

ไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของสารประกอบฟีนอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS_2 และ NiMoS_2
แบบไม่มีตัวรองรับ



นางสาวดุษฎี ตำนานทอง

ศูนย์วิทยุทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต


สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

HYDRODEOXYGENATION OF PHENOLIC COMPOUNDS OVER UNSUPPORTED
CoMoS₂ AND NiMoS₂ CATALYSTS



Miss Dusadee Tumnantong

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 2009

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ไฮโดรดีออกซิจีเนชันของสารประกอบฟีนอลบนตัวเร่ง
ปฏิกิริยา CoMoS_2 และ NiMoS_2 แบบไม่มีตัวรองรับ

โดย

นางสาวดุชนฎี ตำนานทอง

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

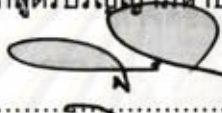
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ

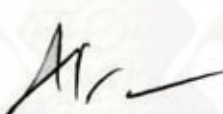
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม


ดร.บุญญาวัฒน์ อยู่สุข

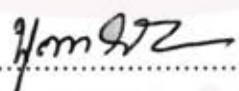
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

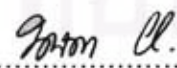

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

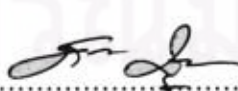
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


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


..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)


..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ดร.บุญญาวัฒน์ อยู่สุข)


..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นพิตา นิลุชีระนันท์)


..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.สุชาดา บุตรนาค)

ดุษฎี ตำนานทอง : ไฮโดรดีออกซิเจเนชันของสารประกอบฟีนอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS_2 และ NiMoS_2 แบบไม่มีตัวรองรับ. (HYDRODEOXYGENATION OF PHENOLIC COMPOUNDS OVER UNSUPPORTED CoMoS_2 AND NiMoS_2 CATALYSTS) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ศ.ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วมคร.บุญญาวัฒน์ อยู่สุข, 81 หน้า.

น้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสและลิกวิแฟกชันนั้น มักมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบประมาณ 10-50 เปอร์เซ็นต์โดยมวล โดยเฉพาะสารประกอบฟีนอล ดังนั้นจึงเลือกปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันมาใช้กำจัดออกซิเจนออกจากน้ำมันชีวภาพออกมาในรูปของน้ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน คือ MoS_2 และมีการเติมตัวส่งเสริม (นิกเกิลและโคบอลต์) ในงานวิจัยนี้เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 แบบไม่มีตัวรองรับจากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดตโดยใช้สารละลายอินทรีย์ น้ำ และแก๊สไฮโดรเจนร่วมด้วย ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ทดสอบในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันของสารประกอบฟีนอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักในน้ำมันชีวภาพ ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันของฟีนอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ พบว่า กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันของฟีนอลนั้นต้องผ่าน 2 ปฏิกิริยาหลัก คือ ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสและปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน และได้ผลิตภัณฑ์ดังนี้ เบนซีน ไซโคลเฮกซะโนน ไซโคลเฮกซีน และไซโคลเฮกเซน นอกจากนี้ ร้อยละการเปลี่ยนไปของฟีนอลและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ขึ้นกับชนิดของตัวส่งเสริมและภาวะในการทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{Ni}) = 0.30$ แสดงการเลือกเกิดของไซโคลเฮกเซนสูงที่สุด บอกเป็นนัยว่าปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันของฟีนอลเกิดผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเป็นส่วนใหญ่ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS_2 ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Co}/(\text{Mo}+\text{Co})$ ต่างๆ แสดงการเลือกเกิดของเบนซีนสูงที่สุด บอกเป็นนัยว่าปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันของฟีนอลเกิดผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสเป็นส่วนใหญ่

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....
ปีการศึกษา.....2552.....

ลายมือชื่อ.....ดุษฎี ตำนานทอง.....
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

5172291623 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : Hydrodeoxygenation / Phenol / MoS_2 / NiMoS_2 / CoMoS_2 /
Unsupported catalyst

DUSADEE TUMNANTONG : HYDRODEOXYGENATION OF PHENOLIC
COMPOUNDS OVER UNSUPPORTED CoMoS_2 AND NiMoS_2 CATALYSTS.
THESIS ADVISOR : PROF. PATTARAPAN PRASASSARAKICH, Ph.D., THESIS
CO-ADVISOR : BOONYAWAN YOOSUK, Ph.D., 81 pp.

Bio-oil from biomass fast pyrolysis or liquefaction usually consists of high oxygen content compounds (10-50 wt%) especially phenolic compounds. Therefore, the oxygen in oil could be removed in the form of water via hydrodeoxygenation (HDO). Catalysts containing Mo as an active element and Ni or Co as a promoter have been used intensively for HDO process. In this present study, unsupported Mo based sulfide catalysts were prepared from ammonium tetrathiomolybdate (ATTM) and nickel nitrate by using a hydrothermal synthesis method involving water, organic solvent and hydrogen. The activity of these catalysts was investigated for hydrodeoxygenation (HDO) of phenolic compounds as the major portion of oxygenated species in bio-oil. In this work, the HDO of phenol was carried out in a batch reactor. The results revealed that HDO of phenol proceeded through two major pathways (hydrogenolysis and hydrogenation) and their products were benzene, cyclohexanone, cyclohexene and cyclohexane. Phenol conversion and product selectivity were strongly dependent on type of promoter and HDO reaction conditions. The NiMoS_2 catalyst with Ni/(Mo+Ni) ratio of 0.30 displayed the highest selectivity toward cyclohexane, suggesting that the HDO of phenol proceeded through the major pathway of hydrogenation. The CoMoS_2 catalysts with various Co/(Mo+Co) ratio exhibited the highest selectivity toward benzene, suggesting that the HDO of phenol proceeded through the major pathway of hydrogenolysis.

Department :Chemical Technology...

Field of Study : ...Chemical Technology...

Academic Year :2009.....

Student's Signature Dusadee Tumnantong

Advisor's Signature Prof. Pattarapan Prasassarakich

Co-Advisor's Signature Boonyawan Yoosuk

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรพรณ ประศาสน์สารกิจ และ ดร.บุญญาวัฒน์ อยู่สุข ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำการทำวิจัย ตลอดจนให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์สำเร็จลุล่วงไปด้วยดียิ่ง รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำ

งานวิจัยเรื่อง “ไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของสารประกอบฟีนอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS_2 และ NiMoS_2 แบบไม่มีตัวรองรับ” สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนจาก ศูนย์วิจัยเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง (Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advance Materials) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่สนับสนุนทุนวิจัยตลอดการศึกษา

ขอขอบพระคุณ พี่ๆนักวิจัยที่ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (National Metal and Materials Technology Center: MTEC) ที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกและช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือ รวมถึงคำแนะนำและข้อคิดดีๆที่เป็นประโยชน์ในการทำงาน

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นพิตา วิทยะธีระนันท์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ดร.สุชาดา บุตรนาค กรรมการจากภายนอกมหาวิทยาลัย ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ พี่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่อยู่เบื้องหลังที่ได้ให้กำลังใจ ให้คำปรึกษา คำแนะนำ และการสนับสนุนด้านต่างๆ เสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

| | หน้า |
|---|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย..... | ง |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... | จ |
| กิตติกรรมประกาศ..... | ฉ |
| สารบัญ..... | ช |
| สารบัญตาราง..... | ฌ |
| สารบัญภาพ..... | ญ |
| บทที่ | |
| 1 บทนำ..... | 1 |
| 1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ..... | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย..... | 2 |
| 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย..... | 2 |
| 1.4 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย..... | 2 |
| 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย..... | 3 |
| 2 ทฤษฎีและวารสารปริทรรศน์..... | 4 |
| 2.1 ชีวมวล..... | 4 |
| 2.2 น้ำมันชีวภาพ..... | 8 |
| 2.3 ปฏิกริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน..... | 10 |
| 2.4 การเร่งปฏิกริยาวิวิธพันธุ์..... | 12 |
| 2.5 ตัวเร่งปฏิกริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์..... | 16 |
| 2.6 ตัวเร่งปฏิกริยาสำหรับปฏิกริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน..... | 22 |
| 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... | 24 |
| 3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง..... | 30 |
| 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง..... | 30 |
| 3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี..... | 31 |
| 3.3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย..... | 32 |
| 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง..... | 37 |
| 4.1 ผลของเวลา..... | 37 |
| 4.2 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกริยา..... | 40 |

| บทที่ | หน้า |
|--|------|
| 4.3 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิลต่อโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 42 |
| 4.4 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของโคบอลต์ต่อโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 45 |
| 4.5 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เชิงการค้าและ MoS_2 ที่เตรียมได้..... | 48 |
| 4.6 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 50 |
| 4.7 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา..... | 52 |
| 5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ..... | 60 |
| 5.1 สรุปผลการทดลอง..... | 60 |
| 5.2 ข้อเสนอแนะ..... | 63 |
| รายการอ้างอิง..... | 64 |
| ภาคผนวก..... | 69 |
| ภาคผนวก ก การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว..... | 70 |
| ภาคผนวก ข การคำนวณและข้อมูลการทดลอง..... | 74 |
| ภาคผนวก ค ข้อมูลดิบจากแก๊สโครมาโทกราฟี..... | 75 |
| ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์..... | 81 |

สารบัญตาราง

| ตาราง | หน้า |
|--|------|
| 2.1 การประเมินศักยภาพพลังงานจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรปีเพาะปลูก 2546/47..... | 6 |
| 2.2 สมบัติของน้ำมันชีวภาพจากการไพโรไลซิสไม้และน้ำมันเชื้อเพลิงหนัก..... | 8 |
| 2.3 สมบัติของน้ำมันชีวภาพและน้ำมันชีวภาพที่ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน..... | 10 |
| 2.4 ตัวอย่างสารร่องไวนและปฏิกิริยาที่เร่ง..... | 12 |
| 2.5 ตัวอย่างของตัวรองรับและตัวส่งเสริม..... | 12 |
| 2.6 การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพด้วย GC/MS จากการแปรรูปขาน้อยด้วยภาวะเหนือวิกฤตโดยเปลี่ยนความเข้มข้นของเอทานอลในน้ำ..... | 25 |
| 2.7 การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพด้วย GC/MS จากการแปรรูปกะลาปาล์มน้ำมันด้วยภาวะเหนือวิกฤตในสารละลายเอทานอล..... | 26 |
| 4.1 ผลของเวลาที่มีต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอล..... | 38 |
| 4.2 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS ₂ ต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอล..... | 40 |
| 4.3 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิลต่อโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS ₂ | 43 |
| 4.4 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของโคบอลต์ต่อโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS ₂ | 46 |
| 4.5 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา MoS ₂ เติงการค้ำและตัวเร่งปฏิกิริยา MoS ₂ ที่เตรียมได้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอล..... | 49 |
| 4.6 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆ..... | 51 |
| 4.7 พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS ₂ แบบต่างๆ จากการวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีบีที..... | 55 |
| 4.8 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆ..... | 59 |

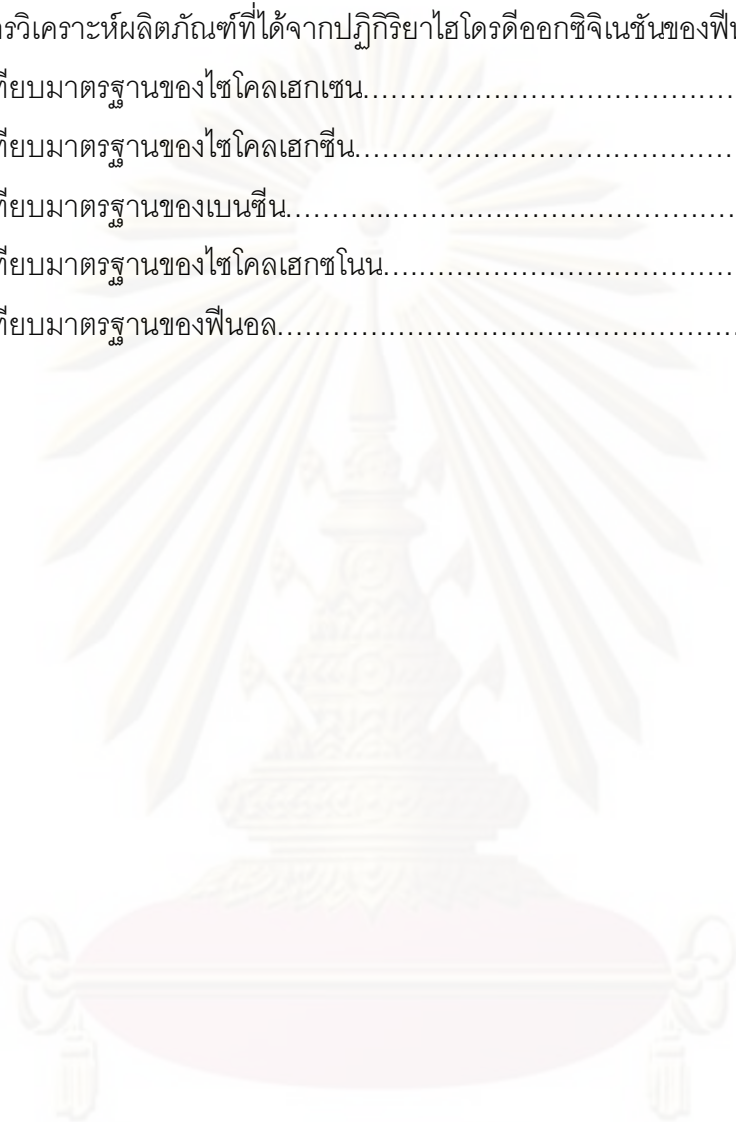
ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญภาพ

| ภาพประกอบ | หน้า |
|---|------|
| 2.1 แหล่งพลังงานหมุนเวียนของชีวมวล..... | 4 |
| 2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจเนชันของฟีนอล..... | 11 |
| 2.3 โครงสร้างของ MoS ₂ แบบแซนวิชระหว่าง S-Mo-S และช่องว่างระหว่างชั้น..... | 17 |
| 2.4 โมเดลของโมเลกุลแสดงตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์ใน Stack ของโมลิบดีนัมซัลไฟด์และการดูดซับไดเบนไซโทโอฟิน..... | 18 |
| 2.5 โมเดล Rim-Edge ของอนุภาค MoS ₂ | 19 |
| 2.6 การอธิบายผลของตัวส่งเสริมของโคบอลต์ใน Co-Mo/γ-Al ₂ O ₃ | 20 |
| 2.7 แผนภาพแสดงโมเดลขั้นเดียว..... | 21 |
| 2.8 แผนภาพโมเดลแบบสอดแทรก..... | 22 |
| 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ Parr Reactor Model 4843..... | 30 |
| 4.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจเนชันของฟีนอล..... | 37 |
| 4.2 ผลของเวลาต่อร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอลและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์.. | 39 |
| 4.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอลและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์..... | 41 |
| 4.4 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของNi/(Mo+Ni) ในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS ₂ ต่อร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอลและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์..... | 44 |
| 4.5 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของCo/(Mo+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS ₂ ต่อร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอลและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์..... | 47 |
| 4.6 การเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS ₂ เซิงการค้ำและ MoS ₂ เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM ในปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจเนชันของฟีนอล..... | 49 |
| 4.7 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS ₂ , NiMoS ₂ , NiS และ CoMoS ₂ ต่อร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอลและการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์..... | 51 |
| 4.8 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni)โดยเทียบกับโมลิบดีนัมซัลไฟด์ทางการค้ำ..... | 53 |
| 4.9 ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายของไนโตรเจนและการกระจายตัวขนาดรูพรุนของ MoS ₂ เซิงการค้ำ, MoS ₂ และ NiMoS ₂ (Ni/Mo+Ni = 0.1)..... | 56 |
| 4.10 ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายของไนโตรเจนและการกระจายตัวขนาดรูพรุนของ NiMoS ₂ อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/Mo+Ni = 0.20, 0.30 และ 0.60..... | 57 |

| ภาพประกอบ | หน้า |
|--|------|
| 4.11 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ Commercial MoS ₂ , MoS ₂ , NiMoS ₂ และ CoMoS ₂ | 59 |
| ก.1 ผลการวิเคราะห์ผลึกภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอล..... | 70 |
| ก.2 เส้นเทียบมาตรฐานของไซโคลเฮกเซน..... | 71 |
| ก.3 เส้นเทียบมาตรฐานของไซโคลเฮกซีน..... | 71 |
| ก.4 เส้นเทียบมาตรฐานของเบนซีน..... | 72 |
| ก.5 เส้นเทียบมาตรฐานของไซโคลเฮกซอิน..... | 72 |
| ก.6 เส้นเทียบมาตรฐานของฟีนอล..... | 73 |



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียน (Renewable sources) ภายในประเทศที่ได้รับความสนใจอย่างมาก ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวลนั้น ประกอบด้วยสารประกอบฟีนอลเป็นจำนวนมาก เนื่องจากสารประกอบฟีนอลนั้นมีการแทรกตัวอยู่ในโครงสร้างดั้งเดิมของชีวมวลและมีความเสถียรค่อนข้างมาก จึงทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสยังคงมีสารประกอบฟีนอลอยู่ โดยสารประกอบฟีนอลนี้มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบส่งผลให้สมบัติของน้ำมันเปลี่ยนไป ได้แก่ ความหนืด ความเสถียรต่อออกซิเดชันและความร้อน เป็นต้น จึงทำให้ไม่สามารถนำน้ำมันจากการแปรรูปชีวมวลมาผสมกับเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนที่ใช้อยู่ในปัจจุบันได้ ปฏิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันเป็นกระบวนการสำคัญในการกำจัดออกซิเจนออกจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจน ปฏิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันจึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจสำหรับลดปริมาณออกซิเจนในน้ำมันและสามารถนำน้ำมันจากชีวมวลมาใช้เป็นพลังงานทางเลือกในอนาคตต่อไป โดยปฏิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันนั้นเป็นการกำจัดออกซิเจนในองค์ประกอบของน้ำมันออกมาในรูปของน้ำและมีการใช้แก๊สไฮโดรเจนเข้าร่วมทำปฏิริยาด้วย

สำหรับตัวเร่งปฏิริยานั้นเป็นสารที่เติมลงไปในปฏิริยาเพื่อทำให้ปฏิริยาเกิดเร็วขึ้น หรือทำให้อัตราปฏิริยาเร็วขึ้น จึงมีการนำตัวเร่งปฏิริยามาใช้ในปฏิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ตัวเร่งปฏิริยาที่ได้รับความนิยมคือ โมลิบดีนัมในรูปของซัลไฟด์ ซึ่งมีความว่องไวกว่าในรูปของออกไซด์ จึงนำมาศึกษาในงานวิจัยนี้ โดยศึกษาผลของตัวเร่งปฏิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์ (MoS_2) แบบไม่มีตัวรองรับต่อปฏิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของสารประกอบฟีนอลโดยพิจารณาจากร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารประกอบฟีนอล นอกจากนี้ยังมีการศึกษาผลของตัวส่งเสริม (Promoter) คือ โคบอลต์และนิกเกิล โดยศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของตัวส่งเสริมต่อโมลิบดีนัม ที่เหมาะสมในการทำปฏิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน เนื่องจากตัวส่งเสริมนั้นมีส่วนช่วยในการเพิ่มอัตราปฏิริยาด้วย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของสารประกอบฟีนอล
2. ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS_2 และ NiMoS_2 แบบไม่มีตัวรองรับต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของสารประกอบฟีนอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS_2 และ NiMoS_2 และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว
2. ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันพร้อมทั้งเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของซัลไฟด์และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้า คือร้อยละการเปลี่ยนและสัดส่วนการเลือกเกิดปฏิกิริยา
3. วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS_2 และ NiMoS_2

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ค้นคว้าเอกสารและข้อมูลที่เกี่ยวข้องทั้งในและต่างประเทศ
2. จัดเตรียมเครื่องมืออุปกรณ์การทดลองและสารเคมี
3. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS_2 และ NiMoS_2 แบบไม่มีตัวรองรับจากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอมอลิเบต (Ammonium tetrathiomolybdate: ATTM)
4. ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของสารประกอบฟีนอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาและวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลว
 - เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีแบบ Mass Spectroscopy
 - เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography : GC)
5. ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน คือร้อยละการเปลี่ยนและการเลือกเกิดปฏิกิริยา (Selectivity)
 - ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา
 - เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

- อัตราส่วนโดยโมลของตัวส่งเสริม (Promoter) คือโคบอลต์และนิกเกิลต่อโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยา
6. เปรียบเทียบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของซัลไฟด์ (อัตราส่วนโดยโมลของตัวส่งเสริมที่เหมาะสม) และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้าสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน
 7. วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา
 - เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction: XRD)
 - การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (Brunauer Emmett Teller: BET)
 - การวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope: TEM)
 8. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดออกซิเจนออกจากสารประกอบฟีนอลได้ เพื่อประยุกต์และพัฒนาน้ำมันชีวภาพให้สามารถนำมาใช้เป็นพลังงานทางเลือกในอนาคตได้

บทที่ 2

ทฤษฎีและวารสารปริทรรศน์

2.1 ชีวมวล (Biomass)

ชีวมวล (Biomass) หมายถึง สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ โดยทั่วไปหมายถึงสิ่งมีชีวิตประเภทต้นไม้และพืช เช่น ไม้ยางพารา ต้นข้าวโพด ปาล์ม มันสำปะหลัง และ อ้อย ฯลฯ และเศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรหรือกากจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมการเกษตร เช่น ชานอ้อย ชังข้าวโพด เปลือกไม้ยูคาลิปตัส แกลบ กากปาล์ม กากมันสำปะหลัง และกะลามะพร้าว รวมถึงพลังงานที่ได้จากสิ่งปฏิกูลของสัตว์ ชีวมวลสามารถเปลี่ยนรูปเป็นพลังงานได้ เพราะในขั้นตอนของการเจริญเติบโตนั้น พืชใช้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำและเปลี่ยนพลังงานจากแสงอาทิตย์โดยผ่านกระบวนการสังเคราะห์แสง ได้เป็นแป้งและน้ำตาล แล้วกักเก็บไว้ตามส่วนต่าง ๆ ของพืช การนำพืชมาเป็นเชื้อเพลิงจึงได้พลังงานดังกล่าวออกมา และปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กลับคืนสู่บรรยากาศ วนเวียนเป็นวัฏจักร [1]



รูปที่ 2.1 แหล่งพลังงานหมุนเวียนของชีวมวล [2]

ในปัจจุบันหลายประเทศทั่วโลกได้ให้ความสนใจชีวมวลเพื่อนำมาใช้เป็นแหล่งพลังงานทางเลือกใหม่ด้วยเหตุผลต่างๆ ดังนี้ [3]

1. ชีวมวลเป็นพลังงานหมุนเวียนที่ไม่มีวันหมดไป เพราะวงจรการผลิตชีวมวลคือวงจรของพืชที่มีระยะเวลาสั้น ต่างจากน้ำมันหรือถ่านหินที่ต้องอาศัยการทับถมกันเป็นเวลาหลายล้านปี
2. ชีวมวลสามารถผลิตได้ภายในประเทศ เกษตรกรจะมีรายได้เพิ่มขึ้นจากการจำหน่ายชีวมวลสู่ผู้ใช้ และยังช่วยลดการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศได้อีกด้วย
3. ชีวมวลมีปริมาณกำมะถัน ไนโตรเจน และโลหะต่ำกว่าเชื้อเพลิงฟอสซิลมาก
4. การใช้ชีวมวลในการผลิตความร้อนหรือไฟฟ้าจะไม่เพิ่มปริมาณสุทธิของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศโลก ในกรณีที่เรามีการผลิตชีวมวลขึ้นมาเพื่อทดแทนชีวมวลที่ได้ใช้ไป เพราะจะทำให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ถูกหมุนเวียนมาใช้ในชีวมวลที่ผลิตใหม่เท่ากับปริมาณก๊าซที่ถูกผลิตจากการเผาไหม้ชีวมวลนั้นๆ เนื่องจากพืชต้องหายใจเพื่อเอาก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปใช้ในการเจริญเติบโต

จากเหตุผลดังกล่าวชีวมวลจึงได้รับการยอมรับอย่างกว้างขวางและนำมาใช้เป็นพลังงานทางเลือกเพื่อนำมาผลิตพลังงานต่อไป

กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน (พพ.) ซึ่งเป็นหน่วยงานหลักของประเทศไทยในด้านพลังงานหมุนเวียน ได้ทำการสำรวจศักยภาพของวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรของพืช 10 ชนิดหลักของประเทศ ดังตารางที่ 2.1 โดยได้พิจารณาถึงความเป็นไปได้ในการเก็บหรือนำวัสดุเหล่านั้นกลับมาใช้ตามสภาพความเป็นจริง พบว่า ในปี 2543 ประเทศไทยมีปริมาณวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรรวม 63 ล้านตัน และมีการนำไปใช้งานเป็นเชื้อเพลิงและอื่นๆ เพียง 16 ล้านตันเท่านั้น ส่วนที่ยังไม่ได้ถูกนำมาใช้และมีศักยภาพในการให้พลังงานนั้นมีสูงถึง 42 ล้านตัน และหากนับรวมถึงแก๊สชีวภาพที่ได้จากมูลสัตว์ ขยะ และน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม มาประกอบการประเมิน และได้คิดเผื่อถึงความเป็นไปได้ทุกอย่างในการนำพลังงานกลับมาใช้จริงแล้ว พบว่า ในปี 2543 เพียงปีเดียว ประเทศไทยมีศักยภาพของพลังงานชีวมวลถึง 650×10^9 เมกะจูล เทียบเท่ากับพลังงานความร้อนที่ได้จากน้ำมันดีเซลหมุนเร็วปริมาณ 17,850 ล้านลิตร (ในปี 2545 ประเทศไทยใช้น้ำมันดีเซลทั้งปีรวม 15,970 ล้านลิตร)

โดยส่วนเหลือจากอ้อย เช่นชานอ้อยหรือยอดและใบอ้อย แกลบและฟางข้าว และส่วนเหลือของปาล์มน้ำมัน เช่น กะลา ทะลาย หรือเส้นใยปาล์ม จัดเป็นกลุ่มชีวมวลที่มีสัดส่วนสูงที่สุด คิดเป็น 85% ของศักยภาพชีวมวลทั้งหมดของประเทศ ปัจจุบันในประเทศไทยมีผู้ผลิตไฟฟ้าจากชีวมวลแล้วไม่ต่ำกว่า 20 ราย ซึ่งจะพบในภาคอุตสาหกรรมประเภทที่ใช้กากอ้อยและแกลบเป็นเชื้อเพลิงหลัก [4]

ตารางที่ 2.1 การประเมินศักยภาพพลังงานจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร, ปี 2546/47 [5-8]

| ชนิด | วัสดุเหลือใช้ | แฟกเตอร์ของ | ปริมาณ | แฟกเตอร์ | ปริมาณ | ค่า | พลังงาน |
|----------------|-----------------------|-----------------------|---|--|---|-------|---------|
| | | การใช้เป็น พลังงาน | วัสดุ เหลือใช้ที่ ใช้เป็น พลังงาน (10 ⁶ กก.) | วัสดุ เหลือใช้ ที่ยังไม่มี การใช้ | วัสดุเหลือ ใช้ที่ยังไม่ มีการใช้ (10 ⁶ กก.) | | |
| 1. อ้อย | ชานอ้อย | 0.793 | 12,344 | 0.207 | 3,222 | 14.40 | 46,401 |
| | ส่วนยอดและ ใบ | 0.000 | 0 | 0.986 | 15,929 | 17.39 | 277,006 |
| 2. ข้าว | แกลบ | 0.507 | 2,819 | 0.493 | 2,741 | 14.27 | 39,112 |
| | ฟาง (ส่วนบน) | 0.000 | 0 | 0.684 | 7,391 | 10.24 | 75,679 |
| 3. ปาล์มน้ำมัน | ทะลายปาล์ม | 0.030 | 42 | 0.584 | 814 | 17.86 | 14,535 |
| | เส้นใยปาล์ม | 0.858 | 411 | 0.134 | 64 | 17.62 | 1,130 |
| | กะลาปาล์ม | 0.588 | 94 | 0.037 | 6 | 18.46 | 109 |
| | ก้าน | 0.000 | 0 | 1.000 | 8,479 | 9.83 | 83,345 |
| 4. มะพร้าว | ทะลายตัวผู้ | 0.000 | 0 | 1.000 | 759 | 16.33 | 12,389 |
| | เปลือก | 0.289 | 146 | 0.595 | 302 | 16.23 | 4,894 |
| | กะลามะพร้าว | 0.413 | 93 | 0.378 | 85 | 17.93 | 1,518 |
| | ทะลาย | 0.144 | 10 | 0.843 | 58 | 15.40 | 891 |
| | มะพร้าว ทางมะพร้าว | 0.159 | 50 | 0.809 | 255 | 16.00 | 4,077 |
| 5. มันสำปะหลัง | ลำต้น | 0.000 | 0 | 0.407 | 683 | 18.42 | 12,577 |
| 6. ข้าวโพด | ซังข้าวโพด | 0.193 | 226 | 0.670 | 784 | 18.04 | 14,142 |
| 7. ถั่วลิสง | เปลือก | 0.000 | 0 | 1.000 | 45 | 12.66 | 564 |
| 8. ฝ้าย | ลำต้น | 0.000 | 0 | 1.000 | 116 | 14.49 | 1,686 |
| 9. ถั่วเหลือง | ลำต้น, ใบ, เปลือก | 0.007 | 6 | 0.760 | 646 | 19.44 | 12,551 |
| | ใบ, ต้น | 0.118 | 21 | 0.648 | 115 | 19.23 | 2,215 |
| รวมทั้งหมด | | | | | | | 604,822 |

- ที่มา :
1. "แฟกเตอร์ของการใช้เป็นพลังงาน" และ "แฟกเตอร์วัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการนำไปใช้" สำหรับใบและยอดอ้อย ฟางข้าว ต้นมันสำปะหลัง ซังข้าวโพด และวัสดุเหลือใช้จากถั่วเหลืองและข้าวฟ่าง : กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, การศึกษาศักยภาพและรูปแบบการใช้พลังงานในการเพาะปลูก, 2535.
 2. "แฟกเตอร์ของการใช้เป็นพลังงาน" และ "แฟกเตอร์วัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการนำไปใช้" สำหรับชานอ้อย : Black & Veatch(Thailand), Thailand Biomass-Based Power Generation and Cogeneration within Small Rural Industries (Progress report), 1999.
 3. "แฟกเตอร์ของการใช้เป็นพลังงาน" และ "แฟกเตอร์วัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการนำไปใช้" สำหรับปาล์มน้ำมัน: กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, รายงานผลการสำรวจวัสดุเหลือใช้จากปาล์มน้ำมัน, 2538.
 4. "แฟกเตอร์ของการใช้เป็นพลังงาน" และ "แฟกเตอร์วัสดุเหลือใช้ที่ยังไม่มีการนำไปใช้" สำหรับมะพร้าว: กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, รายงานผลการสำรวจวัสดุเหลือใช้จากมะพร้าว, 2537.
 5. "แฟกเตอร์ของการใช้เป็นพลังงาน" สำหรับแกลบ : กรมพัฒนาและส่งเสริม พลังงาน, รายงานพลังงานของประเทศไทย, 2544.

การแปรรูปชีวมวล [9-12] ให้เป็นแหล่งพลังงานกระทำได้โดยใช้เทคโนโลยีการแปรรูป 2 แบบคือ

1. กระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางชีวเคมี (Biochemical conversion process) เช่น การหมัก (fermentation) โดยใช้การย่อยสลายแบบไม่ใช้ออกซิเจน (Anaerobic digestion)

2. กระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้ความร้อน (Thermochemical conversion process) สามารถจำแนกออกเป็นกระบวนการย่อยได้อีก 4 กระบวนการ คือ

ก) กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) คือการย่อยสลายโมเลกุลด้วยความร้อนในบรรยากาศที่ปราศจากออกซิเจนเพื่อผลิตก๊าซและน้ำมัน

ข) กระบวนการทำให้เป็นของเหลว (Liquefaction) คือการย่อยสลายโมเลกุลด้วยความร้อนร่วมกับการใช้ตัวทำละลายเพื่อผลิตน้ำมันเป็นผลิตภัณฑ์หลัก

ค) กระบวนการแกซิฟิเคชัน (Gasification) คือการย่อยสลายโมเลกุลด้วยความร้อนเพื่อผลิตก๊าซสังเคราะห์คือ ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

ง) กระบวนการเผาไหม้ (Combustion) คือการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างรวดเร็วของเชื้อเพลิงประกอบด้วย การเกิดความร้อนหรือความร้อนและแสงสว่าง การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงที่สมบูรณ์จะเป็นไปได้ก็ต่อเมื่อมีปริมาณออกซิเจนเต็มให้เพียงพอ

ลักษณะความแตกต่างของแต่ละกระบวนการนั้นขึ้นอยู่กับภาวะที่ใช้ในการดำเนินการและวัตถุประสงค์หรือผลิตภัณฑ์หลักที่ต้องการ กระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางชีวเคมีเป็นกระบวนการที่ใช้ภาวะในการดำเนินงานที่รุนแรงน้อยกว่าเมื่อเทียบกับกระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้ความร้อน แต่วิธีการนี้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่แน่นอน ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล ทำให้กระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้พลังงานความร้อนมีความน่าสนใจมากกว่าทั้งในแง่ของปริมาณและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ซึ่งจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่มีความหลากหลายกว่ากระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางชีวเคมี

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2 น้ำมันชีวภาพ (Bio-oil) [13-18]

น้ำมันชีวภาพจากการแปรรูปชีวมวลมีลักษณะเป็นของเหลวสีน้ำตาลเข้มและมีกลิ่นเฉพาะตัว โดยสมบัติของน้ำมันชีวภาพนั้นค่อนข้างแตกต่างจากน้ำมันปิโตรเลียม เพราะองค์ประกอบทางกายภาพที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.2 และสามารถอธิบาย ดังนี้

1. **ปริมาณออกซิเจน** น้ำมันชีวภาพนั้นมีปริมาณออกซิเจนร้อยละ 35-40 โดยมวล แทรกอยู่ในรูปของสารประกอบมากมายในน้ำมันชีวภาพ ขึ้นกับชนิดของชีวมวลและความรุนแรงของกระบวนการผลิต (อุณหภูมิ, เวลาของปฏิกิริยา และอัตราการให้ความร้อน) ออกซิเจนที่แทรกตัวอยู่ในสารประกอบต่างๆของน้ำมันชีวภาพนั้น เป็นเหตุผลเบื้องต้นที่ทำให้สมบัติของน้ำมันชีวภาพแตกต่างจากน้ำมันปิโตรเลียม ปริมาณออกซิเจนที่สูงนั้นส่งผลให้ค่าความร้อนของน้ำมันลดลงต่ำกว่าร้อยละ 50 ของน้ำมันเชื้อเพลิงทางการค้า และไม่สามารถนำมาผสมกับน้ำมันเชื้อเพลิงทั่วไปได้

ตารางที่ 2.2 สมบัติของน้ำมันชีวภาพจากไพโรไลซิสไม้และน้ำมันเชื้อเพลิงหนัก [13]

| สมบัติทางกายภาพ | น้ำมันชีวภาพ | น้ำมันเชื้อเพลิงหนัก |
|---|--------------|----------------------|
| ความชื้น (ร้อยละโดยมวล) | 15-30 | 0.1 |
| ค่าความเป็นกรด | 2.5 | - |
| ค่าความถ่วงจำเพาะ | 1.2 | 0.94 |
| องค์ประกอบแบบแยกธาตุ (ร้อยละโดยมวล) | | |
| คาร์บอน | 54-58 | 85 |
| ไฮโดรเจน | 5.5-7.0 | 11 |
| ออกซิเจน | 35-40 | 1.0 |
| ไนโตรเจน | 0-0.2 | 0.3 |
| เถ้า | 0-0.2 | 0.1 |
| ค่าความร้อน (เมกะจูลต่อกิโลกรัม) | 16-19 | 40 |
| ค่าความหนืดที่ 50 องศาเซลเซียส (เซนติพอยซ์) | 40-100 | 180 |
| ของแข็ง (ร้อยละโดยมวล) | 0.2-1 | 1 |
| กากที่เหลือจากการกลั่น (ร้อยละโดยมวล) | มากกว่า 50 | 1 |

2. **ปริมาณน้ำ** น้ำในน้ำมันชีวภาพมาจากชีวมวลที่ป้อนเข้าไปและผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการกำจัดน้ำออกระหว่างกระบวนการผลิต ดังนั้นปริมาณน้ำขึ้นกับชนิดชีวมวลและภาวะที่ใช้ปริมาณน้ำที่เกิดขึ้นนั้น มีทั้งข้อดีและข้อเสียต่อสมบัติน้ำมันชีวภาพ น้ำทำให้ค่าความร้อนและคุณสมบัติในการลุกไหม้ของน้ำมันชีวภาพต่ำลง แต่มีส่วนช่วยในการเพิ่มความล่าช้าในการจุดติดไฟและบางกรณีช่วยลดอัตราการเผาไหม้เมื่อเทียบกับน้ำมันดีเซล ในทางตรงกันข้าม น้ำช่วยลดความหนืดของน้ำมันลงซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการเผาไหม้ในเครื่องยนต์ดีเซลและทำให้ลดปริมาณการปล่อยไนโตรเจนออกไซด์อีกด้วย

3. **ความหนืดและอายุการใช้งาน** ความหนืดของน้ำมันชีวภาพอยู่ในช่วงกว้างขึ้นกับชนิดชีวมวลและภาวะการผลิต โดยเฉพาะประสิทธิภาพของสารประกอบที่มีจุดเดือดต่ำภายในน้ำมันชีวภาพนั้นช่วยลดคุณสมบัติที่สูงลงได้เร็วกว่าน้ำมันปิโตรเลียม เมื่อทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิปานกลางจะสามารถสูบออกได้ง่าย แต่ข้อเสียของน้ำมันชีวภาพนั้น เมื่อเก็บไว้หรือใช้ที่อุณหภูมิสูง ค่าความหนืดจะสูงขึ้นตามเวลาเป็นผลมาจากสารประกอบของน้ำมันชีวภาพเกิดปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างกันเกิดการรวมตัวเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ นอกจากนี้ยังทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศด้วย

4. **การกัดกร่อน** น้ำมันชีวภาพประกอบด้วยกรดอินทรีย์มากมาย โดยเฉพาะกรดอะซิติกและฟอร์มิก ดังแสดงในตารางที่ 2.2 ค่าความเป็นกรด 2-3 จากเหตุผลนี้ น้ำมันสามารถกัดกร่อนวัสดุภายในเครื่องยนต์ เช่น ท่อคาร์บอน และอะลูมิเนียม เป็นต้น

จากข้อมูลดังกล่าวจะพบว่า น้ำมันชีวภาพมีทั้งข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันไปขึ้นกับการนำไปใช้ ถ้าพิจารณาข้อเสียของน้ำมันชีวภาพนั้น ส่วนสำคัญคือปริมาณออกซิเจนที่มากส่งผลต่อคุณภาพน้ำมันชีวภาพ ค่าความหนืดที่สูง ค่าความร้อนและความเสถียรทางเคมีต่ำ มีฤทธิ์กัดกร่อนและไม่สามารถนำมาผสมกับเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนได้ ดังนั้นการกำจัดออกซิเจนออกจากน้ำมันชีวภาพนั้นจึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน

นอกจากนี้ งานวิจัยต่างๆ [14, 16, 18-23] ได้กล่าวถึงการเกิดสารประกอบของพีนอลซึ่งมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพที่ค่อนข้างมากและการสกัดแยกสารประกอบพีนอลออกมานั้นทำได้ค่อนข้างยากมาก จึงทำให้มีการนำสารประกอบพีนอลเป็นโมเดลน้ำมัน (Oil model) ในการศึกษาเพื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน โดยปฏิกิริยาเป็นที่สนใจในการกำจัดออกซิเจนออกจากน้ำมันชีวภาพคือ ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ใช้อยู่ในอุตสาหกรรม

2.3 ปฏิกริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (Hydrodeoxygenation)

กระบวนการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาและไฮโดรเจนร่วม (Catalytic hydroprocessing) ถูกนำมาใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมเพื่อกำจัดกำมะถันและไนโตรเจนในปฏิกริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันและปฏิกริยาไฮโดรดีไนโตรจีเนชันในเชื้อเพลิงมากกว่าการกำจัดออกซิเจนในปฏิกริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน เพราะกำมะถันและไนโตรเจนส่งผลเสียต่อตัวเร่งปฏิกริยามาก อย่างไรก็ตาม เชื้อเพลิงในปัจจุบันโดยเฉพาะน้ำมันชีวภาพนั้นมีปริมาณออกซิเจนที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นการนำปฏิกริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันมาลดปริมาณออกซิเจนนั้นเป็นสิ่งสำคัญสำหรับการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ [24-26] ตารางที่ 2.3 แสดงการเปรียบเทียบน้ำมันชีวภาพก่อนและหลังปรับปรุงคุณภาพ

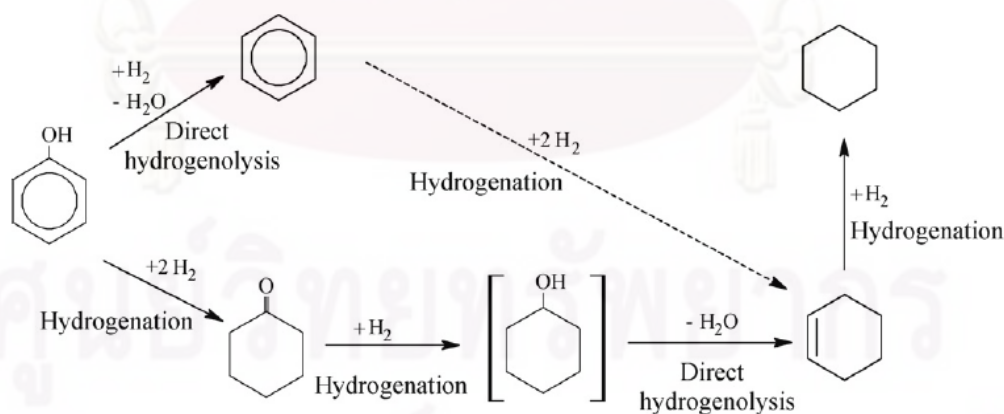
ตารางที่ 2.3 สมบัติของน้ำมันชีวภาพและน้ำมันชีวภาพที่ผ่านปฏิกริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน [17]

| | ลิควิดแฟชันแบบ ความดันสูง | ไพโรไลซิสแบบ เร็ว | น้ำมันชีวภาพที่ผ่านปฏิกริยา ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน |
|-------------------------------------|------------------------------|----------------------|--|
| การวิเคราะห์ธาตุ | | | |
| คาร์บอน (ร้อยละโดยมวล) | 72.6 | 43.5 | 85.3-89.2 |
| ไฮโดรเจน (ร้อยละโดยมวล) | 8.0 | 7.3 | 10.5-14.1 |
| ออกซิเจน (ร้อยละโดยมวล) | 16.3 | 49.2 | 0.0-0.7 |
| กำมะถัน (ร้อยละโดยมวล) | <45 | 29.0 | 0.005 |
| อัตราส่วนไฮโดรเจน/ คาร์บอน(แห้ง) | 1.21 | 1.23 | 1.40-1.97 |
| ความหนาแน่น (กรัมต่อมิลลิลิตร) | 1.15 | 24.8 | 0.796-0.926 |
| ความชื้น (ร้อยละโดยมวล) | 5.1 | 24.8 | 0.001-0.008 |
| ค่าความร้อน (เมกะจูลต่อกิโลกรัม) | 35.7 | 22.6 | 42.3-45.3 |
| ค่าความหนืด (เซนติพอยซ์) | 15,000 (60°C) | 59 (40°C) | 1.0-4.6 (23°C) |
| ช่วงการกลั่น (ร้อยละโดยมวล) | | | |
| IBP-225 องศาเซลเซียส | 8 | 44 | 97-36 |
| 225-350 องศาเซลเซียส | 32 | coked | 0-41 |

ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันต้องทำที่ภาวะอุณหภูมิและความดันสูงและมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย [17, 27] หลักการทำงานของปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันคือ การใช้แก๊สไฮโดรเจนร่วมด้วย เพื่อให้ไฮโดรเจนไปรวมตัวกับออกซิเจนหลุดออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาในรูปของน้ำ ปฏิกิริยานี้มักเกิดขึ้นพร้อมกับปฏิกิริยาอื่นด้วย คือ ไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน (HDS) ไฮโดรดีไนโตรจีเนชัน (HDN) และไฮโดรจีเนชัน (HYD) ในการผลิตเชื้อเพลิงทั่วไป โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของสารประกอบฟีนอลนั้นเกิดจากสองปฏิกิริยาหลัก [20, 28-30] ดังนี้

1. ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของวงอะโรมาติกทำให้เกิดสารมัธยันต์ (Intermediate) และเกิดการกำจัดออกซิเจนออกไปตามลำดับ
2. ปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสเป็นการกำจัดออกซิเจนออกโดยตรง ด้วยการเติมไฮโดรเจนที่พันธะระหว่างคาร์บอนตำแหน่งอะโรมาติกและออกซิเจน

กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอลดังรูปที่ 2.2 พบว่าในส่วนแรกฟีนอลเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสโดยตรงได้ผลิตภัณฑ์เป็นเบนซีน ส่วนที่สองนั้นฟีนอลเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันภายในวงอะโรมาติกเกิดสารมัธยันต์คือ ไฮโคลเฮกซานอล หลังจากนั้นเกิดการกำจัดออกซิเจนออกจากโมเลกุลอย่างรวดเร็วได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโคลเฮกซีนและไฮโคลเฮกเซนตามลำดับ นอกจากนี้ สารประกอบฟีนอลแต่ละตัวนั้นมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาโดยอาศัยปฏิกิริยาหลักเหมือนกัน แต่ให้ผลิตภัณฑ์หลักที่แตกต่างกันขึ้นกับหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบฟีนอลเอง ถ้าสารประกอบฟีนอลมีหมู่ฟังก์ชันที่หลากหลายก็จะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้หลากหลายด้วยเช่นกัน



รูปที่ 2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอล [18]

2.4 การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ [31]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันมากในอุตสาหกรรมคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ โดยทั่วไปมีสถานะเป็นของแข็ง ใช้เร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นเป็นของเหลวหรือแก๊ส ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งนั้นมีความแข็งแรงเชิงกล ทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูงสามารถแยกสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้ง่าย

ก) องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือสารว่องไวเพื่อช่วยให้ทำปฏิกิริยา (Active component) และตัวรองรับ (Support) หรือตัวพา (Carrier) มักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงเพื่อให้เกิดการถ่ายโอนการกระจายตัวของสารว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น แต่บางตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีเพียงสารว่องไวเพียงอย่างเดียว ตัวอย่างสารว่องไวและปฏิกิริยาที่เร่งแสดงดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ตัวอย่างสารว่องไวและปฏิกิริยาที่เร่ง [31]

| สารกัมมันต์ | ธาตุ/สารประกอบ | ปฏิกิริยาที่เร่ง |
|-------------|---|--|
| โลหะ | Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au | Hydrodeoxygenation, steam reforming, hydrocarbon reforming, dehydrogenation, synthesis ammonia, Fischer-Tropsch, oxidations |
| ออกไซด์ | ออกไซด์ของ V, Mo, Fe, Cu, Mo, W, rare earth, Al, Si, Sn, Pb, Bi | Complete and partial oxidation of hydrocarbons and CO, acid-catalyzed reactions (e.g. cracking, isomerization, alkylation), methanol synthesis |
| ซัลไฟด์ | ซัลไฟด์ของ Co, Mo, W, Ni | Hydrotreating (hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation, hydrodeoxygenation), hydrogenation |
| คาร์ไบด์ | คาร์ไบด์ของ Fe, Mo, W | Hydrogenation, Fischer-Tropsch synthesis |

ตารางที่ 2.5 ตัวอย่างของตัวรองรับและตัวส่งเสริม [31]

| องค์ประกอบ | ชนิดของวัสดุ | ตัวอย่าง |
|-------------|---------------------------|--|
| ตัวรองรับ | metal oxides | Transition metal and Group IIIS (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2) |
| | metal oxides | Alkali or alkaline earth (K_2O , PbO) |
| | stable, high surface area | Group IIIA, alkaline earth and transition metal oxides |
| | metal oxides, carbons | (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO) zeolites and activated carbon, transition metal oxides (MoO_2 , CuO) |
| ตัวส่งเสริม | metal sulfides | Transition metal sulfides (MoS_2 , Ni_3S_2) |

ตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวอาจมีองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้นเรียกว่า ตัวส่งเสริม (Promoter) ซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารที่ใส่ลงไปปริมาณน้อยเพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติเคมีหรือกายภาพของสารตัวรองรับ ซึ่งอาจเพิ่มแอกทิวิตี (Activity) การเลือกเกิดปฏิกิริยา (Selectivity) และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวอย่างของตัวรองรับและตัวส่งเสริมแสดงดังตารางที่ 2.5

1. **สารตัวรองรับ** นอกจากตัวอย่างในตารางที่ 2.4 สารตัวรองรับยังสามารถแบ่งออกเป็น 4 กลุ่มตามหน้าที่หลัก ได้แก่

- **โลหะ** มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส และปฏิกิริยาออกซิเดชัน ตัวอย่างคือ นิกเกิล แพลเลเดียม แพลทินัม ทองแดง และเงิน การที่โลหะเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันได้ เพราะโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนถูกดูดซับแบบแตกตัวบนโลหะเหล่านี้ได้ และเกิดปฏิกิริยาได้ทันที
- **โลหะออกไซด์** แบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนและปฏิกิริยารีด็อกซ์ได้ เช่น สารประกอบเชิงซ้อนของโมลิบดีต (Molybdate) และออกไซด์ของโลหะผสม ออกไซด์ประเภทนี้มีโครงสร้างเป็นไอออนิกซึ่งมีจำนวนออกซิเจนไม่แน่นอน ซึ่งออกซิเจนเคลื่อนย้ายออกจากโครงผลึกได้ อีกกลุ่มคือกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการดีไฮโดรเจนออก ได้แก่ Fe_2O_3 , ZnO , Cr_2O_3/Al_2O_3 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้ออกซิเจนสามารถจับอยู่กับโลหะอย่างแข็งแรงและจะต้องไม่ถูกรีดิวซ์โดยไฮโดรเจน อนุพันธ์หมู่ที่ใช้ในสภาวะการเกิดปฏิกิริยา
- **ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด** สามารถเร่งปฏิกิริยาได้หลายชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาคันนี้มักประกอบด้วยธาตุสองชนิดขึ้นไปเชื่อมต่อกันอย่างแข็งแรงด้วยอะตอมของออกซิเจน ตัวอย่างเช่น สารประกอบของซิลิกา-อะลูมินา และซีโอไลต์ชนิดต่างๆ
- **โลหะบนกรด** อาจเรียกได้ว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่สองอย่าง (Bifunctional catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ประกอบด้วยโลหะและองค์ประกอบที่เป็นกรด ทั้งสองส่วนต่างก็เร่งขั้นตอนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา แต่อาจเร่งในขั้นตอนที่แตกต่างกัน ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ แพลเลเดียมบนซีโอไลต์ (Pd/Zeolite) เร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส

2. ตัวรองรับหรือตัวพา

ความคิดเริ่มต้นของตัวรองรับ คือ เป็นสารเฉื่อยที่ใช้สำหรับการกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพง เช่น โลหะแพลทินัม สำหรับการใช้ประโยชน์สูงสุด คือ ปรับปรุงสมบัติด้านเชิงกลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อ่อน แต่อย่างไรก็ตามตัวรองรับอาจแสดงควมว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยาอีกด้วยขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา และภาวะของปฏิกิริยา และอาจทำให้ปฏิกิริยาบางส่วนกับ

สารประกอบอื่นๆของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างกระบวนการผลิต เช่นเดียวกับตัวรองรับสามารถทำให้โครงสร้างที่ไวต่อภาระเร่งปฏิกิริยามีความเฉื่อย

การเลือกตัวรองรับพิจารณาจากการมีลักษณะที่ต้องการของตัวรองรับ รวมถึงผลทางด้านเคมี และสมบัติกายภาพก็มีความสำคัญ ซึ่งประกอบไปด้วย

- เชื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ
- มีสมบัติเชิงกลที่ต้องการ ทนต่อแรงกด มีความแข็ง ทนต่อการขัดสี
- เสถียรภายใต้ภาวะของปฏิกิริยา และภาวะที่ใช้ในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่
- พื้นที่ผิวสูงและมีความพรุน แต่ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งานด้วย การมีความพรุน รวมถึงขนาดของรูพรุนและการกระจายของรูพรุนเหมาะสม การมีพื้นที่ผิวสูงหมายถึงมีรูพรุนที่มีขนาดเล็ก แต่ถ้ารูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้
- ราคาถูก ซึ่งช่วยให้ต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ นำไปสู่การประยุกต์เป็นกระบวนการที่ไม่แพง

ข) ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีดอกซ์ [32]

กลไกการถ่ายเทมวลสารซึ่งเข้าทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยามี 7 ขั้นตอน ได้แก่

1. การนำพาสารตั้งต้นจากของไหลภายนอกไปยังผิวสัมผัสระหว่างของไหลและของแข็ง (พื้นผิวด้านนอกของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา)
2. การแพร่ภายใน (Intraparticle diffusion) ของสารตั้งต้นเข้าสู่อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา (ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นรูพรุน)
3. การดูดซับของสารตั้งต้นที่ Active site ภายในของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา
4. การเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับไปเป็นผลิตภัณฑ์ซึ่งยังคงถูกดูดซับ (ปฏิกิริยาบนพื้นผิว-ขั้นตอนของปฏิกิริยาที่แท้จริง)
5. การคายซับของผลิตภัณฑ์ที่ถูกดูดซับ
6. การแพร่ของผลิตภัณฑ์จาก Active site ของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาออกสู่ผิวด้านนอกของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา
7. การนำพาผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวสัมผัสระหว่างของไหลกับของแข็งไปยังอนุภาคของไหลที่ภาวะสมดุล

กระบวนการทั้ง 7 จะเกิดขึ้นสมบูรณ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นรูพรุน แต่เมื่อใดก็ตามที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุนขนาดใหญ่หรือมีรูพรุนน้อยมาก จนนับไม่ได้ว่ามีรูพรุนปรากฏอยู่ ทำให้การแพร่หรือการถ่ายโอนมวลเกิดได้อย่างรวดเร็วจนถึงได้ว่ากระบวนการโดยรวมไม่มีขั้นตอน 2. และ 6.

ค) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [33]

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นส่วนสำคัญในการศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมต้องมีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยา ต้องอยู่ตัวและสามารถไม่ให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ ซึ่งสิ่งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในทางอุตสาหกรรม องค์ประกอบทางเคมีมักจะเป็นส่วนสำคัญในการพิจารณามากที่สุด แต่ปัจจัยอย่างอื่นทางด้านกายภาพปกติก็มีความสำคัญเช่นเดียวกัน คือ

1. พื้นที่ผิว (Surface area) การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูงต้องมีพื้นที่ผิวมาก ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปเป็นพวกที่มีรูพรุน พื้นที่ผิวภายในมีค่าอยู่ในช่วง 10-1000 ตารางเมตร / กรัม อย่างไรก็ตามโครงสร้างที่มีรูพรุนในตัวเร่งปฏิกิริยาและการกระจายขนาดของรูพรุน อาจทำให้เกิดการต้านทานการแพร่ซึ่งมีผลต่อความง่ายของสารตั้งต้นที่จะเข้าไปยังตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst site) และการหลุดออกมาของผลิตภัณฑ์ ทำให้มีผลต่ออัตราการเร่งและการเลือกของตัวเร่งปฏิกิริยา

2. ความคงทน (Stability) มีความทนทานต่อความร้อน สารพิษ และภาวะที่ให้อุณหภูมิสูงตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ได้ใหม่

3. สมบัติเชิงกล (Mechanical properties) ทนต่อการขัดสี มีความแข็งแรงทนต่อแรงกระแทกและแรงดัน

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปมี 2 แบบ คือ

1. วิธีการตกตะกอน (Precipitation method)

เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ใน ทางอุตสาหกรรมน้อยกว่าวิธีการแบบฝังตัว แต่มีข้อได้เปรียบคือสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีเปอร์เซ็นต์สูงขึ้นได้ โดยวิธีการตกตะกอนมี 2 วิธีคือ

- ก. การตกตะกอน เพื่อให้ได้โลหะออกไซด์เพียงอย่างเดียว โดยเติมสารละลายที่เป็นเกลือของโลหะลงไปในสารละลายพวกแอลคาไลน์ไฮดรอกไซด์

- ข. การตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) คล้ายกับวิธีการตกตะกอน แต่แทนที่จะใช้เกลือของโลหะเพียงชนิดเดียว ต้องใช้เกลือของโลหะมากกว่า 2 ชนิด เพื่อให้เกิดสารละลายเชิงซ้อนที่เรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์ (Catalyst precursor) ข้อควรระวังในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอน คือ การควบคุมภาวะในการเตรียม เช่น pH ในสารละลาย อัตราการผสม อัตราการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอน ตัวแปรเหล่านี้มีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมาก

2. วิธีการแบบฝังตัว (Impregnation method)

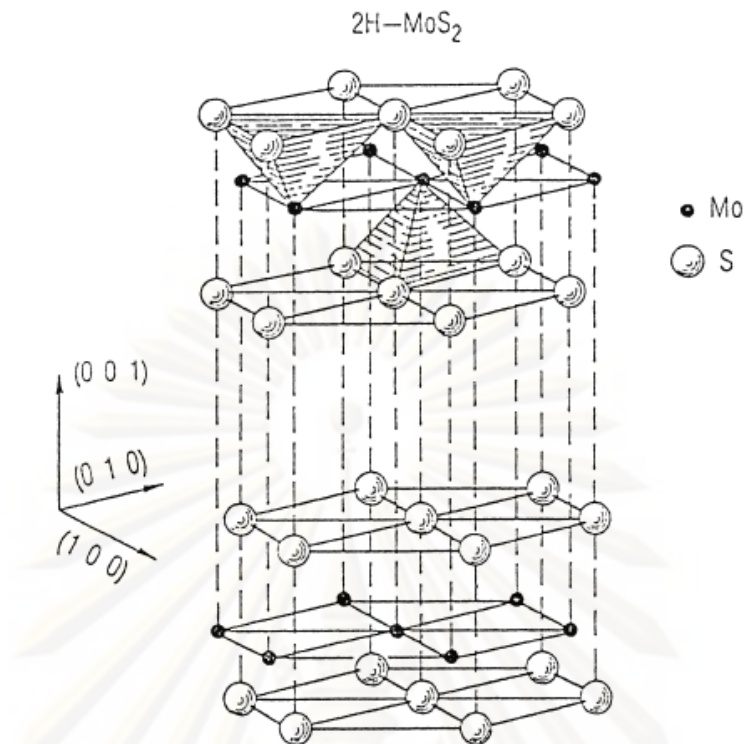
เป็นวิธีที่ง่ายและใช้กันมากที่สุด ทำได้โดยการเติมตัวรองรับลงในสารละลายเกลือของโลหะ เกลือโลหะจะแพร่เข้าสู่ตัวรองรับ จากนั้นทำให้เกลือของโลหะร้อน เพื่อให้เกลือของโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัวให้ออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ ซึ่งการเตรียมสามารถแบ่งได้ 2 วิธี คือ

ก. การฝังตัวแบบเปียก (Wet impregnation) วิธีนี้เติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ ดังนั้นปริมาณเกลือโลหะที่เกาะอยู่บนตัวรองรับจะทราบก็ต่อเมื่อทราบปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียม ซึ่งเป็นวิธีที่ไม่สะดวกนัก

ข. การฝังตัวแบบแห้ง (Dry impregnation หรือ Impregnation to incipient wetness) นิยมใช้ในทางอุตสาหกรรม ตัวรองรับจะถูกทำให้กระจายตัว และพ่นด้วยสารละลายที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสม โดยปริมาตรของสารละลายที่ต้องใช้ต้องมีปริมาณเท่ากับปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของตัวรองรับ หรือน้อยกว่าเล็กน้อย ซึ่งเป็นการควบคุมปริมาณองค์ประกอบที่วางไว้ที่เกาะบนตัวรองรับได้อย่างถูกต้อง แต่ปริมาณสูงสุดของการเกาะแต่ละครั้งถูกจำกัดด้วยความสามารถในการละลายของสาร หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะถูกทำให้แห้ง และนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง ปริมาณและการแจกแจงของเกลือโลหะบนพื้นผิวภายในของตัวรองรับมีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นซึ่งปริมาณและการแลกเปลี่ยนขึ้นอยู่กับลักษณะการดูดซับของเกลือที่เข้าไปอยู่ในรูพรุนของตัวรองรับ

2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์

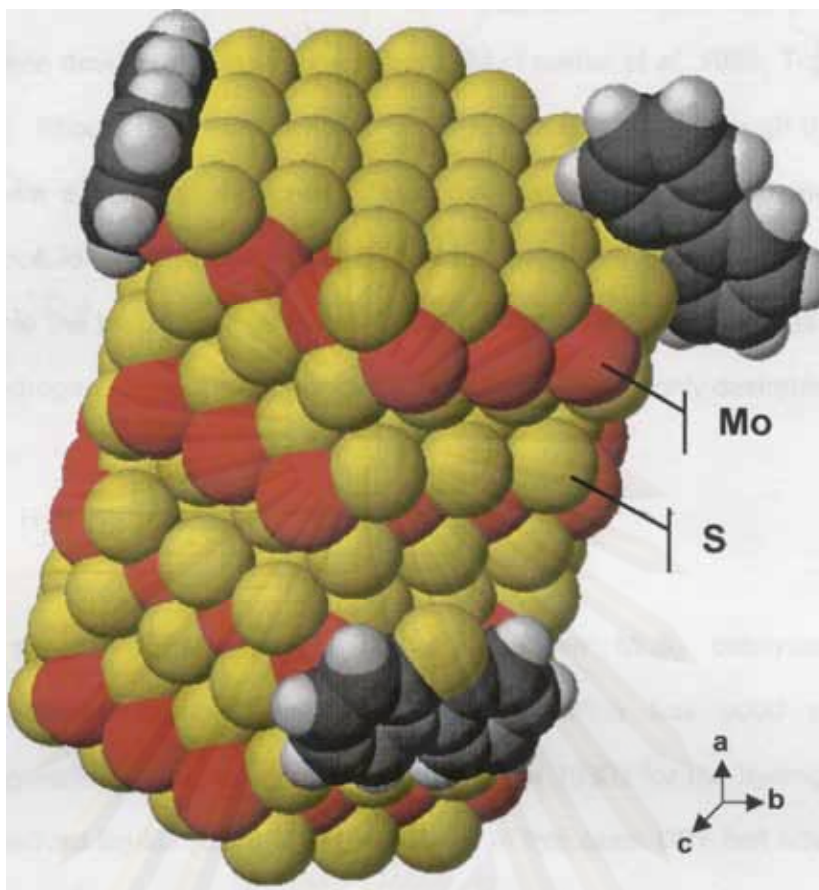
ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์ (MoS_2) เป็นเฟสหลักในการเข้าทำปฏิกิริยาในกระบวนการ Hydrotreating มีโครงสร้างเป็นชั้นและลักษณะเหมือนแซนวิชโดยมีโลหะแทรกอยู่ระหว่างชั้นของซัลเฟอร์สองชั้น ส่วนประกอบของแต่ละชั้นประกอบด้วย Stack ซึ่งเป็น Slab ของ S-Mo-S ยึดอยู่ด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ ส่วนประกอบของแต่ละ Slab ประกอบด้วยระนาบหกเหลี่ยม (Hexagonal plane) ของอะตอมซัลเฟอร์ 2 ระนาบ และระนาบหกเหลี่ยมของอะตอมโมลิบดีนัมแทรกอยู่ตรงกลาง ซึ่งแต่ละส่วนประกอบกันในลักษณะเป็นแท่งปริซึมเชื่อมต่อกันที่อะตอมซัลเฟอร์ แสดงดังรูปที่ 2.3 รูปแบบและโครงสร้างของกลุ่มโมลิบดีนัมซัลไฟด์กำหนดโดย Edge termination สองชนิด คือ S-edge และ Mo-edge โมลิบดีนัมแคตไอออนอยู่ที่มุมและ Edge termination ของชั้นโมลิบดีนัมซัลไฟด์แสดงแอกทิวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าเชื่อถือ [35-36]



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของ MoS₂ แบบแซนวิชระหว่าง S-Mo-S และช่องว่างระหว่างชั้น [34]

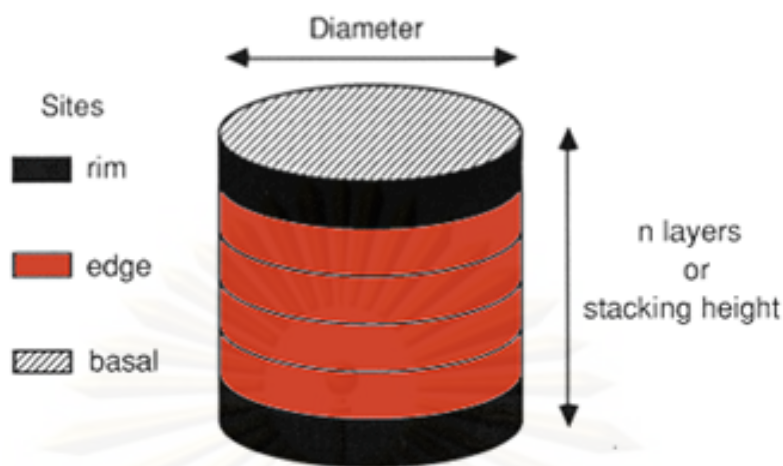
ความสำคัญของ Edge และมุมของโมลิบดีนัมซัลไฟด์มีการรายงานครั้งแรกโดย Voorhoeve [37] และ Farragher [38] ว่าซัลเฟอร์ไอออนในระนาบฐาน (Basal plane) ของ MoS₂ ถูกกำจัดได้ยากกว่าส่วน Edge และมุม เพราะ Edge และมุมนั้นมี Degree of coordination ต่ำ ดังนั้นที่บริเวณ Edge และมุมของโครงสร้าง MoS₂ แบบแซนวิชจึงมีตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์ และโมลิบดีนัมไอออนที่เปิดออกอยู่ ตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์เหล่านี้เป็นส่วน Active site สำคัญเพื่อกระตุ้นสารประกอบซัลเฟอร์ในปฏิกิริยาดีซัลเฟอร์ไรเซชัน รูปที่ 2.4 แสดงโมเดลของโมเลกุลให้เห็นตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์ใน Stack ของโมลิบดีนัมซัลไฟด์และการดูดซับไดเบนไซโทไอพีน [39]

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.4 โมเดลของโมเลกุลแสดงตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์ใน Stack ของโมลิบดินัมซัลไฟด์และการดูดซับไดเบนไซโทโอฟิน [39]

ในปี ค.ศ. 1994 Daage และ Chianelli [40] ได้เสนอโมเดลแรกและได้รับความนิยมแสดงความสัมพันธ์ของโครงสร้าง MoS_2 กับ Reactivity ในสารประกอบโพลีอะโรมาติกซัลเฟอร์ขนาดใหญ่ (PASCs) เรียกว่า Rim-Edge-Model โมเดลนี้อธิบายพื้นฐานเพื่อให้เข้าใจปฏิกิริยาดิซัลเฟอไรเซชันของน้ำมันดีเซล โดยตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 มีลักษณะเหมือนแผ่นดิสก์เรียงซ้อนกันเป็น Stack ด้านบนและด้านล่างของแผ่นดิสก์เปรียบเสมือน Rim site แผ่นดิสก์ที่อยู่ระหว่างด้านบนและด้านล่างของแผ่นดิสก์เปรียบเสมือน Edge site แสดงดังรูปที่ 2.5 จากโมเดลนี้มีเพียง Rim layer (ด้านบนและด้านล่างของ Slab) ที่ Active site เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ซึ่งปฏิกิริยานี้ไม่เกิดขึ้นบริเวณ Edge plane เพราะวงอะโรมาติกไม่สามารถดูดซับผ่าน π coordination เนื่องจากการขัดขวางของขนาด ส่วนปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของซัลไฟด์เกิดได้ทั้ง Rim และ Edge site ดังนั้น โมเดล Rim-Edge ทำนายว่า Rim site มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ Rim และ Edge site นอกจากนี้ โมเดลทำให้เข้าใจถึงการเข้าทำปฏิกิริยาของโมลิบดินัมซัลไฟด์กับ PASCs และสังเกตว่าไม่มีการกล่าวถึงตัวส่งเสริมที่เติมในตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.5 โมเดล Rim-Edge ของอนุภาค MoS₂ [40]

บทบาทของตัวส่งเสริม (Promoter)

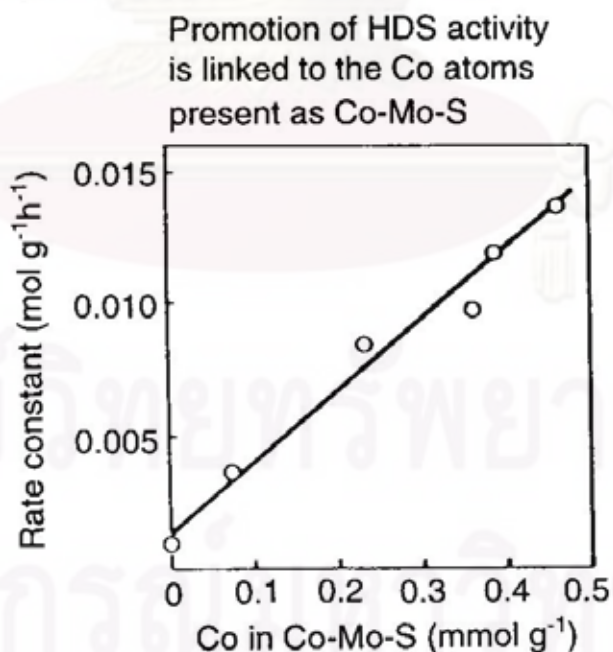
การส่งเสริมแยกที่วิถีของปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันเกิดขึ้น เมื่อมีการเติมโคบอลต์ และนิกลิงลงในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโมลิบดีนัมและทังสเทนเป็นตัวหลัก ได้รับความนิยมนมากในการนำมาศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน รูปที่ 2.6 แสดงกราฟระหว่างค่าคงที่ของอัตราปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันกับการเพิ่มปริมาณโคบอลต์ การค้นคว้าเกิดขึ้นอย่างกว้างขวางและกล่าวถึงบทบาทของตัวส่งเสริมใน Active phase ของปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน เพื่ออธิบายพฤติกรรมของตัวส่งเสริมจากการศึกษาทั้งโมเดลและข้อเสนอต่างๆ สามารถสรุปได้ดังนี้

- การรวมตัวของโคบอลต์ในอะลูมินา
- การรวมตัวเป็นโครงสร้าง Intercalation
- การรวมตัวเป็นโครงสร้าง Pseudo intercalation
- การรวมตัวเป็นโครงสร้าง Co-Mo-S และ site ต่างๆในโมลิบดีนัมซัลไฟด์
- ความเสถียร/การกระจายตัวเพิ่มขึ้นของเฟสโมลิบดีนัม
- ลดการเสื่อมสภาพลงเนื่องจากเกิดโค้ก
- เพิ่มความเป็นกรด
- การเสริมกัน; Co₉S₈ (หรือ Co-Mo-S) ช่วยจัดหาไฮโดรเจนมากเกินพอให้โมลิบดีนัม

ซัลไฟด์

- การรวมตัวของ Co₉S₈ เป็นโครงสร้างที่ไม่มีโมลิบดีนัมซัลไฟด์
- การรวมตัวของโคบอลต์ซัลไฟด์แบบอื่น
- การขัดขวางจากการรวมตัวเป็น Al₂(MoO₄)₃
- ตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์เพิ่มขึ้น

- ตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์ในโมลิบดีนัมซัลไฟด์ลดลง
- การเปิดของระนาบฐาน (Basal plane) ในโมลิบดีนัมซัลไฟด์เพิ่มขึ้น
- อิทธิพลจากโครงสร้างของโมลิบดีนัมซัลไฟด์
- การเปลี่ยนความสามารถในการรีดิวซ์ของโมลิบดีนัมซัลไฟด์
- เพิ่มการนำไฟฟ้า p-type
- การถ่ายโอนอิเล็กตรอน
- ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของซัลเฟอร์เพิ่มขึ้น
- การอยู่ร่วมกันของโครงสร้างโคบอลต์แบบเตตระฮีดรอล (Tetrahedral) และออกตะฮีดรอล (Octahedral)
- การปรับปรุงการดูดซับทางเคมีของไฮโดรเจนให้ดีขึ้น
- การแก้ไข Vibrational frequencies ของสารที่ถูกดูดซับ
- การเกิดโมลิบดีนัมซัลไฟด์แบบ Non-stoichiometry
- ค่าความร้อนการรวมตัวโดยเฉลี่ยของ Co_9S_8 และโมลิบดีนัมซัลไฟด์
- การเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาระหว่างซัลเฟอร์กับซัลเฟอร์
- พลังงานพันธะของโลหะและซัลเฟอร์ลดลง
- Activation ของไทโอพีนต่อตัวส่งเสริมใน Co-Mo-S และการถ่ายโอนไฮโดรเจนจากโมลิบดีนัม Site ข้างเคียง



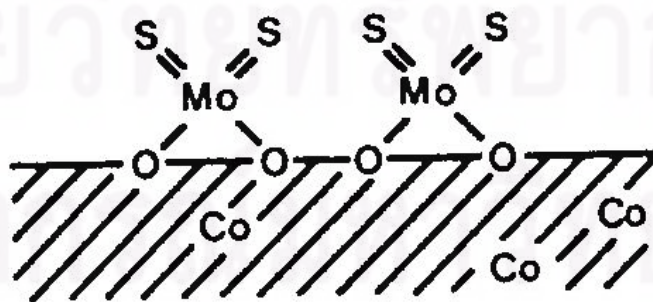
รูปที่ 2.6 การอธิบายผลของตัวส่งเสริมของโคบอลต์ใน Co-Mo/ γ - Al_2O_3 [41]

จากรูปที่ 2.6 การเปลี่ยนแปลงปริมาณโคบอลต์ (นิกเกิล) มีบทบาทเชิงพื้นผิวทางอ้อมนำไปสู่ผลทางจลนพลศาสตร์หรือโครงสร้างเฉพาะ มุมมองที่แตกต่างเหล่านี้ทำให้ยากต่อการสรุปความสัมพันธ์ของโครงสร้างและแอคทีวิตี

ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันมีการใช้ในเชิงการค้ามากกว่า 70 ปี โครงสร้างและลักษณะทางเคมีของ Active species ยังไม่ชัดเจน โมเดลต่างๆอธิบาย Active phase ของปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันในตัวเร่งปฏิกิริยา Hydrotreating ในส่วนนี้ขอยกตัวอย่างโมเดลที่สำคัญ ดังนี้

ก) โมเดลชั้นเดียว (Monolayer model)

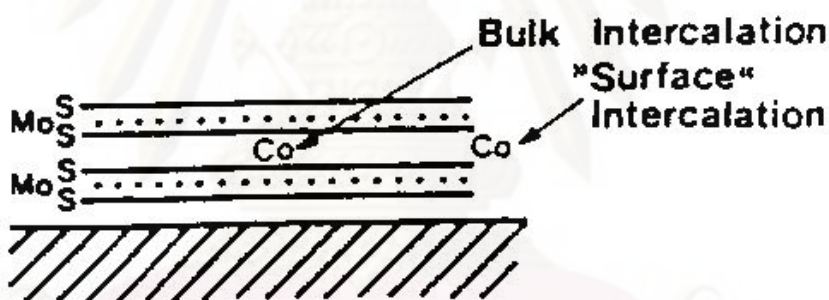
โมเดลชั้นเดียวเสนอโดย Schuit และคณะ [42] เป็นความพยายามแรกเพื่ออธิบายโครงสร้างพื้นฐานสำหรับแอคทีวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ แสดงดังรูปที่ 2.7 สมมติว่าโมลิบดีนัมซัลไฟด์สร้างพันธะบนพื้นผิวอะลูมินาแบบชั้นเดียว อันตรกิริยาระหว่างโมลิบดีนัมกับอะลูมินานั้น เชื่อว่าเกิดขึ้นโดยผ่านออกซิเจนเป็นผลจากปฏิกิริยากับกลุ่ม OH ที่พื้นผิว การรวมกลุ่มเป็นไอออน Mo^{6+} กล่าวว่าได้รับการชดเชยโดย Capping layer ของไอออน O^{2-} ทางด้านบนของ Monolayer ส่วนโคบอลต์ (Co^{2+}) สมมติว่าอยู่ในตำแหน่งเตตระฮีดรอลบนพื้นผิวอะลูมินาแทนที่ไอออน Al^{3+} ผลของโคบอลต์ (ตัวส่งเสริม) กล่าวว่าเกิดจากความเสถียรของ Mo Monolayer เพิ่ม เพราะเข้าไปแทนที่อะลูมินัมแคตไอออนบนพื้นผิวที่ติดกับ Monolayer จากโมเดลนี้ ซัลไฟด์ไอออน (S^{2-}) แทนที่ออกซิเจนไอออน (O^{2-}) ในส่วน Capping layer บน Sulfidin เนื่องจากซัลเฟอไรไอออนมีขนาดใหญ่ และการทำงานร่วมกันใน Monolayer มากที่สุดได้แค่เพียง 1 ซัลเฟอไรต่อ 2 ออกซิเจนไอออน นอกจากนี้การเติมไฮโดรเจนในปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสาเหตุในการกำจัดไอออน S^{2-} แสดงว่าเกิดรีดักชันของโมลิบดีนัมไอออนข้างเคียงไปเป็น Mo^{3+} ดังนั้นจึงเชื่อได้ว่าเกิด Active site ของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน



รูปที่ 2.7 แผนภาพแสดงโมเดลชั้นเดียว [42]

ข) โมเดลแบบสอดแทรก (Intercalation model)

Voorhoeve และ Stuiiver [43-44] เสนอโครงสร้าง MoS_2 ประกอบด้วย Slab แต่ละอันประกอบด้วยระนาบอะตอมโมลิบดีนัมประกบปิดแน่นด้วยระนาบอะตอมซัลไฟด์หกเหลี่ยม (Hexagonal) สำหรับโคบอลต์หรือนิกเกิลไอออนนั้นแทรกอยู่ในตำแหน่งแปดเหลี่ยม (Octahedral) ในช่องว่างของแวนเดอร์วาลส์ระหว่าง Slab อย่างไรก็ตาม ต่อมาพบว่า การแทรกตัวของโคบอลต์และนิกเกิลในผลึกอุดมคติของ MoS_2 ไม่น่าเป็นไปได้ [42] จึงมีการปรับปรุงโมเดลดังนี้ การสอดแทรกนั้นถูกจำกัดด้วยพื้นผิว Edge ของโครงตาข่ายโมลิบดีนัมซัลไฟด์ รูปที่ 2.8 แสดงแผนภาพโมเดล Intercalation พบว่าตัวส่งเสริมมีส่วนเกี่ยวข้องและทำให้เกิดการสร้างใหม่ของพื้นผิวเพื่อเพิ่มความเข้มข้นของไอออน Mo^{3+} โดยมีเงื่อนไขว่า MoS_2 นั้นมีขนาดผลึกเล็กมาก โมเดลนี้อาจจะสามารถอธิบายอัตราส่วนโคบอลต์/โมลิบดีนัมที่เหมาะสมซึ่งจำเป็นต่อแอกทีวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี โมเดล Intercalation และ Pseudo intercalation บอกรายอย่างเป็นนัยว่า โครงสร้างหลายชั้นแบบสามมิติของโมลิบดีนัมซัลไฟด์เหมาะสำหรับ Intercalation ที่เกิดขึ้น



รูปที่ 2.8 แผนภาพโมเดลแบบสอดแทรก [43]

2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน [14, 16-18, 20, 45-46]

กระบวนการแตกโมเลกุลโดยใช้ไฮโดรเจนร่วมเพื่อใช้ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ โดยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันมักใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo และ NiMo ในรูปซัลไฟด์แบบมีตัวรองรับ ซึ่งวงกว้างกว่าในรูปออกไซด์ ด้วยเหตุผลที่ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวแสดงภาพรวมที่ดีที่สุดของแอกทีวิตี (Activity) การเลือกเกิดปฏิกิริยา (Selectivity) ความเสถียร และราคาถูก ทำให้มีความน่าสนใจในการนำมาใช้ในงานวิจัยต่างๆ และนอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ยังมีการใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมโดยใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน และปฏิกิริยาไฮโดรดีไนโตรจีเนชันอีกด้วย

ปัจจุบันมีการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นอย่างกว้างขวาง การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ แบบไม่มีตัวรองรับนั้นค่อนข้างมีประสิทธิภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ ในส่วนนี้จะกล่าวถึงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับ

เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ แบบไม่มีตัวรองรับนั้นมีการเตรียมที่แตกต่างกันส่งผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเปรียบเทียบการตกตะกอนของ Homogeneous sulfide และการสลายตัวของไทโอซอลแล้ว พบว่าการสลายตัวของไทโอซอล เป็นการเตรียมที่น่าสนใจเพราะไม่ยุ่งยากและสามารถทำซ้ำได้สะดวก ยิ่งไปกว่านั้นกัมมันต์และอะตอมของโลหะในไทโอซอลเกาะกันในลักษณะโคออดิเนชันแบบเตตระฮีดรอล [47] การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ จากการสลายตัวของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต (ATTM: (NH₄)₂MoS₄) เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพซึ่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการต่อไปนี้ [48-49]

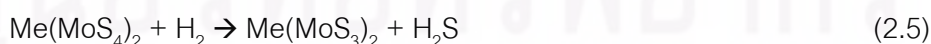


MoS₃ เกิดขึ้นและเปลี่ยนไปอยู่ในรูปโมลิบดินัมซัลไฟด์ซึ่งไม่เป็นระเบียบอย่างมาก (ความเป็นผลึกต่ำ) กับการหลุดออกมาของซัลเฟอร์ (หรือไฮโดรเจนซัลไฟด์ ถ้ามีไฮโดรเจนเพียงพอ) สุดท้ายการเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของโมลิบดินัมซัลไฟด์ที่เป็นผลึกเกิดขึ้น

สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดตทำปฏิกิริยากับตัวส่งเสริม (โคบอลต์หรือนิกเกิล) ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนเพื่อให้รวมตัวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Bimetallic ดังสมการที่ (2.4) ซึ่ง Me คือโคบอลต์หรือนิกเกิล



มีการสร้างพันธะระหว่างไทโอไอออนและตัวส่งเสริมแคตไอออนในขั้นตอนนี้ สำหรับการเติมแก๊สไฮโดรเจนตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Bimetallic เกิดการรวมตัวดังสมการต่อไปนี้



อันตรกิริยาเคมีระหว่างตัวส่งเสริมและอะตอมโมลิบดินัมแสดงถึงการกระจายตัวที่ดีของตัวส่งเสริมในโมลิบดินัมซัลไฟด์ส่งผลให้เกิด CoMo และ NiMo site เป็นจำนวนมาก

กล่าวโดยรวมได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดินัมซัลไฟด์นั้น มีประสิทธิภาพสำหรับใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและไฮโดรจิโนไลซิสซึ่งเป็นปฏิกิริยาย่อยในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้น

นอกจากนี้เมื่อมีการเติมตัวส่งเสริม (โคบอลต์หรือนิกเกิล) ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับ ซึ่งเตรียมจากการสลายตัวของไทโอซอลนั้นมีความว่องไวกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอื่น [50]

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Chumpoo และ Prasassarakich [22] ศึกษาการแปรรูปชานอ้อยให้เป็นของเหลวด้วยเอทานอลและตัวทำละลายผสมเอทานอลและน้ำที่ภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ งานวิจัยนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิ ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา (ไอร์ออน (III) ซัลไฟด์บนถ่านกัมมันต์ ไอร์ออน (II) ซัลไฟด์ และไอร์ออน (II) ซัลเฟต) ร้อยละน้ำโดยปริมาตรในเอทานอลต่อร้อยละการเปลี่ยนชานอ้อย และร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์น้ำมัน กรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ไอร์ออน (II) ซัลเฟตในการแปรรูปชานอ้อยให้เป็นของเหลวที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล ให้ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์น้ำมัน 73.8 (daf) และร้อยละการเปลี่ยน 99.9 ผลิตภัณฑ์น้ำมัน (26.8 MJ/kg) มีค่าความร้อนสูงกว่าชานอ้อย (14.8 MJ/kg) จากการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพด้วย GC/MS ทำให้ทราบว่าองค์ประกอบน้ำมันมีสารประกอบฟีนอล แอลดีไฮด์ และ เอสเตอร์ มีลักษณะเด่นเฉพาะตัวเช่น ฟีนอลและอนุพันธ์ และอนุพันธ์ของฟูราน แสดงดังตารางที่ 2.6

จิราพัชร คำพิเดช [23] ศึกษาการแปรรูปกะลาปาล์มน้ำมันให้เป็นของเหลวในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ศึกษาผลของอุณหภูมิ ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น เวลา ชนิดของตัวทำละลาย และร้อยละของน้ำในเอทานอลต่อการเปลี่ยนกะลาปาล์มน้ำมัน ผลได้ของเหลวและองค์ประกอบของของเหลว ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน(II)ซัลไฟด์ ไอร์ออน (II)ซัลเฟต ไอร์ออน(III) ซัลไฟด์บนถ่านกัมมันต์ และแคลเซียมออกไซด์ สำหรับการทำให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.13 เมกะพาสคัล ให้ผลได้ของเหลวร้อยละ 63.6 (daf) ซึ่งประกอบด้วยสารประกอบฟีนอลร้อยละ 41.6 เอสเทอร์ร้อยละ 27.3 อีเทอร์ร้อยละ 10.3 และแอลกอฮอล์ร้อยละ 5.4 สำหรับการวิเคราะห์ด้วย GC-MS สารประกอบฟีนอลเป็นองค์ประกอบหลักในน้ำมันแสดงดังตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.6 การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพด้วย GC/MS จากการแปรรูปชานอ้อยด้วยภาวะเหนือวิกฤตโดยเปลี่ยนความเข้มข้น (ร้อยละโดยปริมาตร) ของเอทานอลในน้ำที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล [22]

| Compounds | Area % | | | | |
|---------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---|--------------------------------|
| | 95% (v/v) None | 90% (v/v) None | 70% (v/v) None | 95% (v/v) Fe ₂ S ₃ /AC | 95% (v/v) FeSO ₄ |
| <i>Phenolics</i> | | | | | |
| Phenol, 2-methoxy- | 1.74 | - | - | 1.62 | 2.21 |
| Phenol, 4-ethyl- | 17.82 | 18.56 | 16.14 | 15.58 | 19.98 |
| Phenol, 2,6-dimethoxy- | 4.82 | 3.45 | 5.5 | 1.55 | 2.52 |
| Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)- | 2.19 | - | - | 0.57 | 1.08 |
| Phenol, 2-ethoxy- | - | 3.23 | - | - | - |
| Phenol, 4-ethyl-2-methoxy | - | 6.73 | - | 5.84 | 5.74 |
| <i>Esters</i> | | | | | |
| Acetic acid, ethoxy-, ethyl ester | 1.16 | - | - | 2.31 | 2.5 |
| Pentanoic acid, 4-oxo-, ethyl ester | 3.83 | 5.45 | 3.3 | 3.75 | 3.84 |
| Butanedioic acid, diethyl ester | 3.74 | 2.39 | 0.87 | 3.06 | 5.53 |
| <i>Ketone</i> | | | | | |
| 2-cyclopenten-1-one, 2-methyl- | 0.66 | - | - | 1.24 | 1.27 |
| 2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one | 0.85 | - | - | 0.6 | 1.55 |
| 2-cyclopenten-1-one, 3-methyl- | - | 2.03 | 2.85 | 0.89 | - |
| <i>Alcohols</i> | | | | | |
| 2-Furanmethanol | 1.92 | - | - | 1.05 | 2.28 |
| 2-Furanmethanol, tetrahydro- | 1.02 | 2.11 | - | 0.71 | 0.89 |
| Benzeneethanol, 2-methoxy- | 7.95 | - | - | - | - |
| 1,4-Benzenediol, 2-methyl- | 1.23 | - | 2.84 | - | 1.11 |
| 2-Furanol, tetrahydro-2-methyl- | - | 4.71 | - | - | - |
| 1,4-Benzenediol | - | 2.21 | 4.04 | - | - |
| 1,2-Benzenediol | - | - | 4.37 | - | - |
| Benzeneethanol, 2-methoxy- | - | - | 5.45 | - | - |
| <i>Aromatics & Heterocyclics</i> | | | | | |
| 2-ethyl-DPM | 4.69 | - | - | - | - |
| 3-crotyl-5-methyl-4-thiouracil | - | 2.34 | - | 3.03 | 3.96 |
| Isothiazole, 5-methyl- | - | - | 2.74 | - | - |
| Benzene, 1,4-dimethoxy- | - | - | - | - | 2.61 |
| Benzenamine, 2-methoxy-5-nitro- | - | - | - | - | 1.48 |

ตารางที่ 2.7 การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพด้วย GC/MS จากการแปรรูปกะลาปาล์มน้ำมันด้วยภาวะเหนือวิกฤตในสารละลายเอทานอล ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.13 เมกะพาสคัล [23]

| Compounds | None | Fe ₂ S ₃ /C | FeSO ₄ | FeS | CaO |
|-------------------------------|-------------|-----------------------------------|-------------------|-------------|-------------|
| <i>Phenolic</i> | | | | | |
| Phenol | 23.4 | 22.8 | 26.8 | 29.9 | 16.2 |
| 2-Methoxyphenol | 3.2 | 2.9 | 3.5 | 3.3 | 2.6 |
| 2-Ethylphenol | 2.4 | 3.3 | 2.8 | 2.7 | 4.0 |
| 2-methoxy-4-methylphenol | 1.9 | 2.0 | 2.1 | 1.5 | 1.6 |
| 4-Ethyl-2-methoxyphenol | 2.5 | 2.8 | 2.6 | 2.0 | 2.3 |
| 4-Propyl-2-methoxyphenol | 2.8 | 2.6 | 2.7 | 2.2 | 1.3 |
| <i>Ether</i> | | | | | |
| 2-ethoxy-butane | 7.8 | - | - | 10.3 | - |
| <i>Ester</i> | | | | | |
| Ethyl .alpha.-hydroxybutyrate | 2.4 | 1.0 | 3.1 | 3.1 | 3.5 |
| Ethyl ethoxyacetate | 1.5 | 1.0 | 1.6 | 1.7 | - |
| Ethyl 3-hexenoate | - | 0.5 | 0.5 | - | 1.4 |
| Ethyl 2-hexenoate | 1.1 | 1.0 | 1.3 | 2.3 | 2.4 |
| Isobutyl butanoate | 7.1 | 5.9 | 7.0 | 8.1 | 13.4 |
| Ethyl benzoate | 0.9 | 1.1 | 0.9 | 1.0 | 1.2 |
| Diethylsuccinate | 2.3 | 2.3 | 2.2 | 2.4 | 1.2 |
| Diethylglutarate | 3.2 | 2.8 | 3.0 | 3.1 | 0.6 |
| Ethyl 4-methoxybenzoate | 0.5 | 0.7 | - | - | 1.7 |
| Ethylparaben | 2.1 | 1.3 | 1.9 | - | - |
| Ethyl laurate | - | 2.9 | 2.4 | - | 1.8 |
| Ethyl undecanoate | 2.5 | - | - | 2.8 | - |
| Ethyl phthalate | - | 18.8 | - | - | 12.2 |
| Ethyl myristate | - | 1.0 | 0.8 | - | 0.9 |
| Ethyl palmitate | 2.8 | 4.0 | 3.4 | 2.8 | 3.2 |
| Total | 70.4 | 80.7 | 68.6 | 79.2 | 71.5 |

Xu และ Timothy [19] ศึกษาการแปรรูปไม้ซีวมวล (Jack pine powder) ให้เป็นของเหลวในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ขนาด 14 มิลลิลิตร ทำการทดลองโดยใช้สารละลายเอทานอลภาวะต่ำกว่าวิกฤต/เหนือวิกฤต ในช่วงอุณหภูมิ 473-623 เคลวินและความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2 เมกะพาสคัลถึง 10 เมกะพาสคัล นอกจากนี้ยังศึกษาถึงผลของตัวเร่งปฏิกิริยาไฮดรอกซิด (II) ซัลไฟด์และไฮดรอกซิด (II) ซัลเฟต ในกรณีที่ไมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ร้อยละผลได้น้ำมันอยู่ในช่วงร้อยละ 17-44 โดยขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ เวลา และความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น กรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ร้อยละผลได้น้ำมันเพิ่มขึ้น ขณะที่ร้อยละผลได้กากของแข็ง แก๊ส และน้ำลดลง ร้อยละผลได้น้ำมันที่ได้มากที่สุดคือ 63% โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮดรอกซิด (II) ซัลเฟตที่อุณหภูมิ 623 เคลวิน ความดันไฮโดรเจน 5 เมกะพาสคัล การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของน้ำมันด้วย GC/MS ทำให้ทราบว่าผลิตภัณฑ์ของเหลวมีค่าความร้อนสูงกว่าตัวอย่างไม้ดิบ และองค์ประกอบน้ำมันยังมีสารประกอบฟีนอลิกที่มีลักษณะเด่นเฉพาะตัว

Senol และคณะ [18] ศึกษาผลของการเติมแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิ จีเนชันของน้ำมันซีวภาพ โดยสารประกอบอะโรมาติกนั้นเป็นองค์ประกอบหลักในน้ำมันซีวภาพที่ผลิตมาจากไม้ ในการทดลองนี้ใช้ฟินอลเป็นโมเดลของสารประกอบอะโรมาติก และมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปซัลไฟด์ของ $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ปฏิกิริยาหลักของปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟินอล คือปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสโดยตรงและปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน พบว่าแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ไปยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟินอลที่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากเกิดการแข่งขันกันระหว่างฟินอลและแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ในการดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo มีความว่องไวต่ำกว่า CoMo ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน

Yang และคณะ [20] ศึกษาความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 แบบไม่มีตัวรองรับที่มีโครงสร้างแตกต่างกัน สำหรับการศึกษปฏิกิริยาของฟินอล, 4-เมทิลฟินอล และ 4-เมทอกซีฟินอลเป็นสารตั้งต้น เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา Exfoliated MoS_2 และ Crystalline MoS_2 , MoS_2 ที่เตรียมจากการสลายตัวของ Ammonium heptamolybdate (AHM) และ MoS_2 ที่เตรียมจากการสลายตัวของ Molybdenum naphthenate (MoNaph) ผลพบว่า Exfoliated MoS_2 ให้ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 ต่อ Mo edge site สูงที่สุด สำหรับฟินอลและ 4-เมทิลฟินอล ปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของพันธะ C-OH ของ 4-เมทิลฟินอลชอบเกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 ที่มีขนาดของ Stacking ต่ำ (MoS_2 ที่เตรียมจาก AHM) ขณะที่ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันที่วงอะโรมาติกของฟินอลนั้นชอบเกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 ที่มีขนาดของ staking สูง (Exfoliated MoS_2)

Yang และคณะ [51] ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของสารประกอบฟีนอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 โครงสร้างต่างๆ โดยมีการเตรียมจากการสลายตัวของ Ammonium heptamolybdate (AHM) และ Molybdenum naphthenate (MoNaph) และ Exfoliated MoS_2 (TDM) เมื่อวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์ด้วย X-ray diffraction (XRD), พื้นที่ผิว BET, Energy dispersive X-ray emission analysis (EDX) และ Transmission electron microscopy (TEM) การวิเคราะห์ดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 ขึ้นกับกรรมวิธีในการเตรียม ศึกษาเปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอล, 4-เมทิลฟีนอล และ 4-เมทอกซีฟีนอลที่ความดันแก๊สไฮโดรเจน 2.8 เมกะพาสคาล และช่วงอุณหภูมิ 320-370 องศาเซลเซียส จากการเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนไปของสารตั้งต้น ลำดับ Reactivity ของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นดังนี้ $\text{AHM} > \text{TDM-D} > \text{MoNaph} > \text{thermal} > \text{MoS}_2 \text{ powder} > \text{TDM-W}$ ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนของปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันซึ่งแสดงในรูปของจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาผันกลับได้ จาก GC/MS ของผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของสารประกอบฟีนอลแสดงการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์และการเลือกเกิดของปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันสัมพันธ์กับอุณหภูมิ นอกจากนี้ยังพบว่าปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันนั้นเกิดจาก 2 ปฏิกิริยาที่ขนานกัน คือ ไฮโดรจีโนไลซิสโดยตรงและไฮโดรจีเนชันร่วมกับไฮโดรจีโนไลซิส ซึ่งยืนยันได้จากการวิเคราะห์การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิสูงนั้น ไฮโดรจีโนไลซิสเกิดได้ดีกว่าไฮโดรจีเนชันสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอลและ 4-เมทอกซีฟีนอล ขณะที่ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของ 4-เมทิลฟีนอลนั้นได้ผลตรงข้าม

Laurent และคณะ [27] ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอลซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญในกระบวนการแตกโมเลกุลโดยใช้ไฮโดรเจนรวมของน้ำมันชีวภาพจากการแปรรูปชีวมวล เพราะว่าโมเลกุลฟีนอลเป็นองค์ประกอบที่สำคัญในน้ำมันชีวภาพและยากต่อการกำจัดด้วยปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชัน การศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันต้องศึกษาพฤติกรรมของสองปฏิกิริยา คือไฮโดรจีเนชันและไฮโดรจีโนไลซิสบนตัวเร่งปฏิกิริยา Hydrotreating และศึกษาผลของตัวยับยั้งความว่องไวและการเลือกเกิดของไฮโดรดีออกซิจีเนชันของ 4-เมทิลฟีนอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ในการทดสอบแบบแบตช์ พบว่าความแรงของตัวยับยั้งมีลำดับดังนี้ $\text{H}_2\text{O} \ll \text{2-ethylphenol} < \text{H}_2\text{S} < \text{NH}_3$ ในทุกกรณีไฮโดรจีโนไลซิสถูกยับยั้งมากกว่าไฮโดรจีเนชัน แสดงให้เห็นว่า Associated site มีความแรงของการดูดซับและ Electrophilicity สูงกว่า โดยมีการวัดปริมาณตัวดูดซับด้วยวิธีการแบบ Langmuir ยกเว้นไฮโดรเจนซัลไฟด์เกิดไฮโดรจีเนชันได้ดีกว่าเล็กน้อยบนตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่น่าเสนอข้างต้นสามารถสรุปประเด็นสำคัญได้ว่าน้ำมันชีวภาพจากการแปรรูปชีวมวลนั้น มีสารประกอบของฟีนอลเป็นองค์ประกอบหลักซึ่งส่งผลเสียต่อคุณภาพน้ำมันโดยตรง จึงมีการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันในการกำจัดออกซิเจนออกจากน้ำมันชีวภาพ โดยศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 รวมถึงวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันด้วย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของสารประกอบฟีนอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 แบบไม่มีตัวรองรับที่เตรียมด้วยการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยา พร้อมศึกษาร้อยละการเปลี่ยนของสารประกอบฟีนอลและการเลือกเกิดทำปฏิกิริยาของผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้ยังมีการศึกษาตัวส่งเสริม (Promoter) คือ โคบอลต์และนิกเกิล โดยศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของตัวส่งเสริมต่อโมลิบดีนัมที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน เนื่องจากตัวส่งเสริมนั้นมีส่วนช่วยในการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของสารประกอบฟีนอลและผลของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS_2 และ NiMoS_2 แบบไม่มีตัวรองรับต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นเพื่อหาอัตราส่วนโดยโมลของตัวส่งเสริมต่อโมลิบดีนัมที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นโดยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS_2 และ NiMoS_2 แบบไม่มีตัวรองรับเตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต ($(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$) แล้วนำผลิตภัณฑ์ของเหลวและตัวเร่งปฏิกิริยามาทำการวิเคราะห์

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

1. เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) Model 4843 ผลิตโดย Parr Instrument Company (รูปที่ 3.1) ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ทำจากเหล็กกล้าเหนียวไร้สนิม SUS 316 อุปกรณ์ประกอบด้วยเทอร์โมคัปเปิลพร้อมชุดควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Controller) มาตรฐานวัดความดันและ Pressure Transducer อุปกรณ์การกวนประกอบด้วยใบกวนพร้อมชุดกำหนดและวัดความเร็วรอบของใบกวน เครื่องปฏิกรณ์สามารถทำงานที่อุณหภูมิสูงสุดไม่เกิน 500 องศาเซลเซียส และความดันสูงสุดไม่เกิน 34 เมกะพาสคัล
2. อุปกรณ์การกรองประกอบด้วย กรวยบุชเนอร์ (Buchner funnel) ขวดกรอง (Suction or filter flask) เครื่องดูดอากาศ (Aspirator) และกระดาษกรอง Whatman No.42



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ Parr Reactor Model 4843

3. ตู้อบสูญญากาศ (Vacuum Oven) รุ่น Binder VD-23
4. อุปกรณ์ดูดความชื้น บรรจุด้วยซิลิกาเจล (Silica gel)
5. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบแมสสเปกโทรสโกปี (Gas Chromatograph - Mass Spectroscopy) รุ่น 5975C ยี่ห้อ Agilent Technologies
6. แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph:GC) รุ่น GC2010 ยี่ห้อ Shimadzu
7. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer: XRD) รุ่น D8 Discover ยี่ห้อ Bruker
8. เครื่องวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (Brunauer Emmett Teller: BET) รุ่น Autosorb-1 ยี่ห้อ Quantachrome
9. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope: TEM) รุ่น JEM-2010 ยี่ห้อ JEOL

3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี

1. แก๊สไฮโดรเจน 99.99% จาก บริษัทไทยอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด (มหาชน)
2. น้ำปราศจากไอออน
3. เดคะไฮโดรแนฟทาซีน จาก บริษัท Fluka
4. แอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต จาก บริษัท Aldrich
5. นิกเกิลไนเตรต จาก บริษัท Ajax Finechem
6. โคบอลต์ไนเตรต จาก บริษัท Rankem
7. คาร์บอนไดซัลไฟด์ จาก บริษัท Merck
8. โมลิบดีนัม (IV) ซัลไฟด์แบบผง 99% จาก บริษัท Aldrich
9. นอร์มัลเดกเคน จาก บริษัท Fluka
10. ฟีนอล จาก บริษัท Fisher Scientific
11. เบนซีน จาก บริษัท Panreac Quimica
12. ไซโคลเฮกเซน จาก บริษัท Fisher Scientific
13. ไซโคลเฮกซีน จาก บริษัท Ajax Finechem
14. ไซโคลเฮกซโนน จาก บริษัท Carlo Erba
15. 1,2,3,4-เตตระไฮโดรแนฟทาซีน จาก บริษัท Acros Organics

3.3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองคือ MoS_2 แบบไม่มีตัวรองรับโดยเตรียมจากการละลายตัวด้วยความร้อน อีกทั้งมีการเติมตัวส่งเสริม ได้แก่ นิกเกิลและโคบอลต์

ก. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์แบบไม่มีตัวรองรับ

1. ชั่งแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต 0.30 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน 25 กรัม ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์และเติมสารละลายเดคะไฮโดรแนฟทาซีน 2.5 มิลลิลิตร
2. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับทดสอบรอยรั่วและอัดความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัลในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นตั้งค่าอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส โดยระบบของเครื่องควบคุมอุณหภูมิมีอัตราการให้ความร้อนประมาณ 6 องศาเซลเซียสต่อนาที ตั้งค่าความเร็วรอบของใบกวน 150 รอบต่อนาที เวลาของปฏิกิริยาเป็น 60 นาที โดยเริ่มนับเวลาตั้งแต่อุณหภูมิถึงค่าที่กำหนด
3. เมื่อครบระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาให้ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์จนถึง 70 องศาเซลเซียส จากนั้นยกเครื่องปฏิกรณ์ออกจากอุปกรณ์ให้ความร้อน แล้วนำมาแช่น้ำจนอุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิห้อง
4. ค่อยๆ ปล่อยแก๊สภายในเครื่องปฏิกรณ์ในตู้ดูดควัน
5. กรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารละลายด้วยอุปกรณ์การกรองแบบสุญญากาศ แล้วจัดเก็บตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายเดคะไฮโดรแนฟทาซีนเพื่อป้องกันการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา

ข. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 และ CoMoS_2 แบบไม่มีตัวรองรับ

1. ชั่งแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต 0.15 กรัม และนิกเกิลไนเตรต (หรือโคบอลต์ไนเตรต) ขึ้นกับอัตราส่วนโดยโมลของตัวส่งเสริมตามต้องการ ละลายในน้ำปราศจากไอออน 25 กรัม ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์และเติมสารละลายเดคะไฮโดรแนฟทาซีน 2.5 มิลลิลิตร
2. ทำเช่นเดียวกับข้อ ก. ตามลำดับ

ค. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiS และ CoS แบบไม่มีตัวรองรับ

1. ชั่งนิกเกิลไนเตรต (หรือโคบอลต์ไนเตรต) ละลายในน้ำปราศจากไอออน 25 กรัม และคาร์บอนไดออกไซด์ฟีดมากเกินไป ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์และเติมสารละลายเดคะไฮโดรเนฟทาลีน 2.5 มิลลิลิตร
2. ทำเช่นเดียวกับข้อ ก. ตามลำดับ

3.3.2 ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชัน

1. ชั่งฟีนอล 0.3 กรัม ละลายในสารละลายนอร์มัลเดเคน 19.7 กรัม และชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จาก 3.3.1 ร้อยละ 0-0.15 โดยโมลของสารละลายใส่ในเครื่องปฏิกรณ์
2. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับทดสอบรอยรั่วและอัดความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัลในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นตั้งค่าอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส โดยระบบของเครื่องควบคุมอุณหภูมิมีอัตราการให้ความร้อนประมาณ 6 องศาเซลเซียสต่อนาที ตั้งค่าความเร็วรอบของใบกวน 150 รอบต่อนาที ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 30-360 นาที โดยเริ่มนับเวลาตั้งแต่อุณหภูมิถึงค่าที่กำหนด
3. เมื่อครบระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาให้ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์จนถึง 70 องศาเซลเซียส จากนั้นยกเครื่องปฏิกรณ์ออกจากอุปกรณ์ให้ความร้อน แล้วนำมาแช่น้ำจนอุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิต่ำ
4. ค่อยๆ ปลดปล่อยแก๊สภายในเครื่องปฏิกรณ์ในตู้ดูดควัน
5. นำผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้แฉกแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารละลายพร้อมทั้งเก็บผลิตภัณฑ์ของเหลวดังกล่าวไปทดสอบต่อไป และกรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารละลายด้วยอุปกรณ์การกรองสุญญากาศ แล้วจัดเก็บตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายเดคะไฮโดรเนฟทาลีน

การศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันของฟีนอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 , NiMoS_2 และ CoMoS_2 โดยศึกษาผลของตัวแปร

ก. ผลของเวลา

ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล สารละลาย 20 กรัม (ฟีนอลในนอร์มัลเดกเคน) อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) ในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ เป็น 0.20 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยโมลของสารละลาย และเวลา 30-360 นาที

ข. ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล สารละลาย 20 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) ในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ เป็น 0.20 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0-0.15 โดยโมลของสารละลายและเวลา 180 นาที

ค. ผลของอัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิลต่อโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยา

ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล สารละลาย 20 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของผลของ Ni/(Mo+Ni) ในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ เป็น 0-1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยโมลของสารละลาย และเวลา 120 นาที

ง. ผลของอัตราส่วนโดยโมลของโคบอลต์ต่อโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยา

ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล สารละลาย 20 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของ Co/(Mo+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ เป็น 0-1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยโมลของสารละลาย และเวลา 120 นาที

จ. การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ เติงการค้ำและตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ที่เตรียมได้

ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล สารละลาย 20 กรัม ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยโมลของสารละลาย และเวลา 120 นาที

จ. การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 , NiMoS_2 และ CoMoS_2

ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล สารละลาย 20 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิลและโคบอลต์ต่อโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 0.20 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยโมลของสารละลาย และเวลา 120 นาที

3.3.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลว

ก. การวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบแมสสเปกโทรสโกปี

การวิเคราะห์เริ่มด้วยการนำผลิตภัณฑ์ของเหลวผสม 1,2,3,4-เตตระไฮโดรเนฟทาลีน (internal standard) วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบแมสสเปกโทรสโกปี Agilent Technologies 5975C โดยมีข้อมูลดังนี้

- Column : DB Wax; 30m, 0.25 mm. i.d. , 0.25 μm
- Injector temp : 220°C
- Oven temp : Initial temp : 40 °C (hold 2 min)
 - Ramp to 60°C (rate 10°C/min, hold 5 min)
 - Ramp to 65°C (rate 2°C/min, hold 2 min)
 - Ramp to 230°C (rate 10°C/min, hold 7 min)
- Helium carrier gas flow : 0.6 mL/min
- Injection mode : split ratio = 180:1

ข. การวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
การวิเคราะห์เริ่มด้วยการนำผลิตภัณฑ์ของเหลวผสม 1,2,3,4-เตตระไฮโดรเนฟทาลีน (internal standard) วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Shimadzu GC2010 โดยมีข้อมูลดังนี้

- Column : DB Wax; 30m, 0.25 mm. i.d. , 0.25 μm
- Injector temp : 210°C
- Oven temp : Initial temp : 40 °C (hold 2 min)
 - Ramp to 60°C (rate 10°C/min, hold 5 min)
 - Ramp to 65°C (rate 2°C/min, hold 2 min)
 - Ramp to 230°C (rate 10°C/min, hold 7 min)
- Helium carrier gas flow : 0.6 mL/min
- Injection mode : split ratio = 5:1

3.3.4 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

อบตัวเร่งปฏิกิริยาในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเพื่อให้สารละลายออก ก่อนนำไปทดสอบด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ

ก. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยการยิงรังสีเอกซ์ด้วยเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray Diffractometer: XRD)

ข. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยเครื่องวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (Brunauer Emmett Teller: BET)

ค. การวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope: TEM)

3.3.5 การคำนวณผลลัพธ์จากการทดลอง

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของฟินอล} = [1 - W_f / W_i] \times 100$$

$$\text{ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์} = [W_{pi} / \sum W_{pi}] \times 100$$

โดย W_i = น้ำหนักเริ่มต้นของฟินอล

W_f = น้ำหนักสุดท้ายของฟินอล

W_{pi} = น้ำหนักของผลิตภัณฑ์;

i คือ เบนซีน ไซโคลเฮกเซน ไซโคลเฮกซีน ไซโคลเฮกซอินน

$\sum W_{pi}$ = ผลรวมของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

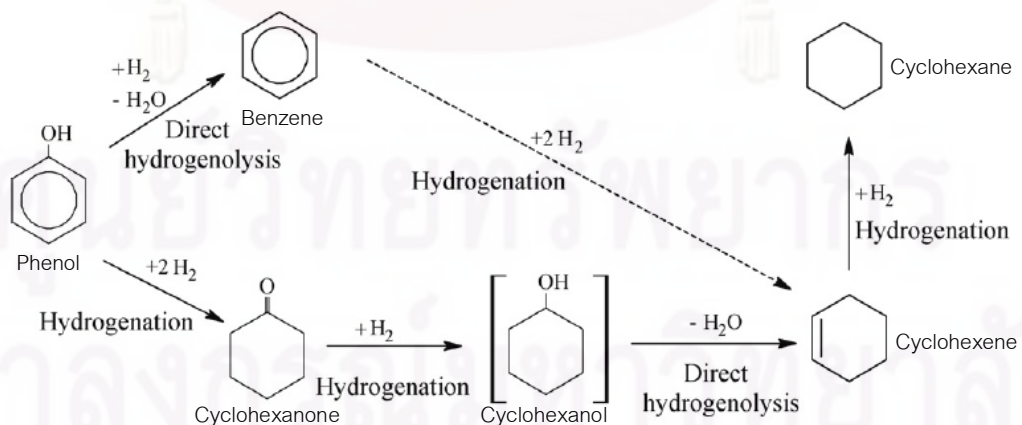
บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอล โดยศึกษาผลของปัจจัย คือ เวลา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) และ Co/(Mo+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอมolibเดต (ATTM) และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้า

4.1 ผลของเวลา

จากกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอล แสดงดังรูป 4.1 พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความสอดคล้องกับกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ดังนี้ ปฏิกิริยาแรกฟีนอลเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันได้ผลิตภัณฑ์เป็นเบนซีน ส่วนปฏิกิริยาที่สองนั้นฟีนอลเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันภายในวงอะโรมาติกเกิดสารมัธยันต์ (Intermediate) คือ ไฮโคลเฮกซะนอล ซึ่งสารตัวนี้ไม่ตรวจพบในผลิตภัณฑ์ โดยไฮโคลเฮกซะนอลเกิดการกำจัดออกซิเจนออกจากโมเลกุลอย่างรวดเร็วได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโคลเฮกซีนและไฮโคลเฮกเซน ตามลำดับ จากการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาพบว่าการทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันนั้นสามารถกำจัดออกซิเจนออกจากสารตั้งต้นหรือลดปริมาณออกซิเจนลงได้ โดยกำจัดออกซิเจนออกมาในรูปของน้ำสอดคล้องกับงานวิจัย Senol และ Do [18, 30] ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน



รูปที่ 4.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอล [อ้างอิงรูป 2.2 หน้า 11]

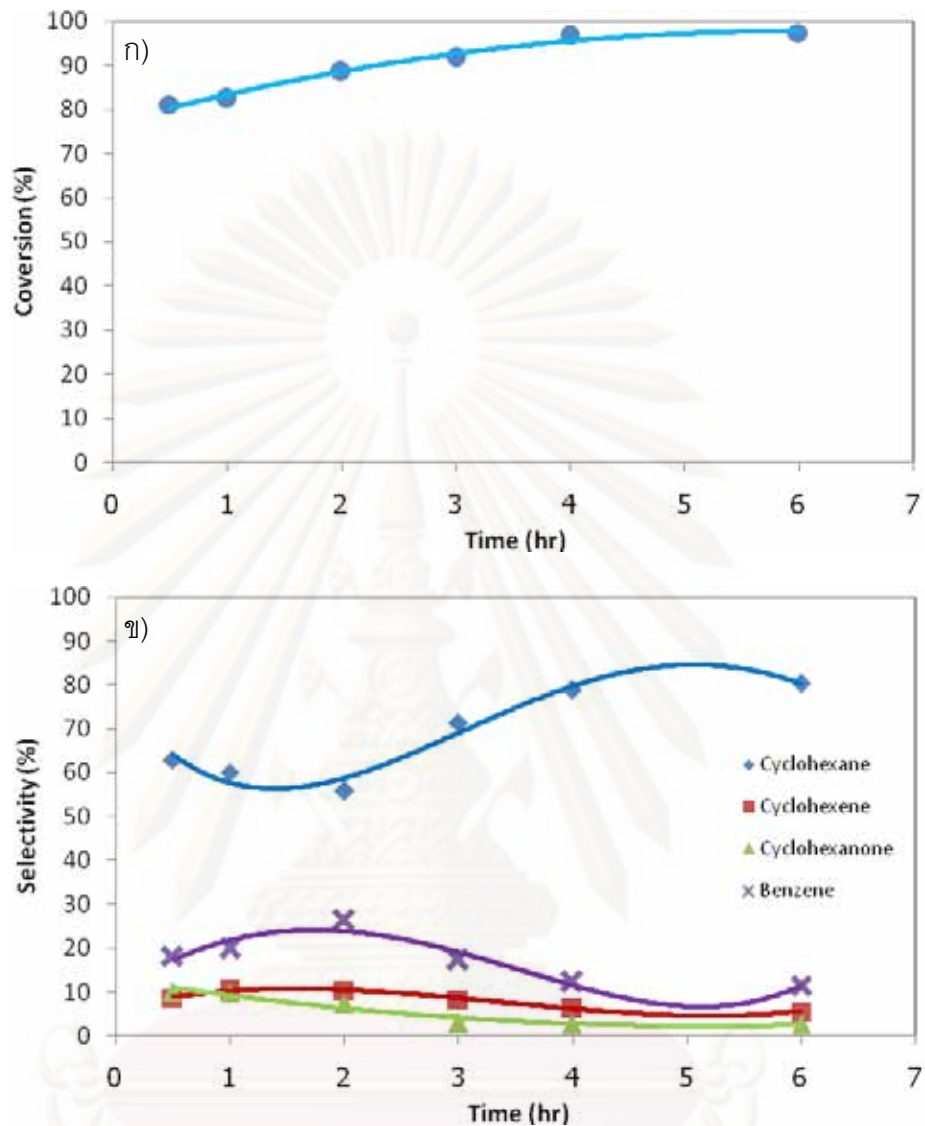
การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของเวลาต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟินอลต่อร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ ที่เวลา 30, 60, 120, 180, 240 และ 360 นาที ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลายและอัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.20

เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นตัวแปรหนึ่งที่ส่งผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟินอล แสดงดังตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.2 จากรูปที่ 4.2 ก) พบว่าร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลมีค่าประมาณร้อยละ 81 ซึ่งค่อนข้างสูงเมื่อมีการใช้เวลาเพียง 30 นาที แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM นั้นมีประสิทธิภาพดีในการทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน นอกจากนี้เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟินอล ร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจนกระทั่งที่เวลา 6 ชั่วโมง ร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลมีค่าสูงสุดที่ร้อยละ 97 และความชันกราฟลดลงด้วย แสดงให้เห็นว่าเวลาในช่วงแรกนั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราเร็วปฏิกิริยาสูง หลังจากนั้นปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันเริ่มเข้าสู่ภาวะสมดุล ดังนั้นการใช้เวลาในการทำปฏิกิริยามากเกินไปนั้นจะทำให้ยากต่อการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟินอล เพราะการมีร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลที่สูงถึงร้อยละ 91-98 ทำให้ไม่เห็นผลของตัวแปรที่ศึกษาได้ ในงานวิจัยส่วนต่อไปจะเลือกเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็น 3 ชั่วโมงเพื่อศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และเลือกเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อศึกษาผลของตัวแปร คือชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) และ Co/(Mo+Co)

ตารางที่ 4.1 ผลของเวลาที่มีต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟินอลร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก

| Time (min) | 30 | 60 | 120 | 180 | 240 | 360 |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|
| Conversion (mol%) | 81.2 | 82.5 | 88.6 | 91.8 | 96.7 | 97.4 |
| Selectivity (mol%) | | | | | | |
| Cyclohexane | 63.0 | 60.0 | 55.7 | 71.4 | 78.8 | 80.2 |
| Cyclohexene | 8.7 | 10.3 | 10.4 | 8.4 | 6.2 | 5.5 |
| Benzene | 18.3 | 19.9 | 26.4 | 17.2 | 12.4 | 11.6 |
| Cyclohexanone | 10.1 | 9.8 | 7.5 | 3.0 | 2.7 | 2.7 |

ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลายและอัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.20



รูปที่ 4.2 ผลของเวลาต่อ ก) ร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอล ข) ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์
 ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล
 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลายและอัตราส่วนโดย
 โมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.20

จากรูปที่ 4.2 ข) ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์มีแนวโน้มไปทางเดียวกันในช่วงเวลาที่
 ศึกษา โดยมีปริมาณร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์จากมากไปน้อยเป็นดังนี้

ไซโคลเฮกเซน > เบนซีน > ไซโคลเฮกซีน > ไซโคลเฮกซโนน

โดยร้อยละการเลือกเกิดของไซโคลเฮกเซนเพิ่มขึ้นตามเวลา (จากร้อยละ 63-80 ในเวลา 30-360 นาที) ส่วนเบนซีน ไซโคลเฮกซีน และไซโคลเฮกซโนนเปลี่ยนกับเวลาเล็กน้อย จากกลไกปฏิกิริยาดังรูปที่ 4.1 แสดงว่าอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันสูงกว่าอัตราเร็วไฮโดรจิโนไลซิสโดยตรง

4.2 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{Ni}) = 0.20$ ต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันของฟินอลต่อร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 ร้อยละ 0, 0.188, 0.375 และ 0.750 โดยน้ำหนักของสารละลาย ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล และเวลา 3 ชั่วโมง

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันของฟินอลจากตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.3 ก) พบว่า กรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลมีค่าค่อนข้างต่ำประมาณร้อยละ 20 และเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นอย่างชัดเจน อธิบายได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยานั้นช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันหรือช่วยในการลดพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันลง [52] นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยายังช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาให้เร็วขึ้นอีกด้วย

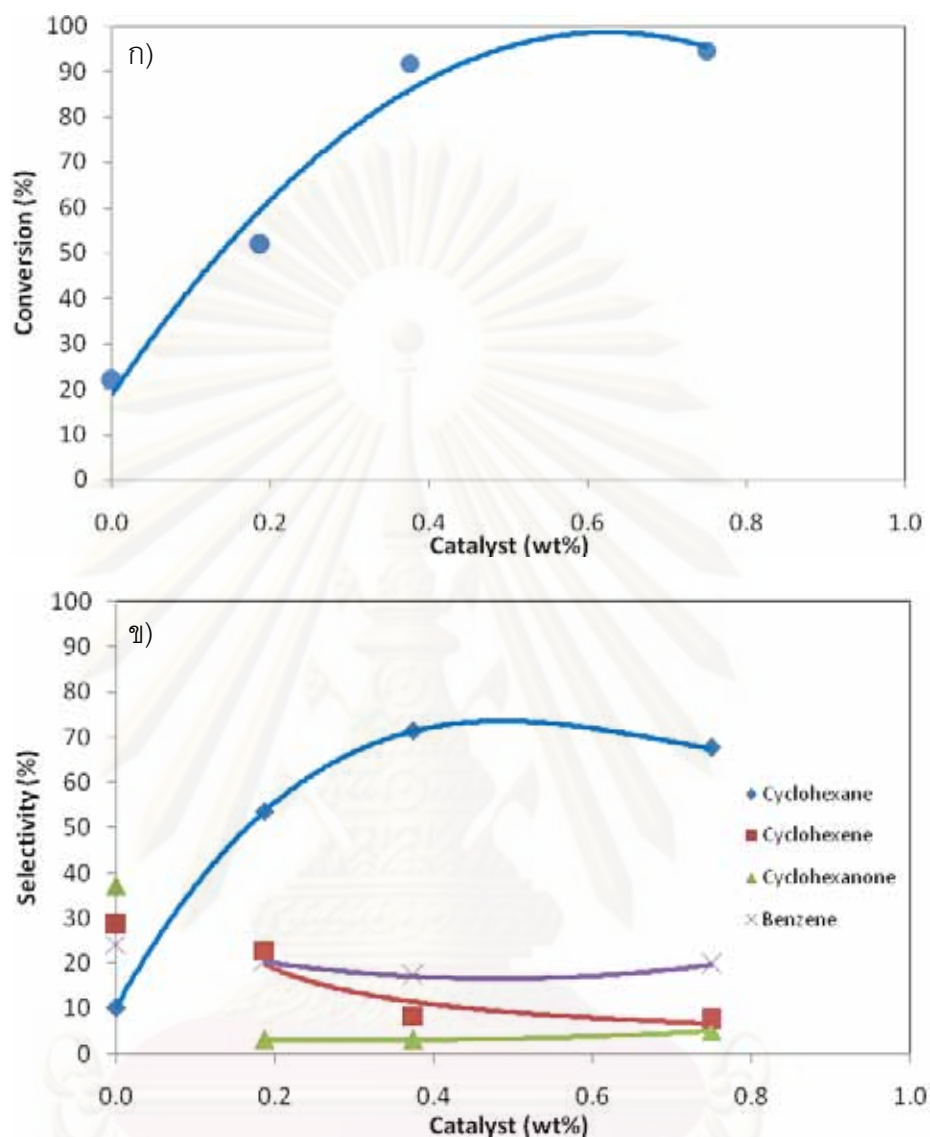
สำหรับร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์แสดงดังตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.3 ข) พบว่าเมื่อไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ชัดเจน กรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์เป็นดังนี้

$$\text{ไซโคลเฮกซโนน} > \text{ไซโคลเฮกซีน} \sim \text{เบนซีน} > \text{ไซโคลเฮกเซน}$$

ตารางที่ 4.2 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 ($\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{Ni}) = 0.20$) ต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันของฟินอล

| Catalyst (wt% solution) | 0 | 0.188 | 0.375 | 0.750 |
|-------------------------|------|-------|-------|-------|
| Conversion (mol%) | 21.8 | 51.9 | 91.8 | 94.6 |
| Selectivity (mol%) | | | | |
| Cyclohexane | 10.2 | 53.7 | 71.4 | 67.6 |
| Cyclohexene | 28.6 | 22.8 | 8.4 | 7.6 |
| Benzene | 24.2 | 20.4 | 17.2 | 19.7 |
| Cyclohexanone | 37.1 | 3.1 | 3.0 | 5.0 |

ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล และเวลา 3 ชั่วโมง



รูปที่ 4.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ (Ni/(Mo+Ni) = 0.20) ต่อ ก) ร้อยละการเปลี่ยนของ ฟีนอล ข) ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ **ภาวะการทดลอง:** อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล และเวลา 3 ชั่วโมง

โดยมีไซโคลเฮกซีนสูงถึงร้อยละ 37 กรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์มีผลตรงกันข้าม ดังนี้

ไซโคลเฮกเซน > เบนซีน > ไซโคลเฮกซีน > ไซโคลเฮกซีน

(ยกเว้น ปริมาณ NiMoS₂ 0.188 โดยน้ำหนักของสารละลาย) โดยมีไซโคลเฮกซีนลดลงเหลือร้อยละ 3.0-5.0 แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันและช่วยในการเลือกผลิตภัณฑ์สุดท้ายตามต้องการได้ สำหรับปริมาณ NiMoS₂ 0.188 โดยน้ำหนักของ

สารละลายนั้นมีการเลือกเกิดของไฮโดรเจน > เบนซีน เนื่องจากปฏิกิริยาอยู่ระหว่างการเปลี่ยนแปลงทำให้เห็นสารมัธยันต์ (Intermediate) มากกว่าผลิตภัณฑ์สุดท้าย

4.3 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิลต่อโมลของนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) ในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ดังนี้ 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.60 และ 1 ต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของพินอล ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 2 ชั่วโมง

ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) ในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของพินอลต่อร้อยละการเปลี่ยนของพินอล แสดงดังตารางที่ 4.3 และรูปที่ 4.4 ก) พบว่าการเติมนิกเกิลซึ่งเป็นตัวส่งเสริมในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ช่วยเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของพินอลให้สูงขึ้น และให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของพินอลสูงสุด (ร้อยละ 96.2) ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.30 เมื่อเติมตัวส่งเสริมที่สูงขึ้นในช่วง 0.40-1 ร้อยละการเปลี่ยนของพินอลลดลงอย่างชัดเจน อธิบายได้ว่า การเติมนิกเกิลในปริมาณที่เหมาะสมช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของพินอล แต่การเติมนิกเกิลในปริมาณที่มากเกินไป นิกเกิลนั้นมีโอกาสไปอุดรูของตัวเร่งปฏิกิริยาเองหรือไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของพินอลลดลง สำหรับ MoS₂ (Ni=0) มีร้อยละการเปลี่ยนของพินอล (ร้อยละ 71) ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ในช่วง Ni/(Mo+Ni) = 0.10-0.30 แสดงว่าการเติมนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของพินอล นอกจากนี้เมื่อพิจารณา NiS (Mo=0) มีร้อยละการเปลี่ยนของพินอล (ร้อยละ 35) ต่ำกว่า MoS₂ และ NiMoS₂ อย่างชัดเจน แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบซัลไฟด์ของโมลลิบดีนัมนั้น Active กว่าในรูปแบบซัลไฟด์ของนิกเกิล สอดคล้องกับงานวิจัยของ Yoosuk และคณะ [53] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน

เมื่อพิจารณาร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) ที่ค่าต่างๆ แสดงดังตารางที่ 4.3 และรูปที่ 4.4 ข) พบว่าตัวส่งเสริมคือนิกเกิลที่เติมในตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อร้อยละการเลือกเกิดของปฏิกิริยาดังนี้

ไฮโดรเจน > เบนซีน > ไฮโดรเจน > ไฮโดรเจน

โดยอัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) มีผลต่อการเลือกเกิดเล็กน้อย ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Elliot และคณะ [21] ศึกษาการปรับปรุงน้ำมันชีวภาพโดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ กับ

สารประกอบฟีนอลแสดงการเลือกเกิดของไซโคลเฮกเซนมากที่สุด สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ให้ผลกลับกัน คือ

เบนซีน > ไซโคลเฮกเซน > ไซโคลเฮกซีน > ไซโคลเฮกซโนน

ให้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yang และคณะ [29, 51] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอล แสดงว่าการเติมนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยานั้นส่งผลต่อการเลือกเกิดของปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 มีค่า $\text{HGL}/(\text{HYD}+\text{HGL}) = 1.9$ และเมื่อเติมนิกเกิลลงไปมีค่า $\text{HGL}/(\text{HYD}+\text{HGL}) = 0.2-0.4$ แสดงให้เห็นว่าการเติมนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 ช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันได้ดีขึ้น [31] สอดคล้องกับงานวิจัยของ Yoosuk และคณะ [53] ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลไฟโอไรเซชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2

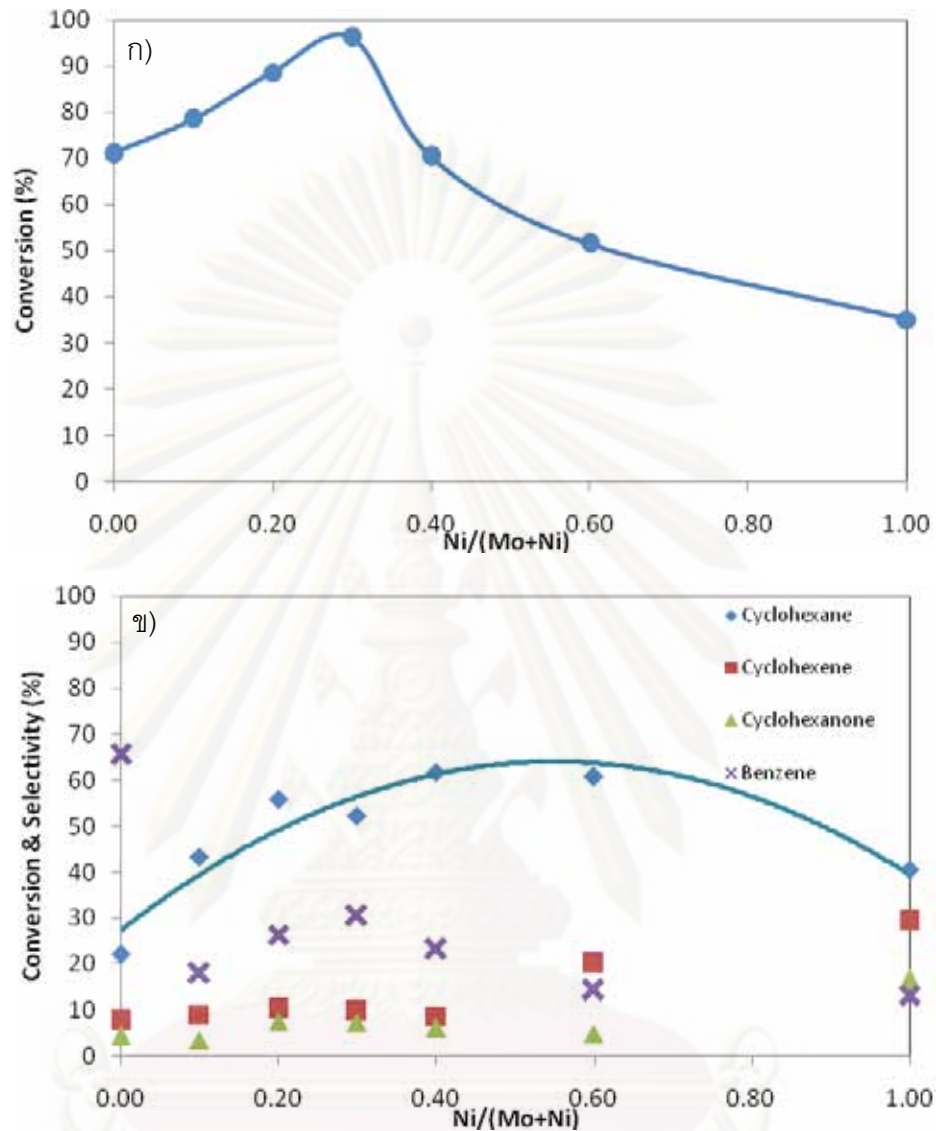
ตารางที่ 4.3 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{Ni})$ ในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2

| Catalysts | MoS_2 | NiMoS_2 | | | | | NiS |
|--|----------------|------------------|------|------|------|------|------|
| | | 0.10 | 0.20 | 0.30 | 0.40 | 0.60 | |
| $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{Ni})$ | 0 | 0.10 | 0.20 | 0.30 | 0.40 | 0.60 | 1 |
| Phenol conversion (mol%) | 71.0 | 78.4 | 88.6 | 96.2 | 70.4 | 51.5 | 35.0 |
| Selectivity (mol%) | | | | | | | |
| Cyclohexane | 22.0 | 43.4 | 55.7 | 52.4 | 61.8 | 60.8 | 40.5 |
| Cyclohexene | 7.9 | 9.2 | 10.4 | 9.8 | 8.9 | 20.1 | 29.4 |
| Benzene | 65.6 | 18.0 | 26.4 | 30.4 | 23.2 | 14.3 | 13.3 |
| Cyclohexanone | 4.5 | 3.5 | 7.5 | 7.4 | 6.1 | 4.9 | 16.8 |
| $\text{HGL}/(\text{HYD}+\text{HGL})^a$ | 1.9 | 0.3 | 0.4 | 0.4 | 0.3 | 0.2 | 0.2 |

^a $\text{HGL}/(\text{HYD}+\text{HGL}) = \text{Selectivity to benzene}/\text{selectivity to (Cyclohexane+ Cyclohexene+ Cyclohexanone)}$

ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 2 ชั่วโมง

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.4 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) ในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ต่อ ก) ร้อยละการเปลี่ยนของ ฟีนอล ข) ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ **ภาวะการทดลอง:** อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 2 ชั่วโมง

4.4 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของโคบอลต์ต่อโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(Mo+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ ดังนี้ 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40 และ 0.60 ต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟินอลที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 2 ชั่วโมง

ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(Mo+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ ต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟินอลต่อร้อยละการเปลี่ยนของฟินอล แสดงดังตารางที่ 4.4 และรูปที่ 4.5 ก) พบว่าการเติมโคบอลต์ซึ่งเป็นตัวส่งเสริมในตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ ช่วยเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลให้สูงขึ้น และให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลค่อนข้างสูงในช่วงร้อยละ 97-99 ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Co/(Mo+Co) = 0.10-0.60 สำหรับ MoS₂ (Co=0) มีร้อยละการเปลี่ยนของฟินอล (ร้อยละ 71) ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ แสดงว่าการเติมโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟินอล ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yoosuk และคณะ [48] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ ในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน

เมื่อพิจารณาร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Co/(Mo+Co) ที่ค่าต่างๆ แสดงดังตารางที่ 4.4 และรูปที่ 4.5 ข) พบว่าตัวส่งเสริมคือโคบอลต์ที่เติมในตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อร้อยละการเลือกเกิดของปฏิกิริยาดังนี้

เบนซีน > ไฮโคลเฮกเซน > ไฮโคลเฮกซีน ~ ไฮโคลเฮกซอิน

โดยอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(Mo+Co) มีผลต่อการเลือกเกิดเล็กน้อย ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Elliot และคณะ [21] ศึกษาการปรับปรุงน้ำมันชีวภาพโดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ กับสารประกอบฟินอล และ Weigold [54] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo-Al₂O₃ ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟินอลแสดงการเลือกเกิดของเบนซีนมากที่สุด และตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ให้ผลทำนองเดียวกัน แต่ให้ร้อยละการเลือกเกิดของเบนซีนที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ แสดงว่า CoMoS₂ ส่งเสริมเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส

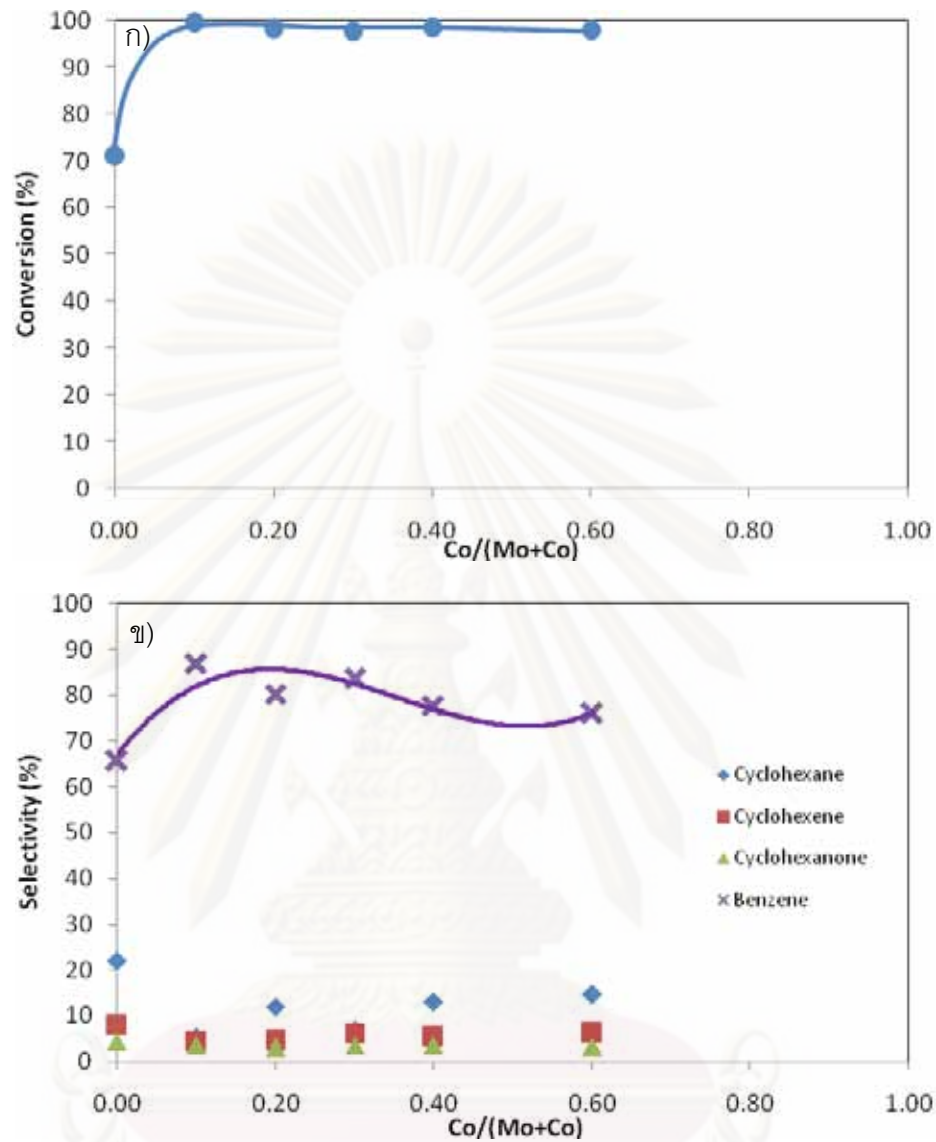
สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ มีค่า HGL/(HYD+HGL) = 1.9 และเมื่อเติมโคบอลต์ลงไปมีค่า HGL/(HYD+HGL) = 3.1-6.7 แสดงให้เห็นว่า MoS₂ และ CoMoS₂ ช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสได้ดีขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Weigold [54] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo-Al₂O₃ ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟินอล

ตารางที่ 4.4 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(Mo+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂

| Catalysts | MoS ₂ | CoMoS ₂ | | | | |
|----------------------------|------------------|--------------------|------|------|------|------|
| | | 0.10 | 0.20 | 0.30 | 0.40 | 0.60 |
| Co/(Mo+Co) | 0 | | | | | |
| Phenol conversion (mol%) | 71.0 | 99.5 | 98.2 | 97.6 | 98.4 | 97.9 |
| Selectivity (mol%) | | | | | | |
| Cyclohexane | 22.0 | 5.2 | 12.0 | 7.0 | 13.1 | 14.6 |
| Cyclohexene | 7.9 | 4.3 | 4.5 | 6.0 | 5.4 | 6.2 |
| Benzene | 65.6 | 87.0 | 80.3 | 83.4 | 77.8 | 75.9 |
| Cyclohexanone | 4.5 | 3.5 | 3.2 | 3.6 | 3.6 | 3.3 |
| HGL/(HYD+HGL) ^a | 1.9 | 6.7 | 4.1 | 5.0 | 3.5 | 3.1 |

^a HGL/(HYD+HGL) = Selectivity to benzene/selectivity to (Cyclohexane+ Cyclohexene+ Cyclohexanone)

ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.5 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(Mo+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ ต่อ ก) ร้อยละการเปลี่ยนของ ฟีนอล ข) ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ **ภาวะการทดลอง:** อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 2 ชั่วโมง

4.5 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ เชิงการค้าและ MoS₂ ที่เตรียมได้

การทดลองนี้เป็นการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ เชิงการค้า (MoS₂ powder) และตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM ในส่วนของร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ ที่ภาวะอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 2 ชั่วโมง

การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ เชิงการค้าและ MoS₂ ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM ให้ผลต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันของฟินอลแตกต่างกัน แสดงดังตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.6 ร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM (ร้อยละ 71) ให้ค่าที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ เชิงการค้า (ร้อยละ 30) แสดงว่าวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ จากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM นั้นมีประสิทธิภาพและให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแอกทิวิตีสูง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yoneyama และคณะ [49] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ แบบไม่มีตัวรองรับในปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส

เมื่อพิจารณาร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ทั้งสองตัว แสดงดังตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.7 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ เชิงการค้าให้การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ไม่ชัดเจนมากนักมีร้อยละการเลือกเกิดของไซโคลเฮกซโนน (ร้อยละ 16.2) ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM (ร้อยละ 4.5) ซึ่งไซโคลเฮกซโนนเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ที่เตรียมได้มีความสามารถในการกำจัดออกซิเจนออกจากฟินอลได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ เชิงการค้า นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ที่เตรียมได้มี ร้อยละการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเป็นดังนี้ เบนซีน > ไซโคลเฮกเซน > ไซโคลเฮกซีน > ไซโคลเฮกซโนน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ เชิงการค้ามีร้อยละการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเป็นดังนี้ ไซโคลเฮกเซน > ไซโคลเฮกซีน > เบนซีน ~ ไซโคลเฮกซโนน ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกัน แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ที่เตรียมได้ช่วยในการเลือกผลิตภัณฑ์สุดท้ายได้

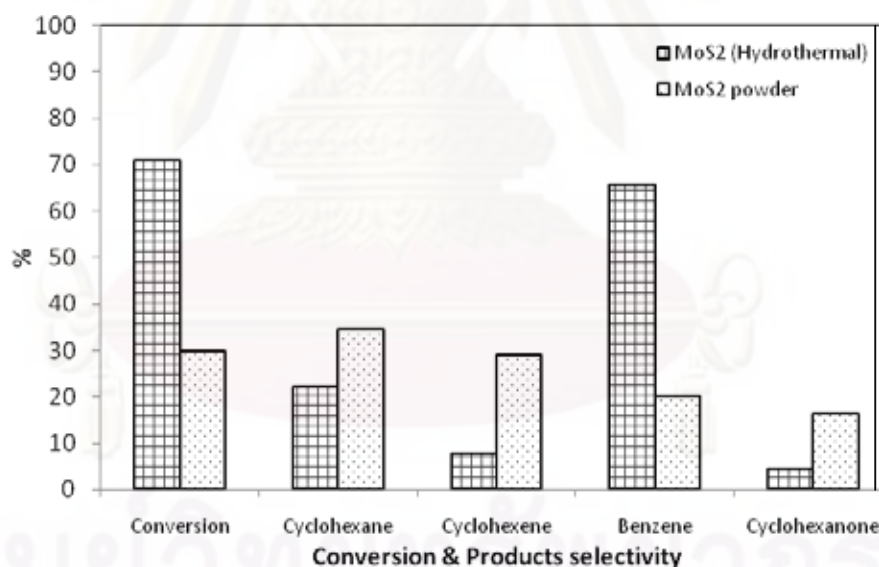
สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ เชิงการค้ามีค่า $HGL/(HYD+HGL) = 0.3$ แต่ MoS₂ ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM มีค่า $HGL/(HYD+HGL) = 1.9$ แสดงให้เห็นว่า MoS₂ ที่เตรียมได้ช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสได้ดีขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ Yoneyama และคณะ [49] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ แบบไม่มีตัวรองรับในปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส

ตารางที่ 4.5 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เชิงการค้าและตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 ที่เตรียมได้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันของฟีนอล

| Catalysts | MoS_2 powder (commercial) | MoS_2 (Hydrothermal) |
|----------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| Phenol conversion (mol%) | 30.0 | 71.0 |
| Selectivity (mol%) | | |
| Cyclohexane | 34.5 | 22.0 |
| Cyclohexene | 29.0 | 7.9 |
| Benzene | 20.3 | 65.6 |
| Cyclohexanone | 16.2 | 4.5 |
| HGL/(HYD+HGL) ^a | 0.3 | 1.9 |

^a HGL/(HYD+HGL) = selectivity to benzene/selectivity to (Cyclohexane+ Cyclohexene+ Cyclohexanone)

ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.6 การเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เชิงการค้าและ MoS_2 เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTМ ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันของฟีนอล **ภาวะการทดลอง:** อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 2 ชั่วโมง

4.6 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลองศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันของฟีนอลโดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆดังนี้ MoS_2 , NiMoS_2 , NiS และ CoMoS_2 ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชัน ในส่วนของร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอลและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ ที่ภาวะอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยโมลของสารละลาย และเวลา 2 ชั่วโมง

ตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 , NiMoS_2 , NiS และ CoMoS_2 ใช้เร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันของฟีนอลนั้นให้ผลที่แตกต่างกันแสดงดังตารางที่ 4.6 และรูปที่ 4.7 เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี MoS_2 เป็นองค์ประกอบพบว่า ร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอลซึ่งแสดงแอกทิวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยาเรียงลำดับดังนี้ $\text{CoMoS}_2 > \text{NiMoS}_2 > \text{MoS}_2$ แสดงว่าชนิดของตัวส่งเสริมที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 นั้นส่งผลต่อความว่องไวในการทำปฏิกิริยาและ Co เป็นตัวส่งเสริมที่ช่วยเพิ่มแอกทิวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด สอดคล้องกับปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของอีเทน [31] และเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 และ NiS พบว่าร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอลของ $\text{NiMoS}_2 > \text{NiS}$ แสดงว่าซัลไฟด์ของ Mo ช่วยเร่งอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันได้ดีกว่าซัลไฟด์ของ Ni

เมื่อพิจารณาร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆแสดงดังตารางที่ 4.6 และรูปที่ 4.7 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 และ CoMoS_2 มีร้อยละการเลือกเกิดของเบนซีนสูงที่สุด (ร้อยละ 65.6 และ 80.3) แต่ NiMoS_2 และ NiS มีร้อยละการเลือกเกิดของไซโคลเฮกเซนมากที่สุด (ร้อยละ 55.7 และ 40.5) แสดงว่าตัวส่งเสริมและตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกันส่งผลต่อผลิตภัณฑ์สุดท้ายต่างไป ดังนั้นการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นต้องคำนึงถึงผลิตภัณฑ์ที่ต้องการก่อนจึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาให้สอดคล้องกับความต้องการ

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 และ CoMoS_2 มีค่า $\text{HGL}/(\text{HYD}+\text{HGL}) = 1.9$ และ 4.1 แต่ NiMoS_2 และ NiS มีค่า $\text{HGL}/(\text{HYD}+\text{HGL}) = 0.4$ และ 0.2 แสดงให้เห็นว่า MoS_2 และ CoMoS_2 ช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสได้ดีขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ Elliot [21] ศึกษาการปรับปรุงน้ำมันชีวภาพโดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS_2 กับสารประกอบฟีนอล และ Weigold [54] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo- Al_2O_3 ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันของฟีนอล แต่ NiMoS_2 และ NiS ช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสได้ดีขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ Yoosuk และ คณะ [53] ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2

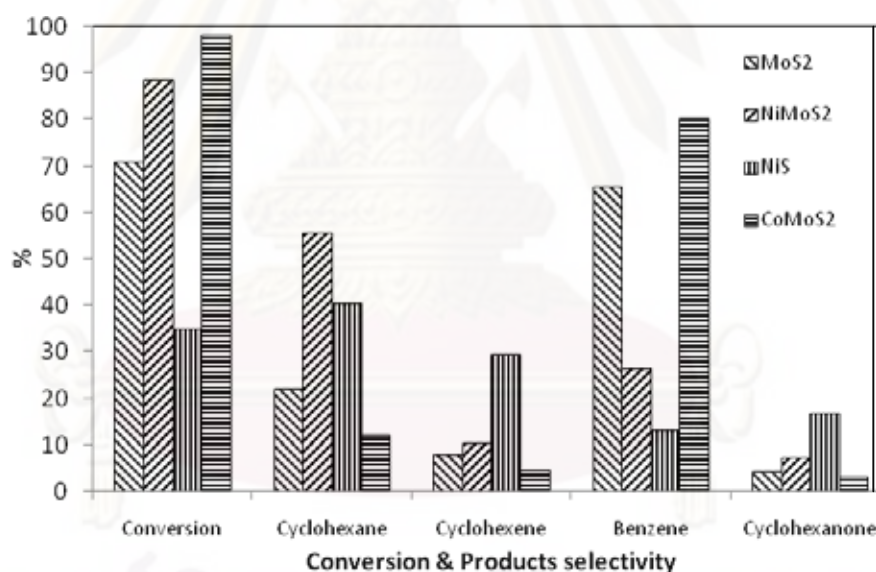
ตารางที่ 4.6 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆ

| Catalysts | MoS ₂ | NiMoS ₂ ^b | NiS | CoMoS ₂ ^c |
|----------------------------|------------------|---------------------------------|------|---------------------------------|
| Phenol conversion (mol%) | 71.0 | 88.6 | 35.0 | 98.2 |
| Selectivity (mol%) | | | | |
| Cyclohexane | 22.0 | 55.7 | 40.5 | 12.0 |
| Cyclohexene | 7.9 | 10.4 | 29.4 | 4.5 |
| Benzene | 65.6 | 26.4 | 13.3 | 80.3 |
| Cyclohexanone | 4.5 | 7.5 | 16.8 | 3.2 |
| HGL/(HYD+HGL) ^a | 1.9 | 0.4 | 0.2 | 4.1 |

^a HGL/(HYD+HGL) = selectivity to benzene/selectivity to (Cyclohexane+ Cyclohexene+ Cyclohexanone)

^b Ni/(Mo+Ni) = 0.20 ^c Co/(Mo+Co) = 0.20

ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 2 ชั่วโมง



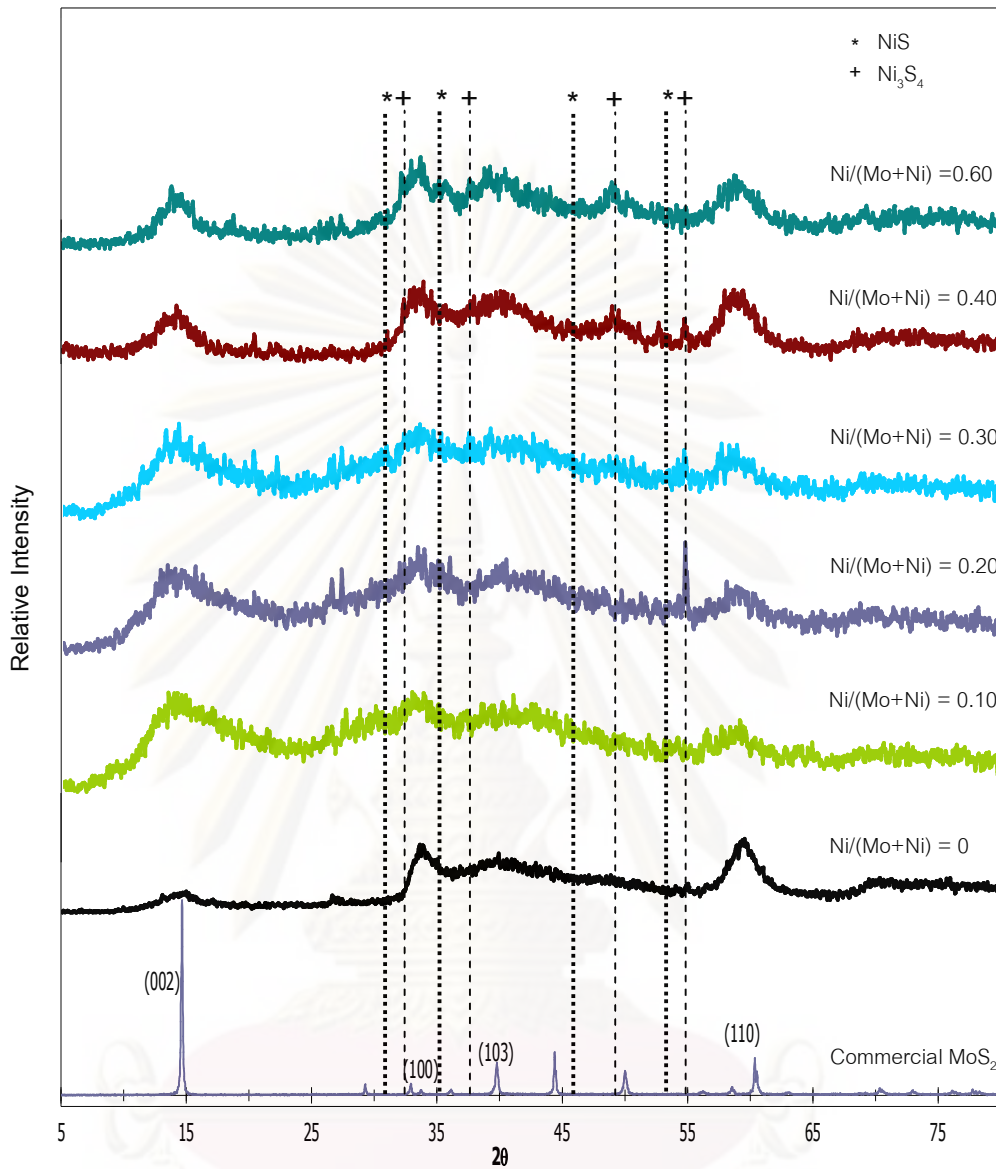
รูปที่ 4.7 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂, NiMoS₂, NiS และ CoMoS₂ ต่อยลของการเปลี่ยนของฟีนอลและการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 2 ชั่วโมง

4.7 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในส่วนนี้เป็นการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction: XRD) การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีบีที (Brunauer Emmett Teller: BET) และการวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope: TEM) เพื่ออธิบายการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจิเนชันของฟีนอล

4.7.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction: XRD)

รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 และ NiMoS_2 ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{Ni}) = 0.10-0.60$ เปรียบเทียบกับ MoS_2 ซึ่งการคำนวณแสดงดังรูปที่ 4.8 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 และ NiMoS_2 ที่เตรียมได้มีความเข้มของพีคลดลง สังเกตได้อย่างชัดเจนที่ $2\theta = 14.4^\circ$ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของ Basal plane (002) และการกระจายของพีคกว้าง แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 และ NiMoS_2 ที่เตรียมได้นั้นมีโครงสร้าง MoS_2 ที่มีความเป็นผลึกน้อย และเมื่อพิจารณาการเติม निकเกิดซึ่งเป็นตัวส่งเสริมลงในตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 พบว่า ตรวจพบ निकเกิดเกิดเป็นโครงสร้าง Ni_3S_4 ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{Ni}) = 0.20-0.60$ นอกจากนี้ ยังตรวจพบ NiS ในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{Ni}) = 0.40-0.60$ แต่ในตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ตรวจพบการเกิดโครงสร้างของ Ni-Mo-S อย่างชัดเจน อาจเป็นผลมาจากเกิดการซ้อนทับกันของพีค MoS_2 และ Ni-Mo-S หรือ Ni-Mo-S อาจจะมีขนาดของผลึกเล็กจนไม่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิคนี้ อย่างไรก็ตามการตรวจพบ निकเกิดในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 นั้น กล่าวได้ว่าโครงสร้างที่เกิดขึ้นอาจช่วยดูดซับและแยกโมเลกุลไฮโดรเจนได้ งานวิจัยนี้ได้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yoosuk และคณะ [48, 53] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 , CoMoS_2 และ NiMoS_2 แบบไม่มีตัวรองรับในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน



รูปที่ 4.8 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) โดยเทียบกับโมลิบดีนัมซัลไฟด์เชิงการค้า

4.7.2 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (Brunauer Emmett Teller: BET)

ผลของพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.10-0.60 สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันของฟินอล แสดงดังตารางที่ 4.7 พบว่าเมื่อมีการเติมนิกเกิลลงในตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่มากขึ้น ส่งผลให้พื้นที่ผิวและเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดลดลง แสดงว่านิกเกิลที่เติมลงไปนั้น ไปเกาะบน MoS₂ จึงส่งผลต่อพื้นที่ผิวและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยนี้ได้ผลคล้ายคลึงกับ Yoosuk และคณะ [48] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂, CoMoS₂ และ NiMoS₂ แบบไม่มีตัวรองรับในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน และ Olivas และคณะ [56] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Ni(Co,Fe)/MoS₂ แบบไม่มีตัวรองรับในปฏิกิริยา Hydrotreating นอกจากนี้ยังพบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิลต่อโมลของโมลิบดีนัม = 0.30 มีขนาดของรูพรุนสูงที่สุด แสดงว่าที่อัตราส่วนนี้สารตั้งต้นสามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้ง่ายกว่า ซึ่งสอดคล้องกับร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลในส่วนที่ 4.3 ผลของอัตราส่วนโดยโมล ของ Ni/(Mo+Ni) โดยร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลที่สูงสุดเป็นร้อยละ 96.2 การเลือกเกิดของไฮโดรเฮกเซน (ร้อยละ 52.4) และเบนซีน (ร้อยละ 30.4) สูงด้วย

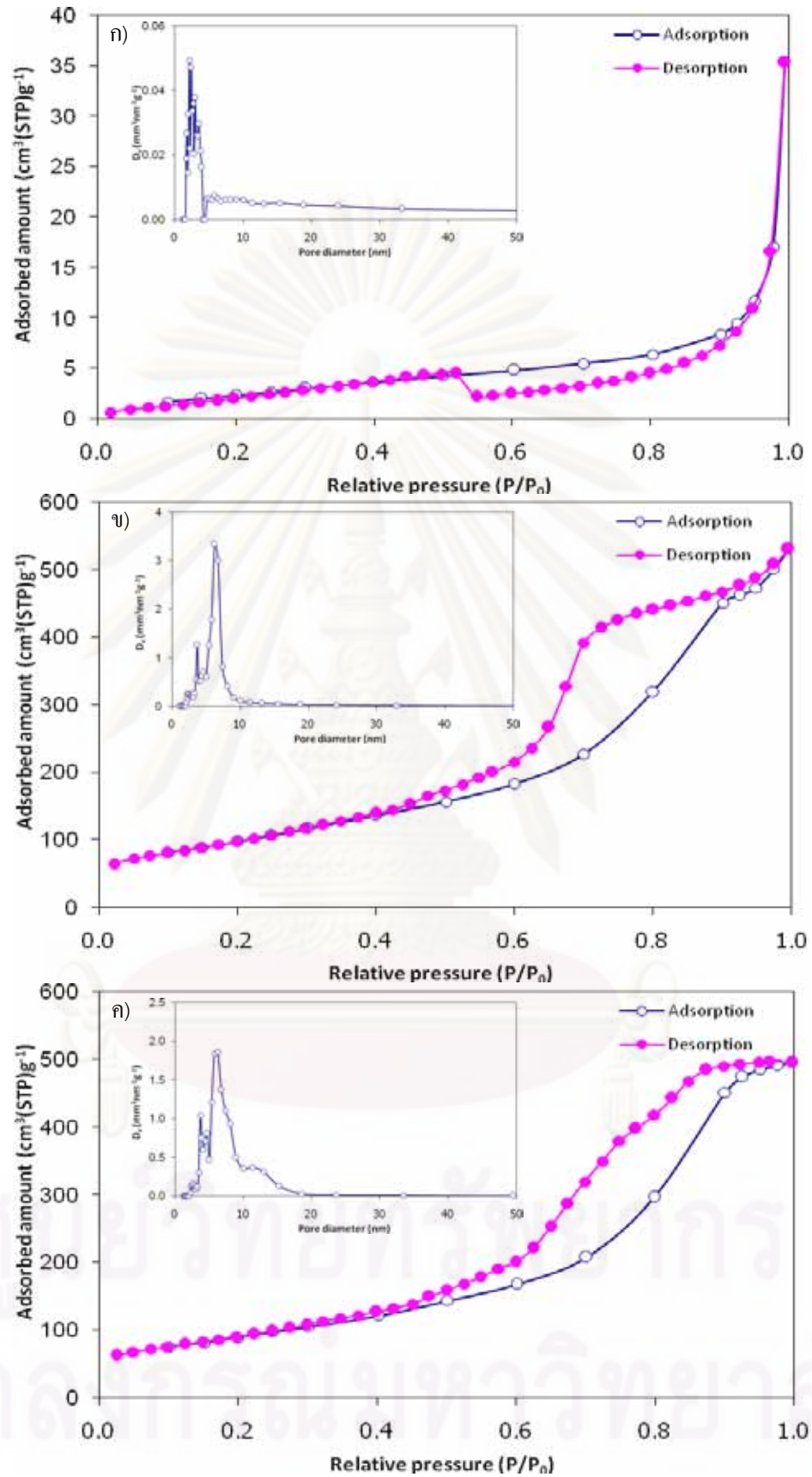
จากการวิเคราะห์ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายของไนโตรเจน ซึ่งใช้ยืนยันขนาดของรูพรุนขนาดกลางของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษา ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถสังเกตได้จากรูปร่างของไอโซเทอร์ม รูปที่ 4.9 และ 4.10 แสดงไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายของไนโตรเจนและการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ เซิงการคำ MoS₂ และ NiMoS₂ เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM พบว่าไอโซเทอร์มของทุกตัวเร่งปฏิกิริยา (ยกเว้น MoS₂ เซิงการคำ) แสดงไอโซเทอร์มของการดูดซับแบบบีอีทีชนิด IV [52] ซึ่งให้เห็นถึงการมีรูพรุนขนาดกลาง โดยไอโซเทอร์มชนิดนี้เป็นการดูดซับแก๊สที่เกิดปรากฏการณ์การกลั่นตัวและการระเหยของแก๊สที่กลั่นตัวบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างเป็นโพรงขนาดเล็ก ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดผลฮิสเทอรีซิส (Hysteresis effect) โดยผลฮิสเทอรีซิสนั้นสามารถบอกถึงรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

จากรูปที่ 4.9 ข) และ ค) และรูปที่ 4.10 ก), ข) และ ค) แสดงผลฮิสเทอรีซิสของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ และ NiMoS₂ เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM นั้น พบว่ามีรูปร่างเป็นแบบแท่งรูเข็มปลายเปิด คือมีการดูดซับแบบแลงเมียร์ที่ความดันต่ำและที่ความดันสูงทิศทางเพิ่มความดันและทิศทางลดความดันให้กราฟค่าการดูดซับแก๊สไม่เท่ากันจึงบรรจบกันที่ความดันต่ำ [52] ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Devers และคณะ [55] แสดงลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM แต่ MoS₂ เซิงการคำ (รูปที่ 4.9 ก)) มีไอโซเทอร์มที่แตกต่าง คือมีการคายสูงกว่าการดูดซับแก๊สไนโตรเจน อธิบายได้ว่าเมื่อตัวเร่ง

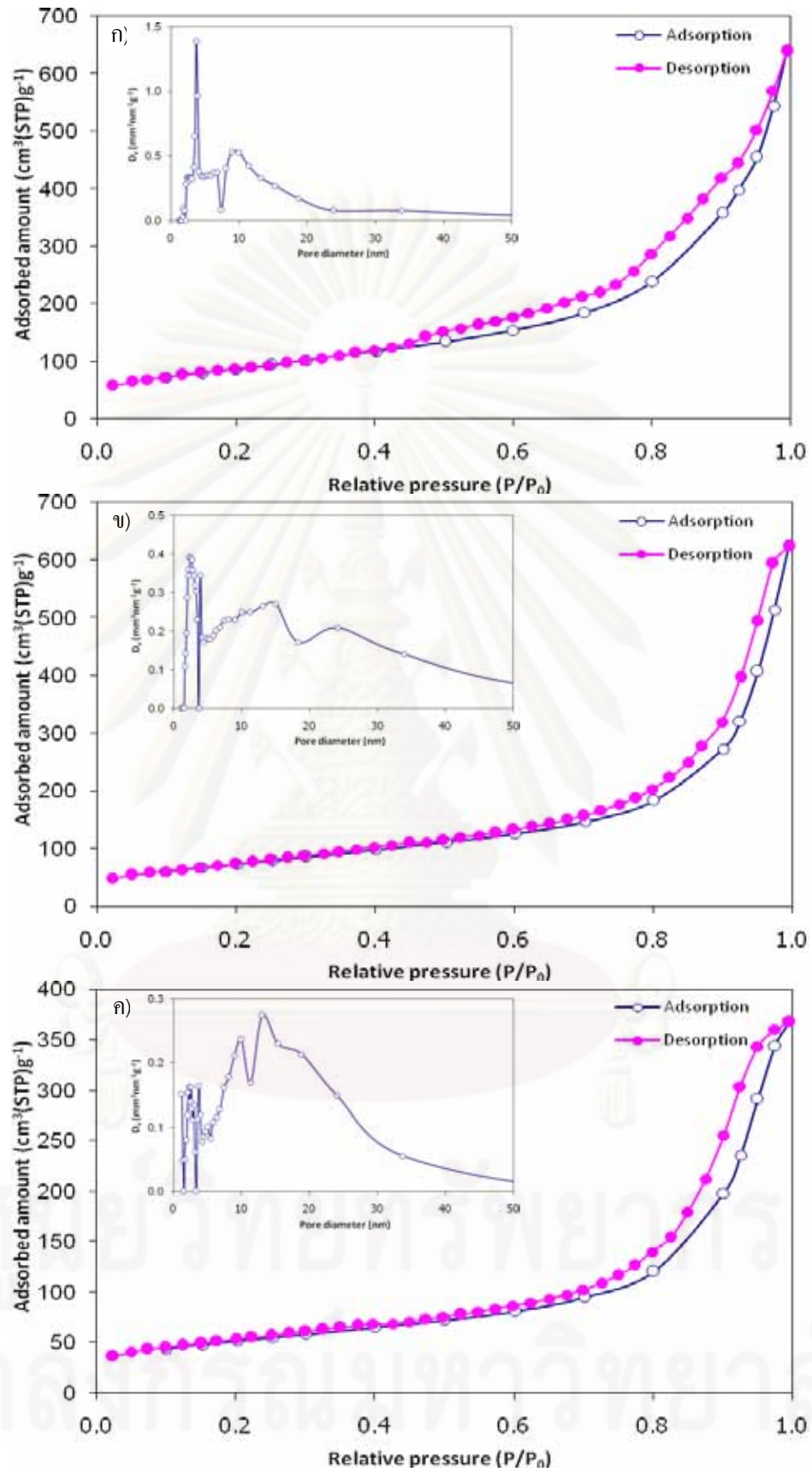
ปฏิกิริยาได้ดูดซับแก๊สแล้ว อาจเกิดการแตกออกของรูพรุนทำให้รูพรุนเปลี่ยนแปลงรูปร่างจนไม่สามารถตรวจการคายไนโตรเจนได้ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Olivas และคณะ [24] ที่เติมนิกเกิลลงในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนด์ไฟต์ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของไซโคโรเฮกซิโนน แต่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนที่ $Ni/(Mo+Ni) = 0.40$ และ 0.60 แสดงดังตารางที่ 4.7 มีขนาดเล็กกว่า 2 นาโนเมตร แสดงว่าเป็นรูพรุนขนาดเล็ก อาจทำให้เกิดการขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจิเนชันของฟีนอลเนื่องจากขนาดรูพรุน สังกเกตได้จากร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอลในส่วนของอัตราส่วนโดยโมลของ $Ni/(Mo+Ni) = 0.40$ และ 0.60 มีค่า ร้อยละ 70.4 และ 51.5 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.7 พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 แบบต่างๆ จากการวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีบีที

| Catalysts | MoS_2 powder | | $NiMoS_2$ | | | | |
|--------------------------|-------------------------|---------|-----------|------|------|------|------|
| | MoS_2 (Commercial) | MoS_2 | 0.10 | 0.20 | 0.30 | 0.40 | 0.60 |
| Ni/(Mo+Ni) | | | | | | | |
| Surface area (m^2/g) | 11 | 368 | 329 | 321 | 268 | 179 | 138 |
| Pore volume (cm^3/g) | 0.03 | 0.79 | 0.77 | 0.88 | 0.92 | 0.56 | 0.55 |
| Pore diameter (nm) | 2.1 | 6.3 | 6.3 | 3.7 | 2.4 | 1.3 | 1.9 |



รูปที่ 4.9 ไอโซเทอรั่มการดูดซับและการคายของไนโตรเจนและการกระจายตัวขนาดรูพรุนของ ก) MoS_2 เติงการค้ำ, ข) MoS_2 และ ค) NiMoS_2 (Ni/Mo+Ni = 0.1)



รูปที่ 4.10 ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายของไนโตรเจนและการกระจายตัวขนาดรูพรุนของ NiMoS₂ อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) ก) 0.20, ข) 0.30 และ ค) 0.40

4.7.3 การวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope: TEM)

ผลจากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เติร์มจากคาร์บอนและ MoS_2 เติร์มจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM แบบต่างๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านแสดงดังตารางที่ 4.8 และรูปที่ 4.11 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีความยาวของ Slab และจำนวนชั้นจากภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่แตกต่างกัน ซึ่งการมีลักษณะของขนาดและโครงสร้างที่ต่างกันนี้ทำให้มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ต่างกัน ดังนี้

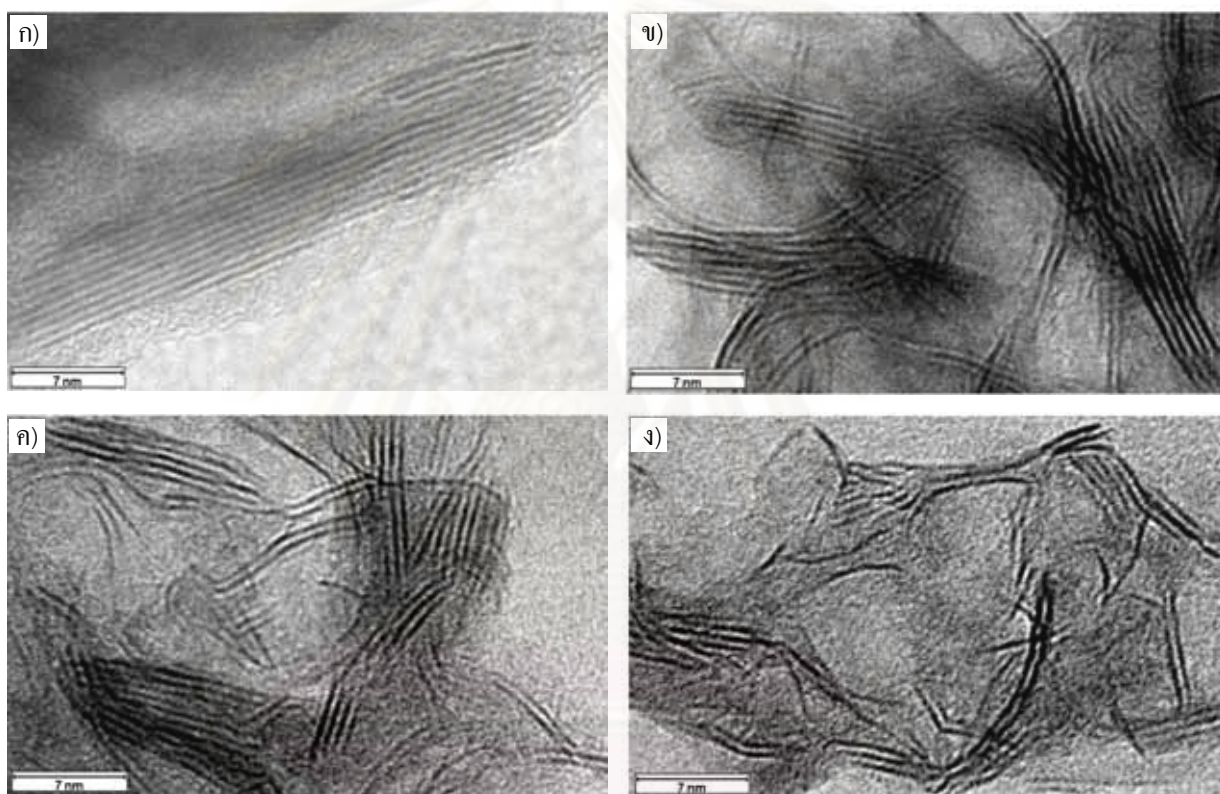
เมื่อเปรียบเทียบผลจากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เติร์มจากคาร์บอนและ MoS_2 เติร์มจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM แสดงดังตารางที่ 4.8 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เติร์มจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM มีความยาวของ Slab และจำนวนชั้นที่น้อยกว่า MoS_2 เติร์มจากคาร์บอน แสดงให้เห็นชัดเจนจากภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน รูปที่ 4.9 ก) และ ข) ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เติร์มจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM มีขนาดเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เติร์มจากคาร์บอน [48] จึงทำให้การเข้าทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลที่สูงกว่า

เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้แบบต่างๆ คือ MoS_2 มีความยาวของ Slab เป็น 11.6 นาโนเมตรและจำนวน 4 ชั้น ส่วน NiMoS_2 มีความยาวของ Slab เป็น 7.3 นาโนเมตรและจำนวน 7 ชั้น และ CoMoS_2 มีความยาวของ Slab เป็น 9.74 นาโนเมตรและจำนวน 2 ชั้น แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามที่เตรียมด้วยวิธีการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM นั้นมีขนาด Slab ค่อนข้างเล็กและใกล้เคียงกัน ผลเหมือนงานวิจัยของ Yoosuk และคณะ [48] ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 , CoMoS_2 และ NiMoS_2 แบบไม่มีตัวรองรับกับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน

เมื่อพิจารณาร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์เปรียบเทียบกับลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 นั้นมีจำนวนชั้นมาก ซึ่งช่วยส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันภายในเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันทำให้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 แสดงร้อยละการเลือกเกิดของไฮโดรคาร์บอนที่สูงสุด ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS_2 นั้นมีจำนวนชั้นน้อย ซึ่งช่วยส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันโดยตรงทำให้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS_2 แสดงร้อยละการเลือกเกิดของเบนซีนที่สูงสุด งานวิจัยนี้ได้ผลเหมือนกับ Yang และคณะ [29] สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน และ Hensen และคณะ [57] สำหรับปฏิกิริยา Hydrotreating

ตารางที่ 4.8 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆ

| Catalysts | Slab length (nm) | Number of stacks | Number of layer |
|--|------------------|------------------|-----------------|
| Commercial MoS ₂ | 38.7 | 1 | 10 |
| MoS ₂ | 11.6 | 8 | 4 |
| NiMoS ₂ (Ni/(Mo+Ni) = 0.20) | 7.3 | 7 | 7 |
| CoMoS ₂ (Co/(Mo+Co) = 0.20) | 9.4 | 16 | 2 |



รูปที่ 4.11 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

ก) Commercial MoS₂ (MoS₂ powder), ข) MoS₂, ค) NiMoS₂ และ ง) CoMoS₂

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอล โดยการทดลองได้ศึกษาผลของปัจจัย คือ เวลา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) อัตราส่วนโดยโมลของ Co/(Mo+Co) เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ทางการค้าและตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂, NiMoS₂, NiS และ CoMoS₂ และวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction: XRD) การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (Brunauer Emmett Teller: BET) และการวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope: TEM)

1. ผลของเวลา

เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอล ร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่มีแนวโน้มไปทางเดียวกันตามช่วงเวลาการศึกษา ดังนี้ ไฮโคลเฮกเซน > เบนซีน > ไฮโคลเฮกซีน > ไฮโคลเฮกซโนน

2. ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

การไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอลมีค่าค่อนข้างต่ำ และเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอลมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น สำหรับร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ การไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์เป็นดังนี้ ไฮโคลเฮกซโนน > ไฮโคลเฮกซีน ~ เบนซีน > ไฮโคลเฮกเซน แต่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์มีผลตรงกันข้าม ดังนี้ ไฮโคลเฮกเซน > เบนซีน > ไฮโคลเฮกซีน > ไฮโคลเฮกซโนน แสดงว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ชัดเจนขึ้น

3. ผลของอัตราส่วนโดยโมลของนิกเกิลต่อโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยา

การเติมนิกเกิลในตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ช่วยเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอลให้สูงขึ้น และให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอลสูงสุด (ร้อยละ 96.2) ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.30 แต่การเติมนิกเกิลในปริมาณมากเกินไปมีโอกาสไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา

ไฮโดรดีออกซิเจเนชัน สำหรับร้อยละการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเป็นดังนี้ ไชโคลเฮกเซน > เบนซีน > ไชโคลเฮกซีน > ไชโคลเฮกซโนน โดยอัตราส่วนโดยโมล ของ Ni/(Mo+Ni) มีผลต่อการเลือกเกิดเล็กน้อย และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ค่า HGL/(HYD+HGL) = 0.2-0.4 แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ ช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันได้ดีขึ้น

4. ผลของอัตราส่วนโดยโมลของโคบอลต์ต่อโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยา

การเติมโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ ช่วยเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลให้สูงขึ้น และให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลค่อนข้างสูงในช่วงร้อยละ 97-99 ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.10-0.60 สำหรับร้อยละการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเป็นดังนี้ เบนซีน > ไชโคลเฮกเซน > ไชโคลเฮกซีน ~ ไชโคลเฮกซโนน โดยอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(Mo+Co) มีผลต่อการเลือกเกิดเล็กน้อย และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ ค่า HGL/(HYD+HGL) = 3.1-6.7 แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂ ช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสได้ดีขึ้น

5. การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ทางการค้าและ MoS₂ ที่เตรียมได้

ร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM (ร้อยละ71) ให้ค่าที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ทางการค้า (ร้อยละ 30) แสดงว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ มีประสิทธิภาพ สำหรับร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ ตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ทางการค้าแสดงผลไม่ชัดเจนและการเลือกเกิดของไฮโคลเฮกซโนนสูง แสดงว่าความสามารถในการกำจัดออกซิเจนค่อนข้างต่ำ ตรงข้ามกับตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ที่เตรียมได้มีร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ ดังนี้ เบนซีน > ไชโคลเฮกเซน > ไชโคลเฮกซีน ~ ไชโคลเฮกซโนน ซึ่งการเลือกเกิดของไฮโคลเฮกซโนนมีค่าร้อยละ 4.5 แสดงว่าค่อนข้างต่ำแสดงว่าสามารถกำจัดออกซิเจนออกมาจากฟินอล และค่า HGL/(HYD+HGL) = 1.9 สำหรับ MoS₂ ที่เตรียมได้ แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสได้ดีขึ้น

6. การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา

ร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี MoS₂ เป็นองค์ประกอบเรียงลำดับดังนี้ CoMoS₂ > NiMoS₂ > MoS₂ แสดงว่าชนิดของตัวเร่งเสริมที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ นั้นส่งผลต่อความรวดเร็วในการทำปฏิกิริยาและ Co เป็นตัวเร่งเสริมที่ช่วยในการทำปฏิกิริยาได้ดีที่สุด และเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂ และ NiS พบว่าการมี Mo ในตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่า สำหรับร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

MoS₂ และ CoMoS₂ ให้ร้อยละการเลือกเกิดของเบนซีนสูงที่สุด แต่ NiMoS₂ และ NiS ให้ร้อยละการเลือกเกิดของไซโคลเฮกเซนสูงที่สุด แสดงว่าตัวส่งเสริมต่างชนิดกันช่วยในการเกิดปฏิกิริยาที่ต่างกัน และ MoS₂ และ CoMoS₂ มีค่า HGL/(HYD+HGL) = 1.9 และ 4.1 แสดงว่าเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสโดยตรงได้ดี แต่ NiMoS₂ และ NiS มีค่า HGL/(HYD+HGL) = 0.4 และ 0.2 แสดงว่าเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันได้ดี

7. การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ก) เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

ตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ และ NiMoS₂ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.10-0.60 ที่เตรียมได้มีความเข้มของพีคลดลง และการกระจายของพีคกว้าง แสดงถึงโครงสร้าง MoS₂ ที่มีความเป็นผลึกน้อย สำหรับ NiMoS₂ ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.20-0.60 ตรวจพบโครงสร้าง Ni₃S₄ และที่อัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.40-0.60 ตรวจพบโครงสร้าง NiS แต่ไม่มีการตรวจพบ Ni-Mo-S

ข) การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีบีที

ตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ เมื่อเติม निकเกิดลงในตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่มากขึ้นส่งผลให้พื้นที่ผิวและเส้นผ่านศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดลดลง และอัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni) = 0.30 มีขนาดของรูพรุนสูงที่สุด และจากการวิเคราะห์ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายของไนโตรเจน ไอโซเทอร์มของทุกตัวเร่งปฏิกิริยา (ยกเว้น MoS₂ เชิงการค้า) แสดงไอโซเทอร์มของการดูดซับแบบบีบีทีชนิด IV ซึ่งชี้ให้เห็นถึงการมีรูพรุนขนาดกลางและผลอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ และ NiMoS₂ แสดงถึงรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบแท่งรูเข็มปลายเปิด นอกจากนี้เมื่อพิจารณาการกระจายตัวของขนาดรูพรุน การเติม निकเกิดในตัวเร่งปฏิกิริยามีช่วงของขนาดตัวเร่งปฏิกิริยากว้างขึ้นแสดงว่ามีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนสูงขึ้น แต่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนที่ Ni/(Mo+Ni) = 0.40 และ 0.60 มีขนาดเล็กกว่า 2 นาโนเมตร แสดงว่าเป็นรูพรุนขนาดเล็ก

ค) การวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

ตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTM มีความยาวของ Slab และจำนวนชั้นที่น้อยกว่า MoS₂ เชิงการค้า แสดงว่า MoS₂ ที่เตรียมได้มีขนาดเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ เชิงการค้า เมื่อพิจารณา MoS₂, NiMoS₂ และ CoMoS₂ ที่เตรียมได้นั้นมีขนาดเล็กและใกล้เคียงกัน แต่จำนวนชั้นที่ต่างกันช่วยส่งเสริมปฏิกิริยาที่ต่างกัน ดังนี้ NiMoS₂ มี

จำนวนชั้นมากส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (ไซโคลเฮกเซนเป็นผลิตภัณฑ์หลัก) ส่วน CoMoS_2 มีจำนวนชั้นน้อยส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส (เบนซีนเป็นผลิตภัณฑ์หลัก)

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS_2 และ CoMoS_2 ที่เตรียมได้สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสและลิกวิแฟกชัน
2. ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันโดยการดูดซับของฟินอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ (โมลิบดีนัมซัลไฟด์ นิกเกิลโมลิบดีนัมซัลไฟด์ และโคบอลต์โมลิบดีนัมซัลไฟด์)



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

- [1] มูลนิธิพลังงานเพื่อสิ่งแวดล้อม. ชีวมวล [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://www.apecthai.org> [2552, กันยายน 24].
- [2] Biomass carbon cycle [Online]. Available from: <http://www.uea.ac.uk> [2008, March 23].
- [3] ศูนย์ส่งเสริมประสิทธิภาพชีวมวล. ชีวมวล [ออนไลน์] แหล่งที่มา: <http://www.effe.or.th> [2552, ตุลาคม 10].
- [4] วงศ์อภัย. ชีวมวล: อีกทางเลือกหนึ่งของพลังงานไทย. มติชนสุดสัปดาห์ 24 (2547): 31.
- [5] พัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, กรม. การศึกษานวัตกรรมและรูปแบบการใช้พลังงานในการเพาะปลูก. กรุงเทพฯ : กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม, 2535.
- [6] พัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, กรม. รายงานผลการสำรวจวัสดุเหลือใช้จากปาล์มน้ำมัน. กรุงเทพฯ : กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม, 2538.
- [7] พัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, กรม. รายงานผลการสำรวจวัสดุเหลือใช้จากมะพร้าว. กระทรวง กรุงเทพฯ : วิทยาศาสตร์เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม, 2537.
- [8] พัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, กรม. รายงานพลังงานของประเทศไทย. กระทรวงวิทยาศาสตร์ กรุงเทพฯ : เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม, 2544.
- [9] พัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, กรม. ศักยภาพชีวมวลในประเทศไทย [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://www.dede.go.th> [2552, ตุลาคม 10].
- [10] ปราโมทย์ ไชยเวช. ปิโตรเลียมเทคโนโลยี. กรุงเทพฯ : จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.
- [11] ควบคุมมลพิษ, กรม. เทคโนโลยีด้านการใช้ประโยชน์ของเสีย [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://www.pcd.go.th> [2553, มีนาคม 10].
- [12] แนวทางปฏิบัติเพื่อการใช้พลังงานอย่างมีประสิทธิภาพในภาคอุตสาหกรรมของเอเชีย. เครื่องมือที่ใช้พลังงานความร้อน: เชื้อเพลิงและการเผาไหม้ [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: www.energyefficiencyasia.org [2553, มีนาคม 10].
- [13] Czernik S. and Bridgwater A.V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. Energy & Fuels 18 (2004): 590-598.
- [14] Yang Y., Gilbert A. and Xu C. Hydrodeoxygenation of bio crude in supercritical hexane with sulfide CoMo and CoMoP catalysts supported on MgO: A model compound study using phenol. Applied Catalyst A: General 360 (2009): 242-249.

- [15] Courtney A.F., Tonya M., Yaying J., Mark C., Czarena C. and Sam A.L. Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen. Applied Catalyst A: General 358 (2009): 150-156.
- [16] Edward F. Review catalytic hydrodeoxygenation. Applied Catalyst A: General 199 (2000): 147-190.
- [17] George W.H., Sara I. and Avelino C. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts and engineering. Chemical Reviews 106 (2006): 4044-4098.
- [18] Senol O.I., Ryymin E.M., Vilijava T.R. and Krause A.O.I. Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts. Journal of Molecular Catalyst A: Chemical 227 (2007): 107-112.
- [19] Xu C. and Timothy E. Hydro-liquefaction of woody biomass in sub- and super-critical ethanol with iron-based catalysts. Fuel 87 (2008): 335-345.
- [20] Laurent E. and Delmon B. Influence of oxygen-, nitrogen-, and sulfur-containing compounds on the hydrodeoxygenation of phenols over sulfide $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. Industrial & Engineering Chemistry Research 32 (1993): 2516-2524.
- [21] Elliot D.C. Historical developments in hydroprocessing bio-oils. Energy & Fuels 21 (2007): 1792-1815.
- [22] Chumpoo J. and Prasassarakich P. Bio-Oil from Hydro-Liquefaction of Bagasse in Supercritical Ethanol. Energy & Fuels DOI:10.1021/ef901241e.
- [23] จิราพัชร คำพิเดช. การผลิตน้ำมันชีวภาพโดยการทำให้กะลาปาล์มน้ำมันเป็นของเหลวในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.
- [24] Olivas A., Samano E.C. and Fuentes S. Hydrogenation of cyclohexanone on nickel-tungsten sulfide catalysts. Applied Catalyst A: General 220 (2001): 279-285.
- [25] Wang W.Y., Yang Y.Q., Bao J.G. and Luo H.A. Characterization and catalytic properties of Ni-Mo-B amorphous catalysts for phenol hydrodeoxygenation. Catalyst Communication 11 (2009): 100-105.

- [26] Girgis M.J. and Gates B.C. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. Industrial & Engineering Chemistry Research 30 (1991): 2021-2058.
- [27] Andrea G., Marcelo E.D. and Yrjo S. Co-processing of upgraded bio-liquids in standard refinery units – fundamental. A paper presented at the 15th European Biomass Conference & Exhibition, Berlin 7-11 May, 2007.
- [28] Massoth F.E., Politzer P., Concha M.C., Murray J.S., Jakowski J. and Jack S. Catalytic hydrodeoxygenation of methyl-substituted phenols: correlations of kinetic parameters with molecular properties. The Journal of Physical Chemistry B 110 (2006): 14283-14291.
- [29] Yang Y.Q., Tye C.T. and Smith K.J. Influence of MoS₂ catalyst morphology on the hydrodeoxygenation of phenols. Catalyst Communications 9 (2008): 1364-1368.
- [30] Do Y.H., Pradeep K.A., Steven J.M. and Christopher W.J. Hydrodeoxygenation of phenol over Zeolite-supported metal catalysts [Online]. Available from: www.aiche.confex.com [2009, July 23].
- [31] จตุพร วิทยาคุณ, นุรักษ์ กฤษฏานุรักษ์. การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.
- [32] สมชัย อัครทิวา. ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ท็อป , 2546.
- [33] ธีรธร มงคลศรี. หลักมูลทางวิศวกรรมปฏิกิริยาตัวเร่ง. กรุงเทพฯ : ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2549.
- [34] Hilton M.R. and Fleischauer P.D. TEM lattice imaging of the nanostructure of early-growth sputter-deposited MoS₂ solid lubricant films. Journal of Materials Research 5 (1990): 406-421.
- [35] Chianelli R.R. Fundamental-studies of transition-metal sulfide hydrodesulfurization catalysts. Catalysis Reviews-Science and Engineering 26 (1984): 361-393.
- [36] Ratnasamy P. and Sivasanker S. Structural chemistry of Co-Mo-alumina catalysts. Catalysis Reviews-Science and Engineering 22 (1980): 401-429.
- [37] Voorhoev R.J. and Stuijver J.C.M. Mechanism of hydrogenation of cyclohexene and benzene on nickel-tungsten sulfide catalysts. Journal of Catalysis 23 (1971): 243-252.

- [38] Farragher, A.L. and Cossee, P. Catalytic chemistry of molybdenum and tungsten sulfides and related ternary compounds. Proceeding of the Fifth International Congress on Catalysis 2 (1973): 1301-1318.
- [39] Ma X. Personal Communication. 2006.
- [40] Daage M. and Chianelli R.R. Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts - the rim-edge model. Journal of Catalysis 149 (1994): 414-427.
- [41] Whitehurst D.D., Isoda T. and Mochida I. Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of polyaromatic sulfur compounds. Advances in Catalysis 42 (1998): 345-471.
- [42] Schuit G.C.A. and Gates B.C. Chemistry and engineering of catalytic hydrodesulfurization. AIChE Journal 19 (1973): 417-438 1973.
- [43] Voorhoev R.J. Electron spin resonance study of active centers in nickel-tungsten sulfide hydrogenation. Journal of Catalysis 23 (1971): 236-242.
- [44] Voorhoev R.J. and Stuijver J.C.M. Kinetics of hydrogenation on supported and bulk nickel-tungsten sulfide catalysts. Journal of Catalysis 23 (1971): 228-235.
- [45] Senol O.I., Ryymin E.M., Vilijava T.R. and Krause A.O.I. Reactions of methyl heptanoate hydrodeoxygenation on sulphided catalysts. Journal of Molecular Catalyst A: Chemical 268 (2007): 1-8.
- [46] Ryymin E.M., Honkela M.L.H., Vilijava T.R. and Krause A.O.I. Insight to sulfur species in the hydrodeoxygenation of aliphatic esters over sulfide NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst. Applied Catalyst A: General 358 (2009): 42-48.
- [47] Alonso G., Berhault G., Aguilar A., Collins V., Ornelas C. and Fuentes S.R.R. Characterization and HDS activity of mesoporous MoS₂ catalysts prepared by In situ activation of tetraalkylammonium thiomolybdates Chianelli. Journal of Catalysis 208 (2002): 359-369.
- [48] Yoosuk B., Kim J.H., Song C.S., Ngamcharussrivichai C. and Prasassarakich P. High active MoS₂, CoMoS₂ and NiMoS₂ unsupported catalysts prepared by hydrothermal synthesis for hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothio-
phene. Catalyst Today 130 (2008): 14-23.

- [49] Yoneyama Y. and Song C.S. A new method for preparing highly active unsupported Mo sulfide. Catalytic activity for hydrogenolysis of 4-(1-naphthylmethyl)biphenyl. Catalysis Today 50 (1999):19–27.
- [50] Inamura K. and Prins R. Co-Mo sulfides in the hydrodesulfurization of thiophene. Journal of Catalysis 147 (1994): 515-524.
- [51] Yang Y.Q., Luo H.A., Tong G.S., Smith K.J and Tye C.T. Hydrodeoxygenation of phenolic model compounds over MoS_2 catalysts with different structure. Chinese Journal of Chemical Engineering 16(5) (2008): 733-739.
- [52] วิทยา เรืองพรวิสุทธิ. ปฏิกิริยาเร่งเคมีเกี่ยวกับผิวและปิโตรเคมี. กรุงเทพฯ : สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น), 2547.
- [53] Yoosuk B., Song C.S., Kim J.H., Ngamcharussrivichai C. and Prasassarakich P. Effect of preparation conditions in hydrothermal synthesis of highly active unsupported NiMo sulfide catalysts for simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothio-phenene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. Catalyst Today 149 (2009): 52-61.
- [54] Weigold H. Behaviour of Co-Mo- Al_2O_3 catalysts in the hydrodeoxygenation of phenols. Fuel 61 (1982): 1021-1026.
- [55] Devers E., Afanasiev P., Jouguet B. and Vrinat M. Hydrothermal syntheses and catalytic properties of dispersed molybdenum sulfides. Catalysis Letters 82 (1-2) (2002): 13-17.
- [56] Olivas A., Zepeda T.A., Villalpando I. and Fuentes S. Performance of unsupported Ni(Co,Fe)/ MoS_2 catalysts in hydrotreating reactions. Catalysis Communications 9 (2008): 1317-1328.
- [57] Hensen J., Kooyman P., Meer Y., Kraan A., Beer V., Veen J. and Santen A. The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS_2 particles. Journal of Catalysis 199(2) (2001): 224-235.



ภาคผนวก

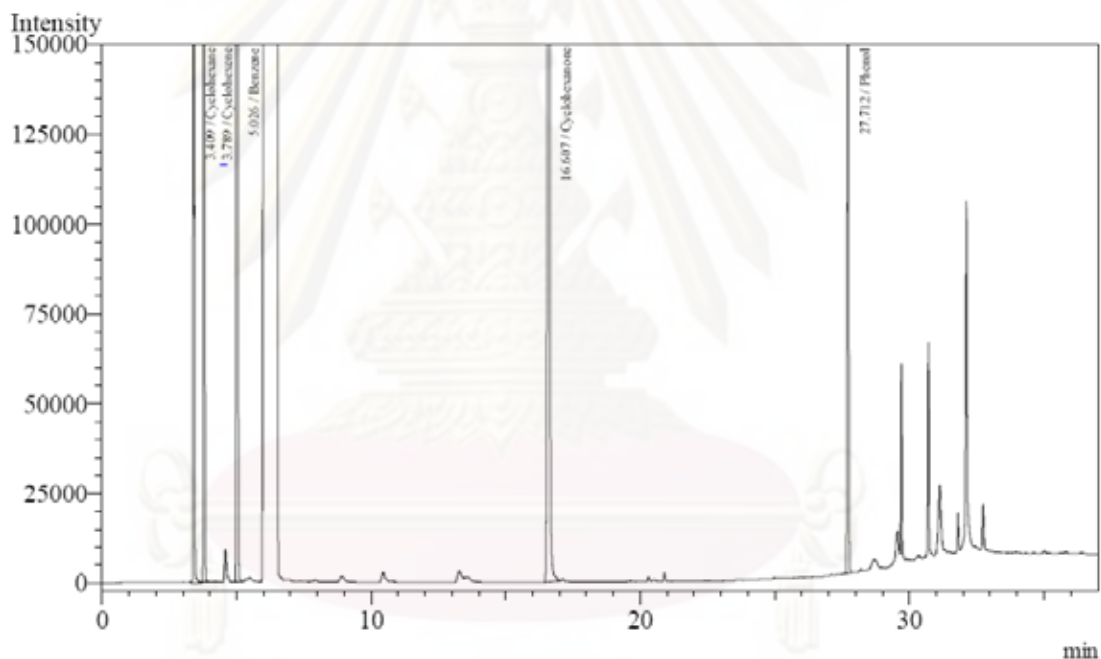
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว

โครมาโทแกรมแสดงผลการแยกผลิตภัณฑ์ของเหลว

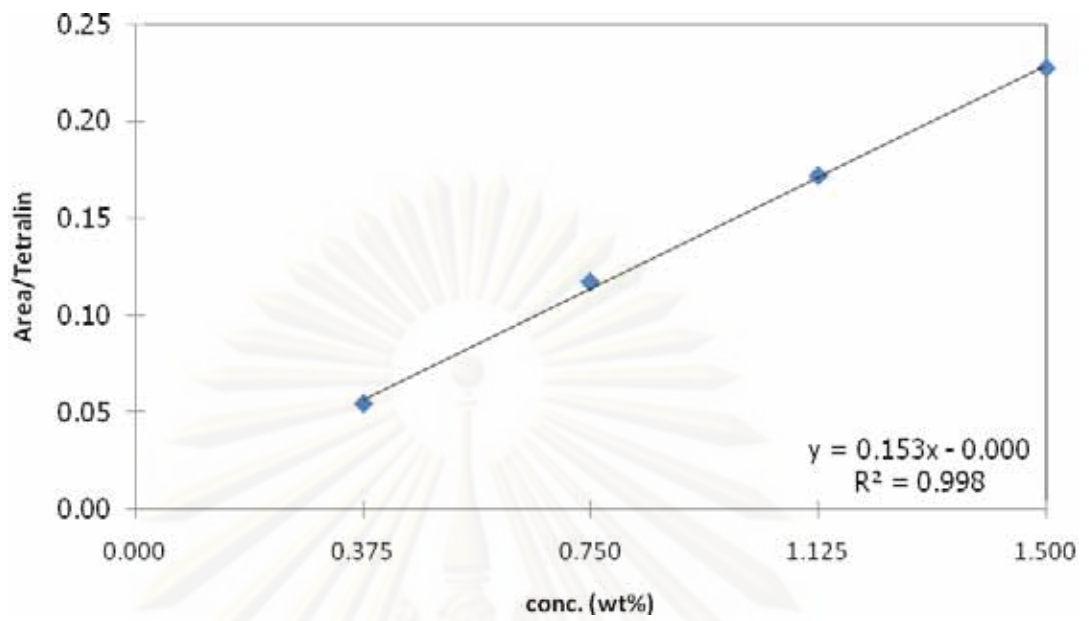
เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟที่ใช้วิเคราะห์ คือ Shimadzu GC2010 ซึ่งประกอบด้วยดีเทคเตอร์แบบเฟรมไอออนไนเซชัน (flame ionization detector; FID) และคอลัมน์แบบ DB-Wax โดยใช้ภาวะดังแสดงในหัวข้อ 3.3.3 ปราบกฏผลการวิเคราะห์ดังรูปที่ ก.1 และเส้นที่ได้จากการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์ความเข้มข้นต่างๆ เทียบกับสารเทียบมาตรฐานแสดงดังรูปที่ ก.2-ก.6



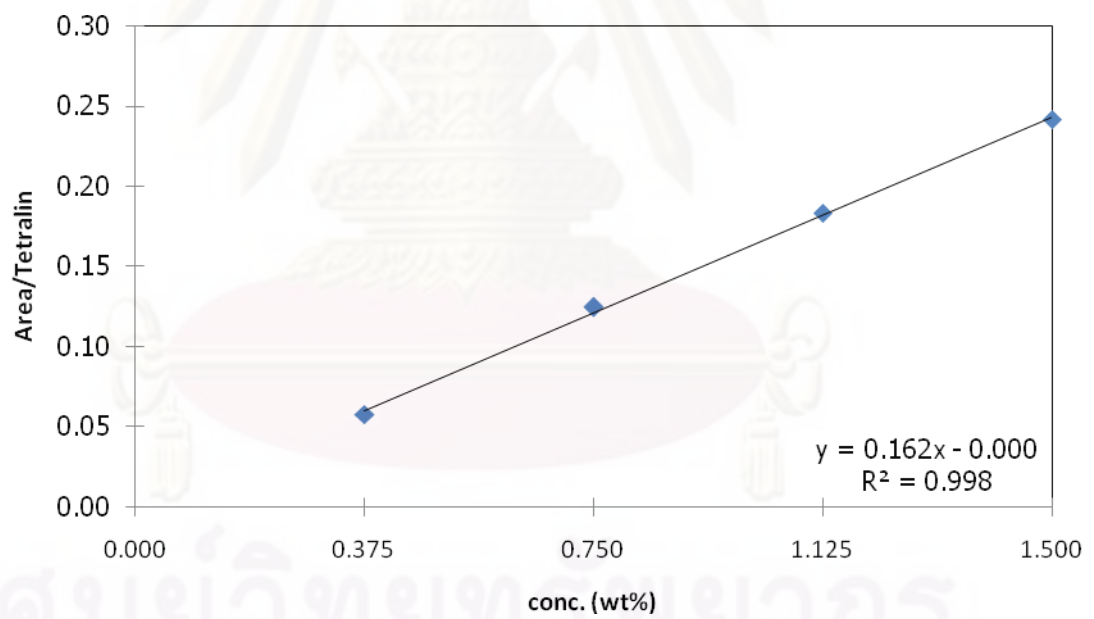
รูปที่ ก.1 ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟินอล

ศูนย์วิทยุโทรพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

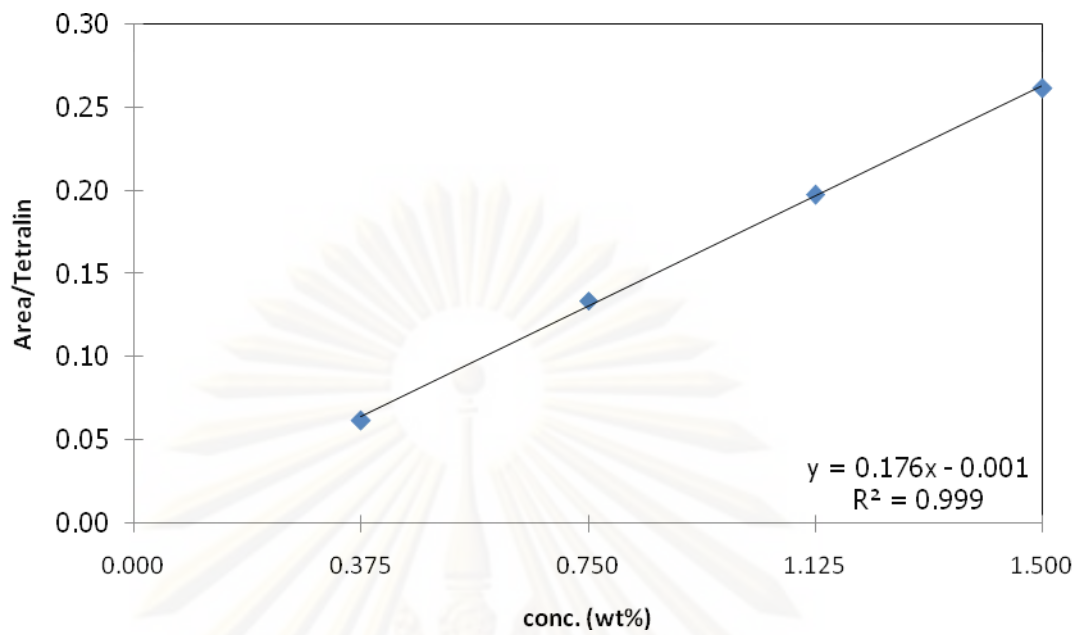


รูปที่ ก.2 เส้นเทียบมาตรฐานของไซโคลเฮกเซน

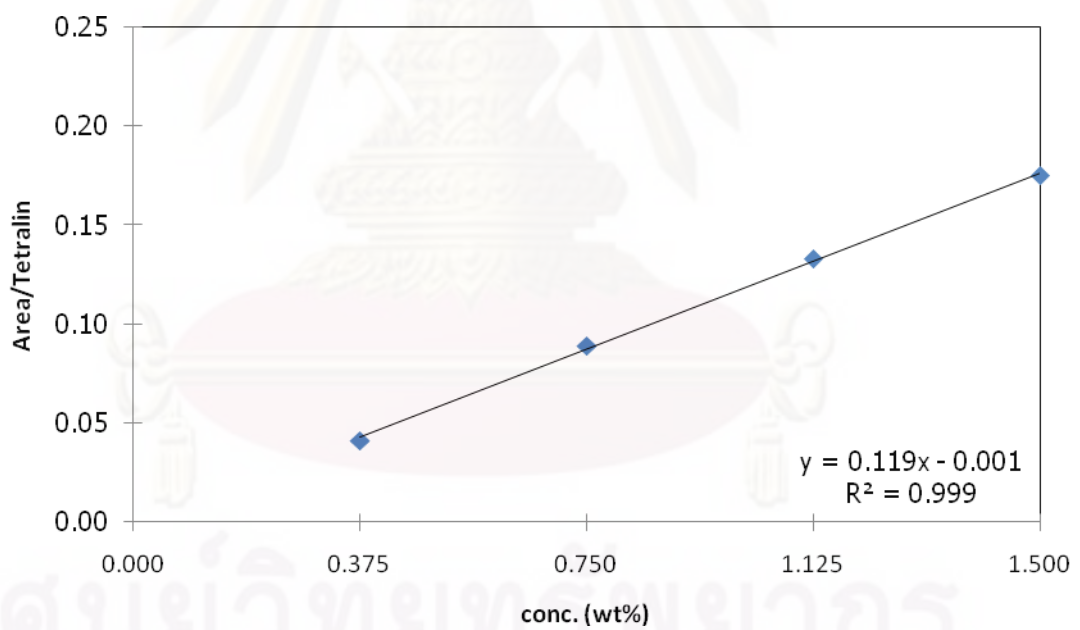


รูปที่ ก.3 เส้นเทียบมาตรฐานของไซโคลเฮกซีน

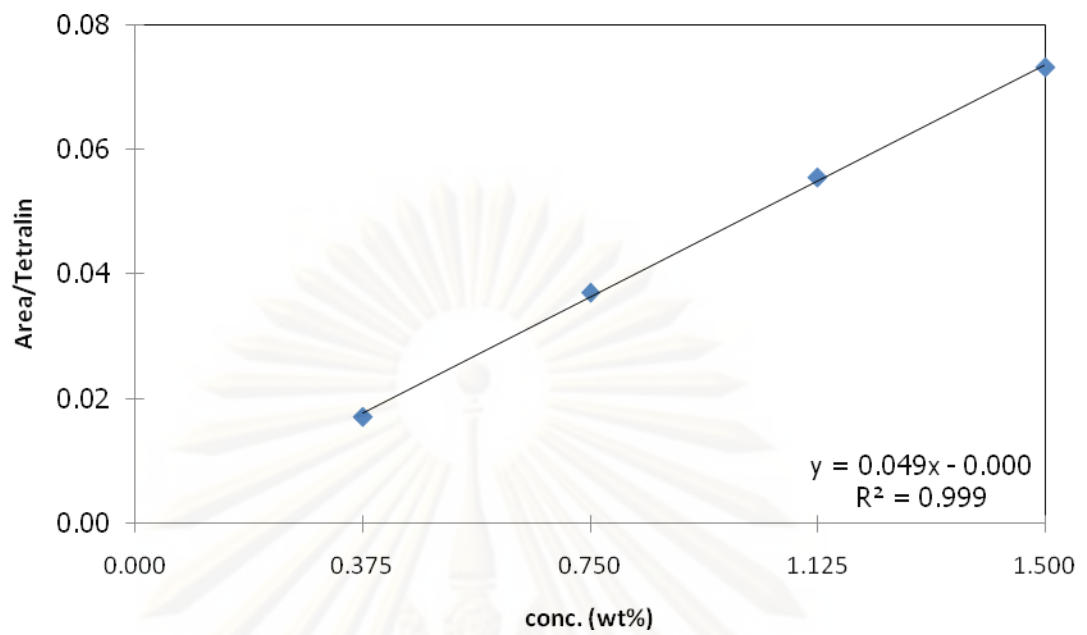
ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ ก.4 เส้นเทียบมาตรฐานของเบนซีน



รูปที่ ก.5 เส้นเทียบมาตรฐานของไซโคลเฮกซโนน



รูปที่ ก.6 เส้นเทียบมาตรฐานของฟินอล

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

การคำนวณและข้อมูลการทดลอง

การคำนวณ

1. การคำนวณปริมาณการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา

ร้อยละการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา (โดยมวล)

$$= (\text{น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา} / \text{น้ำหนักรวมของสารละลาย}) \times 100$$

2. การคำนวณอัตราส่วนการเติม Me (Ni และ Co)

อัตราส่วนโดยโมล (mole ratio)

$$= \text{Me} / (\text{Me} + \text{Mo})$$

3. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอล

ร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอล

$$= (1 - \text{น้ำหนักสุดท้ายของฟีนอล} / \text{น้ำหนักเริ่มต้นของฟีนอล}) \times 100$$

4. การคำนวณร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

$$= (\text{น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่สนใจ} / \text{ผลรวมของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด}) \times 100$$

ภาคผนวก ค

ข้อมูลดิบจากแก๊สโครมาโทกราฟี

เส้นเทียบมาตรฐาน

ความเข้มข้น 0.375 ร้อยละโดยมวล

| Compounds | area | conc. (wt%) |
|---------------|----------|-------------|
| Cyclohexane | 628816 | 4.4 |
| Cyclohexene | 671029 | 4.7 |
| Benzene | 717750 | 5.0 |
| Cyclohexanone | 478348 | 3.3 |
| Tetralin | 11600155 | 81.2 |
| Phenol | 198416 | 1.4 |

ความเข้มข้น 0.750 ร้อยละโดยมวล

| Compounds | area | conc. (wt%) |
|---------------|----------|-------------|
| Cyclohexane | 1279708 | 7.8 |
| Cyclohexene | 1363901 | 8.3 |
| Benzene | 1465626 | 8.9 |
| Cyclohexanone | 976838 | 5.9 |
| Tetralin | 10941896 | 66.6 |
| Phenol | 405099 | 2.5 |

ความเข้มข้น 1.125 ร้อยละโดยมวล

| Compounds | area | conc. (wt%) |
|---------------|----------|-------------|
| Cyclohexane | 1945554 | 9.9 |
| Cyclohexene | 2072786 | 10.5 |
| Benzene | 2232443 | 11.3 |
| Cyclohexanone | 1507399 | 7.7 |
| Tetralin | 11307675 | 57.4 |
| Phenol | 627885 | 3.2 |

ความเข้มข้น 1.500 ร้อยละโดยมวล

| Compounds | area | conc. (wt%) |
|---------------|----------|-------------|
| Cyclohexane | 2614121 | 11.5 |
| Cyclohexene | 2781513 | 12.2 |
| Benzene | 3006696 | 13.2 |
| Cyclohexanone | 2016873 | 8.9 |
| Tetralin | 11505651 | 50.5 |
| Phenol | 841306 | 3.7 |

ศูนย์วิทยาศาสตร์การ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารตัวอย่าง

ผลของเวลา

ภาวะการทดลอง: ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂, Ni/(Mo+Ni) = 0.20, ปริมาณ 0.375 wt%

30 นาที

| Compounds | area | conc. (wt%) |
|---------------|----------|-------------|
| Cyclohexane | 738553 | 5.8 |
| Cyclohexene | 105398 | 0.8 |
| Benzene | 218305 | 1.7 |
| Cyclohexanone | 812298 | 6.4 |
| Tetralin | 10736134 | 84.2 |
| Phenol | 147587 | 1.2 |

60 นาที

| Compounds | area | conc. (wt%) |
|---------------|----------|-------------|
| Cyclohexane | 294409 | 2.6 |
| Cyclohexene | 48773 | 0.4 |
| Benzene | 77445 | 0.7 |
| Cyclohexanone | 13350 | 0.1 |
| Tetralin | 10736134 | 94.0 |
| Phenol | 254327 | 2.2 |

120 นาที

| Compounds | area | conc. (wt%) |
|---------------|----------|-------------|
| Cyclohexane | 107898 | 0.5 |
| Cyclohexene | 49044 | 0.3 |
| Benzene | 653658 | 3.3 |
| Cyclohexanone | 22034 | 0.1 |
| Tetralin | 18962318 | 95.7 |
| Phenol | 15655 | 0.1 |

180 นาที

| Compounds | area | conc. (wt%) |
|---------------|----------|-------------|
| Cyclohexane | 389808 | 3.4 |
| Cyclohexene | 47882 | 0.4 |
| Benzene | 89863 | 0.8 |
| Cyclohexanone | 3835 | 0.0 |
| Tetralin | 10786934 | 94.8 |
| Phenol | 64678 | 0.6 |

240 นาที

| Compounds | area | conc. (wt%) |
|---------------|----------|-------------|
| Cyclohexane | 775288 | 6.3 |
| Cyclohexene | 63133 | 0.5 |
| Benzene | 118635 | 1.0 |
| Cyclohexanone | 3316 | 0.0 |
| Tetralin | 11414632 | 92.0 |
| Phenol | 27294 | 0.2 |

360 นาที

| Compounds | area | conc. (wt%) |
|---------------|----------|-------------|
| Cyclohexane | 716722 | 6.2 |
| Cyclohexene | 50520 | 0.4 |
| Benzene | 99577 | 0.9 |
| Cyclohexanone | 3263 | 0.0 |
| Tetralin | 10725062 | 92.3 |
| Phenol | 20518 | 0.2 |

ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาวะการทดลอง: ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂, Ni/(Mo+Ni) = 0.20, เวลา 3 ชั่วโมง

| 0 wt% | | | 0.188 wt% | | |
|---------------|----------|-------------|---------------|----------|-------------|
| Compounds | area | conc. (wt%) | Compounds | area | conc. (wt%) |
| Cyclohexane | 33978 | 0.3 | Cyclohexane | 280216 | 2.1 |
| Cyclohexene | 32882 | 0.3 | Cyclohexene | 68182 | 0.5 |
| Benzene | 13004 | 0.1 | Benzene | 144631 | 1.1 |
| Cyclohexanone | 14660 | 0.1 | Cyclohexanone | 14182 | 0.1 |
| Tetralin | 11542981 | 93.2 | Tetralin | 12152452 | 92.9 |
| Phenol | 752708 | 6.0 | Phenol | 427402 | 3.3 |

| 0.375 wt% | | | 0.750 wt% | | |
|---------------|----------|-------------|---------------|----------|-------------|
| Compounds | area | conc. (wt%) | Compounds | area | conc. (wt%) |
| Cyclohexane | 389808 | 3.4 | Cyclohexane | 485054 | 3.2 |
| Cyclohexene | 47882 | 0.4 | Cyclohexene | 56610 | 0.4 |
| Benzene | 89863 | 0.8 | Benzene | 136541 | 0.9 |
| Cyclohexanone | 3835 | 0.0 | Cyclohexanone | 18018 | 0.1 |
| Tetralin | 10786934 | 94.8 | Tetralin | 14628699 | 95.1 |
| Phenol | 64678 | 0.6 | Phenol | 57972 | 0.4 |

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Ni/(Mo+Ni)

ภาวะการทดลอง: ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoS₂, ปริมาณ 0.375 wt%, เวลา 2 ชั่วโมง

| <i>0</i> | | | <i>0.10</i> | | |
|---------------|----------|-------------|---------------|----------|-------------|
| Compounds | area | conc. (wt%) | Compounds | area | conc. (wt%) |
| Cyclohexane | 129887 | 1.1 | Cyclohexane | 566057 | 4.6 |
| Cyclohexene | 48312 | 0.4 | Cyclohexene | 41251 | 0.4 |
| Benzene | 402513 | 3.4 | Benzene | 136527 | 1.1 |
| Cyclohexanone | 13092 | 0.1 | Cyclohexanone | 13288 | 0.1 |
| Tetralin | 10869606 | 93.0 | Tetralin | 11354568 | 93.0 |
| Phenol | 230177 | 2.0 | Phenol | 96014 | 0.8 |

| <i>0.20</i> | | | <i>0.30</i> | | |
|---------------|----------|-------------|---------------|----------|-------------|
| Compounds | area | conc. (wt%) | Compounds | area | conc. (wt%) |
| Cyclohexane | 369455 | 1.8 | Cyclohexane | 113673 | 1.0 |
| Cyclohexene | 71323 | 0.4 | Cyclohexene | 68197 | 0.6 |
| Benzene | 167094 | 0.8 | Benzene | 11329 | 0.1 |
| Cyclohexanone | 25696 | 0.1 | Cyclohexanone | 3138 | 0.0 |
| Tetralin | 19493709 | 96.1 | Tetralin | 11452890 | 98.0 |
| Phenol | 162518 | 0.8 | Phenol | 31865 | 0.3 |

| <i>0.40</i> | | | <i>0.60</i> | | |
|---------------|----------|-------------|---------------|----------|-------------|
| Compounds | area | conc. (wt%) | Compounds | area | conc. (wt%) |
| Cyclohexane | 286250 | 2.4 | Cyclohexane | 335321 | 2.7 |
| Cyclohexene | 42612 | 0.4 | Cyclohexene | 114313 | 0.9 |
| Benzene | 103505 | 0.9 | Benzene | 72482 | 0.6 |
| Cyclohexanone | 14583 | 0.1 | Cyclohexanone | 12895 | 0.1 |
| Tetralin | 11203132 | 94.2 | Tetralin | 11559020 | 92.4 |
| Phenol | 242188 | 2.0 | Phenol | 409762 | 3.3 |

1

| Compounds | area | conc. (wt%) |
|---------------|----------|-------------|
| Cyclohexane | 65034 | 0.6 |
| Cyclohexene | 51270 | 0.5 |
| Benzene | 13203 | 0.1 |
| Cyclohexanone | 3177 | 0.0 |
| Tetralin | 10943559 | 94.3 |
| Phenol | 523909 | 4.5 |

ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(Mo+Co)

ภาวะการทดลอง: ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS₂, ปริมาณ 0.375 wt%, เวลา 2 ชั่วโมง

0

| Compounds | area | conc. (wt%) |
|---------------|----------|-------------|
| Cyclohexane | 129887 | 1.1 |
| Cyclohexene | 48312 | 0.4 |
| Benzene | 402513 | 3.4 |
| Cyclohexanone | 13092 | 0.1 |
| Tetralin | 10869606 | 93.0 |
| Phenol | 230177 | 2.0 |

0.10

| Compounds | area | conc. (wt%) |
|---------------|----------|-------------|
| Cyclohexane | 82567 | 0.7 |
| Cyclohexene | 33820 | 0.3 |
| Benzene | 702978 | 5.8 |
| Cyclohexanone | 13384 | 0.1 |
| Tetralin | 11365204 | 93.1 |
| Phenol | 4115 | 0.0 |

0.20

| Compounds | area | conc. (wt%) |
|---------------|----------|-------------|
| Cyclohexane | 100999 | 0.8 |
| Cyclohexene | 39632 | 0.3 |
| Benzene | 712600 | 5.9 |
| Cyclohexanone | 13486 | 0.1 |
| Tetralin | 11236678 | 92.8 |
| Phenol | 14629 | 0.1 |

0.30

| Compounds | area | conc. (wt%) |
|---------------|----------|-------------|
| Cyclohexane | 97446 | 0.8 |
| Cyclohexene | 50006 | 0.4 |
| Benzene | 519780 | 4.3 |
| Cyclohexanone | 13325 | 0.1 |
| Tetralin | 11336034 | 93.3 |
| Phenol | 131735 | 1.1 |

| 0.40 | | | 0.60 | | |
|---------------|----------|-------------|---------------|----------|-------------|
| Compounds | area | conc. (wt%) | Compounds | area | conc. (wt%) |
| Cyclohexane | 110168 | 0.9 | Cyclohexane | 120822 | 1.0 |
| Cyclohexene | 47243 | 0.4 | Cyclohexene | 52613 | 0.4 |
| Benzene | 685697 | 5.6 | Benzene | 656980 | 5.4 |
| Cyclohexanone | 16236 | 0.1 | Cyclohexanone | 13331 | 0.1 |
| Tetralin | 11358792 | 92.9 | Tetralin | 11268966 | 92.9 |
| Phenol | 12978 | 0.1 | Phenol | 17661 | 0.2 |

ตัวอย่างปฏิกิริยา MoS₂

ภาวะการทดลอง: ตัวอย่างปฏิกิริยา MoS₂, ปริมาณ 0.375 wt%, เวลา 2 ชั่วโมง

MoS₂ ทางการค้า

| Compounds | area | conc. (wt%) |
|---------------|----------|-------------|
| Cyclohexane | 55321 | 0.5 |
| Cyclohexene | 47958 | 0.4 |
| Benzene | 23466 | 0.2 |
| Cyclohexanone | 12366 | 0.1 |
| Tetralin | 11183477 | 94.0 |
| Phenol | 572508 | 4.8 |

MoS₂ ที่เตรียมได้

| Compounds | area | conc. (wt%) |
|---------------|----------|-------------|
| Cyclohexane | 129887 | 1.1 |
| Cyclohexene | 48312 | 0.4 |
| Benzene | 402513 | 3.4 |
| Cyclohexanone | 13092 | 0.1 |
| Tetralin | 10869606 | 93.0 |
| Phenol | 230177 | 2.0 |

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวดุษฎี ตำนานทอง เกิดวันที่ 16 ธันวาคม 2528 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2550 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตร วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2551



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย