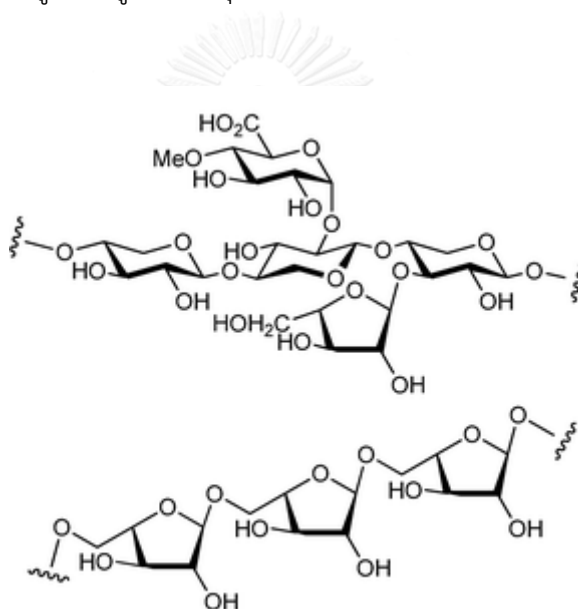


รูปที่ 2.3 โครงสร้างของผนังเซลล์พืชที่มีเซลลูโลสและเพกทินเป็นองค์ประกอบหลัก [17].

2.1.2.2 เฮมิเซลลูโลส

เฮมิเซลลูโลส เป็นคาร์โบไฮเดรตประเภทพอลิแซ็กคาไรด์ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าเซลลูโลส โมเลกุลของเฮมิเซลลูโลสเป็นเฮเทอโรพอลิแซ็กคาไรด์ (heteropolysaccharide) ที่ประกอบด้วยน้ำตาลหลายชนิด มีน้ำตาลไซโลส (xylose) เชื่อมต่อกันด้วยพันธะไกลโคซิดิก (glycosidic bond) ที่ตำแหน่งบีตา (1-4) เป็นโซ่หลัก อาจมีน้ำตาลแมนโนส (mannose) กาแล็กโทส (galactose) หรือกลูโคส มาต่อกันเป็นโซ่หลักด้วยและมีน้ำตาลชนิดอื่นมาต่อกันเป็นโซ่สาขาหรือโซ่แขนง ได้แก่ น้ำตาลอะราบินโนส (arabinose) กรดกลูคูโรนิก (glucuronic acid) เฮมิเซลลูโลสมีสูตรโมเลกุลโดยทั่วไป คือ $(C_5H_8O_4)_n$ ซึ่งโครงสร้างแสดงในรูปที่

2.4

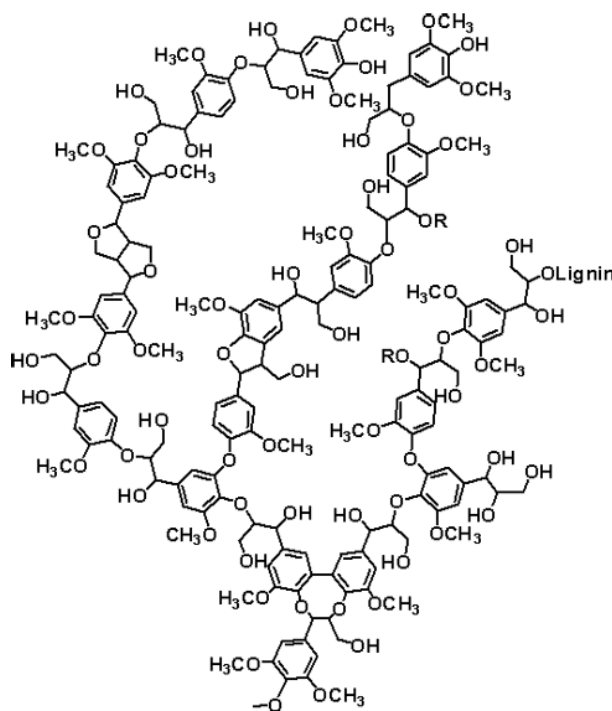


รูปที่ 2.4 โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส.

2.1.2.3 ลิกนิน

ลิกนิน เป็นคาร์โบไฮเดรตประเภทใยอาหาร (dietary fiber) ที่ไม่ให้พลังงาน โครงสร้างโมเลกุลของลิกนินเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ที่มีขนาดใหญ่ ประกอบด้วยโซ่โมเลกุลของออกซิเจนเตตตีฟีนิลโพรเพน (oxygenated phenyl propane) มีน้ำหนักโมเลกุลระหว่าง 1,000-4,500 ดาลตัน สังเคราะห์จากอนุพันธ์ของแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ ได้แก่ คูมาริล (coumaryl) โคนิเฟอร์ิล (coniferyl) และไซนาปิล (sinapyl)

ลิกนินเป็นส่วนประกอบที่สำคัญของเนื้อเยื่อพืช โดยพบในส่วนของผนังเซลล์ ทำให้ผนังเซลล์พืชแข็งแรง อยู่ร่วมกับเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส เป็นส่วนประกอบของเปลือก ชัง หรือส่วนที่เป็นเยื่อใยของราก ลำต้น และจะถูกสร้างจากส่วนโคนต้นไปสู่ยอด มีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของลิกนิน.

2.1.3 พลังงานชีวมวล (biomass energy)

พลังงานชีวมวลหรือพลังงานมวลชีวภาพ คือ พลังงานที่ถูกเก็บสะสมอยู่ในสิ่งมีชีวิตหรือสารอินทรีย์ต่างๆ ไปตามธรรมชาติหรือในชีวมวลที่ถูกนำไปผลิตเป็นพลังงานทดแทนได้ เช่น ต้นหญ้า ต้นไม้ กิ่งไม้ หรือเศษวัสดุที่เหลือจากการเกษตรหรืออุตสาหกรรม เช่น ฟาง ชี เลื่อย แกลบ ชานอ้อย เศษไม้ เปลือกไม้ มูลสัตว์ รวมทั้งของเหลือหรือขยะจากครัวเรือนมนุษย์ โดยอาจจะไม่ต้องผ่านหรือต้องผ่านกระบวนการแปรรูปเพื่อนำมาใช้เป็นพลังงานในรูปแบบที่สามารถใช้ได้ ถ้าใช้ชีวมวลโดยไม่ผ่านการแปรรูปเลย เช่น การเผาจะเป็นการเปลี่ยนชีวมวลไปเป็นพลังงานความร้อน ขณะที่บางพลังงานต้องมาจากการแปรรูปของ

ชีวมวล เช่น ทำให้กลายเป็นเอทานอล ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพ ความสะอาด และรูปแบบของพลังงานที่ต้องการใช้ [11]

2.1.4 กระบวนการแปรรูปชีวมวลไปเป็นพลังงานรูปแบบต่างๆ [18, 19]

2.1.4.1 การเผาไหม้หรือการสันดาป (combustion) เมื่อนำชีวมวลมาเผา จะได้รับความร้อนออกมาตามค่าความร้อนของชีวมวลแต่ละชนิด ความร้อนที่ได้จากการเผาสามารถนำไปใช้ในการผลิตไอน้ำที่มีอุณหภูมิและความดันสูง ไอน้ำนี้จะถูกนำไปขับเคลื่อนกังหันไอน้ำเพื่อผลิตไฟฟ้าต่อไป ตัวอย่างชีวมวลประเภทนี้ คือ เศษวัสดุทางการเกษตร และเศษไม้

2.1.4.2 แก๊สซิฟิเคชัน (gasification) เป็นกระบวนการเปลี่ยนเชื้อเพลิงแข็งหรือชีวมวลให้เป็นแก๊สเชื้อเพลิง เรียกว่าแก๊สชีวภาพ (biogas) มีองค์ประกอบของแก๊สมีเทน ไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์ สามารถนำไปใช้กับกังหันแก๊ส (gas turbine)

2.1.4.3 การผลิตแก๊สโดยการหมัก (fermentation) เป็นการนำชีวมวลมาหมักด้วยแบคทีเรียในภาวะไร้อากาศ ชีวมวลจะถูกย่อยสลายและแตกตัวเกิดแก๊สชีวภาพ (biogas) ที่มีองค์ประกอบของแก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ โดยแก๊สมีเทนใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์สำหรับผลิตไฟฟ้า

2.1.4.4 เตาแก๊สชีวมวล เป็นเตาที่จัดสร้างขึ้นเพื่อใช้สำหรับการหุงต้มอาหารในครัวเรือน โดยใช้เศษไม้และเศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรเป็นเชื้อเพลิง โดยมีหลักการทำงานแบบการผลิตแก๊สเชื้อเพลิงจากชีวมวลแบบอากาศไหลขึ้น (updraft gasifier) เป็นการเผาไหม้เชื้อเพลิงในที่ที่จำกัดปริมาณอากาศให้เกิดความร้อนบางส่วนแล้วไปเร่งปฏิกิริยาต่อเนื่องอื่นๆ เพื่อเปลี่ยนเชื้อเพลิงแข็งให้กลายเป็นแก๊สเชื้อเพลิงที่สามารถติดไฟได้ เช่น แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สมีเทน เป็นต้น

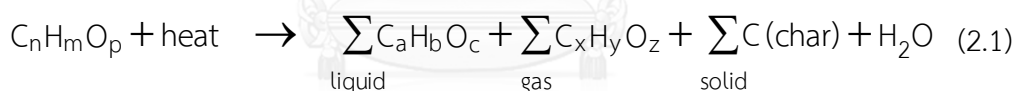
2.1.4.5 การผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากพืช มีกระบวนการที่ใช้ผลิตดังนี้

- กระบวนการทางชีวภาพ ทำการย่อยสลายแป้ง น้ำตาล และเซลลูโลสจากพืช เช่น อ้อย มันสำปะหลัง ให้เป็นเอทานอล เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงเหลวในเครื่องยนต์เบนซิน

- กระบวนการทางฟิสิกส์และเคมี เช่น การสกัดน้ำมันออกจากพืชน้ำมัน แล้วนำน้ำมันที่ได้ไปผ่านกระบวนการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน (transesterification) เพื่อผลิตเป็นไบโอดีเซล
- กระบวนการใช้ความร้อนสูง เช่น กระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis) เมื่อวัสดุทางการเกษตรได้รับความร้อนสูงในภาวะไร้ออกซิเจน จะเกิดการสลายตัวกลายเป็นเชื้อเพลิงในรูปของเหลวและแก๊ส

2.2 ไพโรไลซิส (pyrolysis)

ไพโรไลซิส คือ กระบวนการแตกตัวหรือสลายตัวทางเคมีความร้อน (thermichemical decomposition) ของสารประกอบหรือวัสดุต่างๆ ในภาวะที่ไม่มีออกซิเจนหรืออากาศที่อุณหภูมิประมาณ 400-800 องศาเซลเซียส ไพโรไลซิสเป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้ (irreversible process) ต้องการพลังงานหรือความร้อนเพื่อสลายพันธะเคมีของโครงสร้างชีวมวล ในระหว่างกระบวนการไพโรไลซิส ชีวมวลจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพเป็นขั้นๆ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็ง ของเหลว และแก๊ส [1, 20, 21] เขียนเป็นสมการได้ดังแสดงในสมการที่ 2.1 [21]



ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมากที่สุดสำหรับกระบวนการไพโรไลซิส คือ ของเหลวหรือน้ำมัน ซึ่งควบแน่นได้ที่อุณหภูมิต่ำ เรียกว่า ของเหลวไพโรลิกเนียส (pyrolygneous liquid) หรือกรดไพโรลิกเนียส (pyrolygneous acids) หรือน้ำมันไพโรไลซิส (pyrolysis oil) มีลักษณะเป็นของเหลวสีน้ำตาลดำคล้ายน้ำมันดิบ หรือเรียกว่า น้ำมันดิบชีวภาพ (bio-crude oil) ของแข็งที่ได้เรียกว่า ถ่านชาร์ (charcoal) มีส่วนประกอบของวัสดุถ่านเป็นหลัก และมีเถ้าอินทรีย์ผสมอยู่ด้วย ส่วนผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้ส่วนใหญ่ประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรเจน มีเทน อีเทน และเอทิลีน ซึ่งแก๊สผลิตภัณฑ์เหล่านี้สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ กระบวนการไพโรไลซิสสามารถควบคุมให้เกิดผลิตภัณฑ์สถานะใดสถานะหนึ่งให้ได้มากที่สุดผ่านการควบคุมปัจจัยต่างๆ ของกระบวนการไพโรไลซิส เช่น อัตราการให้ความร้อน อุณหภูมิ เวลา เป็นต้น [1, 20, 21]

2.2.1 กระบวนการทางเคมีกายภาพที่เกิดขึ้นระหว่างการไพโรไลซิสมีดังนี้ [20]

- ความร้อนจากแหล่งให้ความร้อนถูกถ่ายโอนไปยังชีวมวล ทำให้อุณหภูมิภายในชีวมวลมีอุณหภูมิสูงขึ้น
- ไพโรไลซิสเริ่มที่อุณหภูมิสูงโดยมีการปล่อยสารระเหย และเกิดถ่านชาร์
- เกิดการถ่ายโอนความร้อนระหว่างไอระเหยร้อนไปยังชีวมวลที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้เกิดการถ่ายเทความร้อนระหว่างกัน
- เกิดการควบแน่นของไอระเหยบางส่วนในเนื้อชีวมวลที่มีอุณหภูมิต่ำ ตามด้วยการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสขั้นที่สองทำให้ได้ผลิตภัณฑ์สารระเหยในรูปของน้ำมันดิน
- เกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสขั้นที่สองแบบเร่งปฏิกิริยาไปพร้อมกับการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสขั้นแรก ทำให้เกิดการแข่งขันกันในการแย่งสารตั้งต้นที่ใช้ในปฏิกิริยา
- มีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้นร่วมกัน เช่น ปฏิกิริยารีฟอร์มมิง (reforming) ปฏิกิริยาอวอเตอร์แก๊สชิฟท์ (water gas shift) ปฏิกิริยาการรวมตัวของอนุภาค และปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน โดยปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถเกิดขึ้นได้ซึ่งขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ เช่น เวลา อุณหภูมิ และความดัน เป็นต้น

2.2.2 ประเภทของการไพโรไลซิส [1, 20, 21]

กระบวนการไพโรไลซิส แบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ

1. การไพโรไลซิสแบบช้า (slow pyrolysis) เรียกว่ากระบวนการทำถ่าน หรือคาร์บอนเซชัน (carbonization) เป็นการไพโรไลซิสที่ใช้เวลาในการให้ความร้อนอย่างช้าๆ ในภาวะอับอากาศแก่ชีวมวล อุณหภูมิที่ใช้ประมาณ 400 องศาเซลเซียส ชีวมวลที่ผ่านการไพโรไลซิสแบบช้าส่วนใหญ่จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นถ่านชาร์
2. การไพโรไลซิสแบบเร็ว (fast pyrolysis) นิยมใช้ในการผลิตน้ำมันชีวภาพ เป็นการไพโรไลซิสที่มีอัตราการให้ความร้อนสูงมาก โดยชีวมวลจะถูกให้ความร้อนอย่างรวดเร็วไปที่อุณหภูมิที่พอเหมาะซึ่งเป็นอุณหภูมิที่มีอัตราการสลายตัวสูงสุด การไพโรไลซิสแบบเร็วมุ่งเน้นผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวหรือน้ำมัน

ชีวภาพเป็นหลักซึ่งจะได้ประมาณ 60-70% ถ่านชาร์ 15-25% และแก๊สเบาที่ไม่ควบแน่น 10-20% โดยน้ำหนัก ขึ้นกับชนิดของชีวมวล

2.3 น้ำมันชีวภาพ (bio-oil)

น้ำมันชีวภาพเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวล มีลักษณะเป็นของเหลวสีดำ น้ำตาลเข้ม หรือสีน้ำตาลแดง และมีกลิ่นเฉพาะตัวขึ้นกับชนิดของชีวมวล เนื่องจากความหลากหลายขององค์ประกอบของชีวมวล ทำให้สมบัติของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสแตกต่างจากน้ำมันปิโตรเลียมอย่างสิ้นเชิง [2] โดยตารางที่ 2.2 แสดงการเปรียบเทียบคุณสมบัติทั่วไปของน้ำมันชีวภาพและน้ำมันเชื้อเพลิงปิโตรเลียม โดยองค์ประกอบต่างๆ ในน้ำมันชีวภาพมีรายละเอียดดังนี้

2.3.1 น้ำ (water) [2]

น้ำในน้ำมันชีวภาพมาจากชนิดของชีวมวล ความชื้นภายในชีวมวล และจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration) ระหว่างการไพโรไลซิสชีวมวล ปริมาณน้ำในน้ำมันชีวภาพทำให้ค่าความร้อนและอุณหภูมิในการลุกติดไฟต่ำ แต่น้ำในน้ำมันชีวภาพมีข้อดี คือ ช่วยลดค่าความหนืดของน้ำมันและช่วยให้น้ำมันไหลได้ดีขึ้น ทำให้ง่ายต่อการทำให้เกิดเป็นละอองและการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ อีกทั้งยังลดการปล่อยไนโตรเจนออกไซด์ในเครื่องยนต์ดีเซลได้อีกด้วย

2.3.2 ออกซิเจน (oxygen) [2, 3]

น้ำมันชีวภาพมีสารประกอบออกซิเจน (oxygenate compounds) 30-40% ขึ้นกับชนิดของชีวมวลและภาวะในการไพโรไลซิส (อุณหภูมิ เวลา และอัตราการให้ความร้อน) การสลายตัวขององค์ประกอบในชีวมวล ทำให้น้ำมันชีวภาพที่ได้มีสารประกอบออกซิเจนเป็นองค์ประกอบในรูปแบบต่างๆ เช่น กรด (acids) แอลกอฮอล์ (alcohols) แอลดีไฮด์ (aldehyde) คีโตน (ketone) กวายอะคอล (guaiacol) ซิงริงคอล (syringol) ฟีนอล (phenol) และอนุพันธ์ของฟีนอล (phenolic compounds) ดังแสดงในตารางที่ 2.3 สารประกอบออกซิเจนดังกล่าวเป็นสาเหตุที่ทำให้น้ำมันชีวภาพมีสมบัติที่แตกต่างจากน้ำมันปิโตรเลียม การมีปริมาณออกซิเจนสูงทำให้น้ำมันชีวภาพมีความหนาแน่นทางความร้อนต่ำ และไม่สามารถผสมให้เป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำมันเชื้อเพลิงได้

ตารางที่ 2.2 สมบัติของน้ำมันชีวภาพและเชื้อเพลิงปิโตรเลียม [2]

สมบัติทางกายภาพ	น้ำมันชีวภาพ	เชื้อเพลิงปิโตรเลียม
ความชื้น (% โดยน้ำหนัก)	15-30	0.1
pH	2.5	-
ความถ่วงจำเพาะ	1.2	0.94
ธาตุองค์ประกอบ (% โดยน้ำหนัก)		
คาร์บอน	54-58	85
ไฮโดรเจน	5.5-7.0	11
ออกซิเจน	35-40	1.0
ไนโตรเจน	0-0.2	0.3
กำมะถัน	0-0.2	0.1
ค่าความร้อน (เมกะจูล/กิโลกรัม)	16-19	40
ค่าความหนืด (ที่ 50 องศาเซลเซียส) (เซนติพอยส์)	40-100	180
ของแข็ง (% โดยน้ำหนัก)	0.2-1	1
กากของเสียจากการกลั่น (% โดยน้ำหนัก)	มากกว่า 50	1

ตารางที่ 2.3 สารประกอบออกซิเจนที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพ [3]

สารประกอบออกซิเจน	องค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพ (% โดยโมล)	
	ก่อนการไฮโดรตีออกซิเจนชัน	หลังการไฮโดรตีออกซิเจนชัน
คีโตน/แอลดีไฮด์	13.77	25.08
แอลเคน	0	4.45
กวัยอะคอล	34.17	10.27
ฟีนอล	10.27	18.55
แอลกอฮอล์	3.5	5.29
แอโรแมติก	0	0.87
กรด/เอสเตอร์	19.78	25.21
ฟูแรน	11.68	6.84
Unknown	6.83	3.44

2.3.3 ความหนืด (viscosity) [2]

ความหนืดของน้ำมันชีวภาพอยู่ในช่วงกว้างขึ้นกับแหล่งของชีวมวลและกระบวนการไพโรไลซิส ค่าความหนืดของน้ำมันชีวภาพมีค่าลดลงเมื่อมีปริมาณน้ำมากขึ้น อีกทั้งความหนืดยังเป็นผลมาจากสารประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพอีกด้วย เช่น การเติมเมทานอล 5% โดยน้ำหนัก ในน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสทำให้ค่าความหนืดของน้ำมันชีวภาพลดลงถึง 35% ค่าความหนืดของน้ำมันชีวภาพมีค่าสูงขึ้นตลอดระยะเวลาของการเก็บรักษาเนื่องจากสารประกอบของน้ำมันชีวภาพเกิดปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างกัน ทำให้เกิดการรวมตัวกันเป็นโมเลกุลใหญ่ อีกทั้งยังเกิดจากการทำปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพกับออกซิเจนในอากาศอีกด้วย

2.3.4 ความเป็นกรด (acidity) [2]

น้ำมันชีวภาพประกอบด้วยกรดคาร์บอกซิลิกเป็นจำนวนมาก เช่น กรดอะซิติก (acetic acid, CH_3COOH) กรดฟอร์มิก (formic acid, HCOOH) กรดเหล่านี้ส่งผลให้ pH ของน้ำมันชีวภาพมีค่าต่ำ (2-3) ทำให้น้ำมันชีวภาพมีฤทธิ์กัดกร่อนและมีความรุนแรงมากขึ้นที่อุณหภูมิสูง

2.3.5 ค่าความร้อน (heating value) [2]

สมบัติของน้ำมันชีวภาพขึ้นกับชนิดของชีวมวล กระบวนการผลิต ภาวะของปฏิกิริยา และประสิทธิภาพการเก็บ โดยปกติน้ำมันชีวภาพจากพืชน้ำมันมีค่าความร้อนสูงเมื่อเทียบกับน้ำมันชีวภาพที่ได้จากชีวมวล Beis และคณะ [22] ทำการไพโรไลซิสเมล็ดดอกคำฝอยได้น้ำมันชีวภาพที่มีค่าความร้อน 41.0 เมกะจูล/กิโลกรัม และผลิตผลิตภัณฑ์น้ำมันสูงถึง 44% Ozcimen และ Karaosmanoglu [23] ผลิตน้ำมันชีวภาพจากคาโนลาซึ่งมีค่าความร้อนเท่ากับ 36.4 เมกะจูล/กิโลกรัม และผลได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพอยู่ที่ 59.7% อย่างไรก็ตามน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสไม้และเศษวัสดุทางการเกษตรมีค่าความร้อนประมาณ 20 เมกะจูล/กิโลกรัม และผลได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันอยู่ที่ 70-80%

2.3.6 เถ้า (ash) [2]

เถ้าในน้ำมันชีวภาพก่อให้เกิดการกัดกร่อน การเสียดของเครื่องยนต์และวาล์ว และการเสื่อมสภาพของเครื่องยนต์เมื่อเถ้ามีปริมาณสูงกว่า 0.1% โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตามโลหะอัลคาไลน์ (alkali metal) เป็นปัญหาหนึ่งของเถ้า

โดยเฉพาะโซเดียม โพแทสเซียม และวานาเดียม มีส่วนทำให้เกิดการกัดกร่อน และการสะสมของอนุภาคนิวเคลียสสูง

2.4 ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (hydrodeoxygenation, HDO)

ไฮโดรดีออกซิจีเนชันมีความคล้ายคลึงกับไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (hydrodesulfurization, HDS) ที่ใช้ในการกำจัดกำมะถันออกจากสารประกอบอินทรีย์ โดยทั้งสองกระบวนการจะกำจัดสารประกอบออกซิเจนหรือกำมะถันในรูปของน้ำและแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ตามลำดับ ปฏิกิริยาที่ 2.2 เป็นปฏิกิริยาทั่วไปของปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของสารประกอบออกซิเจน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน โดยผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เกิดขึ้นมี 2 ชั้น คือ ชั้นของสารอินทรีย์ โดยมี CH_2 ซึ่งเป็นไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา และชั้นของน้ำ หลักการทำงานของปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน คือ การใช้แก๊สไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับสารประกอบออกซิเจนได้น้ำเป็นผลิตภัณฑ์ [2, 3]



อย่างไรก็ตามน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสนั้นมีปริมาณออกซิเจนค่อนข้างสูง ดังนั้นจึงมีการนำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันมาประยุกต์ใช้ในการลดปริมาณออกซิเจนเพื่อปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพ ดังแสดงในตาราง 2.4

ตารางที่ 2.4 การเปรียบเทียบสมบัติของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสแบบเร็วก่อนและหลังผ่านไฮโดรดีออกซิจีเนชัน [24]

	น้ำมันชีวภาพ	
	ก่อนผ่านไฮโดรดีออกซิจีเนชัน	หลังผ่านไฮโดรดีออกซิจีเนชัน
ปริมาณธาตุองค์ประกอบ (% โดยน้ำหนัก)		
คาร์บอน	43.5	85.3-89.2
ไฮโดรเจน	7.3	10.5-14.1
ออกซิเจน	49.2	0.0-0.7
ซัลเฟอร์	29.0	0.005
ไฮโดรเจน/คาร์บอน (โดยอะตอม)	1.23	1.40-1.97
ความหนาแน่น (กรัม/มิลลิลิตร)	24.8	0.796-0.926
ความชื้น (% โดยน้ำหนัก)	24.8	0.001-0.008
ค่าความร้อน (เมกะจูล/กิโลกรัม)	22.6	42.3-45.3
ความหนืด (เซนติพอยส์)	59	1.0-4.6

2.4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน

ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ประเภท คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะทรานซิชันมีตระกูล (noble metals) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะทรานซิชันอื่นๆ [6]

โลหะทรานซิชันมีตระกูลที่นิยมใช้ในการทำตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ได้แก่ แพลทินัม (platinum, Pt) รูทีเนียม (ruthenium, Ru) เป็นต้น แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีราคาแพง ส่วนใหญ่นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะทรานซิชันอื่นๆ เช่น นิกเกิล (nickel, Ni) โคบอลต์ (cobalt, Co) เนื่องจากมีราคาถูก ในภาคอุตสาหกรรมนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เป็นของแข็ง มีความแข็งแรงเชิงกล ทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูง ง่ายต่อการแยกออกจากผลิตภัณฑ์ และสามารถใช้เร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นเป็นแก๊สหรือของเหลวได้ [6, 25]

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ประกอบด้วยโลหะกัมมันต์ (active metals) ตัวสนับสนุน (promoters) และตัวรองรับ (supports) โดยตัวรองรับ หมายถึง วัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง ช่วยในด้านการกระจายตัวและเสถียรภาพเชิงความร้อนของโลหะกัมมันต์ขณะเกิดปฏิกิริยา เช่น อะลูมินา (Al_2O_3) ซิลิกา ถ่านกัมมันต์ เป็นต้น ส่วนโลหะกัมมันต์ หมายถึง โลหะทรานซิชันในรูปของโลหะ โลหะออกไซด์ โลหะซัลไฟด์ โลหะคาร์ไบด์ และโลหะไนไตรด์ ซึ่งโลหะกัมมันต์เหล่านี้จะกระจายตัวอยู่ในรูพรุนของตัวรองรับ ส่วนตัวสนับสนุน คือ สารที่เติมเข้าไปในปริมาณเล็กน้อยเพื่อเพิ่มหรือคงสภาพพื้นที่ผิวที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา หรือเพิ่มกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในเชิงเคมี [6, 25]

ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัม (CoMo) นิกเกิลโมลิบดีนัม (NiMo) และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์อื่นๆ ที่ใช้อะลูมินาเป็นตัวรองรับภายใต้ภาวะไฮโดรเจนและ/หรือคาร์บอนมอนอกไซด์ ออกซิเจนจะถูกกำจัดในรูปของน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และความหนาแน่นของพลังงานจะสูงขึ้น โดยทั่วไปปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ - Al_2O_3 และ CoMo/ γ - Al_2O_3 เหมือนในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันเพื่อใช้ในการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชัน และกำจัดซัลเฟอร์ในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน [2, 3]

2.4.2 ปัญหาที่พบกับตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชัน

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันเกิดจากการสะสมคาร์บอนหรือโค้ก (coke) การเกาะติดกันของโลหะ (sintering) การสูญเสียพื้นที่ผิวของส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น โลหะ และการเป็นพิษของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือพอยเซอनि่ง (poisoning) เช่น สารประกอบพวกไนโตรเจนและฟอสฟอรัสที่เป็นองค์ประกอบในชีวมวล และที่อุณหภูมิสูงตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทออกไซด์จะไม่มีเสถียรภาพในน้ำเนื่องจากน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกทำลาย [26] นอกจากนี้การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับอัตราการไฮโดรดีออกซิเจนชันและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เช่น ทรานส์แอลคิเลชัน (transalkylation) เนื่องจากการแทนที่ที่แตกต่างกันของสารประกอบ [27]

สาเหตุหลักของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชัน คือ การสะสมโค้ก (coke) ซึ่งหมายถึงการปกคลุมพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการปกปิดรูพรุน โดยเฉพาะวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็ก เช่น ซีโอไลต์ (zeolites) ด้วยคาร์บอน การ

เกิดโค้กเกิดจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) และพอลิคอนเดนเซชัน (polycondensation) และขึ้นกับลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำมันชีวภาพ และภาวะการทำงาน (operating conditions) [6]

ปริมาณของไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว (unsaturated hydrocarbons) ลิกนิน ความแตกต่างของสารตั้งต้น และสารประกอบออกซิเจนที่มีออกซิเจนมากกว่าหนึ่งอะตอม เช่น catechol มีแนวโน้มก่อให้เกิดโค้กได้เช่นเดียวกัน นอกจากนี้แม้ว่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการไฮโดรตีออกซิเจนชัน แต่ก็ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพเนื่องจากการเกิดโค้ก อย่างไรก็ตามการเกิดโค้กสามารถลดลงได้ด้วยการเพิ่มความดันไฮโดรเจน และลดอุณหภูมิรวมทั้งเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา [27]

จากตาราง 2.5 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ สำหรับกระบวนการไฮโดรตีออกซิเจนชันเหนี่ยวนำให้เกิดการสะสมคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานโลหะเดี่ยว (monometallic catalyst) จะมีปริมาณโค้กที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาฐานโลหะคู่ (bimetallics catalyst) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ [6] ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น การเติมตัวสนับสนุน (promoter) เป็นต้น

ตารางที่ 2.5 การสะสมคาร์บอนสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ในกระบวนการไฮโดรตีออกซิเจนชันโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแบดซ์ [28, 29]

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา			การสะสมคาร์บอน (% โดยน้ำหนัก)
	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (บาร์)	เวลา (ชั่วโมง)	
γ - Al_2O_3	280	70	3	10.3
CoMoS- Al_2O_3	280	70	3	8.9
CoMoS	280	70	3	2.8
Ni/ SiO_2	320	170	1	15.8
NiCu/ SiO_2	320	170	1	2.3

2.4 การเสื่อมสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเกิดโค้ก

2.4.1 กลไกการเกิดโค้ก [30, 31]

จากกลไกการเกิดโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายงานวิจัยอธิบาย และสรุปได้จากงานวิจัยของ Cai และคณะ [30] ซึ่งศึกษากลไกการเกิดโค้กในปฏิกิริยาการผลิตเอทิลีน โดยทั่วไปกลไกการเกิดโค้กมีด้วยกันทั้งหมด 3 กลไก ดังนี้

- การเกิดโค้กเชิงเร่งปฏิกิริยา (catalytic coking) เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น เหล็กและนิกเกิล รวมถึงเหล็กออกไซด์ หรือนิกเกิลออกไซด์ และโครงสร้างเส้นใย (filamentous structure) โดยที่อุณหภูมิของเหล็กหรือนิกเกิลจะอยู่ที่ปลายของเส้นใยซึ่งจะเกิดโค้กได้เร็วกว่าโครงสร้างแบบอื่น และการแตกของวัสดุหรือแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนก็เป็นบทบาทสำคัญในการเกิดโค้กชนิดนี้ได้เช่นกัน
- การเกิดโค้กเชิงอนุมูล (radical coking) เกิดจากอนุมูลบางชนิดที่ถูกดูดซับทางเคมีบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่อิ่มตัว (unsaturated catalytic coke) ในกระบวนการที่มีไอน้ำ (process steam) โดยอนุมูลอาจเป็นสารตั้งต้นของโค้กในรูปแบบแก๊ส ซึ่งโค้กชนิดนี้มีลักษณะอสัณฐานและมีการเติบโตอย่างสม่ำเสมอ
- การเกิดโค้กเชิงพอลิเมอร์ไรซ์ (polymerized coking) หรือการเกิดโค้กจากการควบแน่นของละออง (droplet condensation) ซึ่งเกิดจากดีไฮโดรจิเนชัน (dehydrogenation) ของวงแหวนแอโรแมติก แล้วมีการสร้างอนุภาคของโค้กขึ้น โค้กชนิดนี้มีลักษณะผิวเรียบ (smooth) และแข็ง (hard)

2.4.2 ประเภทของโค้ก [32]

โค้กที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งตามอุณหภูมิที่ได้ในการออกซิเดชัน มี 2 ประเภท ดังนี้

ประเภทที่ 1 โค้กอ่อน (soft coke) เป็นโค้กที่สามารถกำจัดออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้แล้วโดยการออกซิเดชัน (oxidation) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 380 องศาเซลเซียส

ประเภทที่ 2 โค้กแข็ง (hard coke หรือ refractory coke) เป็นโค้กที่สามารถกำจัดออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิที่ประมาณ 700 องศาเซลเซียส

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Saidi และคณะ [6] ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์บนอะลูมินา ($\text{MoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$) สำหรับไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของ 2-เอทิลฟีนอล (2-ethylphenol) โดยใช้ Ni และ Co เป็นตัวสนับสนุน พบว่าตัวสนับสนุนทั้งสองเพิ่มความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาประมาณ 1.7 เท่า โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ มีความว่องไวมากกว่านิกเกิลซัลไฟด์ ($\text{NiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$) หรือ $\text{MoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ และอัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/(Ni+Mo) ที่ 0.3 จะให้ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุด ผลิตภัณฑ์หลักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวสนับสนุนจะเป็นสารที่ปราศจากออกซิเจน เช่น โทลูอีน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวสนับสนุนจะให้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นเมทิลไซโคลเฮกเซน (methylcyclohexane)

Kubicka และคณะ [7] ศึกษาดีออกซิเจนชั้นของน้ำมันพืชโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปซัลไฟด์ของ Ni Mo และ NiMo โดยใช้ Al_2O_3 เป็นตัวรองรับซึ่งเตรียมโดยวิธีอิมเพกเนชัน ทำการดีออกซิเจนชั้นที่อุณหภูมิ 260-280 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจน 3.5 เมกะปาสคาล นาน 0.25-4 ชั่วโมง ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Mo และ Ni ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ NiMo จะให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ประเภทไฮโดรคาร์บอนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยว และเกิดปฏิกิริยาผสมระหว่างดีคาร์บอนซิเลชันและไฮโดรดีออกซิเจนชั้น ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni จะให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาดีคาร์บอนซิเลชัน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Mo จะให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo บนอะลูมินามีค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาอยู่ที่ 1.31 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Mo และตัวเร่งปฏิกิริยา Ni มีค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาอยู่ที่ 0.38 และ 0.06 ตามลำดับ

Habimana และคณะ [33] ศึกษาผลของตัวสนับสนุนคอปเปอร์ (copper, Cu) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สมิเทนไปเป็นแก๊สสังเคราะห์ (partial oxidation of methane to syngas) พบว่าการเพิ่มปริมาณ Cu บนตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มศักยภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยลดการเกิดโค้ก และเมื่อใช้ Cu เป็นตัวสนับสนุนสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 (12.5%Ni/2.5%Cu/SBA-15) ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทน พบว่า Cu สามารถเปลี่ยนน้ำเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้

Bhavani และคณะ [4] ปรับปรุงหน้าที่และเพิ่มความต้านทานการสะสมคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์แมงกานีส/เซอร์โคเนียมออกไซด์ ($\text{NiCoMn}/\text{ZrO}_2$) โดยใช้ตัวสนับสนุน ได้แก่ ซีเรียม (cerium, Ce) แลนทานัม (lanthanum, La) แคลเซียม (calcium, Ca) และโพแทสเซียม (potassium, K) ในปฏิกิริยาดีคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงของมีเทน (carbon dioxide reforming)

of methane) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสภายใต้ความดันบรรยากาศ พบว่าค่าการเปลี่ยน (conversion) ในระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiCoMn/ZrO₂ ที่มี Ce และ La เป็นตัวสนับสนุนมีค่าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ Ca และ K เป็นตัวสนับสนุนโดยเรียงลำดับได้ดังนี้ Ce (95.5%) > La (89.9%) > Ca (75.2%) > K (68.7%) อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา NiCoMn/ZrO₂ ที่มี Ce เป็นตัวสนับสนุนจะมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุดและมีโค้กเกิดขึ้นในปริมาณน้อย (0.05% โดยน้ำหนัก) ดังแสดงในตาราง 2.6 โดย Ce จะไปลดขนาดอนุภาคของ Ni บนตัวรองรับ ทำให้เพิ่มพื้นที่ผิวที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา

Khzouz และคณะ [34] ศึกษาลักษณะและความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ คอปเปอร์/ซิงค์ออกไซด์/อะลูมินา (Cu/ZnO/Al₂O₃) และ Ni-Cu/Al₂O₃ เพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากแก๊สมีเทนและเมทานอลด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทนและเมทานอล พบว่า Cu จะเพิ่มขนาดของอนุภาคนิกเกิลในตัวเร่ง Ni-Cu/Al₂O₃ จาก 17.9 นาโนเมตรเป็น 19.3 นาโนเมตร โดย Cu จะเพิ่มการกระจายตัวของ Ni บนตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al₂O₃ จะมีโค้กเกิดขึ้นในปริมาณสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu/Al₂O₃ และ Cu/ZnO-Al₂O₃ ตามลำดับ (28.3% 8.9% และ 3.5% ตามลำดับ) ดังแสดงในตาราง 2.7 นอกจากนี้ Cu ยังทำหน้าที่ยับยั้งการสะสมคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและรักษาเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu/Al₂O₃ ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ

ตารางที่ 2.6 ปริมาณโค้กของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ในปฏิกิริยาคาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงของมีเทน [4]

ตัวเร่งปฏิกิริยา	การเปลี่ยนของมีเทน (%)	การเปลี่ยนของคาร์บอนไดออกไซด์ (%)	ปริมาณโค้ก (% โดยน้ำหนัก)
NCMCeZ	100	95.5	0.05
NCMLaZ	95.0	89.9	0.17
NCMCaZ	77.1	68.7	1.09
NCMKZ	83.8	75.2	5.07
NCMZ	57.8	51.4	13.78

หมายเหตุ N=Ni C=Co M=Mn และ Z=ZrO₂

Kukushkin และคณะ [10] ศึกษาอิทธิพลของ Mo บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Cu/Al₂O₃ ที่ใช้เร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของเอสเทอร์ โดยมีสัดส่วนของ Ni/Mo ที่แตกต่างกัน และทดสอบปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของเมทิลปาล์มิเตท (methyl palmitate) และเอทิลแคปเรท (ethyl caprate) ที่ 300 องศาเซลเซียส 0.25 เมกะปาสคาล โดยมีองค์ประกอบของโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วง 0.0%-6.9% โดยน้ำหนัก ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา NiCuMo/Al₂O₃ ที่มีองค์ประกอบของโมลิบดีนัมเท่ากับ 6.9% โดยน้ำหนัก จะให้ค่าการเปลี่ยน (conversion) เท่ากับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo (90%) แต่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiCuMo/Al₂O₃ จะให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์ประเภทแอลเคน (C₆H₁₄-C₈H₁₈ และ C₁₁H₂₄-C₁₄H₃₀) มากที่สุด (93.7%) ดังแสดงในตาราง 2.8

ตารางที่ 2.7 ปริมาณการเกิดโค้กของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทนและเมทานอลโดยใช้ภาวะที่แตกต่างกัน [34]

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณโค้ก (%)
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ ที่ 325 องศาเซลเซียส	3.2
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ ที่ 250 องศาเซลเซียส	3.5
Ni/Al ₂ O ₃ ที่ 700 องศาเซลเซียส	28.3
Ni/Al ₂ O ₃ ที่ 500 องศาเซลเซียส	16.4
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ มีเทน ที่ 700 องศาเซลเซียส	2.9
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ มีเทน ที่ 500 องศาเซลเซียส	3.7
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ เมทานอล ที่ 325 องศาเซลเซียส	8.3
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ เมทานอล ที่ 250 องศาเซลเซียส	8.9

ตารางที่ 2.8 การเปลี่ยนและผลิตภัณฑ์จำเพาะที่ได้จากไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของเมทิลปาล์มิตและเอทิลแคปเรทที่ 300 องศาเซลเซียส 0.25 เมกะปาสคาล [10]

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ผลิตภัณฑ์จำเพาะ (%)								การเปลี่ยน (%)
	แอลเคน	C ₉ H ₂₀	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₅ H ₃₂	C ₁₆ H ₃₄	แอลดีไฮด์	แอลกอฮอล์	เอสเทอร์	
Ni-Cu	2	33	1.5	44.3	1.3	2.6	0.8	14	60
Ni-Cu-2.2Mo	1.5	33.2	1.7	48	1.3	0.2	0.6	13	63
Ni-Cu-3.9Mo	1.5	43	3.6	40	3.5	0.3	0.5	6.8	78
Ni-Cu-5.6Mo	1.2	38	5.2	43	4	0.4	0.15	7.6	81
Ni-Cu-6.9Mo	1.2	44	7	37	4.5	0.6	0.1	4.8	90
Ni-Mo	1.5	16	33	15	21	6.8	-	6.3	90
Mo	-	-	0.4	-	0.5	0.3	-	98	18

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

สารเคมี อุปกรณ์การทดลอง และวิธีการทดลอง ตลอดจนการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ในการศึกษาผลของตัวสนับสนุนต่อกัมมันตภาพและการสะสมคาร์บอนของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ สำหรับไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกัวยอะคอลและน้ำมันซีวภาพจริงแสดงด้วยรายละเอียดด้านล่าง

3.1 สารตั้งต้นและสารเคมี

- 3.1.1 กัวยอะคอล (guaiacol, GUA, ความบริสุทธิ์ $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich, China)
- 3.1.2 แกมมา-อะลูมินา (gamma-alumina, γ -Al₂O₃, ขนาด 150 ไมโครเมตร, Nippon Light Metal, Co., LTD., Japan)
- 3.1.3 แอมโมเนียมโมลิบเดตเตตระไฮเดรต (ammonium molybdate tetrahydrate, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) (Macron Fine Chemical™, USA)
- 3.1.4 นิกเกิล (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (nickel (II) nitrate hexahydrate, (Ni(NO₃)₂·6H₂O)) (extra pure, Ajax Finechem Pty Ltd., Australia)
- 3.1.5 คอปเปอร์ (II) ไนเตรตไตรไฮเดรต (copper (II) nitrate trihydrate, (Cu(NO₃)₂·3H₂O)) (AR grade, QRëC, New Zealand)
- 3.1.6 ซีเรียม (III) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (cerium (III) nitrate hexahydrate, (Ce(NO₃)₃·6H₂O)) (ความบริสุทธิ์ 99%, Sigma-Aldrich, China)
- 3.1.7 แก๊สไฮโดรเจน ความบริสุทธิ์ 99.99% (Praxair Co., Ltd., Thailand)
- 3.1.8 เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran, THF) (AR grade, Fisher Scientific (Leicestershire, UK)
- 3.1.9 2-โพรพานอล (2-propanol) (AR grade, QRëC, New Zealand)
- 3.1.10 แก๊สอาร์กอน ความบริสุทธิ์ 99.999% (Praxair Co., Ltd., Thailand)
- 3.1.11 แก๊สฮีเลียม ความบริสุทธิ์ 99.999% (Praxair Co., Ltd., Thailand)

3.1.12 แก๊สผสมระหว่างไนโตรเจนและอาร์กอน สัดส่วนโดยปริมาตร 1:9 (Praxair Co., Ltd., Thailand)

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1 เครื่องระเหยแบบหมุน (rotary evaporator) ยี่ห้อ IKA รุ่น HB 10 digital

3.2.2 เตาเผา ยี่ห้อ CARBOLITE

3.2.3 ตู้อบ ยี่ห้อ Memmert รุ่น Electronic microprocessor PID control

3.2.4 ถ้วยสำหรับเตาเผา ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8.5 เซนติเมตร

3.2.5 เครื่องปฏิกรณ์ทนความดันสูง (high-pressure parr reactor) เป็นเครื่องปฏิกรณ์ชนิดแบตช์ รุ่น Parr 4842 ดังแสดงในรูปที่ 3.1 มีปริมาตร 250 มิลลิลิตร ตัวเครื่องทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) ประกอบด้วยส่วนให้ความร้อน (heater) ชุดควบคุมความดัน (pressure gauge) ชุดควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) ระบบหล่อเย็น (cooling system) และชุดควบคุมการกวนพร้อมระบบวัดความเร็วรอบในการกวน

3.2.6 กรวยกรองแบบสุญญากาศ

3.2.7 ชุดอุปกรณ์การกรองพร้อมกระดาษกรอง Whatman glass microfibre filters (GC/C)



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ทนความดันสูงชนิดแบตช์ รุ่น Parr 4842

3.3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมบนตัวรองรับแกมมา-อะลูมินา ($\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), นิกเกิลโมลิบดีนัมคอปเปอร์บนตัวรองรับแกมมา-อะลูมินา ($\text{NiMoCu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) และนิกเกิลโมลิบดีนัมซีเรียมบนตัวรองรับแกมมา-อะลูมินา ($\text{NiMoCe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ถูกเตรียมด้วยวิธีอิมเพรกเนชัน (impregnation) นำตัวรองรับแกมมา-อะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) มาอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสข้ามคืนเพื่อไล่ความชื้น และทิ้งไว้ให้เย็นในโถดูดความชื้น (desiccator) การหาปริมาณน้ำที่ถูกดูดซับใน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ สามารถทำได้โดยนำ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ มาชั่งจำนวน 5.0 กรัม แล้วหยดน้ำปราศจากไอออน (deionized water, DI water) ลงบนตัวรองรับจนกระทั่งตัวรองรับอิ่มตัวด้วยน้ำพอดี พบว่าต้องใช้น้ำจำนวน 4.2 มิลลิลิตร ซึ่งน้ำจำนวนนี้จะถูกนำไปใช้ในการเตรียมสารละลาย $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ต่อไป โดยเตรียมสารละลาย $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่ความเข้มข้น 0.87 และ 2.02 โมลาร์ตามลำดับในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 4.2 มิลลิลิตร และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวสนับสนุนจะเตรียมโดยควบคุมปริมาณของตัวสนับสนุนอยู่ที่ 2-8% โดยน้ำหนักของ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคอปเปอร์เป็นตัวสนับสนุน ($\text{NiMoCu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) จะเตรียมโดยใช้สารละลาย $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ที่ความเข้มข้น 0.38-1.52 โมลาร์ในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 4.2 มิลลิลิตร ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซีเรียมเป็นตัวสนับสนุน ($\text{NiMoCe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) จะเตรียมสารละลาย $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่ความเข้มข้น 0.17-0.68 โมลาร์ในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 4.2 มิลลิลิตรเช่นกัน

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ จะทำโดยการหยดสารละลาย $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ที่เตรียมไว้ทั้งหมดลงบน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ จากนั้นนำไปทำให้แห้งด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาทีจนแห้ง จากนั้นนำไปเผาในเตาเผาที่ 520 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง รออุณหภูมิลดลงมาที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นหยดสารละลาย $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่เตรียมไว้ทั้งหมดลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ จากนั้นนำไปทำให้แห้งโดยใช้ด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที แล้วนำไปเผาที่ 520 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง รออุณหภูมิลดมาที่อุณหภูมิห้องแล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้น

สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ ที่มีตัวสนับสนุนคอปเปอร์หรือซีเรียม (NiMoCu/ γ -Al₂O₃ หรือ NiMoCe/ γ -Al₂O₃) สามารถเตรียมได้ด้วยวิธีที่กล่าวมาข้างต้น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoCu/ γ -Al₂O₃ จะเตรียมโดยหยดสารละลาย Cu(NO₃)₂·3H₂O ที่ความเข้มข้นต่างๆ ปริมาตร 4.2 มิลลิลิตรลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ ที่เตรียมได้ แล้วนำไปทำให้แห้งด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำไปเผาที่ 520 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoCe/ γ -Al₂O₃ จะเตรียมด้วยวิธีเดียวกับ NiMoCu/ γ -Al₂O₃ เพียงแต่ใช้สารละลาย Ce(NO₃)₃·6H₂O ที่ความเข้มข้นต่างๆ ปริมาตร 4.2 มิลลิลิตร หยดลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ แล้วนำไปทำให้แห้งโดยใช้ด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที แล้วนำไปเผาที่ 520 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เมื่อเย็นแล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้น โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoCu/ γ -Al₂O₃ และ NiMoCe/ γ -Al₂O₃ ที่ถูกควบคุมปริมาณของตัวสนับสนุนอยู่ที่ 2, 4 และ 8% โดยน้ำหนักของ γ -Al₂O₃ จะใช้สัญลักษณ์ NiMo2Cu/ γ -Al₂O₃, NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃, NiMo8Cu/ γ -Al₂O₃, NiMo2Ce/ γ -Al₂O₃, NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃ และ NiMo8Ce/ γ -Al₂O₃ ตามลำดับ ในการอธิบายผลและวิจารณ์ผลการทดลอง และสรุปผลการทดลองในบทที่ 4 และบทที่ 5

3.3.2 ไฮโดรต็อกซิเจนชั้นของกัวยอะคอล

ไฮโดรต็อกซิเจนชั้นของกัวยอะคอลกระทำในเครื่องปฏิกรณ์ทนความดันสูง นำตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 3-25% โดยน้ำหนักของกัวยอะคอล ใส่ลงในแก้วทนความร้อน (glass liner) แล้วจึงใส่ลงไปเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง เป่าไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนประมาณ 5 นาที แล้วทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจน 10 บาร์ที่อุณหภูมิ 250-350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้องก่อนทำปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชั้นและลดความดันลงมาที่ 1 บรรยากาศ จากนั้นฉีดกัวยอะคอลปริมาตร 30 มิลลิลิตรลงในเครื่องปฏิกรณ์ทนแรงดันสูง เป่าไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนประมาณ 5 นาทีใหม่อีกครั้ง จากนั้นอัดความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 10-20 บาร์เพื่อใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชั้นศึกษาผลของปริมาณตัวสนับสนุน (2-8% โดยน้ำหนักของ γ -Al₂O₃) และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชั้น (1-6 ชั่วโมง) โดยควบคุมอัตราการการวนอยู่ที่ 300 รอบ/นาที

และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาอยู่ที่ 300 องศาเซลเซียส หลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยาแล้ว ลดอุณหภูมิลงมาที่ 20 องศาเซลเซียส จากนั้นเก็บตัวอย่างแก๊สที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์เพื่อหาค่าประกอบและปริมาณของแก๊สที่เกิดขึ้น และนำภาชนะที่อยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์ไปชั่งน้ำหนักเพื่อหาผลได้ผลิตภัณฑ์ของแข็งและของเหลวที่เกิดขึ้น จากนั้นนำไปกรองแยกผลิตภัณฑ์ของแข็งและของเหลวโดยใช้เครื่องกรองสุญญากาศ นำผลิตภัณฑ์ของแข็งไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (thermogravimetric analysis, TGA) ส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวจะเก็บไว้ในขวดสีชาและนำไปแช่ตู้เย็นเพื่อนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบและปริมาณที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS) ต่อไป

3.3.3 การเตรียมน้ำมันชีวภาพ

น้ำมันชีวภาพได้จากการไพโรไลซิสแบบเร็วของรากมันสำปะหลัง (ความชื้น = 2.5%; สารระเหย = 75.7%; คาร์บอนคงตัว = 10.5% และเถ้า = 11.3% โดยน้ำหนัก) ก่อนการไพโรไลซิสรากมันสำปะหลังถูกทำให้แห้งด้วยแสงอาทิตย์ และนำมาทำให้มีขนาดเล็กกลงโดยมีขนาดอยู่ในช่วง 212-600 นาโนเมตร จากนั้นนำไปอบข้ามคืนที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส

การไพโรไลซิสแบบเร็วของรากมันสำปะหลังทำด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไธด์เบด (fluidized bed reactor) ด้วยอัตราการป้อน 100 กรัม/ชั่วโมง ชีวมวลถูกใส่เข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์อย่างต่อเนื่องโดยอาศัยการไหลของแก๊สไนโตรเจนที่ 7 ลิตร/นาที เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไธด์เบดสร้างจากท่อสแตนเลสและใช้ซิลิกาที่มีขนาด 212-600 ไมโครเมตรเป็นวัสดุถ่ายเทความร้อน โดยมีอุณหภูมิที่ใช้ในการไพโรไลซิส 500 องศาเซลเซียส เมื่อเสร็จสิ้นการไพโรไลซิสพบว่าได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวหรือน้ำมันชีวภาพ 43% ถ่าน (char) 32% และแก๊ส 25% โดยน้ำหนัก

น้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสถูกแบ่งเป็น 2 ส่วน คือ น้ำมันชีวภาพหนัก (heavy bio-oil) อยู่ที่ 26% โดยน้ำหนัก และน้ำมันเบา (light bio-oil) 17% โดยน้ำหนัก ซึ่งน้ำมันเบาประกอบด้วยน้ำและสารที่สามารถละลายน้ำได้ (aqueous solution) เป็น

องค์ประกอบหลัก เช่น กรด แอลดีไฮด์ และคีโตน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นใช้น้ำมันชีวภาพหนักเป็นวัตถุดิบในการศึกษาไฮโดรต็อกซิเจนชั้น

3.3.4 ไฮโดรต็อกซิเจนชั้นของน้ำมันชีวภาพ

ไฮโดรต็อกซิเจนชั้นของน้ำมันชีวภาพเร่งปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ - Al_2O_3 NiMoCu/ γ - Al_2O_3 และ NiMoCe/ γ - Al_2O_3 (ใช้ Cu หรือ Ce จำนวน 4% โดยน้ำหนักของ γ - Al_2O_3) เพื่อปรับปรุงคุณภาพของน้ำมัน ปฏิกิริยานี้กระทำภายในเครื่องปฏิกรณ์ทนความดันสูง นำตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 15% โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวภาพใส่ในแก้วทนความร้อน จากนั้นนำภาชนะที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาใส่ลงไปในเครื่องปฏิกรณ์ เป่าไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนประมาณ 5 นาที แล้วทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจน 10 บาร์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้องและลดความดันลงมาที่ 1 บรรยากาศ จากนั้นฉีดน้ำมันชีวภาพลงในเครื่องปฏิกรณ์ทนแรงดันสูง แล้วเป่าไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนประมาณ 5 นาที จากนั้นอัดความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นที่ 10 บาร์ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง โดยควบคุมอัตราการกวนอยู่ที่ 300 รอบ/นาที และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาอยู่ที่ 300 องศาเซลเซียส หลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยาแล้วลดอุณหภูมิลงมาที่ 20 องศาเซลเซียส จากนั้นเก็บตัวอย่างแก๊สที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์เพื่อหาค่าประกอบและปริมาณของแก๊สที่เกิดขึ้น และนำภาชนะที่อยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์ไปชั่งน้ำหนักเพื่อหาผลได้ผลิตภัณฑ์ของแข็งและของเหลวที่เกิดขึ้น จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ของแข็งและของเหลวที่อยู่ในแก้วทนความร้อนไปละลายด้วยเตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran, THF) และเก็บในภาชนะที่มีฝาปิดมิดชิด ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ไปกรองแยกในส่วนที่เป็นของแข็งและของเหลวโดยใช้เครื่องกรองสุญญากาศ นำผลิตภัณฑ์ของแข็งไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อนำไปวิเคราะห์หาการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA ส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้หลังจากไฮโดรต็อกซิเจนชั้นซึ่งละลายใน THF นั้น จะนำมาระเหยเพื่อแยก THF ออกมาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนที่ความดัน -20 มิลลิบาร์จนกระทั่งไม่มีตัวทำละลายก้นลงในภาชนะรองรับ จากนั้นนำผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้เก็บไว้ในขวดสีชาและนำไปแช่ตู้เย็นเพื่อนำไปวิเคราะห์หาปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ

จริงด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน (CHN analyzer) รวมถึงองค์ประกอบต่างๆ ด้วยเครื่อง GC-MS

3.3.5 การวิเคราะห์ลักษณะและองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

- ลักษณะและความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 advance ดังแสดงในรูปที่ 3.2 ใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะและความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้รังสีคอปเปอร์เป็นแหล่งให้กำเนิดรังสีเอ็กซ์ ซึ่งมีความเร็วในการสแกน 1 องศา/วินาที มุมที่ใช้ในการสแกน 5-80 องศา และสามารถคำนวณหาขนาดผลึก (crystallite size, d_p) ตามสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) (สมการที่ 3.1)

$$d_p = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

โดย K คือ แฟกเตอร์รูปร่าง (shape factor) เป็นค่าคงที่ไร้หน่วยมีค่าเท่ากับ 0.90 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (เท่ากับ 1.54 อังสตรอม (Å)) และ β คือ ความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีค (full width at half maximum, FWHM) [4, 35]



รูปที่ 3.2 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Advance.

- ปริมาณการดูดซับแก๊สไนโตรเจนเพื่อหาพื้นที่ผิว ปริมาตร และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

เครื่อง Micromeritics รุ่น ASAP-2020 ดังแสดงในรูปที่ 3.3 ถูกใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตร และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับ-คายซับของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -195.9 องศาเซลเซียส โดยอาศัยหลักการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) และ Barrett-Joyner-Halenda (BJH) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.50 กรัม ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกไล่แก๊ส (degas) ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนทำการวิเคราะห์



รูปที่ 3.3 เครื่องยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP-2020.

- ปริมาณของโลหะและการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา

เครื่อง scanning electron microscopy with energy dispersion x-ray spectroscopy (SEM/EDX) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6480LV ดังแสดงในรูปที่ 3.4 ถูกใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะและการกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดด้วยการโรยตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนเทปคาร์บอน (carbon tape) ติดลงบนตำแหน่งที่ต้องการตรวจวัด แล้วนำเอาแผ่นเทปไปตรวจวัดด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบ

ส่องกราด (SEM) ที่ต่อกับ energy dispersive x-ray spectrometer (EDX) โดยใช้กำลังไฟฟ้า 20 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ (keV)



รูปที่ 3.4 เครื่อง scanning electron microscopy with energy dispersion X-ray spectroscopy (SEM/EDX) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6480LV.

- อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์เพื่อหาอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค temperature-programmed reduction (TPR) ด้วยเครื่อง Micromeritics AutoChem II รุ่น 2920 (รูปที่ 3.5) ใช้ตัวอย่างในการวิเคราะห์ประมาณ 0.1 กรัม จากนั้นนำมากำจัดความชื้นด้วยแก๊สอาร์กอน (Ar) ที่อัตราการไหล 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที่ แล้วเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องไปยัง 100 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียส/นาที่ แล้วคงที่ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจน (H_2) ผสม Ar ในสัดส่วน H_2/Ar เท่ากับ 1/9 โดยปริมาตร ที่อัตราการไหลของแก๊สผสมเท่ากับ 50 มิลลิลิตร/นาที่ จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจาก 100 องศาเซลเซียสไปจนถึง 900 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียส/นาที่ จากนั้นลดอุณหภูมิลงจนถึงอุณหภูมิห้องแล้วนำตัวอย่างออกจากเครื่อง



รูปที่ 3.5 เครื่องยี่ห้อ Micromeritics AutoChem II รุ่น 2920.

- ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NH_3 -temperature-programmed desorption (NH_3 -TPD) ด้วยเครื่อง Belcat-Basic Chemisorption analyzer ดังแสดงในรูปที่ 3.6 ใช้ตัวอย่างในการวิเคราะห์ประมาณ 0.05 กรัม มากำจัดความชื้นด้วยแก๊สฮีเลียม (He) ที่ด้วยอัตราการไหล 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องไปยังอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียส/นาที แล้วคงที่ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่ 100 องศาเซลเซียส จากนั้นป้อนแก๊สแอมโมเนีย (NH_3) ต่อ He (NH_3/He) ในสัดส่วน 7/3 โดยปริมาตร ด้วยอัตราการไหล 50 มิลลิลิตร/นาที และคงอุณหภูมิไว้ที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที แล้วทำการไล่แอมโมเนียที่ไม่ดูดซับหรือดูดซับแบบไม่แข็งแรงออกจากตัวอย่างด้วยแก๊สฮีเลียมด้วยอัตราการไหล 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที และคงอุณหภูมิไว้ที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นคายแอมโมเนียที่ถูกดูดซับออกโดยใช้อุณหภูมิจาก 100 องศาเซลเซียสไปจนถึง 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาที โดยใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพาแอมโมเนียที่หลุดออกมาจากตัวอย่างไปยังดีเทคเตอร์ (detector) ด้วยอัตราการไหล 30 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที

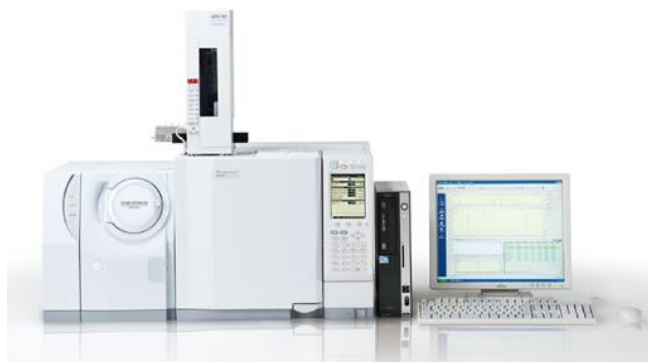


รูปที่ 3.6 เครื่องมือ BELCAT-Basic chemisorption analyzer.

3.3.6 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวหลังจากไฮโดรดีออกซิจิเนชัน

- องค์ประกอบและปริมาณขององค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์ของเหลว

เปิดผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้หลังจากการทำไฮโดรดีออกซิจิเนชัน ปริมาตร 20 ไมโครลิตร ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 20 มิลลิตร และปรับ ปริมาตรด้วย 2-โพรพานอล แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโท กราฟี/แมสสเปกโตรเมตรี (gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS) รุ่น Shimadzu-2010 ดังแสดงในรูปที่ 3.7 ใช้คอลัมน์ DB-5 (ความยาวคอลัมน์ 30 เมตร และเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร) โดย มีภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ อัตราการไหลของแก๊สฮีเลียมซึ่งใช้เป็นแก๊ส ตัวพาที่ 1.65 มิลลิตร/นาที ปริมาตรการฉีดตัวอย่างเท่ากับ 1 ไมโครลิตร ด้วย split ratio เท่ากับ 1:30 อุณหภูมิหัวฉีด (injection port) อยู่ที่ 200 องศาเซลเซียส อุณหภูมิของคอลัมน์เริ่มต้นที่ 40 องศาเซลเซียส คงที่เป็น เวลา 3 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิของคอลัมน์จนถึง 150 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 10 องศาเซลเซียส/นาที และคงที่ที่อุณหภูมินี้ เป็นเวลา 16 นาที อุณหภูมิดีเทคเตอร์ (detector temperature) อยู่ที่ 230 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.7 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ/แมสสเปกโตรเมทรี รุ่น Shimadzu-2010.

3.3.7 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของแข็งหลังจากไฮโดรต็อกซิเจนชัน

ผลิตภัณฑ์ของแข็งหรือโค้ก (coke) หรือคาร์บอนที่สะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นหลังจากการไฮโดรต็อกซิเจนชันของก๊วยอะคอลสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (thermogravimetric analysis, TGA) ด้วยเครื่อง TG/DTA ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Pyris diamond model (รูปที่ 3.8) ใช้ตัวอย่างจำนวน 15 มิลลิกรัม และภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ อุณหภูมิเริ่มต้นที่ 40 องศาเซลเซียส ถึง 900 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาทีและป้อนอากาศเข้าไปในระบบที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตร/นาที วิเคราะห์หาปริมาณของแข็งจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างมวลของตัวอย่างที่ลดลง (%TG) กับอุณหภูมิ ในช่วงอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ถึง 700 องศาเซลเซียส [32]



รูปที่ 3.8 เครื่อง TG/DTA ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น Pyris Diamond model.

3.3.8 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สหลังจากไฮโดรดีออกซิจีเนชัน

ผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นระหว่างการไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกัวอะคอลสามารถทำได้โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography, GC) รุ่น Shimadzu-2014 (รูปที่ 3.9) ที่มีดีเทคเตอร์แบบนำความร้อน (thermal conductivity, TCD) และคอลัมน์ชนิด unibeads C packed column โดยภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ ใช้แก๊สอาร์กอนเป็นแก๊สตัวพา โดยมีอัตราการไหลเท่ากับ 30 มิลลิลิตร/นาที อุณหภูมิหัวฉีดเท่ากับ 120 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิของคอลัมน์เริ่มต้นที่ 50 องศาเซลเซียส และคงที่เป็นเวลา 2 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจนกระทั่งถึง 180 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 30 องศา/นาที และรักษาอุณหภูมิคงที่เป็นเวลา 3 นาที



รูปที่ 3.9 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น Shimadzu-2014.

3.4 การคำนวณการเปลี่ยนกัวอะคอล ผลได้ผลิตภัณฑ์ และระดับการไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกัวอะคอล

การเปลี่ยนกัวอะคอล (GUA conversion) ผลได้ผลิตภัณฑ์ (products yields) และระดับการไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (%hydrodeoxygenation, %HDO) ที่ได้ภายหลังการไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกัวอะคอลสามารถคำนวณได้โดยใช้สมการที่ 3.1-3.5

$$\text{GUA conversion (\%)} = \left[1 - \frac{\text{peak area ของ GUA หลังเสร็จสิ้นปฏิกิริยา}}{\text{peak area ของ GUA ก่อนทำปฏิกิริยา}} \right] \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{Solid yield (wt\%)} = \frac{\text{used catalyst (g)} - \text{fresh catalyst (g)}}{\text{total product (g)}} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Liquid yield (wt\%)} = \frac{\text{total liquid product (g)} - \text{unreacted GUA (g)}}{\text{total product (g)}} \times 100 \quad (3.3)$$

$$\text{Gas yield (wt\%)} = 100 - \text{Solid yield (wt\%)} - \text{Liquid yield (wt\%)} \quad (3.4)$$

$$\text{HDO (\%)} = \frac{\sum n_i}{\sum n_{\text{total}}} \times 100 \quad (3.5)$$

$$\text{used catalyst (g)} = \text{fresh catalyst (g)} + \text{coke (g)} \quad (3.6)$$

$$\text{total liquid product} = \text{reacted GUA (g)} + \text{unreacted GUA (g)} \quad (3.7)$$

$$\text{total product} = \text{coke (g)} + \text{reacted GUA (g)} + \text{gas (g)} \quad (3.8)$$

โดยที่ n_{GUA}^0 = จำนวนโมลของ GUA เริ่มต้น

n_{GUA} = จำนวนโมลของ GUA ที่เหลือ

n_i = จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ 0 ถึง 1 อะตอม (ได้แก่ phenol, cresol, *p*-cresol anisole, 2-methylanisole, 4-methylanisole, เป็นต้น)

n_{total} = จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นทั้งหมด (ได้แก่ phenol, cresol, *p*-cresol, anisole, 2-methylanisole, 4-methylanisole, 2-methoxyanisole, 6-methoxy-*m*-cresol, catechol และ creosol) (ยกเว้น GUA ที่ไม่ทำปฏิกิริยา)

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption (BET) เพื่อหาพื้นที่ผิว (surface area) ปริมาตรรูพรุน (pore volume) และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมบนตัวรองรับแกมมา-อะลูมินา ($NiMo/\gamma-Al_2O_3$) มีพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนอยู่ที่ 34.3 ตร.ม./กรัม 0.08 ลบ.ซม./กรัม และ 72.8 อังสตรอม ตามลำดับ การเติมคอปเปอร์ (Cu) และซีเรียม (Ce) เป็นตัวสนับสนุน (2-8% โดยน้ำหนักของ $\gamma-Al_2O_3$) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ ทำให้พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเปลี่ยนแปลงดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ ที่มี Cu เป็นตัวสนับสนุน ($NiMoCu/\gamma-Al_2O_3$) ที่ 2% โดยน้ำหนักของ $\gamma-Al_2O_3$ มีพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนมีแนวโน้มลดลงอยู่ที่ 30.1 ตร.ซม. 0.06 ลบ.ซม. และ 76.3 อังสตรอม ตามลำดับ และเมื่อเติม Cu ลงไปมากถึง 8% โดยน้ำหนักของ $\gamma-Al_2O_3$ ส่งผลทำให้พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน

ตารางที่ 4.1 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	สมบัติทางพื้นผิว		
	พื้นที่ผิว (ตร.ม./กรัม)	ปริมาตรรูพรุน (ลบ.ซม./กรัม)	ขนาดรูพรุน (อังสตรอม)
$NiMo/\gamma-Al_2O_3$	34.3	0.08	72.8
$NiMo2Cu/\gamma-Al_2O_3$	30.1	0.06	76.3
$NiMo4Cu/\gamma-Al_2O_3$	38.7	0.08	63.7
$NiMo8Cu/\gamma-Al_2O_3$	25.8	0.06	69.6
$NiMo2Ce/\gamma-Al_2O_3$	39.7	0.08	64.2
$NiMo4Ce/\gamma-Al_2O_3$	29.8	0.07	71.3
$NiMo8Ce/\gamma-Al_2O_3$	27.2	0.06	71.2

มีค่าลดลงเป็น 25.8 ตร.ซม. 0.06 ลบ.ซม. และ 69.6 อังสตรอม ตามลำดับ เนื่องจาก Cu ที่เติมเข้าไปจะปกคลุมพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ ที่มี Ce เป็นตัวสนับสนุน (NiMoCe/ γ -Al₂O₃) แต่ขนาดรูพรุนของ NiMoCe/ γ -Al₂O₃ มีค่าเพิ่มขึ้นซึ่งตรงกับงานวิจัยของ Meshksar M. และคณะ [36]

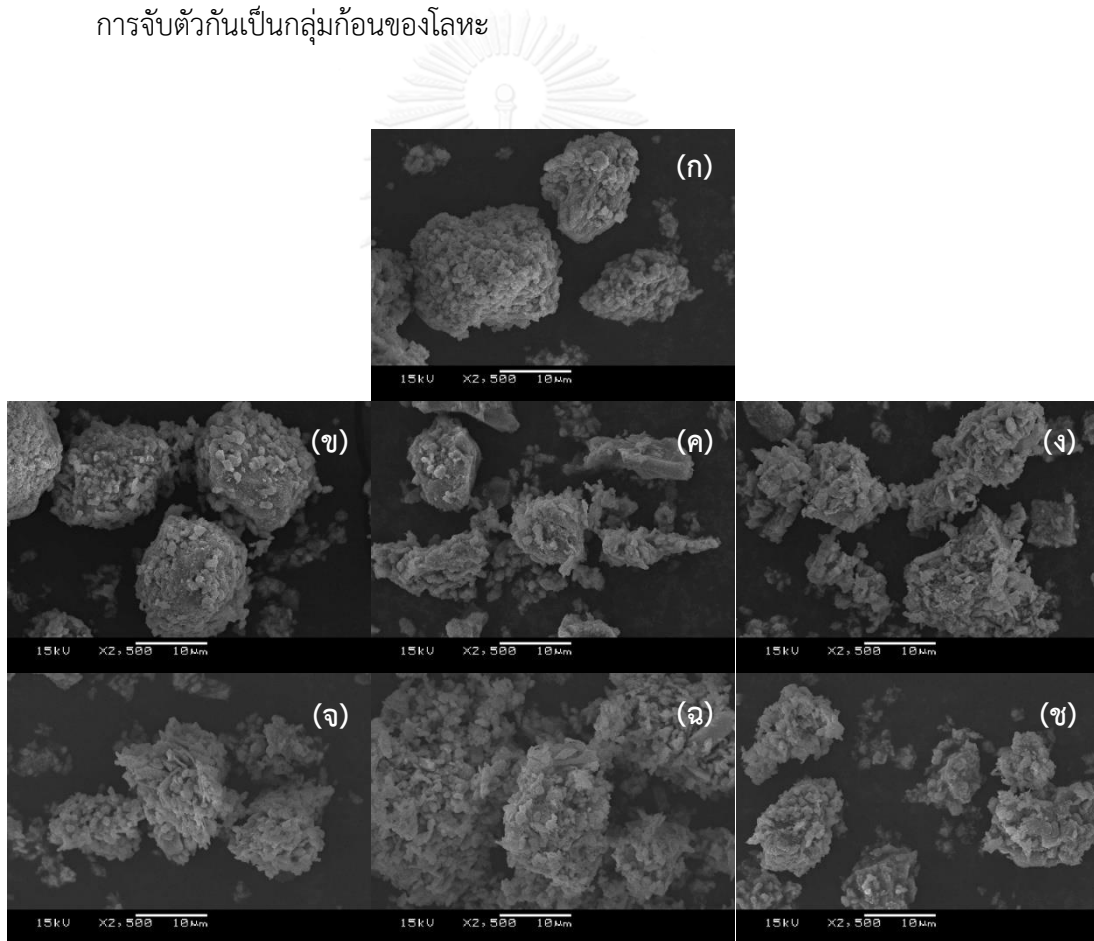
4.1.2 ปริมาณธาตุองค์ประกอบและขนาดผลึกของโลหะบนของตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาดังแสดงในรูปที่ 4.1ก โดยสังเกตได้ว่าการจับกันเป็นกลุ่มก้อน (agglomerated) ของโลหะ Ni และ Mo ที่มีขนาดใหญ่ และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ มาเติม Cu หรือ Ce ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวสนับสนุน (NiMoCu/ γ -Al₂O₃ หรือ NiMoCe/ γ -Al₂O₃) ที่ 2-8% โดยน้ำหนักของ γ -Al₂O₃ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมีขนาดที่ลดลงดังแสดงในรูปที่ 4.1ข-4.1ค และมีความหนาของเกร็ด (platelet) เพิ่มขึ้น [37]

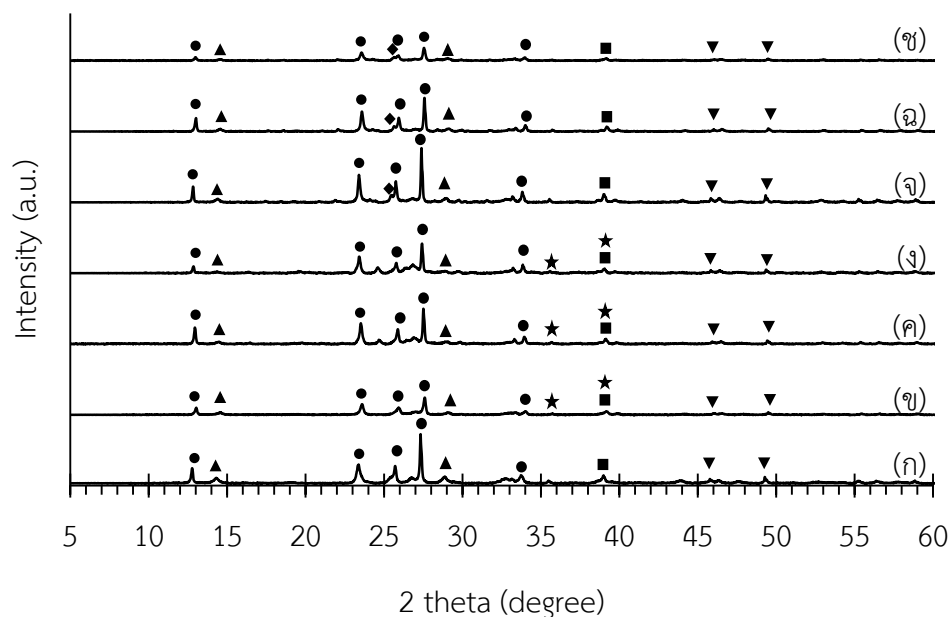
รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃, NiMoCu/ γ -Al₂O₃ และ NiMoCe/ γ -Al₂O₃ สามารถคำนวณขนาดผลึกได้จากสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) โดยคำนวณจากสัญญาณของ nickel oxide (NiO) โดยรูปที่ 4.2ก แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวสนับสนุน จากรูปแบบ XRD ปรากฏสัญญาณของ γ -Al₂O₃ ที่มุม 2 theta เท่ากับ 46.0° 49.2° [38, 39] molybdenum oxide (MoO₃) ที่มุม 2 theta เท่ากับ 12.7° 23.5° 25.8° 27.3° และ 33.9° [39, 40] NiO ที่มุม 2 theta เท่ากับ 39.0° [38, 39] และ nickel molybdenum oxide (NiMoO₄) ที่มุม 2 theta เท่ากับ 14.6° และ 29.4° [5]

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoCu/ γ -Al₂O₃ และ NiMoCe/ γ -Al₂O₃ รูปแบบ XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.2ข-4.2ค จะปรากฏสัญญาณของ γ -Al₂O₃, MoO₃, NiO และ NiMoO₄ ที่ตำแหน่งเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoCu/ γ -Al₂O₃ ปรากฏสัญญาณของ copper oxide (CuO) ที่มุม 2 theta เท่ากับ 35.4° และ 38.9° [33, 37] ซึ่งสัญญาณของ CuO จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Cu ที่ใส่เข้าไป [37] พบว่าการเติม Cu ไปจนถึง 8% โดยน้ำหนักของ γ -Al₂O₃ ทำให้ผลึกของ MoO₃ และ NiO มีขนาดใหญ่ขึ้นถึง

693 และ 502 อังสตรอมตามลำดับ ซึ่งการเพิ่ม Cu จะเกี่ยวข้องกับความเปราะบางของ Ni หรือ Cu ทำให้ Ni มีการกระจายตัวได้ดีขึ้น [34] แต่ไม่พบสัญญาณในเทคนิค XRD เนื่องจากอาจมีปริมาณน้อยเกินไป แต่ผลการทดลองนี้สามารถยืนยันได้จากผลของ H_2 -TPR ในหัวข้อถัดไป ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMoCe/\gamma-Al_2O_3$ จะปรากฏสัญญาณของ cerium oxide (Ce_2O_3) ที่มุม 2θ เท่ากับ 25.7° [38, 39, 41] ดังแสดงในรูปที่ 4.2จ-4.2ข โดยความเข้มสัญญาณของ NiO ลดลงเมื่อปริมาณ Ce เพิ่มมากขึ้น ทำให้ขนาดผลึกของ MoO_3 และ NiO มีค่าลดลงไปเป็น 525 และ 354 อังสตรอมตามลำดับ เมื่อเติม Ce ไป 8% โดยน้ำหนักของ $\gamma-Al_2O_3$ แสดงว่า Ce ไปลดขนาดผลึกของ MoO_3 และ NiO บนตัวรองรับ และไปเพิ่มการกระจายตัวของ Ni ที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดเล็กลง [4] อีกทั้งไปลดการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของโลหะ



รูปที่ 4.1 ภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ (ข) $NiMo_2Cu/\gamma-Al_2O_3$ (ค) $NiMo_4Cu/\gamma-Al_2O_3$ (ง) $NiMo_8Cu/\gamma-Al_2O_3$ (จ) $NiMo_2Ce/\gamma-Al_2O_3$ (ฉ) $NiMo_4Ce/\gamma-Al_2O_3$ และ (ช) $NiMo_8Ce/\gamma-Al_2O_3$.



รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) NiMo/ γ -Al₂O₃ (ข) NiMo2Cu/ γ -Al₂O₃ (ค) NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ (ง) NiMo8Cu/ γ -Al₂O₃ (จ) NiMo2Ce/ γ -Al₂O₃ (ฉ) NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃ และ (ช) NiMo8Ce/ γ -Al₂O₃ (สัญลักษณ์: ▼ γ -Al₂O₃; ▲ NiMoO₄; ● MoO₃; ■ NiO; ◆ Ce₂O₃ และ ★ CuO).

ตารางที่ 4.2 ปริมาณธาตุองค์ประกอบและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ

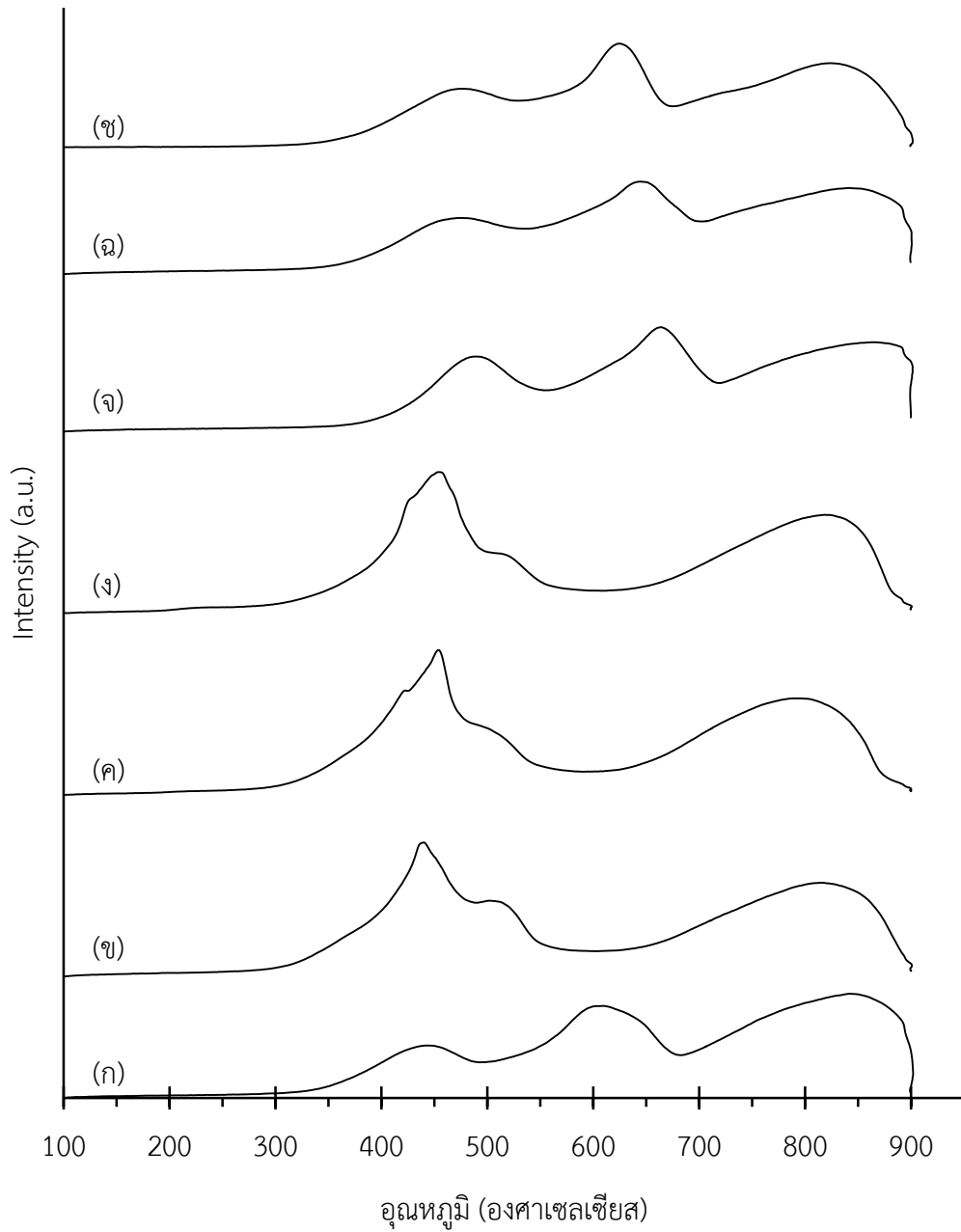
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณธาตุองค์ประกอบ (% โดยน้ำหนัก)				ขนาดของ MoO ₃ (อังสตรอม)	ขนาดของ NiO (อังสตรอม)
	Mo	Ni	Cu	Ce		
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	88.3	4.60	-	-	687	523
NiMo2Cu/ γ -Al ₂ O ₃	90.0	4.39	2.24	-	562	359
NiMo4Cu/ γ -Al ₂ O ₃	74.7	4.30	8.18	-	651	427
NiMo8Cu/ γ -Al ₂ O ₃	79.0	5.00	10.8	-	693	502
NiMo2Ce/ γ -Al ₂ O ₃	80.8	4.96	-	2.75	765	485
NiMo4Ce/ γ -Al ₂ O ₃	85.9	4.30	-	6.99	706	470
NiMo8Ce/ γ -Al ₂ O ₃	80.0	4.78	-	11.6	525	354

และจากการศึกษาธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค energy dispersion x-ray spectroscopy (EDX) จากตารางที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีองค์ประกอบของ Mo และ Ni อยู่ในช่วง 85.0-90.0% และ 4.30-5.00% โดยน้ำหนักตามลำดับ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoCu/ γ -Al₂O₃ และ NiMoCe/ γ -Al₂O₃ จะมีปริมาณของ Cu และ Ce อยู่ในช่วง 2.20-11.6% โดยน้ำหนัก

4.1.3 อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการวิเคราะห์อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค H₂-TPR ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนนำไปใช้งาน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ (รูปที่ 4.3ก) มีสัญญาณหลัก 3 ตำแหน่ง คือ ที่อุณหภูมิ 423 587 และ 848 องศาเซลเซียส โดยที่อุณหภูมิ 423 องศาเซลเซียส เป็นการรีดิวซ์ของ Mo⁶⁺ เป็น Mo⁴⁺ [40] ในขณะที่อุณหภูมิ 642 และ 822 องศาเซลเซียส เป็นการรีดิวซ์ของ Ni(II) ไปเป็น Ni(0) และ NiAl₂O₄ ตามลำดับ [34] อย่างไรก็ตามสัญญาณของ NiAl₂O₄ ไม่ถูกตรวจพบในเทคนิค XRD ในหัวข้อ 4.1.2 เนื่องจากอาจมีปริมาณไม่สูงมากนักหรือตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้เกิดการกระจายตัวที่ดีจนทำให้โลหะมีขนาดเล็กและเทคนิค XRD ไม่สามารถตรวจวัดได้ [38]

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoCu/ γ -Al₂O₃ และ NiMoCe/ γ -Al₂O₃ เกิดการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoCu/ γ -Al₂O₃ ซึ่งมีปริมาณ Cu 2-8% โดยน้ำหนักของ γ -Al₂O₃ จะมีสัญญาณดังแสดงในรูปที่ 4.3ข-4.3ง พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ NiO มีค่าลดลงอยู่ที่ประมาณ 500 องศาเซลเซียสตามปริมาณของ Cu เนื่องจากพลังงานที่ใช้ในการรีดักชันของ CuO (-100.65 กิโลจูล/โมล ที่ 25 องศาเซลเซียส) น้อยกว่าพลังงานที่ใช้ในการรีดักชันของ NiO (-12.31 กิโลจูล/โมล ที่ 25 องศาเซลเซียส) [35, 42] และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoCe/ γ -Al₂O₃ มีสัญญาณของ TPR แสดงด้วยกันทั้งหมด 3 ตำแหน่ง ดังแสดงในรูปที่ 4.3จ-4.3ช ซึ่งสัญญาณที่ปรากฏมีอุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ แต่ Ce ที่เป็นตัวสนับสนุนในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoCe/ γ -Al₂O₃ จะไปเพิ่มอุณหภูมิการรีดักชันของ Ni [43] และ NiO จาก 481 และ 587 องศาเซลเซียส กลายเป็น 498 และ 634 องศาเซลเซียสตามลำดับ เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่าง Ce และ NiO กลายเป็น NiO-CeO₂ [40] แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoCu/ γ -Al₂O₃ มีความว่องไวในปฏิกิริยารีดักชันมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ และ NiMoCe/ γ -Al₂O₃ ตามลำดับ



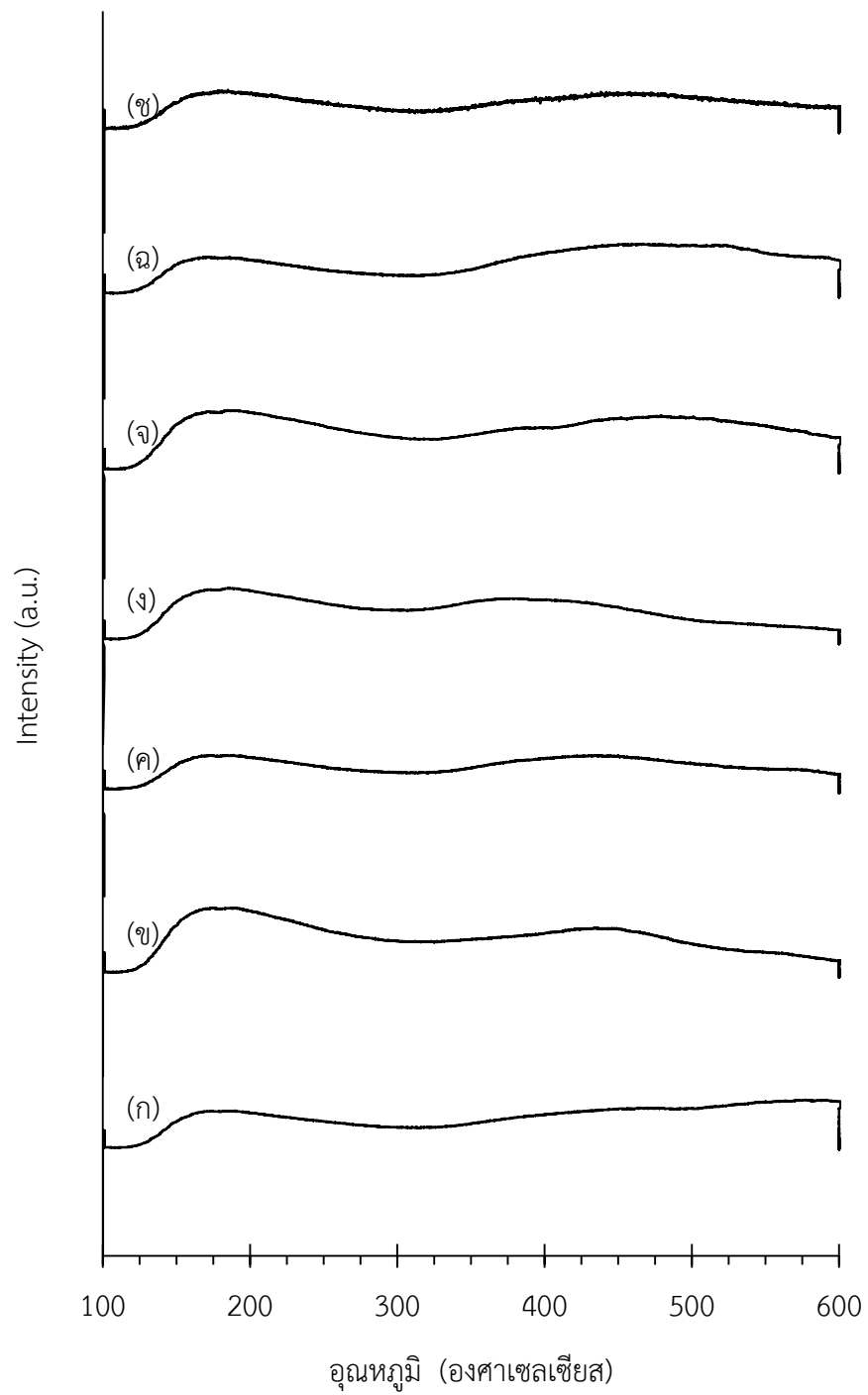
รูปที่ 4.3 รูปแบบ H_2 -TPR สำหรับตัวเร่ง (ก) $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ (ข) $NiMo_2Cu/\gamma-Al_2O_3$ (ค) $NiMo_4Cu/\gamma-Al_2O_3$ (ง) $NiMo_8Cu/\gamma-Al_2O_3$ (จ) $NiMo_2Ce/\gamma-Al_2O_3$ (ฉ) $NiMo_4Ce/\gamma-Al_2O_3$ และ (ช) $NiMo_8Ce/\gamma-Al_2O_3$.

4.1.4 ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถวิเคราะห์ได้ผ่านปริมาณแอมโมเนียที่ดูดซับในช่วงอุณหภูมิ 100-600 องศาเซลเซียสซึ่งแสดงในรูปที่ 4.4 และตารางที่ 4.3 โดยแบ่งการวิเคราะห์ออกเป็น 3 ช่วง คือ <200 200-350 และ 350-600 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นตำแหน่งกรดอ่อน (weak acid sites) ตำแหน่งกรดปานกลาง (medium acid sites) และตำแหน่งกรดแก่ (strong acid sites) ตามลำดับ [4] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ มีการดูดซับปริมาณแอมโมเนียรวมอยู่ที่ 0.38 มิลลิโมล/กรัม โดยจะมีการดูดซับสูงที่สุดในช่วงอุณหภูมิ 350-600 องศาเซลเซียส อยู่ที่ 0.24 มิลลิโมล/กรัม (ตารางที่ 4.3) และรูปที่ 4.4 แสดงให้เห็นถึงยอดที่กว้างและมีความเข้มของสัญญาณสูงที่ตำแหน่งกรดแก่ (350-600 องศาเซลเซียส) เมื่อเติม Cu และ Ce เพื่อทำหน้าที่เป็นตัวสนับสนุนสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ ทำให้ความเข้มสัญญาณกรดทุกตำแหน่งลดลงอย่างชัดเจน ค่าความเป็นกรดที่ลดลงเนื่องจากการเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวสนับสนุน และในขณะเดียวกันการเติมตัวสนับสนุนก็มีจุดประสงค์เพื่อลดความเป็นกรดระหว่างโลหะกับตัวรองรับ [4] จากตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าการเติม Cu และ Ce ในปริมาณ 2-8% โดยน้ำหนักของ γ -Al₂O₃ ส่งผลต่อการดูดซับปริมาณแอมโมเนีย โดยตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoCu/ γ -Al₂O₃ และ NiMoCe/ γ -Al₂O₃ มีการดูดซับปริมาณแอมโมเนียลดลง

ตารางที่ 4.3 การวิเคราะห์สภาพความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าความเป็นกรด (มิลลิโมล/กรัม)			รวม
	กรดอ่อน (<200 °ซ)	กรดกลาง (200-350 °ซ)	กรดแก่ (350-600 °ซ)	
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	0.05	0.09	0.24	0.38
NiMo2Cu/ γ -Al ₂ O ₃	0.09	0.15	0.20	0.44
NiMo4Cu/ γ -Al ₂ O ₃	0.05	0.08	0.17	0.30
NiMo8Cu/ γ -Al ₂ O ₃	0.08	0.13	0.16	0.37
NiMo2Ce/ γ -Al ₂ O ₃	0.08	0.13	0.26	0.47
NiMo4Ce/ γ -Al ₂ O ₃	0.06	0.09	0.26	0.41
NiMo8Ce/ γ -Al ₂ O ₃	0.05	0.08	0.17	0.30



รูปที่ 4.4 รูปแบบ NH₃-TPD สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) NiMo/ γ -Al₂O₃ (ข) NiMo2Cu/ γ -Al₂O₃ (ค) NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ (ง) NiMo8Cu/ γ -Al₂O₃ (จ) NiMo2Ce/ γ -Al₂O₃ (ฉ) NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃ และ (ช) NiMo8Ce/ γ -Al₂O₃.

โดยสามารถอนุมานได้ว่าการเติม Cu สามารถไปลดการเกิดโค้กได้ และการเติม Ce ทำให้ค่าความเป็นเบสเพิ่มขึ้นเมื่อ Ce มีปริมาณมากขึ้นซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Koo K.Y. และคณะ [44] ดังนั้นการเติม Cu หรือ Ce เป็นตัวสนับสนุนให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ อาจช่วยเพิ่มความต้านทานการเกิดคาร์บอนที่สะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ ได้

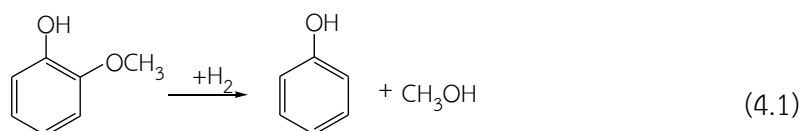
4.2 ผลการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกวยอะคอล

4.2.1 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

เนื่องจากภาวะที่ใช้ในการศึกษาการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างจากภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกวยอะคอล และข้อจำกัดของเครื่องปฏิกรณ์ที่ให้ความร้อนได้แค่ 350 องศาเซลเซียสในระบบแบบอิน-ซิตู (in-situ) ทำให้ไม่สามารถที่จะรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ตามผลของ H₂-TPR ในหัวข้อ 4.1.4 ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาผลของอุณหภูมิในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอิน-ซิตูต่อระดับการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกวยอะคอลและปริมาณโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยในการศึกษานี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃, NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ และ NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃ ปริมาณ 15% โดยน้ำหนักของกวยอะคอล และมีปริมาณตัวสนับสนุน 4% โดยน้ำหนักของ γ -Al₂O₃ ศึกษาภายใต้ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยมีอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์แบบอิน-ซิตูของตัวเร่งปฏิกิริยา 250-350 องศาเซลเซียส จากตารางที่ 4.4 พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนนำไปใช้เร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นส่งผลต่อการเปลี่ยนกวยอะคอล ผลได้ผลิตภัณฑ์ ปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และระดับการไฮโดรดีออกซิเจนชั้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดต้องใช้อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์แตกต่างกันดังแสดงในหัวข้อที่ 4.1.3

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ จากตารางที่ 4.4 พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิรีดิวซ์จาก 250 ไปยัง 300 องศาเซลเซียส เพิ่มระดับการเปลี่ยนกวยอะคอลเล็กน้อยจาก 27.8% ไปเป็น 28.2% แต่ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้นจาก 68.7% เป็น 78.4% โดยน้ำหนัก เมื่อพิจารณาองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์ของเหลว (รูปที่ 4.5ก) พบว่าผลิตภัณฑ์ที่มีออกซิเจน 1 อะตอมในกลุ่ม phenol + alkyl phenol และ methoxy benzene เพิ่มขึ้นจาก 10.5% เป็น 15.2% และ 0.57% เป็น 0.90% ตามลำดับ อาจเป็นไปได้ว่ากวยอะคอล

ทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนแล้วได้ผลิตภัณฑ์เป็นฟีนอล (phenol) ซึ่งเป็นการหายไปของหมู่เมทอกซิล (methoxy group, $-OCH_3$) ในรูปของเมทานอล (CH_3OH) ดังแสดงในสมการ 4.1 [45] นอกจากนี้ยังเป็นไปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ อาจช่วย



เร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์กลายเป็นแอลกอฮอล์ [46] จึงทำให้ระดับการไฮโดรดีออกซิจิเนชันเพิ่มขึ้นจาก 13.7% เป็น 18.8% ในขณะที่ผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊สลดลงจาก 28.0% เป็น 17.4% โดยน้ำหนัก เมื่อพิจารณาองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์แก๊ส (รูปที่ 4.5ข) พบว่ามีปริมาณของแก๊สมีเทนลดลงจาก 89.9% เป็น 80.0%

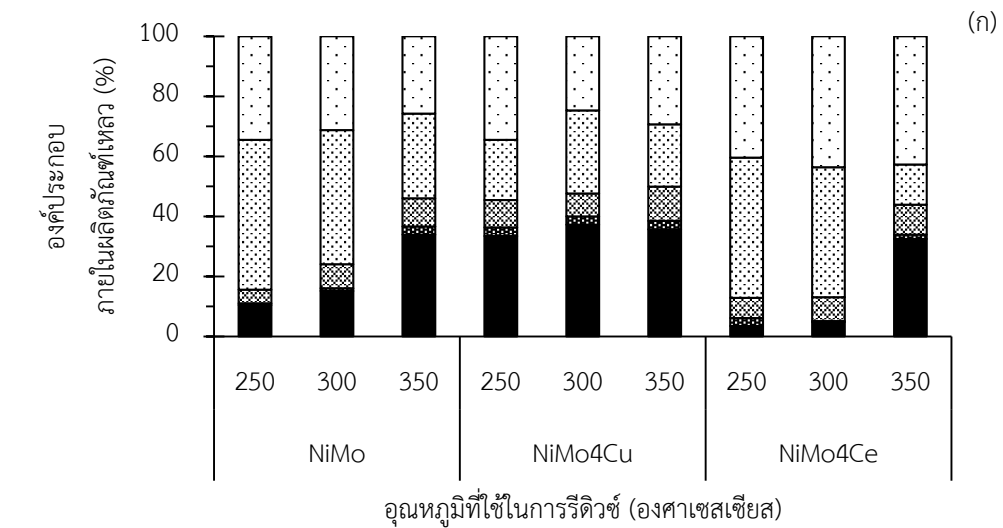
ตารางที่ 4.4 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนก๊วยอะคอล ผลได้ผลิตภัณฑ์ ระดับการไฮโดรดีออกซิจิเนชัน และปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา (°ซ)	การเปลี่ยนก๊วยอะคอล (%)	ผลได้ผลิตภัณฑ์ (% โดยน้ำหนัก)			ระดับการไฮโดรดีออกซิจิเนชัน	โค้ก (% โดยน้ำหนัก) ^ข
			ของเหลว	แก๊ส	ของแข็ง ^ก		
$NiMo/\gamma-Al_2O_3$	250	27.8	68.7	28.0	3.30	13.7	7.35
	300	28.2	78.4	17.4	4.20	18.8	8.60
	350	31.5	69.6	26.8	3.60	27.2	8.76
$NiMo_4Cu/\gamma-Al_2O_3$	250	24.8	93.8	1.70	4.50	41.6	7.35
	300	38.2	94.4	3.10	2.50	45.3	6.18
	350	28.4	86.6	6.10	7.30	43.1	13.3
$NiMo_4Ce/\gamma-Al_2O_3$	250	20.6	81.5	10.3	8.20	5.85	11.8
	300	35.0	68.0	28.4	3.50	6.10	9.57
	350	28.5	96.6	2.10	1.30	40.5	2.47

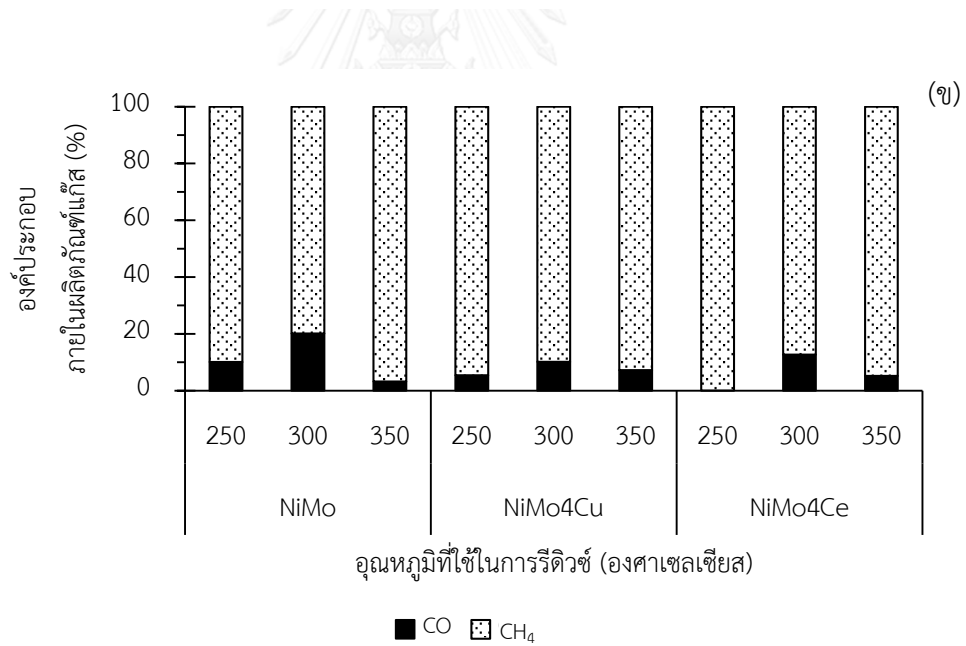
ภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา : ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ และเวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง

ก) คิดเทียบกับผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้น

ข) คิดเทียบกับน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาหลังเกิดปฏิกิริยา

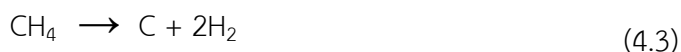


■ phenol + alkyl phenol ■ methoxy benzene ■ methoxy phenol ■ diols □ dimethoxy benzene



รูปที่ 4.5 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ (ก) องค์ประกอบในของผลิตภัณฑ์เหลว และ (ข) องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์แก๊ส ที่ได้จากการไฮโดรตีออกซิเจนชันเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo/ γ -Al₂O₃, NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ และ NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃.

อาจเป็นไปได้ว่าเกิดการสลายตัวของแก๊สมีเทน (methane decomposition) จึงทำให้คาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 7.35% เป็น 8.60% โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการรีดิวซ์ไปยัง 350 องศาเซลเซียส ตารางที่ 4.4 แสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนกวัอะคอลเพิ่มขึ้นเป็น 31.5% ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวลดลงเป็น 69.6% โดยน้ำหนัก และเมื่อพิจารณาองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์ของเหลว (รูปที่ 4.5ก) พบว่าผลิตภัณฑ์ในกลุ่ม phenol + alkyl phenol และ methoxy benzene เพิ่มขึ้นเป็น 33.9% และ 2.73% ตามลำดับ จึงทำให้ระดับการไฮโดรไดออกซิเจนเพิ่มขึ้นเป็น 27.2% ในขณะที่ผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นเป็น 26.8% โดยน้ำหนัก เมื่อพิจารณาองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์แก๊สพบว่าปริมาณของแก๊สมีเทนเพิ่มขึ้นเป็น 96.8% แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/V-Al₂O₃ มีความว่องไวมากขึ้นในการเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นแก๊สมีเทนผ่านปฏิกิริยาเมทานเนชัน (methanation) (สมการ 4.2) ซึ่งเห็นได้จาก Ni [47] นอกจากนี้ปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 8.76% โดยน้ำหนัก อันเนื่องมาจากการสลายตัวของแก๊สมีเทน (สมการ 4.3)



สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo₄Cu/V-Al₂O₃ ตารางที่ 4.4 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์จาก 250 ไปเป็น 300 องศาเซลเซียส ทำให้การเปลี่ยนกวัอะคอลเพิ่มจาก 24.8% ไปเป็น 38.2% ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 93.8% เป็น 94.4% โดยน้ำหนัก แสดงให้เห็นว่าการเติม Cu ไปเป็นตัวสนับสนุนช่วยเพิ่มความว่องไวให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาตามผลที่ได้จาก H₂-TPR (รูปที่ 4.4) เมื่อพิจารณาองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์ของเหลวในรูปที่ 4.5ก พบว่ามีผลิตภัณฑ์ในกลุ่มของ phenol + alkyl phenol เพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 33.5% เป็น 37.2% และผลิตภัณฑ์ในกลุ่ม dimethoxy benzene ลดลงจาก 34.5% เป็น 24.6% จึงทำให้ระดับการไฮโดรไดออกซิเจนเพิ่มขึ้นจาก 41.6% เป็น 45.3% แสดงว่าการเพิ่มอุณหภูมิจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo₄Cu/V-Al₂O₃ มีกัมมันตภาพสูงขึ้นกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/V-Al₂O₃ ในการเปลี่ยนกวัอะคอลให้กลายเป็นโมเลกุลที่มีออกซิเจน 1 อะตอม ส่วนผลรวมของสารที่มีออกซิเจน 2 โมเลกุล ได้แก่ methoxy phenol diols และ dimethoxy benzene มีค่าลดลงจาก 63.6% เป็น 60.0% เนื่องจากความมีขั้วของ C-O ในโมเลกุลของกวัอะคอลถูกดูดซับที่ตำแหน่งกรดแก่ของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วเกิดการแตกออกของโมเลกุลกวัอะคอล [35] เมื่อ

พิจารณาผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊สพบว่ามีความเพิ่มขึ้นจาก 1.70% เป็น 3.10% โดยน้ำหนัก ซึ่งประกอบไปด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สมีเทน โดยปริมาณของแก๊สมีเทนลดลงจาก 94.6% เป็น 89.8% จึงทำให้มีปริมาณคาร์บอนที่สะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ลดลงจาก 7.35% เป็น 6.18% โดยน้ำหนัก และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 350 องศาเซลเซียส พบว่าการเปลี่ยนก๊วยอะคอลลดลงเป็น 28.4% ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวลดลงเป็น 86.6% โดยน้ำหนัก เมื่อพิจารณาองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์ของเหลว (รูปที่ 4.5ก) พบว่าผลิตภัณฑ์ในกลุ่ม phenol + alkyl phenol และ diol ลดลง เป็น 35.7% และ 20.8% ตามลำดับ จึงทำให้ระดับการไฮโดรต็อกซิเจนชั้นลดลงจาก 45.3% เป็น 43.1% ผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นเป็น 6.10% โดยน้ำหนัก จากรูปที่ 4.5ข พบว่ามีปริมาณของแก๊สมีเทนเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 89.8% เป็น 92.8% จึงทำให้มีปริมาณคาร์บอนที่สะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นจาก 6.18% เป็น 13.3% โดยน้ำหนัก ซึ่งการเพิ่มขึ้นและลดลงของแก๊สมีเทนตามการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ เนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง Ni กับ Cu ที่ทำให้ลดความว่องไวของ Ni ในการเกิดปฏิกิริยาเมทานะชัน [48]

เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo₄Ce/V-Al₂O₃ จากตารางที่ 4.4 พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์จาก 250 ไปเป็น 300 องศาเซลเซียส ทำให้ระดับการเปลี่ยนก๊วยอะคอลเพิ่มขึ้นจาก 20.6% ไปเป็น 35.0% ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวลดลงจาก 81.5% เป็น 68.0% โดยน้ำหนัก เมื่อพิจารณาองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลวในรูปที่ 4.5ก พบว่าผลิตภัณฑ์ในกลุ่ม methoxy benzene ลดลงจาก 2.63% เป็น 0.37% ผลิตภัณฑ์ในกลุ่มของ phenol + alkyl phenol เพิ่มขึ้นจาก 3.50% เป็น 4.75% จึงทำให้ระดับการไฮโดรต็อกซิเจนชั้นเพิ่มขึ้นจาก 5.85% เป็น 6.10% แสดงว่าผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนใหญ่ยังคงเป็นสารประกอบออกซิเจนที่มี 2 อะตอม เช่น diols และ dimethoxybenzene เมื่อพิจารณาองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์แก๊สพบว่ามีความปริมาณของแก๊สมีเทนลดลงจาก 100% เป็น 87.3% อาจเนื่องมาจากเกิดปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทน (steam reforming of methane) (สมการ 4.4) [36] จึงทำให้มีปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์



เพิ่มขึ้นเป็น 12.7% และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 350 องศาเซลเซียสพบว่าการเปลี่ยนก๊วยอะคอลลดลงเป็น 28.5% แต่เนื่องจาก Ce ต้องใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงตามผลของ H₂-TPR จึงทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้นเป็น 96.6% โดยน้ำหนัก เมื่อ

พิจารณาองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์ของเหลวพบว่า มีสารประกอบที่มีออกซิเจน 1 อะตอมเพิ่มขึ้น จึงทำให้ระดับไฮโดรต็อกซิเจนเพิ่มขึ้นจาก 6.10% เป็น 40.5% และเมื่อพิจารณาองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์แก๊สพบว่า มีปริมาณของแก๊สมีเทนเพิ่มขึ้นจาก 87.3% เป็น 94.8% และปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงจาก 9.57% เป็น 2.47% โดยน้ำหนัก

เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวสามารถทำงานได้ในระบบการศึกษาไฮโดรต็อกซิเจนขึ้น อีกทั้งความสามารถในการให้ความร้อนของเครื่องปฏิกรณ์และภาวะที่ใช้ในการศึกษา H_2 -TPR แตกต่างจากการรีดิวซ์แบบอิน-ซิตู ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงกำหนดอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดที่ 300 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาผลของตัวแปรอื่นๆ ต่อการไฮโดรต็อกซิเจนขึ้นในลำดับถัดไป

4.2.2 ผลของปริมาณตัวสนับสนุน

ผลของปริมาณตัวสนับสนุนต่อการไฮโดรต็อกซิเจนขึ้นของกัวอะคอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ $NiMoCu/\gamma-Al_2O_3$ และ $NiMoCe/\gamma-Al_2O_3$ ปริมาณ 15% โดยน้ำหนักของกัวอะคอล ศึกษาภายใต้ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่ 10 บาร์ อุณหภูมิในการรีดิวซ์และการทำปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนขึ้นเท่ากับ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเท่ากัน ใช้ปริมาณตัวสนับสนุน 0-8% โดยน้ำหนักของ $\gamma-Al_2O_3$ จากตารางที่ 4.5 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ ให้ระดับการเปลี่ยนกัวอะคอล และไฮโดรต็อกซิเจนขึ้นอยู่ที่ 28.2% และ 18.8% ตามลำดับ และมีปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงถึง 8.60% แต่เมื่อเติม Cu ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวสนับสนุนลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยา $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ 2% โดยน้ำหนักของ $\gamma-Al_2O_3$ ($NiMo2Cu/\gamma-Al_2O_3$) ให้การเปลี่ยนกัวอะคอล (24.4%) ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลว (76.6%) ไม่เปลี่ยนแปลงมากนักเมื่อเทียบกับระบบที่ไม่ใช้ตัวสนับสนุน แต่ระดับการไฮโดรต็อกซิเจนขึ้นเพิ่มสูงขึ้นถึง 34.0% และคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง (3.93%) และเมื่อเติม Cu เพิ่มขึ้นไปเป็น 4% โดยน้ำหนักของ $\gamma-Al_2O_3$ ($NiMo4Cu/\gamma-Al_2O_3$) พบว่าการเปลี่ยนกัวอะคอลเพิ่มขึ้นเป็น 38.2% เนื่องจาก Cu เป็นตัวสนับสนุนใช้ในกระบวนการฟิชเชอร์-โทรปช์ (Fischer-Tropsch) [49] จึงทำให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวสูงขึ้นถึง 94.4% โดยน้ำหนัก อีกทั้ง Cu ยังมีส่วนช่วยในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน [42] ซึ่งจะเป็นการเติมไฮโดรเจนให้กับโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่ไม่อิ่มตัวให้กลายเป็นโมเลกุลที่อิ่มตัว และยังทำให้ปริมาณผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวในกลุ่ม

phenol + alkyl phenol และ methoxy benzene ซึ่งเป็นกลุ่มที่มีปริมาณออกซิเจน 1 อะตอมมีค่าสูงขึ้น (รูปที่ 4.6) จึงทำให้ระดับการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นสูงขึ้นถึง 45.3% และผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊สลดลงเป็น 3.10% โดยน้ำหนัก เมื่อพิจารณาองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ก็พบว่าปริมาณของแก๊สมีเทนลดลงจาก 100% เป็น 89.8% และคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณเพิ่มสูงขึ้นจาก 3.93% เป็น 6.18% โดยน้ำหนัก อาจเนื่องจากการสลายตัวของแก๊สมีเทน (สมการ 4.3) และเมื่อเพิ่มปริมาณ Cu ไปถึง 8% โดยน้ำหนักของ γ -Al₂O₃ ทำให้การเปลี่ยนก๊วยอะคอล ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวและระดับการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นลดลงเป็น 20.1% 66.4% โดยน้ำหนัก และ 39.3% ตามลำดับ ผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นเป็น 30.5% โดยน้ำหนัก เนื่องจาก Cu ยับยั้งการเกิดเมทานะชันในกระบวนการไฮโดรทรีตเมนต์ (hydrotreatment) ของสารประกอบออกซิเจน [50] จึงทำให้ปริมาณของแก๊สมีเทนลดลง นอกจากนี้อาจเป็นไปได้ว่าเกิดรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทนเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (steam reforming of methane) (สมการ 4.4) ได้เช่นกัน

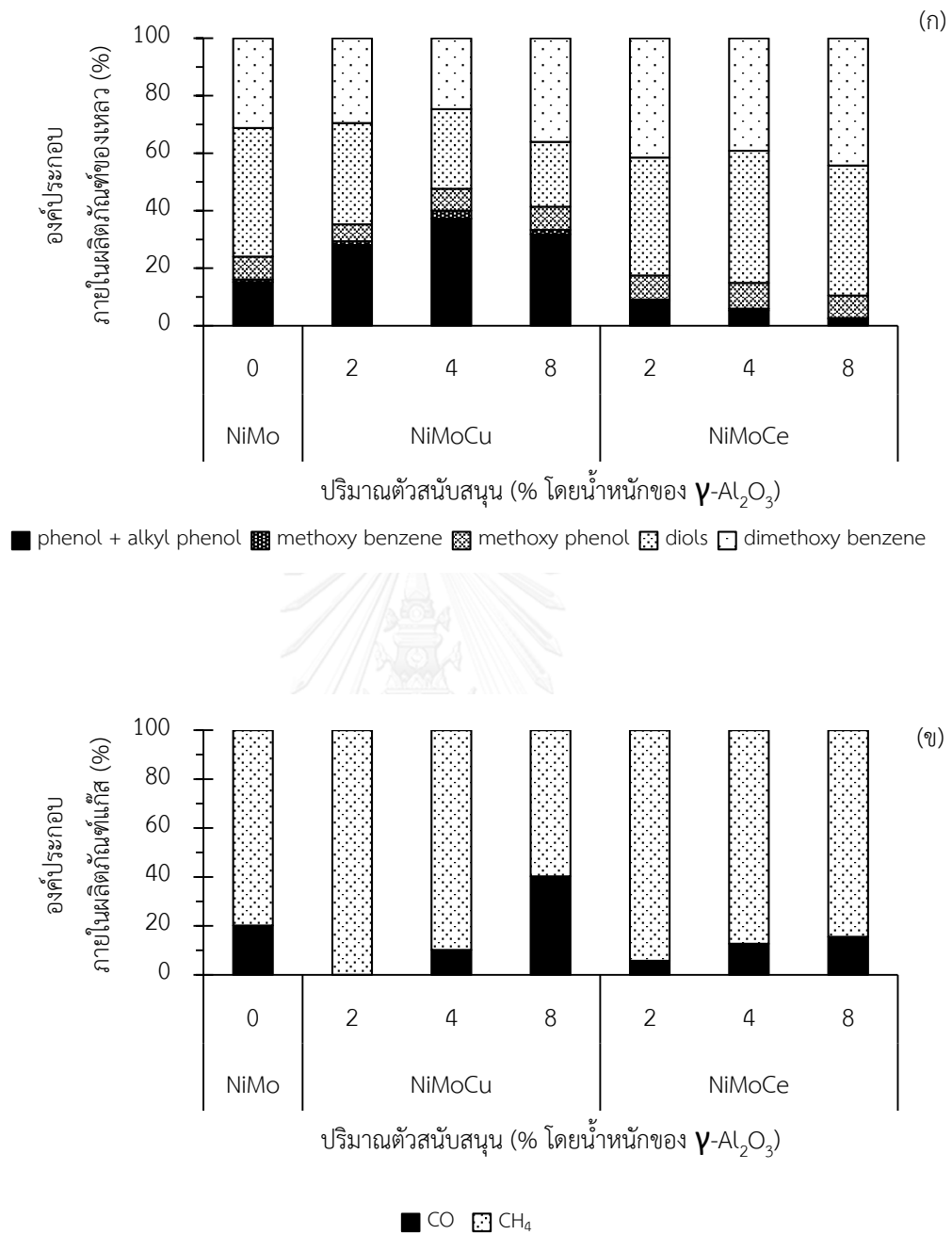
ตารางที่ 4.5 ผลของปริมาณตัวสนับสนุนต่อการเปลี่ยนก๊วยอะคอล ผลได้ผลิตภัณฑ์ ระดับการไฮโดรดีออกซิเจนชั้น และปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	การเปลี่ยนก๊วยอะคอล (%)	ผลได้ผลิตภัณฑ์ (% โดยน้ำหนัก)			ระดับการไฮโดรดีออกซิเจนชั้น	โค้ก (% โดยน้ำหนัก) ^{ข)}
		ของเหลว	แก๊ส	ของแข็ง ^{ก)}		
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	28.2	78.4	17.4	4.20	18.8	8.60
NiMo2Cu/ γ -Al ₂ O ₃	24.4	76.6	21.4	2.00	34.0	3.93
NiMo4Cu/ γ -Al ₂ O ₃	38.2	94.4	3.10	2.50	45.3	6.18
NiMo8Cu/ γ -Al ₂ O ₃	20.1	66.4	30.5	3.10	39.3	5.38
NiMo2Ce/ γ -Al ₂ O ₃	26.4	73.0	22.4	4.60	11.0	9.35
NiMo4Ce/ γ -Al ₂ O ₃	35.0	68.0	28.4	3.50	6.10	9.57
NiMo8Ce/ γ -Al ₂ O ₃	40.7	81.1	16.0	2.90	3.12	8.13

ภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา : ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ และเวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง

ก) คิดเทียบกับผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้น

ข) คิดเทียบกับน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาหลังเกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 4.6 ผลของปริมาณตัวสนับสนุนต่อ (ก) องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลว และ (ข) องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกวยอะคอลเมื่อเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ NiMoCu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ NiMoCe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoCe/ γ -Al₂O₃ เมื่อเพิ่มปริมาณ Ce จาก 2% ถึง 8% โดยน้ำหนักของ γ -Al₂O₃ พบว่าการเปลี่ยนก๊วยอะคอลค่อยๆ เพิ่มสูงขึ้นจาก 26.4% เป็น 40.7% ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มสูงขึ้นจาก 73.0% เป็น 81.1% โดยน้ำหนัก เมื่อพิจารณาองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์ของเหลว (รูปที่ 4.6ก) พบว่าผลิตภัณฑ์ในกลุ่ม phenol + alkyl phenol ลดลง แสดงว่าก๊วยอะคอลถูกเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ในกลุ่มที่มีออกซิเจน 2 อะตอม (กลุ่ม methoxy phenol diols และ dimethoxy benzene) เพิ่มขึ้นจึงทำให้ระดับการไฮโดรต็อกซิเจนชั้นลดลงจาก 11.0% เป็น 8.13% ซึ่งต่ำกว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ และ NiMoCu/ γ -Al₂O₃ เมื่อพิจารณาองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์แก๊ส (รูปที่ 4.6ข) พบว่าปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาริฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของแก๊สมีเทน (สมการ 4.4) [36] จึงทำให้ปริมาณของแก๊สมีเทนลดลง ซึ่งทำให้ปฏิกิริยาการสลายตัวของมีเทนเกิดได้น้อยด้วยเช่นกัน จึงเป็นสาเหตุให้มีปริมาณคาร์บอนที่สะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ลดลงเหลือ 8.13% โดยน้ำหนัก

4.2.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการไฮโดรต็อกซิเจนชั้นของก๊วยอะคอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃, NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ และ NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃ ในการศึกษาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 3-25% โดยน้ำหนักของก๊วยอะคอล ทำปฏิกิริยาภายใต้ความดันไฮโดรเจนเริ่มที่ 10 บาร์ อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์และการทำปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชั้นเท่ากับ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเท่ากัน ใช้ปริมาณตัวสนับสนุน 4% โดยน้ำหนักของ γ -Al₂O₃ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาไปจนถึง 25% โดยน้ำหนักของก๊วยอะคอลจะให้ค่าการเปลี่ยนก๊วยอะคอลเพิ่มขึ้นถึง 34.1% แต่ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวลดลงกลายเป็นแก๊สมากขึ้นเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ เมื่อพิจารณาองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์ของเหลว (รูปที่ 4.7ก) พบว่าผลิตภัณฑ์ในกลุ่ม phenol + alkyl phenol และ methoxybenzene ลดลง จึงทำให้ระดับการไฮโดรต็อกซิเจนชั้นลดลง เมื่อพิจารณาองค์ประกอบที่เกิดขึ้นภายในผลิตภัณฑ์แก๊ส (รูปที่ 4.7ข) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีปริมาณของแก๊สมีเทนเพิ่มขึ้น นั่นคือแก๊สมีเทนสามารถสลายตัวไปเป็นคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (สมการ 4.3) ได้มากขึ้นจึงทำให้ปริมาณคาร์บอนเพิ่มสูงขึ้น

และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo₄Ce/γ-Al₂O₃ เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาไปจนถึง 25% โดยน้ำหนักของกัวยอะคอลพบว่าการเปลี่ยนกัวยอะคอลเพิ่มขึ้นไปจนถึง 49.2% ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวไม่เปลี่ยนแปลง (ประมาณ 70% โดยน้ำหนัก) เมื่อพิจารณาองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์ของเหลว (รูปที่ 4.7ก) พบว่าผลิตภัณฑ์ในกลุ่ม phenol + alkyl phenol และ methoxybenzene ลดลง จึงทำให้ระดับการไฮโดรดีออกซิจีเนชันลดลง เมื่อพิจารณาองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์แก๊ส (รูปที่ 4.7ข) พบว่ามีปริมาณของคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น อาจเป็นไปได้ว่าเมทานอลที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของกัวยอะคอลกับแก๊สไฮโดรเจน (สมการ 4.1) เกิดการสลายตัวเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์หรืออาจเกิดรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของมีเทนเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (สมการ 4.4) นอกจากนี้แก๊สที่เกิดขึ้นก็สามารถเกิดการสลายตัวเป็นคาร์บอนที่สะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำให้ปริมาณโค้กเพิ่มขึ้นถึง 22.1% โดยน้ำหนัก

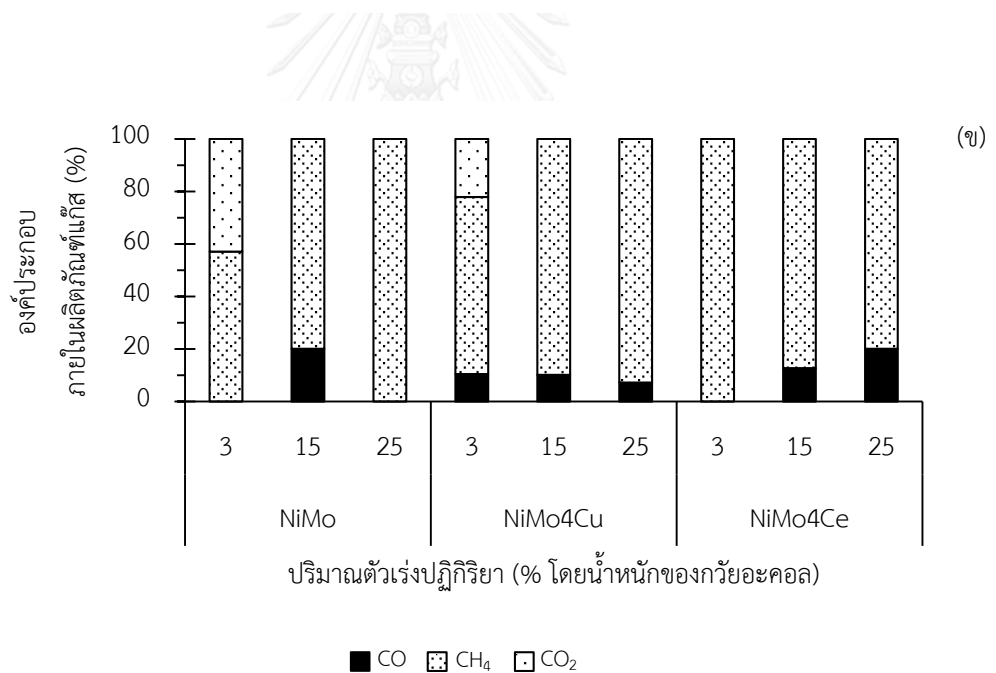
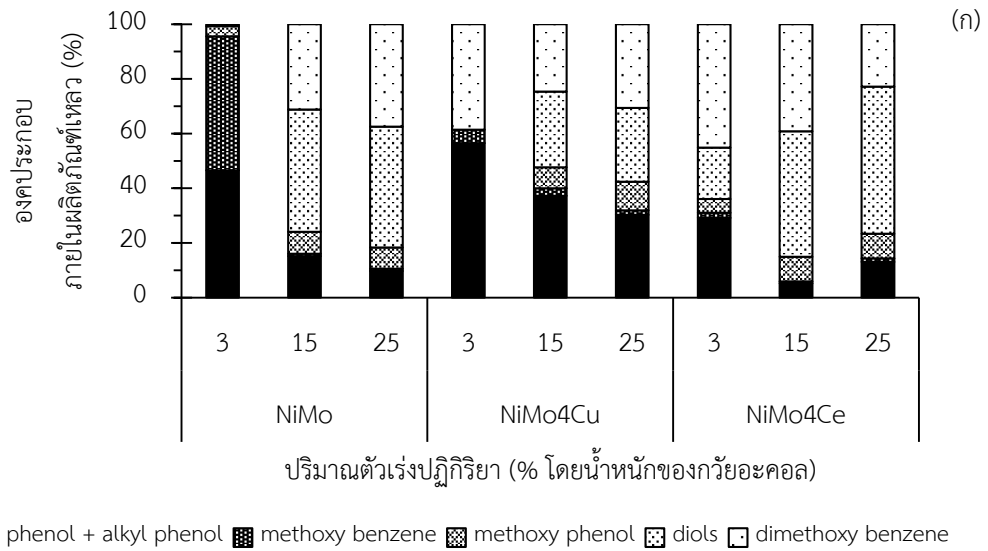
ตารางที่ 4.6 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนกัวยอะคอล ผลได้ผลิตภัณฑ์ ระดับการไฮโดรดีออกซิจีเนชัน และปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณตัวเร่ง		ผลได้ผลิตภัณฑ์ (% โดยน้ำหนัก)			ระดับการไฮโดรดีออกซิจีเนชัน	โค้ก (% โดยน้ำหนัก) ^ข
	ปฏิกิริยา (% โดยน้ำหนักของกัวยอะคอล)	การเปลี่ยนกัวยอะคอล (%)	ของเหลว	แก๊ส	ของแข็ง ^ก		
NiMo/γ-Al ₂ O ₃	3	22.1	84.6	14.8	0.60	96.3	3.88
	15	28.2	78.4	17.4	4.20	18.8	8.60
	25	34.1	48.1	46.8	5.10	12.6	9.55
NiMo ₄ Cu/γ-Al ₂ O ₃	3	20.2	92.7	6.73	0.57	68.5	4.00
	15	38.2	94.4	3.10	2.50	45.3	6.18
	25	32.2	75.1	18.6	6.30	37.1	8.87
NiMo ₄ Ce/γ-Al ₂ O ₃	3	15.4	70.0	29.5	0.50	36.9	3.98
	15	35.0	68.0	28.4	3.50	6.10	9.57
	25	49.2	68.4	19.5	12.1	16.3	22.1

ภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา : ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ และเวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง

ก) คิดเทียบกับผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้น

ข) คิดเทียบกับน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาหลังเกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 4.7 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ (ก) องค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลว และ (ข) องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการไฮโดรตีออกซิเจนชันของกัวยอะคอลเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo/ γ -Al₂O₃, NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ และ NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃.

4.2.4 ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น

การศึกษาผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อการไฮโดรตีออกซิเจนชั้นของ กว๊อะคอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ NiMo₄Cu/ γ -Al₂O₃ และ NiMo₄Ce/ γ -Al₂O₃ ปริมาณ 15% โดยน้ำหนักของกว๊อะคอล ปริมาณตัวสนับสนุน 4% โดยน้ำหนักของ γ -Al₂O₃ อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์และการทำปฏิกิริยาไฮโดรตีออกซิเจนชั้นเท่ากับ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเท่ากัน โดยใช้ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 10 ถึง 20 บาร์ จากตารางที่ 4.7 พบว่าการเพิ่มความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นจาก 10 เป็น 20 บาร์ สำหรับ ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ ทำให้การเปลี่ยนกว๊อะคอลเพิ่มขึ้นจาก 28.2% เป็น 56.6% ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 78.4% เป็น 80.4% โดยน้ำหนัก เมื่อพิจารณา องค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลว (รูปที่ 4.8ก) พบว่ามีผลิตภัณฑ์ในกลุ่ม phenol + alkyl phenol และ methoxy benzene ลดลง แสดงว่ากว๊อะคอลถูกเปลี่ยนไปเป็น สารประกอบเบนซีนประเภทอื่นที่มีออกซิเจน 2 อะตอมทำให้ผลิตภัณฑ์ในกลุ่ม ethoxy phenol diols และ dimethoxy benzene มีเพิ่มมากขึ้นจึงทำให้ระดับการไฮโดรตีออกซิเจนชั้นลดลงจาก 18.8% เป็น 13.8% ผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊สลดลงเล็กน้อยจาก 17.4% เป็น

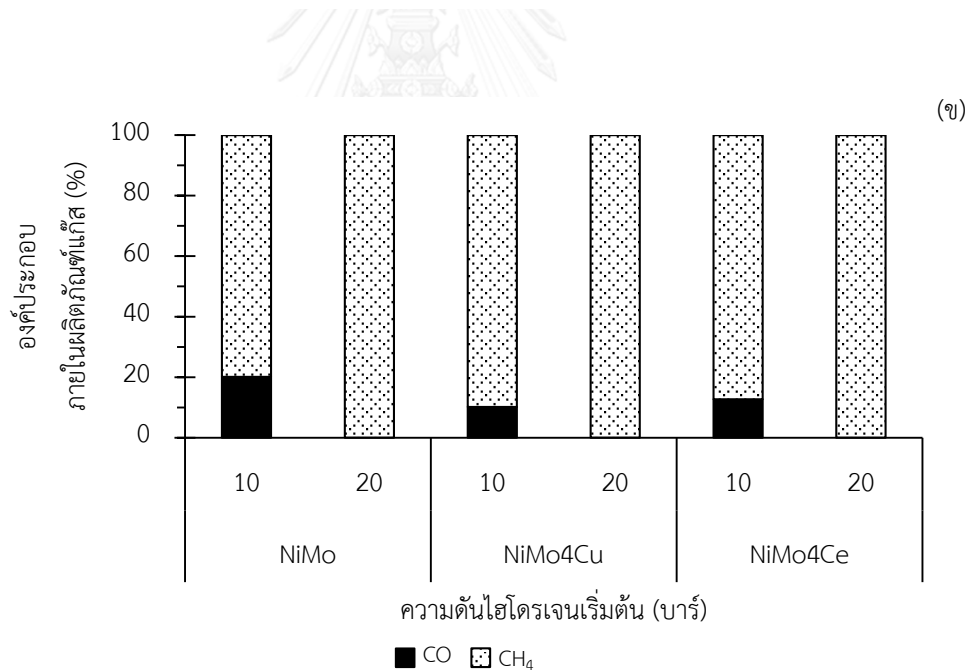
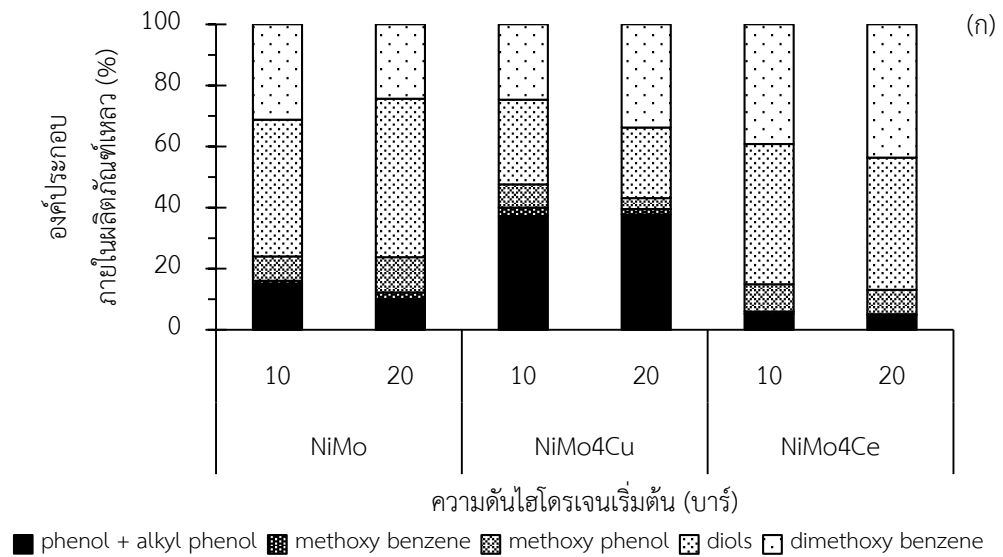
ตารางที่ 4.7 ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อการเปลี่ยนกว๊อะคอล ผลได้ผลิตภัณฑ์ ระดับการไฮโดรตีออกซิเจนชั้น และปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น (บาร์)	การเปลี่ยนกว๊อะคอล (%)	ผลได้ผลิตภัณฑ์ (% โดยน้ำหนัก)			ระดับการไฮโดรตีออกซิเจนชั้น	โค้ก (% โดยน้ำหนัก) ^{ข)}
			ของเหลว	แก๊ส	ของแข็ง ^{ก)}		
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	10	28.2	78.4	17.4	4.20	18.8	8.60
	20	56.6	80.8	16.0	3.20	13.8	11.8
NiMo ₄ Cu/ γ -Al ₂ O ₃	10	38.2	94.4	3.10	2.50	45.3	6.18
	20	20.5	44.8	51.3	3.90	45.6	5.78
NiMo ₄ Ce/ γ -Al ₂ O ₃	10	35.0	68.0	28.4	3.50	6.10	9.57
	20	35.7	76.4	20.5	3.10	6.96	7.90

ภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา : เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง

ก) คิดเทียบกับผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้น

ข) คิดเทียบกับน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาหลังเกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 4.8 ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อ (ก) องค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลว และ (ข) องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการไฮโดรต็อกซิจีเนชันของกัวอะคอลเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo/ γ -Al₂O₃, NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ และ NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃.

16.0% โดยน้ำหนัก เมื่อพิจารณาองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์แก๊ส (รูปที่ 4.8ข) พบว่ามีปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง อาจเป็นไปได้ว่าเกิดเมทาเนชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นแก๊สมีเทน และในขณะเดียวกันก็อาจเกิดการสลายตัวของแก๊สมีเทนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กลายเป็นคาร์บอนที่สะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (สมการ 4.3 และ 4.5) จึงทำให้ปริมาณคาร์บอนเพิ่มขึ้นจาก 8.60% เป็น 11.8% โดยน้ำหนัก



สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ เมื่อเพิ่มความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นทำให้การเปลี่ยนก๊วยอะคอล ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวลดลงจาก 38.2% เป็น 20.5% และ 94.4% เป็น 44.8% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ เนื่องจาก Cu ขอบดูดซับแก๊สไฮโดรเจน [49] ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าเกิดการอิ่มตัวของแก๊สไฮโดรเจนที่เพิ่มมากขึ้น เมื่อพิจารณาองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์ของเหลว (รูปที่ 4.8ก) พบว่าผลิตภัณฑ์ในกลุ่ม phenol + alkyl phenol และ methoxy benzene ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก จึงทำให้ระดับการไฮโดรต็อกซิเจเนชันไม่ค่อยเปลี่ยนแปลง (ประมาณ 45%) ในขณะที่ผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นจาก 3.10% เป็น 51.3% โดยน้ำหนัก เมื่อพิจารณาองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์แก๊สพบว่ามีปริมาณของแก๊สมีเทนเพิ่มสูงขึ้นจาก 89.8% เป็น 100% อันเนื่องมาจากเมทาเนชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ [48] และปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงจาก 6.18% เป็น 5.78% โดยน้ำหนัก เนื่องจากอัตราการเกิดโค้กลดลงเมื่อปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้น [48]

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃ พบว่าการเพิ่มความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนก๊วยอะคอล และระดับการไฮโดรต็อกซิเจเนชัน ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้นจาก 68.0% เป็น 76.4% โดยน้ำหนัก เนื่องจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน [51] ผลได้ผลิตภัณฑ์ของแก๊สลดลงจาก 28.4% เป็น 20.5% โดยน้ำหนัก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Ce ทำให้เมทาเนชันเกิดได้ช้าลง [51] จึงทำให้คาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงจาก 9.57% เป็น 7.90% โดยน้ำหนัก

4.2.5 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา

ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกวัยอะคอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ และ NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃ ปริมาณ 15% โดยน้ำหนักของกวัยอะคอล ปริมาณตัวสนับสนุน 4% โดยน้ำหนักของ γ -Al₂O₃ ศึกษาภายใต้ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นเท่ากับ 300 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1-6 ชั่วโมง จากตารางที่ 4.8 พบว่าสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 1 ชั่วโมงเป็น 6 ชั่วโมง พบว่าให้การเปลี่ยนกวัยอะคอลสูงขึ้นจาก 28.2% เป็น 67.2% ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวอยู่ในช่วง 77-78% โดยน้ำหนัก เมื่อพิจารณาองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์ของเหลว (รูปที่ 4.9ก) พบว่าผลิตภัณฑ์ในกลุ่ม phenol + alkyl phenol และ methoxy benzene เพิ่มมากขึ้น เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมงแสดงให้เห็นว่ากวัยอะคอลถูกเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณออกซิเจนลดลงจึงทำให้ระดับการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นเพิ่มขึ้นจาก 18.8% เป็น

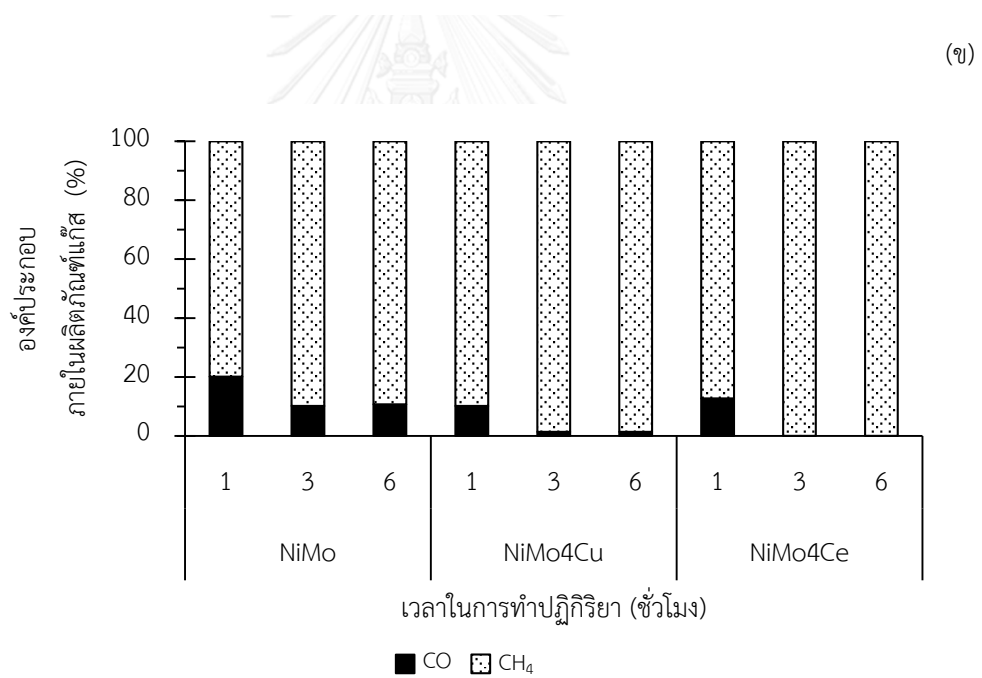
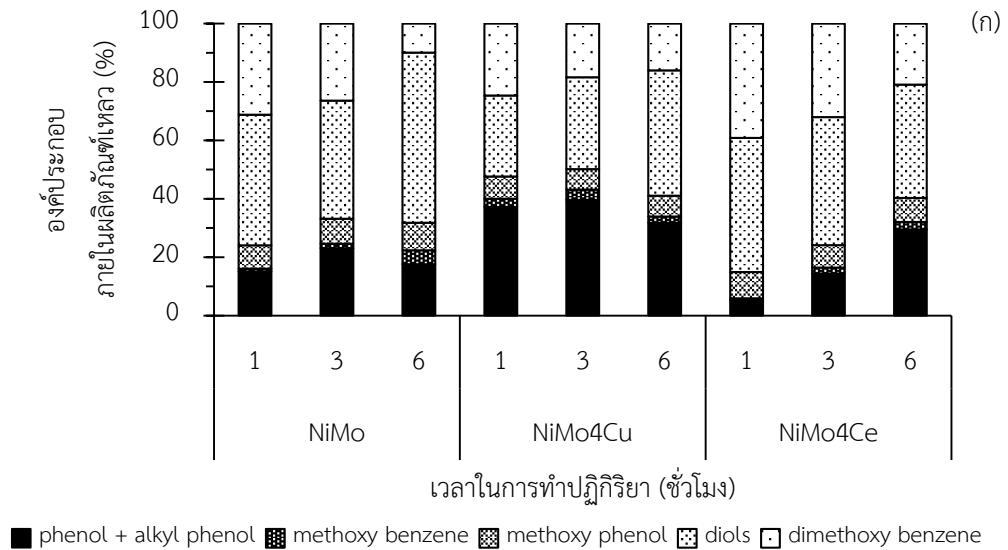
ตารางที่ 4.7 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนกวัยอะคอล ผลได้ผลิตภัณฑ์ ระดับการไฮโดรดีออกซิเจนชั้น และปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ระยะเวลา (ชั่วโมง)	การเปลี่ยน กวัยอะคอล (%)	ผลได้ผลิตภัณฑ์ (% โดยน้ำหนัก)			ระดับการ ไฮโดรดีออกซิเจนชั้น	โค้ก (% โดย น้ำหนัก) ^{ข)}
			ของเหลว	แก๊ส	ของแข็ง ^{ก)}		
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	1	28.2	78.4	17.4	4.20	18.8	8.60
	3	40.3	77.2	19.6	3.20	28.5	9.21
	6	67.2	78.7	17.1	4.20	24.4	17.0
NiMo4Cu/ γ -Al ₂ O ₃	1	38.2	94.4	3.10	2.50	45.3	6.18
	3	37.0	84.5	11.8	3.70	47.6	9.28
	6	51.1	87.7	9.60	2.70	38.0	9.04
NiMo4Ce/ γ -Al ₂ O ₃	1	35.0	68.0	28.4	3.50	6.10	9.57
	3	42.3	76.2	21.3	2.50	19.2	7.54
	6	53.1	77.2	19.6	3.20	36.4	8.63

ภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา : ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 10 บาร์

ก) คิดเทียบกับผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้น

ข) คิดเทียบกับน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาหลังเกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 4.9 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อ (ก) องค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลว และ (ข) องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการไฮโดรตีออกซิเจเนชันของกัวอะคอลเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo/ γ -Al₂O₃, NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ และ NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃.

28.5% นอกจากนี้การที่ระดับการเปลี่ยนกัวยอะคอลที่เพิ่มขึ้นอาจเป็นผล มาจากปริมาณ คาร์บอนที่เพิ่มขึ้น (จาก 9.40% เป็น 10.1% โดยน้ำหนัก) และเมื่อเพิ่มเวลาในการทำ ปฏิกริยาเป็น 6 ชั่วโมง พบว่าการเปลี่ยนกัวยอะคอลสูงขึ้นเป็น 67.2% แต่ระดับการไฮโดร ดีออกซิเจนชั้นลดลงเป็น 24.4% อาจเป็นไปได้ว่าคาร์บอนที่เป็นองค์ประกอบในโมเลกุลของ กัวยอะคอลถูกเปลี่ยนเป็นคาร์บอนที่สะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกริยาจึงทำให้มีปริมาณ คาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกริยาสูงขึ้นถึง 17.0% โดยน้ำหนัก และเมื่อพิจารณา องค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์แก๊ส (รูปที่ 4.9ข) พบว่ามีปริมาณของแก๊ส คาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าเกิดปฏิกริยาการผันกลับของปฏิกริยาคาร์บอน แกซิฟิเคชัน (สมการ 4.5)

สำหรับตัวเร่งปฏิกริยา $\text{NiMo}_4\text{Cu/V-Al}_2\text{O}_3$ พบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกริยา จาก 1-6 ชั่วโมงทำให้การเปลี่ยนกัวยอะคอลเพิ่มขึ้นจาก 38.2% เป็น 51.1% ขณะที่ผลได้ ผลิตภัณฑ์ของเหลวลดลงจาก 94.4% อยู่ที่ระดับ 84.5% - 87.7% โดยน้ำหนัก เมื่อพิจารณา องค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์ของเหลว (รูปที่ 4.9ก) พบว่าเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกริยาที่ 1-3 ชั่วโมงจะมีผลิตภัณฑ์ในกลุ่ม phenol + methyl phenol และ methoxy benzene ประมาณ 40.0% และ 3.51% ตามลำดับ ทำให้ระดับการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นอยู่ที่ 45.3-47.6% อย่างไรก็ตามพบว่าที่เวลาในการทำปฏิกริยา 3 ชั่วโมงกลับมีปริมาณคาร์บอนที่ สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกริยาเพิ่มขึ้นเป็น 9.28% โดยน้ำหนัก สอดคล้องกับการที่มี ปริมาณแก๊สเพิ่มขึ้นเป็น 11.8% โดยน้ำหนัก โดยมีองค์ประกอบเป็นแก๊สมีเทนถึง 98.6% ซึ่งสามารถพัฒนาเป็นคาร์บอนที่สะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกริยาได้ (สมการที่ 4.3) ต่อไป แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกริยาเป็น 6 ชั่วโมง พบว่ากัวยอะคอลมีการเปลี่ยน เพิ่มขึ้นเป็น 51.1% แต่ระดับการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นลดลงเหลือเพียง 38.0% เมื่อ พิจารณาองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์ของเหลว (รูปที่ 4.9ก) พบสารที่มีออกซิเจน 2 อะตอมมากขึ้น อาจเป็นไปได้ว่าการใช้เวลานานเกินไปทำให้แก๊สไฮโดรเจนถูกใช้ในการทำ ปฏิกริยาก่อนหน้า และมีจำนวนไม่เพียงพอต่อการเปลี่ยนสารประกอบที่มีจำนวนออกซิเจน 2 อะตอมไปเป็นสารประกอบที่มีออกซิเจน 1 อะตอม และสำหรับตัวเร่งปฏิกริยา $\text{NiMo}_4\text{Ce/V-Al}_2\text{O}_3$ จากตารางที่ 4.8 พบว่าการเปลี่ยนกัวยอะคอล และผลได้ผลิตภัณฑ์ ของเหลวเพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกริยานานขึ้น ในขณะที่คาร์บอนที่สะสมบน พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกริยามีปริมาณที่ไม่แตกต่างกันมากนัก เมื่อพิจารณาองค์ประกอบภายใน ผลิตภัณฑ์ของเหลว (รูปที่ 4.9ก) พบว่ามีผลิตภัณฑ์ในกลุ่ม phenol + alkyl phenol และ methoxy benzene เพิ่มขึ้นจึงทำให้ระดับการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นสูงขึ้นตามไปด้วย

และได้ระดับไฮโดรดีออกซิเจนชั้นสูงสุดที่ 36.4% เมื่อใช้เวลา 6 ชั่วโมง เมื่อพิจารณาองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์ก็พบว่าปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงและมีปริมาณแก๊สมีเทนเพิ่มมากขึ้น อาจเป็นไปได้ว่าเกิดจากเมทานอลชั้นของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ [41] นอกจากนี้ อาจเกิดการผันกลับของคาร์บอนแกซีฟิเคชันหรือการสลายตัวของแก๊สมีเทนไปเป็นคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

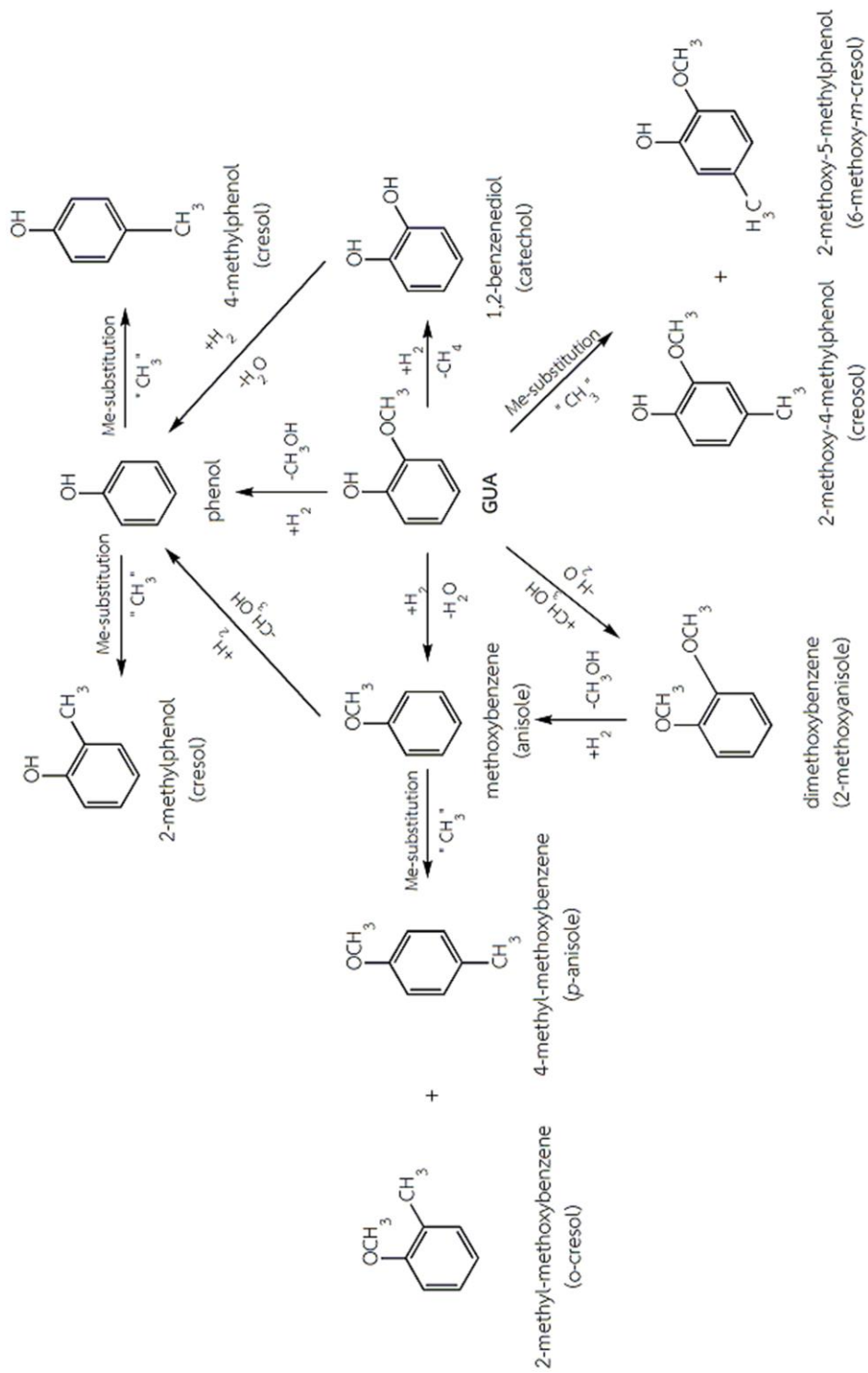
สำหรับการศึกษาผลของระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพบว่าระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/V-Al₂O₃ และ NiMo4Cu/V-Al₂O₃ ให้ระดับการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นสูงสุดที่ 28.5% และ 47.6% ตามลำดับ แต่เมื่อเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาไปถึง 6 ชั่วโมงพบว่าระดับการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นลดลงอาจเป็นไปได้ว่าแก๊สไฮโดรเจนถูกใช้ไปในระยะเวลาการทำปฏิกิริยาก่อนหน้าซึ่งไม่เพียงพอต่อการเปลี่ยนสารประกอบที่มีออกซิเจน 2 อะตอมให้กลายเป็น 1 อะตอม และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo4Ce/V-Al₂O₃ พบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาไปถึง 6 ชั่วโมงให้ระดับการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นสูงขึ้น (จาก 6.10% เป็น 36.4%) เมื่อพิจารณาปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo4Cu/V-Al₂O₃ และ NiMo4Ce/V-Al₂O₃ มีปริมาณคาร์บอนไม่สูงมากนักเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/V-Al₂O₃ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/V-Al₂O₃ ที่มี Cu หรือ Ce เป็นตัวสนับสนุนมีเสถียรภาพมากขึ้น ในด้านการป้องกันการสะสมคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการไฮโดรดีออกซิเจนชั้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

4.2.6 กลไกสำหรับไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกวยอะคอล

จากผลการทดลองที่ได้ข้างต้นพบว่ากลไกสำหรับไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกวยอะคอลประกอบด้วย 4 ปฏิกิริยาหลัก คือ ดีเมทิลเลชัน (demethylation) ดีเมทอกซิลเลชัน (demethoxylation) ไฮโดรจิเนชัน และทรานส์แอลคิลเลชัน (transalkylation) [6, 52-55]

กลไกการเกิดไฮโดรดีออกซิเจนชั้นเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo/V-Al₂O₃ เริ่มต้นจากปฏิกิริยาดีเมทิลเลชัน/ดีเมทอกซิลเลชัน โดยปฏิกิริยาดีเมทิลเลชัน (หรือการย้ายหมู่เมทิล (-CH₃)) มี 2 เส้นทาง คือ (1) ดีเมทอกซิลเลชันของพันธะระหว่างคาร์บอนในวงแอรอแมติก

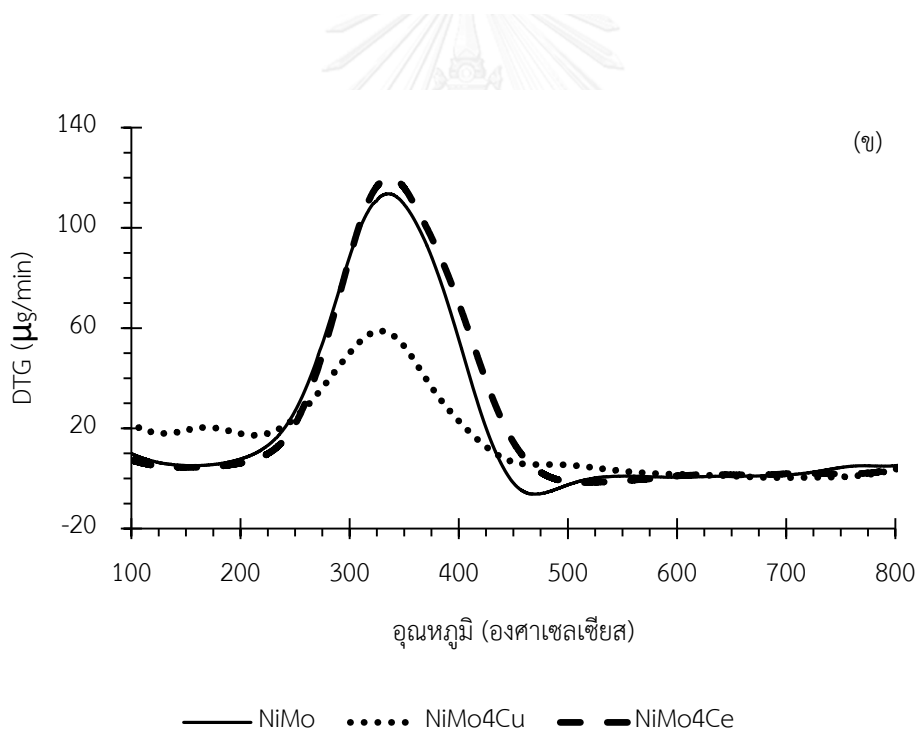
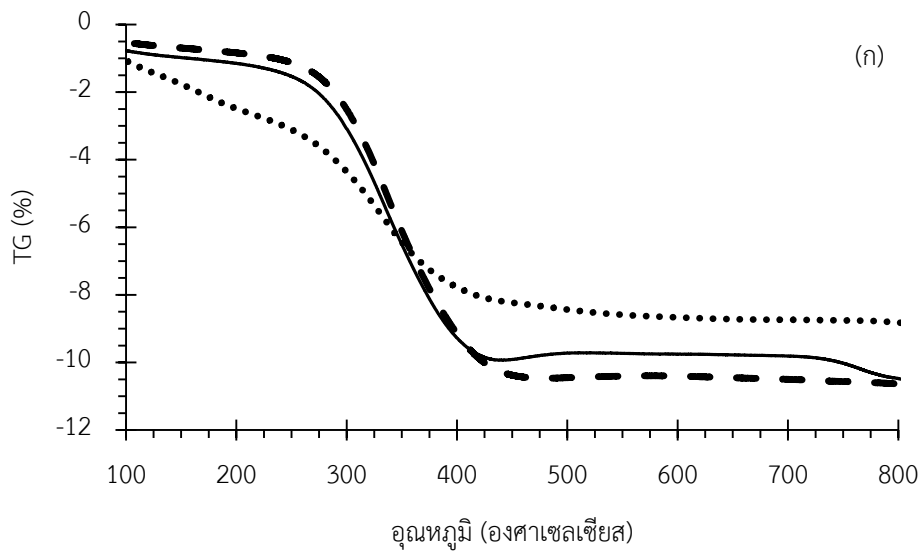


รูปที่ 4.10 กลไกสำหรับไฮโดรดีอัลคิลเนชันของกวัยอะคอลสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/γ-Al₂O₃.

กับหมู่เมทอกซิล ($C_{aromatic}-OCH_3$) ไปเป็นฟีนอลและเมทานอล และ (2) ไฮโดรจิโนไลซิส (hydrogenolysis) ของพันธะ $O-CH_3$ ไปเป็น 1,2-benzenediol และมีเทน [6] และ 1,2-benzenediol สามารถเกิดไฮโดรจิเนชันให้ผลิตภัณฑ์เป็นฟีนอล [52, 55] นอกจากนี้ กวียอะคอลจะเกิดการสลายพันธะระหว่างคาร์บอนของวงแอรอแมติกกับอะตอมของออกซิเจน (หมู่ $-OH$) ($C_{aromatic}-O$) แล้วตามด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของวงแอรอแมติกเพื่อตั้งหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl, $-OH$) ออกจะได้ผลิตภัณฑ์เป็น methoxybenzene [53] อีกทั้งกวียอะคอลสามารถเกิดปฏิกิริยาเมทอกซิลเลชันได้ผลิตภัณฑ์เป็น dimethoxybenzene และความเป็นกรดของตัวรองรับจะทำให้เกิดการแทนที่ของหมู่เมทิล (methyl substitution, Me-substitution) หรือทรานส์แอลคิลเลชันได้ผลิตภัณฑ์เป็น cresol 2-methyl-methoxybenzene 4-methyl-methoxybenzene 2-methoxy-4-methylphenol และ 2-methoxy-5-methylphenol [6, 54] ดังแสดงในรูปที่ 4.10

4.2.7 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังไฮโดรต็อกซิเจเนชันของกวียอะคอลด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก

จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกเพื่อหาปริมาณผลิตภัณฑ์ของแข็งหรือโค้ก (coke) หรือคาร์บอนที่สะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นหลังจากการไฮโดรต็อกซิเจเนชันของกวียอะคอล โดยมีภาวะที่ใช้ศึกษาดังนี้ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 15% โดยน้ำหนักของกวียอะคอล ปริมาณตัวสนับสนุน 4% โดยน้ำหนักของ $\gamma-Al_2O_3$ ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส อัตราการกวน 300 รอบ/นาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยวิเคราะห์หาปริมาณของแข็งจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างมวลของตัวอย่างที่ลดลง (%TG) กับอุณหภูมิ (รูปที่ 4.11ก) ในช่วงอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ถึง 700 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดมีการสลายตัวของคาร์บอนที่สะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ถึง 500 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.11ข) แสดงให้เห็นว่าคาร์บอนที่สะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโค้กชนิดอ่อน (soft coke) [32]



รูปที่ 4.11 การสลายตัวทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{NiMo4Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{NiMo4Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ หลังผ่านไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกัวอะคอล : (ก) เทอร์โมแกรมการลดลงของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา และ (ข) เทอร์โมแกรมอนุพันธ์การลดลงของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา.

4.3 ผลการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของน้ำมันชีวภาพจริง

เพื่อเปรียบเทียบศักยภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ ที่ใส่และไม่ใส่ตัวสนับสนุน Cu หรือ Ce ที่ 4% โดยน้ำหนักของ γ -Al₂O₃ ต่อไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของน้ำมันชีวภาพจริงและปริมาณคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ควบคุมให้ปฏิกิริยาเกิดภายใต้ภาวะความดันไฮโดรเจนเริ่มที่ 10 บาร์ อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันและไฮโดรดีออกซิเจนชั้นเท่ากับ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเท่ากัน ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 15% โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวภาพ ผลของตัวสนับสนุน Cu และ Ce ต่อสมบัติของน้ำมันชีวภาพก่อนและหลังการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นแสดงในตารางที่ 4.9 พบว่าก่อนไฮโดรดีออกซิเจนชั้นน้ำมันชีวภาพมีปริมาณออกซิเจนสูงถึง 65.9% โดยน้ำหนัก และมีปริมาณคาร์บอนเพียง 28.2% โดยน้ำหนัก ทำให้มีอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจน/คาร์บอน (O/C) สูงถึง 1.75 ส่งผลให้ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพมีค่าต่ำ (21.5 เมกะจูล/กิโลกรัม) แต่เมื่อนำน้ำมันชีวภาพมาทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo/ γ -Al₂O₃, NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ หรือ NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃ ทำให้น้ำมันที่ได้มีปริมาณออกซิเจนลดลงและมีปริมาณคาร์บอนเพิ่มขึ้น โดยน้ำมันชีวภาพหลังจากผ่านไฮโดรดีออกซิเจนชั้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ และ NiMo4Ce/ γ -Al₂O₃ มีค่า O/C เท่ากับ 0.24-0.25 ซึ่งน้อยกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ (O/C = 0.40) แสดงให้เห็นว่า NiMo4Cu/ γ -Al₂O₃ และ

ตารางที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์ก่อนและหลังการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของน้ำมันชีวภาพจริง

	ก่อนการไฮโดรดีออกซิเจนชั้น	หลังการไฮโดรดีออกซิเจนชั้น		
		NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	NiMo4Cu/ γ -Al ₂ O ₃	NiMo4Ce/ γ -Al ₂ O ₃
การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ, (% โดยน้ำหนัก)				
คาร์บอน	28.2	59.2	67.7	67.8
ไฮโดรเจน	4.6	6.8	7.1	7.1
ไนโตรเจน	1.3	2.7	2.9	2.9
ออกซิเจน ^{ก)}	65.9	31.3	22.3	22.2
O/C (โดยโมล)	1.75	0.397	0.247	0.244
ค่าความร้อน (เมกะจูล/กิโลกรัม)	21.5	25.8	29.2	29.0
โค้ก (% โดยน้ำหนัก) ^{ข)}	-	40.9	51.1	54.3

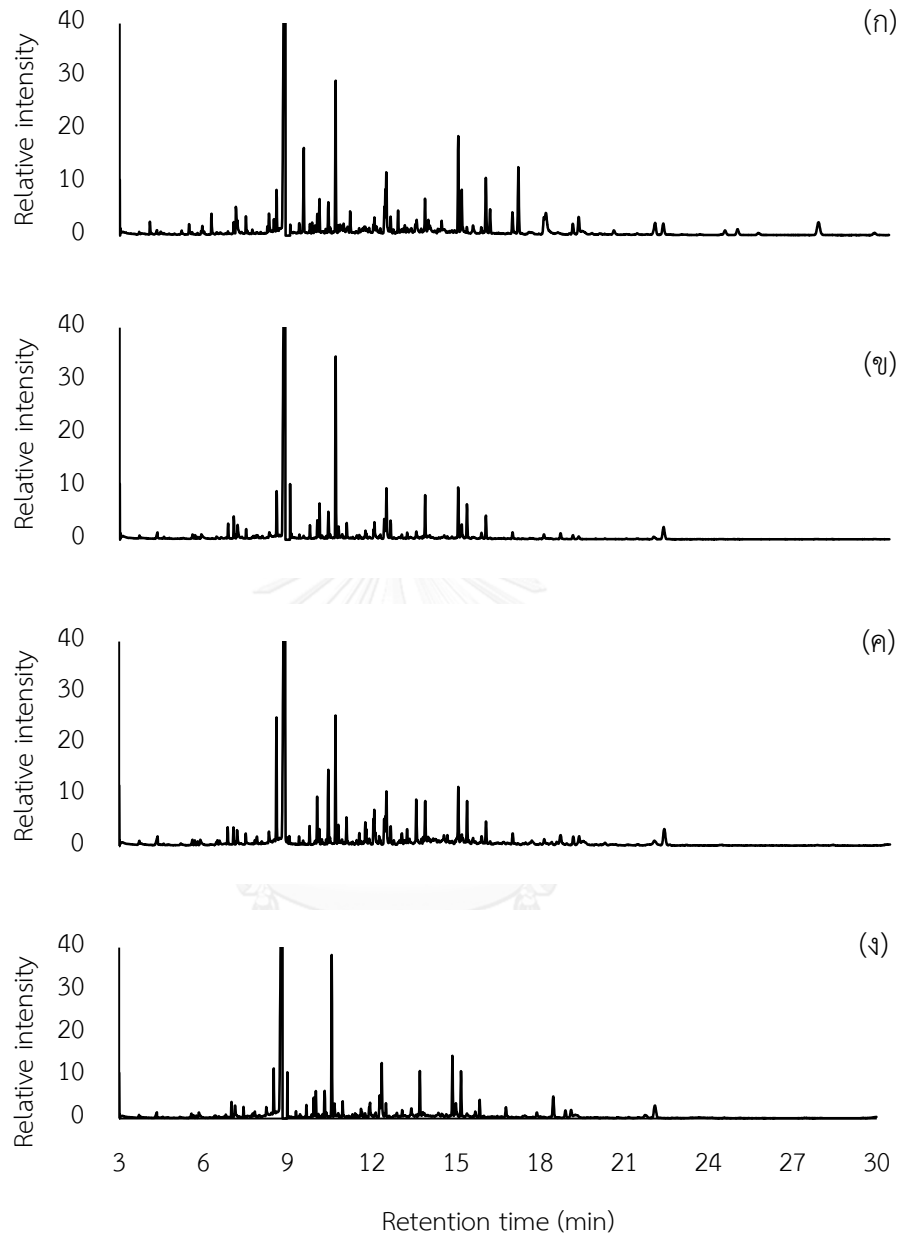
ก) คำนวณจาก 100-(C+H+N)

ข) คิดเทียบกับน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาหลังเกิดปฏิกิริยา

NiMo₄Ce/ γ -Al₂O₃ มีศักยภาพในการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพได้ดีกว่า NiMo/ γ -Al₂O₃ ทั้งนี้เนื่องจาก Cu และ Ce ช่วยในเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและ ไฮโดรดีคาร์บอกซิเลชัน [39, 42] ตามลำดับ จึงทำให้น้ำมันชีวภาพที่ได้มีค่าความร้อนสูงขึ้น (ประมาณ 29 เมกะจูล/กิโลกรัม)

เมื่อพิจารณาปริมาณองค์ประกอบที่เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์เหลวทั้งก่อนและหลังไฮโดรดีออกซิเจเนชันของน้ำมันชีวภาพจริงที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทแมสสเปกโตรมิเตอร์ดังแสดงในรูปที่ 4.12 พบว่าน้ำมันชีวภาพจริงก่อนการไฮโดรดีออกซิเจเนชัน (รูปที่ 4.12ก) มีองค์ประกอบดังนี้ 3-methyl-2-cyclopenten-1-one (8.24 นาที) phenol (8.50 นาที) acetohydroxamic acid (8.80 นาที) 2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one (9.46 นาที) 1-hydroxy-2-propanone (10.0 นาที) กวียอะคอล (10.6 นาที) 4-ethyl-2-methoxy-phenol (13.7 นาที) 2,6-dimethoxyphenol (14.9 นาที) vanillin (15.8 นาที) 2-methoxy-4-(1-propenyl)-phenol (17.0 นาที) 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenol)-ethanone (17.9 นาที) และกรด hexaonic (18.0 นาที) ตามลำดับ และเมื่อทำการไฮโดรดีออกซิเจเนชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ พบว่ามีผลิตภัณฑ์เป็นฟินอล (8.52 นาที) และกวียอะคอล (10.6 นาที) 4-ethyl-2-methoxy-phenol (13.7 นาที) เพิ่มขึ้น แต่มีผลิตภัณฑ์ 2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one 2,6-dimethoxyphenol vanillin 2-methoxy-4-(1-propenyl)-phenol 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenol)-ethanone และกรด hexaonic มีปริมาณลดลง ดังแสดงในรูปที่ 4.12ข

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo₄Cu/ γ -Al₂O₃ มีปริมาณของ phenol 2-methylphenol (10.3 นาที) 2,4-dimethylphenol (11.6 นาที) 2,5-dimethylphenol (11.7 นาที) 2-propylphenol (13.4 นาที) เพิ่มขึ้นและมีปริมาณของ 2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one กวียอะคอล 2,6-dimethoxyphenol vanillin 2-methoxy-4-(1-propenyl)-phenol 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenol)-ethanone และกรด hexaonic ลดลง ดังแสดงในรูปที่ 4.12ค และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo₄Ce/ γ -Al₂O₃ พบว่ามีปริมาณองค์ประกอบที่เกิดขึ้นคล้ายกับระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ ดังแสดงในรูป 4.12ข และ 4.12ง



รูปที่ 4.12 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบที่เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์เหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรมิเตอร์(ก) ก่อนการไฮโดรต็อกซิเจเนชัน และหลังการไฮโดรต็อกซิเจเนชัน ของน้ำมันชีวภาพจริงสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา (ข) $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ค) $\text{NiMo}_4\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ (ง) $\text{NiMo}_4\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

แต่เมื่อพิจารณาปริมาณโค้กที่เกิดขึ้นพบว่าตัวสับสนุน Cu และ Ce ไม่ช่วยต้านการเกิดโค้กแม้ว่าผลการทดลองกับก๊วยอะคอลจะให้ผลดีในด้านการต้านทานการเกิดโค้กบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้ภาวะในการทำปฏิกิริยาเหมือนกัน อาจเป็นไปได้ว่าสภาพความเป็นกรดของน้ำมันชีวภาพอาจก่อให้เกิดการหลุดออกของโลหะกัมมันต์และตัวสับสนุนของตัวเร่งปฏิกิริยา [50]



บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลองนี้ศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ ที่มี Cu หรือ Ce เป็นตัวสนับสนุน (NiMoCu/ γ -Al₂O₃ หรือ NiMoCe/ γ -Al₂O₃) ด้วยวิธีอิมเพรกเนชัน พบว่าการเติม Cu หรือ Ce ส่งผลต่อขนาดผลึกของ NiO อีกทั้งตัวสนับสนุนทั้งสองมีสภาพความเป็นเบสทำให้ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ ลดลงซึ่งจะส่งผลต่อการเกิดโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และการเติม Cu ทำให้อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ส่วนการเติม Ce ทำให้อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์สูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ ที่มี Cu เป็นตัวสนับสนุนมีความว่องไวในปฏิกิริยารีดักชันมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ และ NiMoCe/ γ -Al₂O₃

5.1.2 ไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของก๊วยอะคอล

ในการทดลองนี้ศึกษากระบวนการไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของก๊วยอะคอลซึ่งเป็นสารประกอบออกซิเจนที่มีปริมาณมากที่สุดที่พบในน้ำมันชีวภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃, NiMoCu/ γ -Al₂O₃ และ NiMoCe/ γ -Al₂O₃ โดยศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดและปริมาณตัวสนับสนุน ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการกำจัดสารประกอบออกซิเจนออกจากน้ำมันชีวภาพ และปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งศึกษาปริมาณผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวและแก๊สที่ได้จากกระบวนการไฮโดรไดออกซิเจนชั้น จากผลการทดลองสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่ใช้ในรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียสเพียงพอต่อการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้สำหรับการไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของก๊วยอะคอล และภายใต้ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoCu/ γ -Al₂O₃ ปริมาณ 15% ของก๊วยอะคอล ซึ่งมีปริมาณตัวสนับสนุน 4% โดยน้ำหนักของ γ -Al₂O₃ ให้ค่าการเปลี่ยนก๊วยอะคอลสูงที่สุด (38.2%) และมีปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่ง

ปฏิกิริยาน้อย (6.18% โดยน้ำหนัก) อีกทั้งยังสามารถที่จะช่วยลดสารประกอบออกซิเจนได้มากที่สุด

เมื่อเพิ่มปริมาณ Cu พบว่าระดับการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นสูงขึ้น ปริมาณแก๊สมีเทนลดลงเนื่องจาก Cu ยับยั้งการเกิดเมทานะชันในกระบวนการไฮโดรทรีตเมนต์ ในขณะที่เดียวกันเมื่อเพิ่มปริมาณ Ce พบว่าระดับการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นลดลง ปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดปฏิกิริยารีดิวซ์ด้วยไอออนน้ำของแก๊สมีเทน

เมื่อเพิ่มความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นในการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของก๊วยอะคอล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoCu/V-Al₂O₃ จะให้ระดับของการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นสูงที่สุด เนื่องจากเกิดการอิ่มตัวของ Cu ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้น และคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเนื่องจากอัตราการเกิดโค้กลดลง

การเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาในการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของก๊วยอะคอลที่มากกว่า 1 ชั่วโมง ไม่ส่งผลต่อระดับการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นในระบบของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/V-Al₂O₃ และ NiMoCu/V-Al₂O₃ แต่ส่งผลต่อระบบของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoCe/V-Al₂O₃ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoCe/V-Al₂O₃ ต้องใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์สูงตามผลของ H₂-TPR ดังนั้นการเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาจึงทำให้ระดับการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นสูงขึ้นไปถึง 38.0% ในขณะเดียวกันตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/V-Al₂O₃ ก็มีปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้นเนื่องจากปริมาณของแก๊สมีเทนที่เพิ่มมากขึ้นซึ่งอาจเกิดจากปฏิกิริยาเมทานะชันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แล้วตามด้วยปฏิกิริยาการสลายตัวของแก๊สมีเทนจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นด้วย

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของก๊วยอะคอลไปศึกษาด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกพบว่าโค้กที่เกาะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบโค้กชนิดอ่อน (soft coke) เนื่องจากคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ถึง 500 องศาเซลเซียส

5.1.3 ไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของน้ำมันชีวภาพจริง

การศึกษาการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของน้ำมันชีวภาพจริงที่ได้จากการไพโรไลซิสของรากมันสำปะหลังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo₄Cu/V-Al₂O₃ และ NiMo₄Ce/V-Al₂O₃

สามารถลดปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพจริงได้เท่ากัน อีกทั้งยังทำให้น้ำมันชีวภาพมีค่าความร้อนสูงขึ้นอีกด้วย แต่เนื่องจากแหล่งของชีวมวลที่นำมาผลิตน้ำมันชีวภาพ อีกทั้งความเป็นกรดของน้ำมันชีวภาพอาจก่อให้เกิดการชะของตัวสนับสนุนได้ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองไม่สามารถลดปริมาณคาร์บอนที่สะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันชีวภาพพบว่าประกอบด้วยกัวยอะคอล อนุพันธ์ของฟีนอล อนุพันธ์ของคีโตน อนุพันธ์ของเอสเทอร์ และอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิกเป็นส่วนใหญ่ สารประกอบดังกล่าวเป็นสาเหตุของการเกิดการสะสมคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ความซับซ้อนและปริมาณสารประกอบออกซิเจนจำนวนมากเช่นนี้ทำให้ยากต่อการกำจัดสารประกอบออกซิเจนออกจากน้ำมันชีวภาพ

5.2 ข้อเสนอแนะ

- เครื่องปฏิกรณ์ควรที่จะมีประสิทธิภาพในการให้ความร้อนมากกว่านี้ เนื่องจากไม่สามารถกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิที่เหมาะสมก่อนนำไปใช้งาน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้ไม่เต็มประสิทธิภาพ
- ควรศึกษาผลของความเป็นกรดของน้ำมันชีวภาพต่อระดับการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นและการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา
- ควรออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ใหม่ให้เป็นแบบเบดนิ่งเพื่อลดการชะออกของโลหะกัมมันต์หรือตัวสนับสนุน

รายการอ้างอิง

- [1] ศิริรักษ์ จิตการคำ. จากขยะสู่น้ำมัน : เทคโนโลยีผลิตพลังงานทางเลือกที่ดูแลสิ่งแวดล้อม. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.
- [2] Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., Xu, Y. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management*, 2007. 48(1): p. 87-92.
- [3] Mortensen, P.M., Grunwaldt, J.D., Jensen, P.A., Knudsen, K.G., Jensen, A.D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General*, 2011. 407(1-2): p. 1-19.
- [4] Bhavani, A.G., Kim, W.Y., Kim, J.Y., Lee, J.S. Improved activity and coke resistance by promoters of nanosized trimetallic catalysts for autothermal carbon dioxide reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 2013. 450: p. 63-72.
- [5] Lin, Y.C., Li, C.L., Wan, H.P., Lee, H.T., Liu, C.F. Catalytic Hydrodeoxygenation of Guaiacol on Rh-Based and Sulfided CoMo and NiMo Catalysts. *Energy & Fuels*, 2011. 25(3): p. 890-896.
- [6] Saidi, M., Samimi, F., Karimipourfard, D., Nimmanwudipong, T., Gates, B.C., Rahimpour, M.R. Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation. *Energy Environ. Sci.*, 2014. 7(1): p. 103-129.
- [7] Kubička, D. and Kaluža, L. Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2010. 372(2): p. 199-208.
- [8] Jantaraksa, N., Prasassarakich, P., Reubroycharoen, P., Hinchiranan, N. Cleaner alternative liquid fuels derived from the hydrodesulfurization of waste tire pyrolysis oil. *Energy Conversion and Management*, 2015. 95: p. 424-434.
- [9] Boullousa-Eiras, S., Lødeng, R., Bergem, H., Stöcker, M., Hannevold, L., Blekkan, E.A. Catalytic hydrodeoxygenation (HDO) of phenol over supported molybdenum carbide, nitride, phosphide and oxide catalysts. *Catalysis Today*, 2014. 223: p. 44-53.

- [10] Kukushkin, R.G., Bulavchenko, O.A., Kaichev, V.V., Yakovlev, V.A. Influence of Mo on catalytic activity of Ni-based catalysts in hydrodeoxygenation of esters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015. 163: p. 531-538.
- [11] "พลังงานชีวมวล." [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://www.energyvision.co.th/14424507/>. สืบค้น 26 มีนาคม 2560.
- [12] "Biomass." [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://aatitec.com/biomass/> สืบค้น 26 มีนาคม 2560.
- [13] "เชื้อเพลิงชีวภาพ." [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://ienergyguru.com/2015/09/> สืบค้น 26 มีนาคม 2560.
- [14] Energy, T.J.I.o., คู่มือสารชีวมวล. 2008, กรุงเทพฯ.
- [15] Vigouroux, R.Z. Pyrolysis of biomass. Rapid pyrolysis at high temperature. Slow pyrolysis for active carbon preparation. 2001.
- [16] พิมพ์เพ็ญ พรเฉลิมพงศ์ และ นิธิยา รัตนาปนนท์. "เซลลูโลส." [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: <http://www.foodnetworksolution.com/wiki/word/0612/cellulose/> สืบค้น 26 มีนาคม 2560.
- [17] วิกีพีเดีย. 2558. "เซลลูโลส." [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://www.wikiwand.com/th/%E0%B9%80%E0%B8%8B%E0%B8%A5%E0%B8%A5%E0%B8%B9%E0%B9%82%E0%B8%A5%E0%B8%AA>. สืบค้น 3 เมษายน 2560.
- [18] "พลังงานชีวมวล." [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://www.energyvision.co.th/14424507/> สืบค้น 26 มีนาคม 2560.
- [19] "พลังงานชีวมวล." [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://www.thaibiotech.info/what-is-biomass-energy.php>. สืบค้น 26 มีนาคม 2560.
- [20] นคร ทิพย์าวงศ์. เทคโนโลยีการแปลงสภาพชีวมวล. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น), 2553.
- [21] ประพันธ์ คูชลธารา และ ศศิธร สรรพอคำ. พลังงานจากชีวมวลและวัสดุเหลือใช้. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2558.
- [22] Beis, S.H., Onay, Ö., Koçkar, Ö.M. Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions. *Renewable Energy*, 2002. 26: p. 21-32.

- [23] Özçimen, D. and Karaosmanoğlu, F. Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake. *Renewable Energy*, 2004. 29(5): p. 779-787.
- [24] นพิตา หิณูชีระนันท์ และ ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย. เทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยา. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2556.
- [25] Huber, G.W., Iborra, S., Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Review*, 2006. 106(9).
- [26] Furimsky, E. and Massoth, F.E. Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today*, 1999. 52: p. 381-495.
- [27] Zhu, X., Lobban, L.L., Mallinson, R.G., Resasco, D.E. Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst. *Journal of Catalysis*, 2011. 281(1): p. 21-29.
- [28] Centeno, A., Laurent, E., Delmon, B. Influence of the Support of CoMo Sulfide Catalysts and of the Addition of Potassium and Platinum on the Catalytic Performance for the Hydrodeoxygenation of Carbonyl, Carboxyl, and Guaiacol-Type Molecules. *Journal of Catalysis*, 1995. 154: p. 288-298.
- [29] Gutierrez, A., Kaila, R.K., Honkela, M.L. Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts. *Catalysis Today*, 2009. 147(3-4): p. 239-246.
- [30] Cai, H., Kraywicki, A., Oballa, M.C. Coke formation in steam crackers for ethylene production. *Chemical Engineering and Processing*, 2002. 41: p. 199-214.
- [31] Zhou, J., Xu, H., Luan, X., Ling, X. Influence of the SiO₂/S coating and sulfur/phosphorus-containing coking inhibitor on coke formation during thermal cracking of light naphtha. *Fuel Processing Technology*, 2012. 104: p. 198-203.
- [32] Zhang, X., Wang, Y., Xin, F. Coke deposition and characterization on titanium silicalite-1 catalyst in cyclohexanone ammoxidation. *Applied Catalysis A: General*, 2006. 307(2): p. 222-230.
- [33] Habimana, F., Li, X., Ji, S., Lang, B., Sun, D., Li, C. Effect of Cu promoter on Ni-based SBA-15 catalysts for partial oxidation of methane to syngas. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2009. 18(4): p. 392-398.
- [34] Khzouz, M., Wood, J., Pollet, B., Bujalski, W. Characterization and activity test of commercial Ni/Al₂O₃, Cu/ZnO/Al₂O₃ and prepared Ni-Cu/Al₂O₃ catalysts for

- hydrogen production from methane and methanol fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. 38(3): p. 1664-1675.
- [35] Zhang, X., Wang, T., Ma, L., Yu, Y., Liu, Q. Characterization and catalytic properties of Ni and NiCu catalysts supported on ZrO_2-SiO_2 for guaiacol hydrodeoxygenation. *Catalysis Communications*, 2013. 33: p. 15-19.
- [36] Meshksar, M., Daneshmand-Jahromi, S., and Rahimpour, M.R. Synthesis and characterization of cerium promoted Ni/SBA-16 oxygen carrier in cyclic chemical looping steam methane reforming. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017. 76: p. 73-82.
- [37] Zhang, C., Yang, H., Gao, P., Zhu, H., Zhong, L., Wang, H., Wei, W., Sun, Y. Preparation and CO_2 hydrogenation catalytic properties of alumina microsphere supported Cu-based catalyst by deposition-precipitation method. *Journal of CO_2 Utilization*, 2017. 17: p. 263-272.38.
- [38] Iriondo, A., Barrio, V.L., Cambra, J.F., Arias, P.L., Guemez, M.B., Sanchez-Sanchez, M.C. Glycerol steam reforming over Ni catalysts supported on ceria and ceria-promoted alumina. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. 35(20): p. 11622-11633.
- [39] Liu, J., Fan, K., Tian, W., Liu, C., Rong, L. Hydroprocessing of Jatropha oil over NiMoCe/ Al_2O_3 catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. 37(23): p. 17731-17737.
- [40] Singh, R. and Kunzru, D. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on NiMo/ $\gamma-Al_2O_3$ washcoated monoliths. *Fuel*, 2016. 163: p. 180-188.
- [41] Rombi, E., Cutrufello, M.G., Atzori, L., Monaci, R., Ardu, A., Gazzoli, D., Deiana, P. CO methanation on Ni-Ce mixed oxides prepared by hard template method. *Applied Catalysis A: General*, 2016. 515: p. 144-153.
- [42] Khromova, S.A., Smirnov, A.A., Bulavchenko, O.A., Saraev, A.A., Kaichev, V.V., Reshetnikov, S.I., Yakovlev, V.A. Anisole hydrodeoxygenation over Ni-Cu bimetallic catalysts: The effect of Ni/Cu ratio on selectivity. *Applied Catalysis A: General*, 2014. 470: p. 261-270.

- [43] Lino, A.V.P., Assaf, E.M., Assaf, J.M. Hydrotalcites derived catalysts for syngas production from biogas reforming: Effect of nickel and cerium load. *Catalysis Today*, 2016.
- [44] Koo, K.Y., Lee, S., Jung, U.H., Roh, H.S., Yoon, W. Syngas production via combined steam and carbon dioxide reforming of methane over Ni-Ce/MgAl₂O₄ catalysts with enhanced coke resistance. *Fuel Processing Technology*, 2014. 119: p. 151-157.
- [45] Graça, I., Lopes, J.M., Ribeiro, M.F., Ramôa, R.F., Cerqueira, H.A., De Almeida, M.B.B. Catalytic cracking in the presence of guaiacol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011. 101(3-4): p. 613-621.
- [46] Toyoda, T., Minami, T., Qian, E.W. Mixed Alcohol Synthesis over Sulfided Molybdenum-Based Catalysts. *Energy & Fuels*, 2013. 27(7): p. 3769-3777.
- [47] Aksoylu, A.E. and Önsab, Z.I. Interaction between Nickel and Molybdenum in Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts: II CO hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 1998. 168: p. 399-407.
- [48] Tavares, M.T., Alstrup, I., Bernardo, A., Rostrup-Nielsen, J.R. Carbon Formation and CO Methanation on Silica-Supported Nickel and Nickel-Copper Catalysts in CO + H₂ Mixtures. *Journal of Catalysis*, 1996. 158(0041): p. 402-410.
- [49] Chonco, Z.H., Ferreira, A., Lodya, L., Claeys, M., Steen, E.v. Comparing silver and copper as promoters in Fe-based Fischer-Tropsch catalysts using delafossite as a model compound. *Journal of Catalysis*, 2013. 307: p. 283-294.
- [50] Bykova, M.V., Ermakov, D.Y., Khromova, S.A., Smirnov, A.A. Stabilized Ni-based catalysts for bio-oil hydrotreatment: Reactivity studies using guaiacol. *Catalysis Today*, 2014. 220-222: p. 21-31.
- [51] Jiménez-Morales, I., Vila, F., Mariscal, R., Jiménez-López, A. Hydrogenolysis of glycerol to obtain 1,2-propanediol on Ce-promoted Ni/SBA-15 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012. 117-118: p. 253-259
- [52] Bui, V.N., Laurenti, D., Afanasiev, P., Geantet, C. Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011. 101(3-4): p. 239-245.

- [53] Bykova, M.V., Ermakov, D.Yu., Khromova, S.A., Smirnov, A.A. Lebedev, M.Yu., Yakovlev, V.A. Guaiacol hydrodeoxygenation in the presence of Ni-containing catalysts. *Catalysis in Industry*, 2011. 3(1): p. 15-22.
- [54] Mora, I.D., Méndez, E., Duarte, L.J., Giraldo, S.A. Effect of support modifications for CoMo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/ASA catalysts in the hydrodeoxygenation of guaiacol. *Applied Catalysis A: General*, 2014. 474: p. 59-68.
- [55] Zhao, H.Y., Li, D., Bui, P., Oyama, S.T. Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2011. 391(1-2): p. 305-310.





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก.

การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃

การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ โดยมีปริมาณของ Mo และ Ni อยู่ที่ 7% และ 10% โดยน้ำหนักของ γ -Al₂O₃ ตามลำดับ

Mo ; γ -Al₂O₃ 100 กรัม มี Mo 7 กรัม

$$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \text{ 5 กรัม ต้องมี Mo } \frac{5 \times 7}{100} = 0.35 \text{ กรัม}$$

Ni ; γ -Al₂O₃ 100 กรัม มี Ni 10 กรัม

$$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \text{ 5 กรัม ต้องมี Ni } \frac{5 \times 10}{100} = 0.50 \text{ กรัม}$$

โดย Mo เตรียมจาก (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 1235.86 กรัม และ Mo มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 95.98 กรัม หมายความว่า

ต้องการ Mo 95.98 กรัม ต้องซั่ง (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O เท่ากับ 1235.86 กรัม

$$\text{ดังนั้น Mo 0.35 กรัม ต้องซั่ง (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O เท่ากับ } \frac{0.35 \times 1235.86}{95.98} = 4.5067 \text{ กรัม}$$

และสำหรับ Ni เตรียมจาก Ni(NO₃)₂·6H₂O มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 290.81 กรัม และ Ni มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 58.81 กรัม หมายความว่า

ต้องการ Ni 58.81 กรัม ต้องซั่ง Ni(NO₃)₂·6H₂O เท่ากับ 290.81 กรัม

$$\text{ดังนั้น Ni 0.50 กรัม ต้องซั่ง Ni(NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O เท่ากับ } \frac{0.50 \times 290.81}{58.81} = 2.4724 \text{ กรัม}$$

และนำ (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O และ Ni(NO₃)₂·6H₂O มาละลายน้ำปริมาตร 4.2 มิลลิลิตร เท่ากัน คิดเป็นความเข้มข้นเท่ากับ 0.87 และ 2.02 โมลาร์ ตามลำดับ

2. การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ ที่มี Cu เป็นตัวสนับสนุน

การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ โดยมีปริมาณ Cu ที่ 2% โดยน้ำหนักของ γ -Al₂O₃

$$\begin{array}{l} \text{Cu ; } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \text{ 100 กรัม มี Cu 2 กรัม} \\ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \text{ 5 กรัม ต้องมี Cu } \frac{5 \times 2}{100} = 0.10 \text{ กรัม} \end{array}$$

โดยเตรียมจาก Cu(NO₃)₂·3H₂O มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 241.6 กรัม และ Cu มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 63.6 กรัม หมายความว่า

$$\begin{array}{l} \text{ต้องการ Cu 63.6 กรัม ต้องซั่ง Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O เท่ากับ 241.6 กรัม} \\ \text{ดังนั้น Cu 0.10 กรัม ต้องซั่ง Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O เท่ากับ } \frac{0.10 \times 241.6}{63.6} \\ = 0.3799 \text{ กรัม} \end{array}$$

ดังนั้น Cu 0.10 กรัม ต้องซั่ง Cu(NO₃)₂·3H₂O เท่ากับ 0.3799 กรัม แล้วนำมาละลายน้ำปริมาตร 4.2 มิลลิลิตร คิดเป็นความเข้มข้น 0.38 โมลาร์

และสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ โดยมีปริมาณ Cu ที่ 4% และ 8% โดยน้ำหนักของ γ -Al₂O₃ ต้องซั่ง Cu(NO₃)₂·3H₂O เท่ากับ 0.7609 และ 1.1414 กรัม แล้วนำมาละลายน้ำปริมาตร 4.2 มิลลิลิตร คิดเป็นความเข้มข้น 0.76 และ 1.42 โมลาร์ตามลำดับ

3. การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ ที่มี Ce เป็นตัวสนับสนุน

การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ โดยมีปริมาณ Ce ที่ 2% โดยน้ำหนักของ γ -Al₂O₃

$$\begin{array}{l} \text{Ce ; } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \text{ 100 กรัม มี Ce 2 กรัม} \\ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \text{ 5 กรัม ต้องมี Ce } \frac{5 \times 2}{100} = 0.10 \text{ กรัม} \end{array}$$

โดยเตรียมจาก $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 434.22 กรัม และ Ce มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 140.22 กรัม หมายความว่า

ต้องการ Ce 140.22 กรัม ต้องชั่ง $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 434.22 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น Ce } 0.10 \text{ กรัม ต้องชั่ง } \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ เท่ากับ } & \frac{0.10 \times 434.22}{140.22} \\ & = 0.3097 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ดังนั้น Ce 0.10 กรัม ต้องชั่ง $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 0.3097 กรัม แล้วนำมาละลายน้ำปริมาตร 4.2 มิลลิลิตร คิดเป็นความเข้มข้น 0.17 โมลาร์

และสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ โดยมีปริมาณ Ce ที่ 4% และ 8% โดยน้ำหนักของ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ต้องชั่ง $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 0.6193 และ 0.9290 กรัม แล้วนำมาละลายน้ำปริมาตร 4.2 มิลลิลิตร คิดเป็นความเข้มข้น 0.34 และ 0.68 โมลาร์ตามลำดับ

ภาคผนวก ข.

การคำนวณ

การคำนวณ

1. การคำนวณการเปลี่ยนกวัยอะคอล (GUA conversion)

$$\text{GUA conversion (\%)} = \left[1 - \frac{\text{peak area ของ GUA หลังเสร็จสิ้นปฏิกิริยา}}{\text{peak area ของ GUA ก่อนทำปฏิกิริยา}} \right] \times 100$$

2. การคำนวณผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการไฮโดรต็อกซิเจนชัน

2.1 ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลว

$$\text{Liquid yield (wt\%)} = \frac{\text{Total liquid product (g)} - \text{unreacted GUA (g)}}{\text{Total product (g)}} \times 100$$

2.2 ผลได้ผลิตภัณฑ์ของแข็ง

$$\text{Solid yield (wt\%)} = \frac{\text{Used catalyst (g)} - \text{Fresh catalyst (g)}}{\text{Total product (g)}} \times 100$$

2.3 ผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊ส

$$\text{Gas yield (wt\%)} = 100 - \text{Solid yield (wt\%)} - \text{Liquid yield (wt\%)}$$

โดยที่ used catalyst (g) = fresh catalyst (g) + coke (g)

total liquid product = reacted GUA (g) + unreacted GUA (g)

total product = coke (g) + reacted GUA (g) + gas (g)

การคำนวณระดับการไฮโดรต็อกซิเจนชัน

$$\text{HDO (\%)} = \frac{\sum n_i}{\sum n_{\text{total}}} \times 100$$

ตัวอย่างการคำนวณ

ภาวะที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น	10	บาร์
อุณหภูมิ	300	องศาเซลเซียส
เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	1	ชั่วโมง

ภาวะที่ใช้ในการไฮโดรตีออกซิเจนชั้น

ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น	10	บาร์
อุณหภูมิ	300	องศาเซลเซียส
เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	1	ชั่วโมง
อัตราการกวน	300	รอบ/นาที

การคำนวณ

น้ำหนักถ่วงทนความร้อน	74.4974	กรัม
น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา	5.0103	กรัม
น้ำหนักกวยอะคอล	33.8700	กรัม
น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา + กวยอะคอลก่อนทำปฏิกิริยา	38.8803	กรัม
น้ำหนักหลังเสร็จสิ้นปฏิกิริยา	109.1127	กรัม

∴ น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา + กวยอะคอลหลังเสร็จสิ้นปฏิกิริยา 34.6153 กรัม

การสะสมของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือโค้ก (จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA) เท่ากับ 8.60%

น้ำหนักผลิตภัณฑ์ของแข็ง (คาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา)

$$= 5.0103 \times \frac{8.60}{91.4}$$

$$= 0.4714 \text{ กรัม}$$

น้ำหนักของเหลวหลังเสร็จสิ้นปฏิกิริยา

$$\begin{aligned}
 &= (\text{น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา} + \text{กัวอะคอลหลังเสร็จสิ้นปฏิกิริยา}) - (\text{น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา} + \text{น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ของแข็ง}) \\
 &= 34.6153 - (5.0103 + 0.4714) \\
 &= 29.1336 \text{ กรัม}
 \end{aligned}$$

พื้นที่ใต้กราฟของกัวอะคอลก่อนทำปฏิกิริยา (จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS) เท่ากับ 41640332

พื้นที่ใต้กราฟของกัวอะคอลหลังเสร็จสิ้นปฏิกิริยา (จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS) เท่ากับ 29897758

มวลโมเลกุลของกัวอะคอล 124.1 กรัมต่อโมเลกุล

$$\begin{aligned}
 \text{GUA conversion (\%)} &= \left(1 - \frac{29897758}{41640332} \right) \times 100 \\
 &= 28.2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{กัวอะคอลที่ทำปฏิกิริยา} &= 33.87 \times \frac{28.2}{100} \\
 &= 9.5513 \text{ กรัม}
 \end{aligned}$$

กัวอะคอลที่ไม่ทำปฏิกิริยา (GUA unreact)

$$= 33.87 - 9.5513$$

$$= 24.3187 \text{ กรัม}$$

น้ำหนักผลิตภัณฑ์ของเหลว = น้ำหนักของกัวอะคอลที่ทำปฏิกิริยา

$$= 9.5513 \text{ กรัม}$$

น้ำหนักของผลิตภัณฑ์แก๊ส

$$= 38.8803 - 34.6153$$

$$= 4.2650 \text{ กรัม}$$

$$\begin{aligned}
 \text{น้ำหนักผลิตภัณฑ์รวม (total product)} &= \\
 &= \text{น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ของแข็ง} + \text{น้ำหนัก} \\
 &= \text{ผลิตภัณฑ์ของเหลว} + \text{น้ำหนักผลิตภัณฑ์แก๊ส} \\
 &= 0.4714 + 9.5513 + 4.2650 \\
 &= 14.2877 \text{ กรัม} \\
 \text{Liquid yield (\%)} &= \frac{9.5513}{14.2877} \times 100 \\
 &= 66.85 \\
 \text{Solid yield (\%)} &= \frac{0.4714}{14.2877} \times 100 \\
 &= 3.30 \\
 \text{Gas yield (\%)} &= 100 - (66.85 + 3.30) \\
 &= 29.85
 \end{aligned}$$

การคำนวณระดับการไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (% HDO)

$$\text{HDO (\%)} = \frac{\sum n_i}{\sum n_{\text{total}}} \times 100$$

โดยที่ n_i = จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ 0 ถึง 1 อะตอม

n_{total} = จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นทั้งหมด (ยกเว้น GUA ที่ไม่ทำปฏิกิริยา)

ตาราง ข.1 การคำนวณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

ชื่อผลิตภัณฑ์	มวลโมเลกุล (กรัม/โมเลกุล)	พื้นที่ใต้ กราฟ	ร้อยละของ ผลิตภัณฑ์	น้ำหนัก ผลิตภัณฑ์	จำนวนโมล
phenol	94.11	526524	9.02	0.8616	0.0092
methoxybenzene	108.14	54460	0.92	0.0879	0.0008
2-methyl-methoxybenzene	122.16	0	0	0	0
4-methyl-methoxybenzene	108.14	42960	0.74	0.0707	0.0007
2-methylphenol	108.14	174242	2.96	0.2827	0.0026
4-methylphenol	138.16	143459	2.45	0.2340	0.0017
1,2-dimethoxybenzene	138.16	1818995	31.2	2.9802	0.0216
2-methoxy-4- methylphenol	138.16	404081	6.92	0.6610	0.0048
2-methoxy-5- methylphenol	138.16	63127	1.08	0.1032	0.0007
1,2-benzenediol	110.10	2610503	44.7	4.2697	0.0388
รวม		5838351	100	9.5510	0.0808

% HDO =

$$\left(\frac{0.0092 + 0.0008 + 0.0007 + 0.0026 + 0.0017}{0.0808} \right) \times 100$$

$$= \left(\frac{0.015}{0.0808} \right) \times 100$$

$$= 18.6$$

การคำนวณองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลวหลังการไฮโดรตีออกซิเจนชั้น

กลุ่ม phenol + alkyl phenol ได้แก่ phenol, 2-methylphenol และ 4-methylphenol

กลุ่ม methoxy Phenol ได้แก่ 2-methoxy-4-methylphenol และ 2-methoxy-5-methylphenol

กลุ่ม diols ได้แก่ 1,2-benzenediol

กลุ่ม methoxy benzene ได้แก่ methoxybenzene 1,2-dimethoxybenzene และ 4-methyl-methoxybenzene

กลุ่ม dimethoxy benzene ได้แก่ 1,2-dimethoxybenzene

ตัวอย่างการคำนวณ

จากสูตรการคำนวณหาปริมาณของสาร (%)

$$\% \text{ ของสาร A} = \frac{\text{area A}}{\text{total area}} \times 100$$

ปริมาณผลิตภัณฑ์ของกลุ่ม phenol + alkyl phenol (%)

$$= \frac{526524 + 174242 + 143459}{5835351} \times 100$$

$$= 14.5$$

ปริมาณผลิตภัณฑ์ของกลุ่ม methoxy benzene (%)

$$= \frac{42960}{5838351} \times 100$$

$$= 0.74$$

ปริมาณผลิตภัณฑ์ของกลุ่ม methoxy phenol (%)

$$= \frac{404081 + 63127}{5838351} \times 100$$

$$= 8.0$$

ปริมาณผลิตภัณฑ์ของกลุ่ม diols (%)

$$= \frac{2610503}{5838351} \times 100$$

$$= 44.7$$

ปริมาณผลิตภัณฑ์ของกลุ่ม dimethoxy benzene (%)

$$= \frac{1818995}{583851} \times 100$$

$$= 31.2$$

การคำนวณองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์แก๊ส

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-TCD เพื่อหาแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ให้ผลการทดลองดังนี้

แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO)	มีพื้นที่ใต้พีคเท่ากับ	1226.5
แก๊สมีเทน (CH ₄)	มีพื้นที่ใต้พีคเท่ากับ	4583.4
แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO ₂)	มีพื้นที่ใต้พีคเท่ากับ	25779.4
	รวมพื้นที่ใต้พีคเท่ากับ	31589.3

จากสูตร

$$\% \text{ ของสาร A} = \frac{\text{area A}}{\text{total area}} \times 100$$

สามารถคำนวณหาปริมาณของสาร (%) ได้ดังนี้

ปริมาณผลิตภัณฑ์ของแก๊ส CO (%)

$$= \frac{1226.5}{31589.3} \times 100 = 3.90$$

ปริมาณผลิตภัณฑ์ของแก๊ส CH₄ (%)

$$= \frac{4583.4}{31589.3} \times 100 = 14.5$$

ปริมาณผลิตภัณฑ์ของแก๊ส CO₂ (%)

$$= \frac{25779.4}{31589.3} \times 100 = 81.6$$



ภาคผนวก ค.

ข้อมูลการทดลอง

1. ภาวะที่ใช้ในการทดลอง นำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา นำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา นำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา นำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา และ นำหนักผลิตภัณฑ์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิที่ใช้ในการวัดตัวเร่งปฏิกิริยา (%)	เวลาที่ใช้ในไฮโดรเจนเริ่มต้น	เวลาที่ใช้ในการวัดตัวเร่งปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (%)	น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)	น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)	น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)	น้ำหนักผลิตภัณฑ์ (กรัม)		
								น้ำหนักแห้ง	น้ำหนักผลิตภัณฑ์	
NiMo/Y-Al ₂ O ₃	250	10	1	300	5.0001	33.8700	35.4655	9.4023	0.3968	3.4046
NiMo/Y-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0103	33.8700	34.6153	8.2040	0.4714	4.2650
NiMo/Y-Al ₂ O ₃	350	10	1	300	5.0042	33.8700	35.2524	9.3739	0.4805	3.6218
NiMo4Cu/Y-Al ₂ O ₃	250	10	1	300	5.0028	33.8700	38.7239	8.2121	0.3971	0.1474
NiMo4Cu/Y-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0029	33.8700	36.9235	12.0679	0.3293	1.9494
NiMo4Cu/Y-Al ₂ O ₃	350	10	1	300	5.0097	33.8700	35.7774	9.2164	0.7712	3.1023
NiMo4Ce/Y-Al ₂ O ₃	250	10	1	300	5.0131	33.8700	38.0368	6.6647	0.6707	0.8463
NiMo4Ce/Y-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0012	33.8700	35.5628	10.6615	0.5293	3.3084
NiMo4Ce/Y-Al ₂ O ₃	350	10	1	300	5.0099	33.8700	38.6673	9.6842	0.1267	0.2126

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิที่ใช้ในการวัดตัวเร่งปฏิกิริยา (%)	ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น (บาร์)	เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (%)	น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)	น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)	น้ำหนักสารตั้งต้นปฏิกิริยา (กรัม)	น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)	น้ำหนักผลิตภัณฑ์ (กรัม)		
									ของเหลว	ของแข็ง	
NiMo/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0103	33.8700	34.6153	8.2040	8.2040	0.4714	4.2650
NiMo2Cu/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0051	33.8700	36.7290	7.6907	7.6907	0.2047	2.1461
NiMo4Cu/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0029	33.8700	36.9235	12.0679	12.0679	0.3293	1.9494
NiMo8Cu/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0059	33.8700	36.0368	6.1617	6.1617	0.2848	2.8391
NiMo2Ce/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0063	33.8700	36.3797	8.1463	8.1463	0.5164	2.4966
NiMo4Ce/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0012	33.8700	35.5628	10.6615	10.6615	0.5293	3.3084
NiMo8Ce/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0078	33.8700	36.3901	12.5922	12.5922	0.4433	2.4877
NiMo/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	1.0125	33.8700	34.8879	7.5630	7.5630	0.0410	1.2005
NiMo/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0103	33.8700	34.6153	8.2040	8.2040	0.4714	4.2650
NiMo/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	8.4705	33.8700	34.1438	8.4422	8.4422	0.8943	8.1967
NiMo4Cu/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	1.0026	33.8700	34.3707	6.7413	6.7413	0.0419	0.5021
NiMo4Cu/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0029	33.8700	36.9235	12.0679	12.0679	0.3293	1.9494
NiMo4Cu/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	8.4720	33.8700	39.8912	9.8637	9.8637	0.8246	2.4508
NiMo4Ce/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	1.0156	33.8700	32.7890	4.8862	4.8862	0.0361	2.0967

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิที่ใช้ในการวัดตัวเร่งปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	ความดันไอไฮโดรเจนเริ่มต้น (บาร์)	เวลาที่ใช้ใน การทำ ปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (%)	น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)	น้ำหนัก กายอะคอลลที่ทำปฏิกิริยา (กรัม)	น้ำหนักแห้ง		น้ำหนักผลิตภัณฑ์ (กรัม)		
							น้ำหนักแห้ง	น้ำหนัก กายอะคอลลที่ทำปฏิกิริยา (กรัม)	น้ำหนักแห้ง	น้ำหนัก กายอะคอลลที่ทำปฏิกิริยา (กรัม)	ของเหลว
NiMo4Ce/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0012	33.8700	35.5628	10.6615	10.6615	0.5293	3.3084
NiMo4Ce/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	8.4702	33.8700	38.4603	13.5653	13.5653	2.3960	3.8799
NiMo/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0103	33.8700	34.6153	8.2040	8.2040	0.4714	4.2650
NiMo/V-Al ₂ O ₃	300	20	1	300	5.0008	33.8700	35.5361	16.9010	16.9010	0.6697	3.3347
NiMo4Cu/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0029	33.8700	36.9235	12.0679	12.0679	0.3293	1.9494
NiMo4Cu/V-Al ₂ O ₃	300	20	1	300	5.0057	33.8700	35.3910	6.1720	6.1720	0.3071	3.4847
NiMo4Ce/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0012	33.8700	35.5628	10.6615	10.6615	0.5293	3.3084
NiMo4Ce/V-Al ₂ O ₃	300	20	1	300	5.0145	33.8700	35.9991	10.7430	10.7430	0.4301	2.8854
NiMo/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0103	33.8700	34.6153	8.2040	8.2040	0.4714	4.2650
NiMo/V-Al ₂ O ₃	300	10	3	300	5.0051	33.8700	35.7728	12.2099	12.2099	0.5077	3.1023
NiMo/V-Al ₂ O ₃	300	10	6	300	5.0100	33.8700	34.6902	19.2541	19.2541	1.0283	4.1898
NiMo4Cu/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0029	33.8700	36.9235	12.0679	12.0679	0.3293	1.9494
NiMo4Cu/V-Al ₂ O ₃	300	10	3	300	5.0023	33.8700	37.2423	11.6887	11.6887	0.5117	1.6300
NiMo4Cu/V-Al ₂ O ₃	300	10	6	300	5.0026	33.8700	37.1044	16.1626	16.1626	0.4972	1.7682

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิที่ใช้ในการวัดตัวเร่งปฏิกิริยา (%)	ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น (บาร์)	เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (°C)	น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)	น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)	น้ำหนักสารตั้งต้นปฏิกิริยา (กรัม)	น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)	น้ำหนักผลิตภัณฑ์ (กรัม)		
									ของเหลว	ของแข็ง	
NiMo4Ce/Y-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0012	33.8700	35.5628	10.6615	10.6615	0.5293	3.3084
NiMo4Ce/Y-Al ₂ O ₃	300	10	3	300	5.0091	33.8700	35.3394	12.6537	12.6537	0.4090	3.5397
NiMo4Ce/Y-Al ₂ O ₃	300	10	6	300	5.0133	33.8700	34.3924	15.3460	15.3460	0.4735	4.4909



2. องค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์ของเหลวและแก๊สหลังจากการไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของกัวยอะคอล

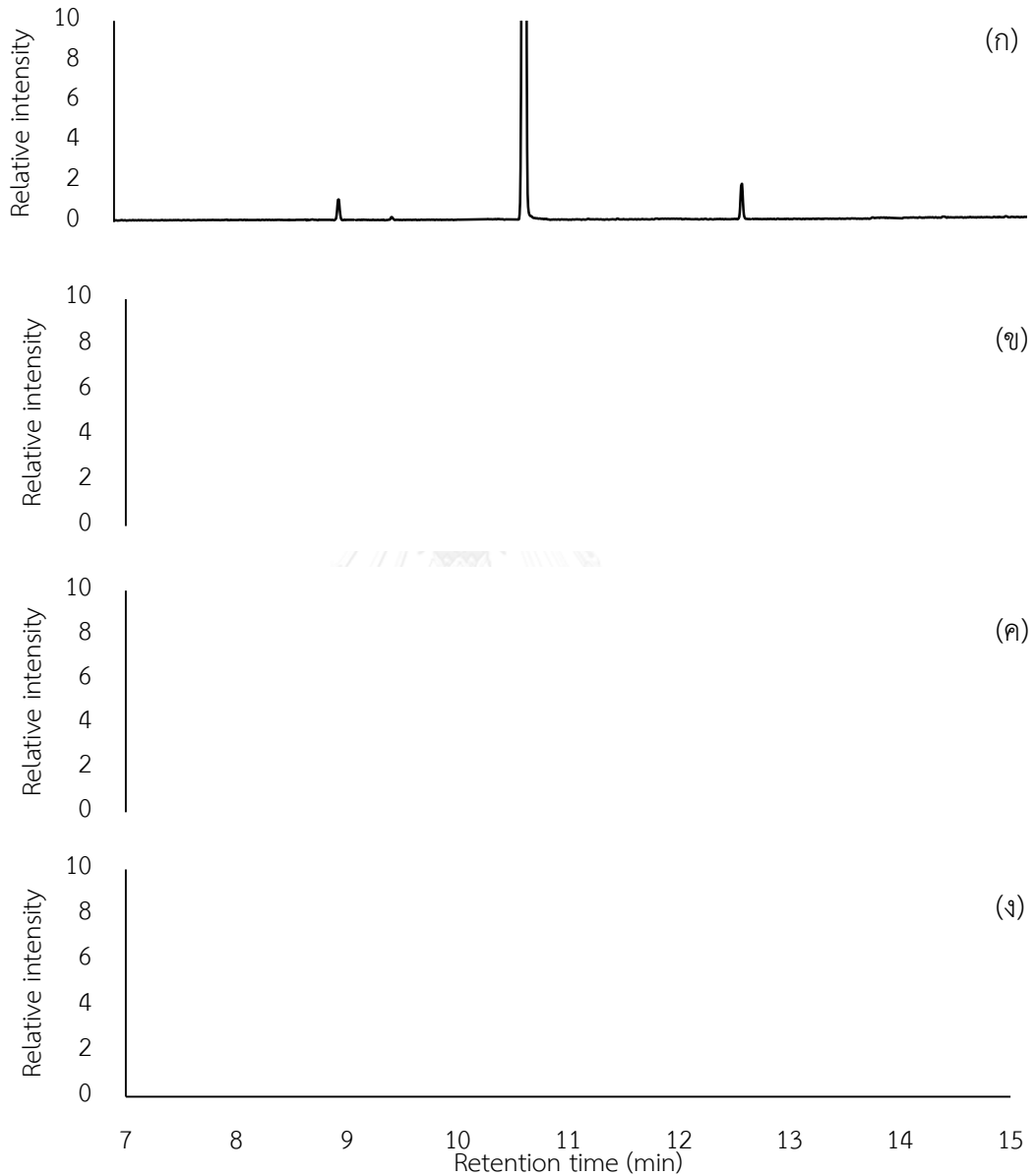
ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา (°C)	ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น (บาร์)	เวลาที่ใช้ในในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (°C)	น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)	องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลว (%)			องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์แก๊ส (%)				
						methoxy phenol	diols	methoxy benzene	dimethoxy benzene	CO	CH ₄	CO ₂	
NiMo/V-Al ₂ O ₃	250	10	1	300	5.0001	10.5	4.50	49.9	0.60	34.5	10.1	89.9	-
NiMo/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0103	15.1	8.00	44.7	0.90	31.2	20.1	79.9	-
NiMo/V-Al ₂ O ₃	350	10	1	300	5.0042	33.9	9.37	28.3	2.73	25.7	3.20	96.8	-
NiMo4Cu/V-Al ₂ O ₃	250	10	1	300	5.0028	33.5	9.00	20.1	2.90	34.5	5.40	94.5	-
NiMo4Cu/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0029	37.2	7.63	27.7	2.77	24.7	10.2	89.8	-
NiMo4Cu/V-Al ₂ O ₃	350	10	1	300	5.0097	35.7	11.4	20.8	2.80	29.3	7.20	92.8	-
NiMo4Ce/V-Al ₂ O ₃	250	10	1	300	5.0131	3.50	6.76	46.7	2.64	40.4	-	100	-
NiMo4Ce/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0012	4.70	8.00	44.3	0.40	43.6	12.7	87.3	-
NiMo4Ce/V-Al ₂ O ₃	350	10	1	300	5.0099	32.5	10.0	13.4	1.40	42.7	5.20	94.8	-
NiMo/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0103	15.1	8.00	44.7	0.90	31.2	20.1	79.9	-
NiMo2Cu/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0051	28.0	5.87	35.3	1.33	29.5	-	100	-
NiMo4Cu/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0029	37.2	7.63	27.7	2.77	24.7	10.2	89.8	-
NiMo8Cu/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0059	31.8	8.07	22.5	1.53	36.1	40.2	59.8	-

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิที่ใช้ในการวัดว่อง	การวัดว่องตัวเร่งปฏิกิริยา (%)	ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น (บาร์)	เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (°C)	น้ำหนัก	องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลว (%)						องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์แก๊ส (%)				
							phenol + alkyl phenol	methoxy phenol	diols	methoxy benzene	dimethoxy benzene	CO	CH ₄	CO ₂			
															phenol	methoxy phenol	diols
NiMo2Ce/V-Al ₂ O ₃	300		10	1	300	5.0063	8.60	8.40	41.0	41.0	0.50	41.5	5.70	94.3	-	-	-
NiMo4Ce/V-Al ₂ O ₃	300		10	1	300	5.0012	4.70	8.00	44.3	44.3	0.40	43.6	12.7	87.3	-	-	-
NiMo8Ce/V-Al ₂ O ₃	300		10	1	300	5.0078	2.35	7.82	45.2	45.2	0.33	44.3	15.5	84.5	-	-	-
NiMo/V-Al ₂ O ₃	300		10	1	300	1.0125	46.5	3.75	-	-	49.0	0.75	-	57.1	42.9	-	-
NiMo/V-Al ₂ O ₃	300		10	1	300	5.0103	15.1	8.00	44.7	44.7	0.90	31.2	20.1	79.9	-	-	-
NiMo/V-Al ₂ O ₃	300		10	1	300	8.4705	9.72	7.78	44.2	44.2	0.90	37.4	-	100	-	-	-
NiMo4Cu/V-Al ₂ O ₃	300		10	1	300	1.0026	56.5	-	-	-	5.0	38.5	10.5	67.4	22.1	-	-
NiMo4Cu/V-Al ₂ O ₃	300		10	1	300	5.0029	37.2	7.63	27.7	27.7	2.77	24.7	10.1	89.9	-	-	-
NiMo4Cu/V-Al ₂ O ₃	300		10	1	300	8.4720	30.3	10.5	27.0	27.0	2.80	24.7	7.30	92.7	-	-	-
NiMo4Ce/V-Al ₂ O ₃	300		10	1	300	1.0156	29.2	5.00	18.8	18.8	1.9	45.1	-	100	-	-	-
NiMo4Ce/V-Al ₂ O ₃	300		10	1	300	5.0012	4.70	8.00	44.3	44.3	0.40	43.6	12.7	87.3	-	-	-
NiMo4Ce/V-Al ₂ O ₃	300		10	1	300	8.4702	13.1	9.00	53.8	53.8	1.3	22.8	20.1	79.9	-	-	-
NiMo/V-Al ₂ O ₃	300		10	1	300	5.0103	15.1	8.00	44.7	44.7	0.90	31.2	20.1	79.9	-	-	-
NiMo/V-Al ₂ O ₃	300		20	1	300	5.0008	10.0	11.6	51.9	51.9	2.20	24.3	-	100	-	-	-

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิที่ใช้ในการวัด ปฏิกิริยา (°C)	ความดัน ไฮโดรเจน เริ่มต้น (บาร์)	เวลาที่ใช้ ในการทำ ปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (°C)	น้ำหนัก ตัวเร่ง ปฏิกิริยา (กรัม)	องค์ประกอบใน ผลิตภัณฑ์ของเหลว (%)				องค์ประกอบใน ผลิตภัณฑ์แก๊ส (%)			
						phenol + alkyl phenol	methoxy phenol	diols	methoxy benzene	dimethoxy benzene	CO	CH ₄	CO ₂
NiMo4Cu/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0029	37.2	7.63	27.7	2.77	24.7	10.1	89.9	-
NiMo4Cu/V-Al ₂ O ₃	300	20	1	300	5.0057	37.8	3.60	23.0	1.80	33.8	-	100	-
NiMo4Ce/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0012	4.70	8.00	44.3	0.40	43.6	12.7	87.3	-
NiMo4Ce/V-Al ₂ O ₃	300	20	1	300	5.0145	4.73	8.00	43.3	0.37	43.6	-	100	-
NiMo/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0103	15.1	8.00	44.7	0.90	31.2	20.1	79.9	-
NiMo/V-Al ₂ O ₃	300	10	3	300	5.0051	23.1	8.58	40.4	1.52	26.4	10.2	89.8	-
NiMo/V-Al ₂ O ₃	300	10	6	300	5.0100	17.6	9.42	58.3	4.76	9.92	10.7	89.3	-
NiMo4Cu/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0029	37.2	7.63	27.7	2.77	24.7	10.1	89.9	-
NiMo4Cu/V-Al ₂ O ₃	300	10	3	300	5.0023	39.6	7.00	31.5	3.50	18.4	1.40	98.6	-
NiMo4Cu/V-Al ₂ O ₃	300	10	6	300	5.0026	31.8	7.10	42.9	2.10	16.1	1.40	98.6	-
NiMo4Ce/V-Al ₂ O ₃	300	10	1	300	5.0012	4.70	8.00	44.3	0.40	43.6	12.7	87.3	-
NiMo4Ce/V-Al ₂ O ₃	300	10	3	300	5.0091	14.4	7.69	43.8	2.01	32.0	-	100	-
NiMo4Ce/V-Al ₂ O ₃	300	10	6	300	5.0133	29.5	8.20	38.8	2.60	20.9	-	100	-

ภาคผนวก ง.

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบที่เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์เหลว
ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ-แมสสเปกโตรมิเตอร์ (GC-MS)



รูปที่ ค.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบที่เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์เหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ-แมสสเปกโตรมิเตอร์ (ก) ก่อนการไฮโดรดีออกซิจีเนชัน และหลังการไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกัวยอะคอลสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา (ข) NiMo/ γ -Al₂O₃ (ค) NiMo₄Cu/ γ -Al₂O₃ และ (ง) NiMo₄Ce/ γ -Al₂O₃.

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายปฏิพัทธ์ แสงนิกุล เกิดวันที่ 9 มีนาคม พุทธศักราช 2535 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนมหาวชิราวุธ จังหวัดสงขลา ในปีพุทธศักราช 2553 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ในปีพุทธศักราช 2557 และเข้าศึกษาต่อระดับปริญญาโทในหลักสูตร วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยในปีการศึกษา 2557 และได้เข้าร่วมการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ ได้แก่

- The 2nd International Symposium on Catalytic Science and Technology in Sustainable Energy and Environment ในวันที่ 11-14 ตุลาคม 2559 ณ เมืองเทียนจิน สาธารณรัฐประชาชนจีน

- ASCON-IEEChE 2016 THE 5TH ASIAN CONFERENCE ON INNOVATIVE ENERGY&ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING ในวันที่ 13-16 พฤศจิกายน 2559 ณ เมืองโยโกยาม่า ประเทศญี่ปุ่น

- The 23rd PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers and The 8th Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology ในวันที่ 23 พฤษภาคม 2560 ณ โรงแรมปทุมวัน ปริ้นเซส กรุงเทพมหานคร