

ปฏิกริยาไฮโดรจีโนไลซิสของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยา  
นิกเกิลโมลิบดีนัมฟอสฟอรัส



นายพงศกร พงษ์เกตุรัตน์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2557

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

HYDROGENOLYSIS OF GLYCEROL USING  
PHOSPHORUS PROMOTED NICKEL MOLYBDENUM CATALYST

Mr. Pongsakorn Pongpetrarat



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

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2014

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่ง
	ปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมฟอสฟอรัส
โดย	นายพงศกร พงษ์เกตุรัตน์
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร. ธวัชชัย ชรินพานิชกุล
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อภินันท์ สุทธิธารชวัช

---

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร. บัณฑิต เอื้ออาภรณ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ  
(อ. ดร. เจตศักดิ์ ไซยคุนา)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธวัชชัย ชรินพานิชกุล)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อภินันท์ สุทธิธารชวัช)

.....กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. วรงค์ ปวรจารย์)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ดร. ขจรศักดิ์ เพ็ญนวกิจ)



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

## สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
1. บทที่ 1 บทนำและมูลเหตุจูงใจ .....	1
1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของประเด็นวิจัย.....	1
1.2. วัตถุประสงค์ .....	4
1.3. ขอบเขตงานวิจัย .....	4
1.4. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
2. บทที่ 2 การทบทวนวรรณกรรมเชิงวิชาการ .....	6
2.1. กลีเซอรอล .....	6
2.2. ปฏิกริยาไฮโดรจีโนไลซิสของกลีเซอรอล.....	7
2.3. ตัวเร่งปฏิกริยานิกเกิลโมลิบดีนัมและนิกเกิลโมลิบดีนัมฟอสฟอรัส .....	11
2.4. ผลกระทบของตัวอุณหภูมิและความดันต่อปฏิกริยาไฮโดรจีโนไลซิส .....	12
3. บทที่ 3 วิธีดำเนินการทดลอง .....	14
3.1. อุปกรณ์และเครื่องมือ .....	14
3.2. การเตรียมการทดลอง .....	16
3.2.1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกริยา .....	16
3.2.2. วัสดุและสารเคมี .....	18
3.3. การทดลอง.....	19
3.3.1. การศึกษาเส้นทางการเกิดปฏิกริยาไฮโดรจีโนไลซิส .....	19
3.3.2. การศึกษาความสามารถในการทำปฏิกริยาของตัวเร่งปฏิกริยา NiMo และ NiMoP ..	19

3.4. การวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	20
3.4.1. การวิเคราะห์พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการดูดซับไนโตรเจน .....	20
3.4.2. การวิเคราะห์องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ ....	21
3.4.3. แก๊สโครมาโทกราฟีชนิดเฟลมไอออนไนซ์เซชัน (GC-FID).....	21
3.4.4. แก๊สโครมาโทกราฟีชนิดแมสสเปกโตรเมทรี (GC-MS).....	21
3.4.5. การไทเทรตหาปริมาณกลีเซอรอล.....	21
3.4.6. การคำนวณและนิยามตัวแปร .....	22
3.4.6.1. การคำนวณอัตราไหลเชิงสเปซของเหลว.....	22
3.4.6.2. การคำนวณปริมาณกลีเซอรอล.....	22
3.4.6.3. ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น.....	23
3.4.6.4. ค่าคงที่ตอบสนอง (RF: respond factor).....	23
3.4.6.5. ร้อยละน้ำหนักสารที่เป็นองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ .....	24
3.4.6.6. ร้อยละเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์โดยโมล .....	24
4. บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปราย.....	26
4.1. คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	26
4.1.1. องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	26
4.1.2. คุณสมบัติทางพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	27
4.1.3. คุณสมบัติความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	27
4.2. เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม.....	30
4.2.1. เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาหลัก.....	30
4.2.2. เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง .....	40
4.3. ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมและนิกเกิลโมลิบดีนัมฟอสฟอรัส .....	46



4.3.1. ผลกระทบของอุณหภูมิและความดันต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล .....	46
4.3.2. ผลกระทบของอุณหภูมิและความดันที่มีต่อ อะซีทอล และ 1,2-โพรเพนไดออล .....	52
4.3.3. ผลกระทบของอุณหภูมิและความดันที่มีต่อ อะซีโตน และ โพรพานอล .....	61
4.4. การพิจารณากลไกการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน .....	76
4.5. คุณสมบัติความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมและนิกเกิลโมลิบดีนัม ฟอสฟอรัสที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา .....	79
5. บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ .....	80
5.1. สรุปผลการวิจัย .....	80
5.2. ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย .....	81
5.3. ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในภายหน้า .....	81
รายการอ้างอิง .....	83
ก. ภาคผนวก ก การคำนวณสภาวะของสสารภายในเครื่องปฏิกรณ์ .....	92
ข. ภาคผนวก ข ประมวลผลการทดลองโดยใช้สารตั้งต้นกลีเซอรอล บนตัวเร่งปฏิกิริยา นิกเกิลโมลิบดีนัม .....	98
ค. ภาคผนวก ค ประมวลผลการทดลองโดยใช้สารตั้งต้น 1,2-โพรเพนไดออล บนตัวเร่ง ปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม .....	102
ง. ภาคผนวก ง ประมวลผลการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม ความดัน 30 บาร์ 106	
จ. ภาคผนวก จ ประมวลผลการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม ความดัน 50 บาร์ 111	
ฉ. ภาคผนวก ฉ ประมวลผลการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม ความดัน 70 บาร์ 116	
ช. ภาคผนวก ช ประมวลผลการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมฟอสฟอรัส ความดัน 30 บาร์ .....	121

ช. ภาคผนวก ช ประมวลผลการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมฟอสฟอรัส ความดัน 50 บาร์ .....	126
ฉ. ภาคผนวก ฉ ประมวลผลการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมฟอสฟอรัส ความดัน 70 บาร์ .....	131
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	136



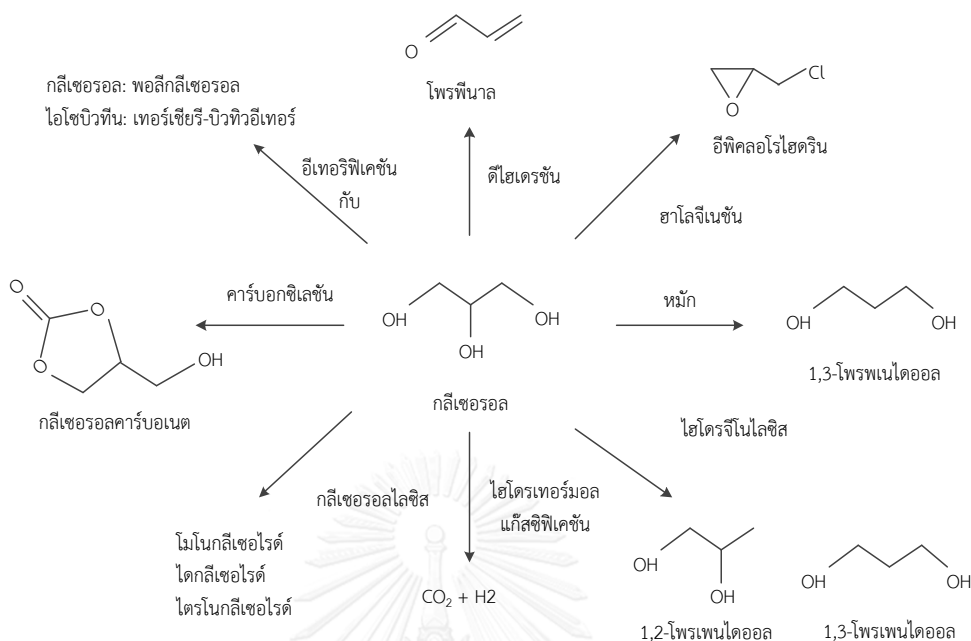
# บทที่ 1

## บทนำและมูลเหตุจูงใจ

### 1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของประเด็นวิจัย

ความต้องการใช้พลังงาน โดยเฉพาะไบโอดีเซลที่เพิ่มมากขึ้น ทำให้เกิดการเติบโตอย่างรวดเร็วในอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซล ทั้งนี้การเพิ่มกำลังการผลิตไบโอดีเซลส่งผลถึงกลีเซอรอลที่เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงให้มีปริมาณที่เพิ่มขึ้นตามไปด้วยเช่นกัน อย่างไรก็ตามความต้องการของกลีเซอรอลนั้นไม่มากเพียงพอต่อกำลังการผลิตที่เพิ่มมากขึ้นขนาดนี้ ส่งผลให้ราคากลีเซอรอลจึงลดต่ำลงอย่างรวดเร็ว ในปี ค.ศ. 2007 มีการสำรวจราคากลีเซอรอลพบว่ากลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลที่ผ่านการกลั่นบริสุทธิ์มีราคาเพียงแค่ 0.11 และ 0.66 เหรียญสหรัฐต่อกิโลกรัม ในขณะที่ราคาก่อนเกิดปัญหาล้นตลาดนั้น กลีเซอรอลทั้งสองชนิดมีราคาอยู่ที่ 0.55 และ 1.54 เหรียญสหรัฐต่อกิโลกรัมตามลำดับ [1] ในปี ค.ศ. 2010 ได้มีการประเมินกำลังการผลิตกลีเซอรอลของประเทศต่างๆทั่วโลกพบว่า กลุ่มประเทศยุโรปมีกำลังการผลิตกลีเซอรอลอยู่ที่ 9.57 ล้านตัน ในขณะที่ อาร์เจนตินาผลิตได้ 1.85 ล้านตัน สหรัฐฯ 1.03 ล้านเมตริกตัน และ ประเทศอื่นๆรวมได้ 1.83 ล้านเมตริกตัน [2] ด้วยราคาที่ตกต่ำผนวกกับการล้นตลาดทำให้ผู้ผลิตกลีเซอรอลเหล่านี้จึงจำเป็นต้องกำจัดกลีเซอรอลทิ้งออกไปในรูปของของเสีย [3, 4]

จนกระทั่งปัจจุบันมีการศึกษามากมายที่พยายามใช้กลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาเพื่อผลิตเป็นสารอื่นที่มีมูลค่าสูงขึ้นและมีตลาดรองรับที่กว้างกว่า ดังที่แสดงในรูปที่ 1.1 หนึ่งในปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลีเซอรอลที่น่าสนใจก็คือการนำกลีเซอรอลไปผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส ปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสเป็นปฏิกิริยาที่ใช้ไฮโดรเจนในการกำจัดหมู่ไฮดรอกซิลบนโมเลกุลของกลีเซอรอลในรูปของน้ำ และเข้าไปแทนที่พันธะระหว่างคาร์บอนและออกซิเจนที่ถูกตัดออกไป เมื่อกลีเซอรอลผ่านการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว จะได้ผลิตภัณฑ์เช่น 1,2-โพรเพนไดออล (1,2-PDO, PG: propylene glycol) 1,3-โพรเพนไดออล 2-โพรพานอล 1-โพรพานอล และ โพรเพน ตามลำดับ [4-6]



รูปที่ 1.1 แผนผังการนำกลีเซอรอลไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาเป็นเคมีภัณฑ์ชนิดต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยาหลายชนิดที่มีส่วนประกอบเป็นโลหะทรานซิชันและใช้ควบคู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดได้ถูกพัฒนาเพื่อใช้กับการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอรอล [6] โลหะทรานซิชันที่น่าสนใจ เนื่องจากมันมีความสามารถในการกระตุ้นโมเลกุลของไฮโดรเจนที่เป็นสารตั้งต้นได้ดี ในขณะที่ตัวมันนั้นก็มีความสามารถที่ค่อนข้างถูกเมื่อเทียบกับโลหะมีตระกูลอื่นๆที่มีความสามารถเดียวกัน และเมื่อใช้ควบคู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด ภายใต้สภาวะที่เป็นกรด หรือถูกนำไปแปรสภาพให้มีความเป็นกรดเพิ่มขึ้น ยิ่งส่งผลให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีขึ้น ทั้งนี้ก็เพราะความเป็นกรดช่วยเร่งปฏิกิริยาการกำจัดหมู่ไฮดรอกซิลได้ดี [6, 7]

ถึงแม้ว่าปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสจะมีความสามารถในการกำจัดออกซิเจนได้ แต่ก็ยังปฏิกิริยาที่สมมูลกันอยู่ กล่าวคือมีความสามารถในการกำจัดออกซิเจนได้เช่นเดียวกันนั่นคือปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน (HDO: hydrodeoxygenation) ปฏิกิริยา HDO ดังกล่าวเป็นหนึ่งในปฏิกิริยาของกระบวนการไฮโดรทรินดิ้งเป็นหนึ่งในกระบวนการที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม

และปิโตรเคมี โดยปกติแล้วกระบวนการนี้มักถูกนำไปใช้ในการกำจัดสารประกอบต่างๆที่ปนเปื้อนออกจากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม น้ำมันดิบ และมีชื่อเรียกปฏิกิริยาเฉพาะตามสารที่มันกำจัดออกตั้งนี้ การกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ เรียกว่า ปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลไฟไรเซชัน (HDS: hydrodesulfurization) การกำจัดสารประกอบไนโตรเจน เรียกว่า ปฏิกิริยาไฮโดรดีไนโตรจีเนชัน (HDS:hydrodenitrogenation) และ การกำจัดสารประกอบออกซิเจน ก็คือ HDO นั่นเอง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกลุ่มปฏิกิริยานี้ที่นิยมใช้ นิเกิลโมลิบดีนัม (NiMo) โคบอลต์โมลิบดีนัม (CoMo) และ นิกเกิลทังสแตน (NiW) และมักถูกใช้งานในสภาวะที่เป็นสารประกอบของโลหะซัลไฟด์ กล่าวคือตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้มักจะต้องถูกกระตุ้นให้เปลี่ยนรูปปกติซึ่งเป็นโลหะออกไซด์ให้กลายเป็นโลหะซัลไฟด์เสียก่อนที่จะนำไปใช้งาน

ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรทรีตติงนี้จะถูกพัฒนาขึ้นบนรากฐานเพื่ออุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมีซึ่งมีจุดประสงค์ที่ต้องการกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์เป็นหลัก แต่ก็สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับงานด้านชีวมวลที่ต้องการกำจัดสารประกอบออกซิเจนได้เป็นอย่างดี [8-12] จากงานวิจัยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา HDO กำจัดออกซิเจนออกจากสารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ (oxygenated hydrocarbon) ต่างๆได้เป็นอย่างดี [8, 10] นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่เติมฟอสฟอรัสเพื่อช่วยเพิ่มความสามารถให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ให้ดียิ่งขึ้น [13]

จากการทบทวนวรรณกรรมทางวิชาการ พบว่ายังไม่พบงานวิจัยที่นำตัวเร่งปฏิกิริยาจากกระบวนการไฮโดรทรีตติงชนิดนี้มาทดสอบกับการกำจัดออกซิเจนที่เป็นหมู่ไฮดรอกซิลในปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของกลีเซอรอลอย่างละเอียด ถึงแม้ว่าทั้งสองปฏิกิริยาจะมีความคล้ายคลึงกันในแง่ของการกำจัดอะตอมของออกซิเจนออกจากสารประกอบต่างๆก็ตาม มีเพียงการศึกษาในจำนวนเล็กน้อยที่ใกล้เคียงในการศึกษาครั้งนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม 2 ชนิด ที่มีแหล่งที่มีและองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน จะถูกกระตุ้นให้อยู่ในรูปของโลหะซัลไฟด์ และใช้ในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของกลีเซอรอล ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดจะถูกทดสอบและศึกษา

ประสิทธิผลการเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวในแง่ของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น และร้อยละการเลือกเกิดจำเพาะของผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด รวมถึงเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาเช่นกัน

## 1.2. วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาของนิกเกิลโมลิบดีนัมที่ใช้ในอุตสาหกรรม รวมถึงผลกระทบของอุณหภูมิและความดันที่ใช้ทำปฏิกิริยาที่มีต่อปฏิกิริยา อีกทั้งความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมและนิกเกิลโมลิบดีนัมฟอสฟอรัส

## 1.3. ขอบเขตงานวิจัย

ส่วนการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดนี้ กระทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องและสามารถแบ่ง การทดลองออกเป็น 2 ส่วนด้วยกัน คือ

1. การศึกษาเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมโดยการปรับเปลี่ยนระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาและสารตั้งต้นชนิดต่าง ได้แก่
  - อัตราไหลเชิงสเปซ (ต่อชั่วโมง) : 4, 2, 1, 0.5 (เทียบเท่าระยะเวลาทำปฏิกิริยา 15, 30, 60 และ 120 นาที)
  - สารตั้งต้น : กลีเซอรอล, 1,2-โพรเพนไดออล, 1-โพรพานอล, 2-โพรพานอล (โพรพานอลทั้ง 2 ชนิด ไม่ได้ปรับระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา)
2. การศึกษาความสามารถในการทำปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมและนิกเกิลโมลิบดีนัมฟอสฟอรัส โดยปรับเปลี่ยนตัวแปรที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม อุณหภูมิ และ ความดันที่ใช้ทำปฏิกิริยา
  - อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส) – 200, 220, 240, 260 และ 280

- ความดันในการทำปฏิกิริยา (บาร์) – 30, 50 และ 70

#### 1.4. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. การประยุกต์ใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาจากกระบวนการไฮโดรทรีตติงที่มากขึ้น
2. เพื่อความเข้าใจถึงเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของกลีเซอรอล
3. เพื่อให้ทราบถึงผลกระทบของความดันของไฮโดรเจนและอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาจากกระบวนการไฮโดรทรีตติงที่ได้จากอุตสาหกรรม

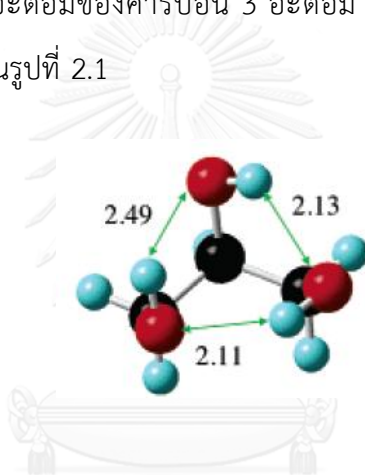


## บทที่ 2

### การทบทวนวรรณกรรมเชิงวิชาการ

#### 2.1. ก๊าซเซอรอล

ก๊าซเซอรอล (1,2,3-โพรเพนไดออล) เป็นหนึ่งในสารประกอบกลุ่มโพลีออลอย่างง่ายที่สุดที่มนุษย์รู้จัก ก๊าซเซอรอลมีสถานะเป็นของเหลวที่หนืด ไร้สี ไร้กลิ่น และให้รสชาติที่หวาน หนึ่งในโมเลกุลของก๊าซเซอรอลประกอบขึ้นจากอะตอมของคาร์บอน 3 อะตอม และคาร์บอนแต่ละอะตอมจะมีหมู่ไฮดรอกซิลเกาะอยู่ดังที่แสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของก๊าซเซอรอลโดยระบุความยาวในหน่วย อังสตรอม (Å) อะตอมแทนด้วยลูกบอล สีดำ: คาร์บอน สีแดง: ออกซิเจน สีฟ้า: ไฮโดรเจน [4]

หมู่ไฮดรอกซิลนี้เองที่ทำให้ก๊าซเซอรอลสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ จึงมีความสามารถละลายในน้ำได้เป็นอย่างดี และด้วยปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่มีมากถึง 3 หมู่ จึงทำให้ก๊าซเซอรอลสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลได้ง่าย ซึ่งมีการประมาณการว่าโมเลกุลของก๊าซเซอรอลในสถานะของเหลวสามารถทำพันธะไฮโดรเจนระหว่างกันได้สูงถึงร้อยละ 95 และ โดยมีพลังงานพันธะเฉลี่ยที่ 6.5 กิโลจูลต่อโมล จับเป็นกันเป็นลักษณะร่างแหขนาดใหญ่ที่อุณหภูมิต่ำ และเป็น โมโนเมอร์ ไดเมอร์ หรือ ไตรเมอร์ ที่อุณหภูมิสูง โดยมีค่าเฉลี่ยจำนวนในการทำพันธะต่อหนึ่งโมเลกุลที่ระหว่าง 2.1-1.2 พันธะ และลดลงตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น ซึ่งลักษณะการทำพันธะระหว่างโมเลกุลดังกล่าว ส่งผลให้ก๊าซเซอรอลมีความหนืดและอุณหภูมิจุดเดือดที่สูงอีกด้วย



## 2.2. ปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของกลีเซอรอล

กระบวนการไฮโดรจีโนไลซิสเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการนำไฮโดรเจนมาสลายพันธะและเข้าไปแทนที่พันธะที่ถูกสลายดังกล่าว ในส่วนสำหรับกลีเซอรอลแล้ว ปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสมักหมายถึงการสลายพันธะระหว่างคาร์บอนและออกซิเจนดังที่แสดงในรูปที่ 2.2 ถึงแม้ว่าปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสจะมีสมการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมดังรูปดังกล่าว กระนั้นเส้นทางการเกิดปฏิกิริยานั้นก็แตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของกลีเซอรอลที่เป็นที่ยอมรับกันอย่างแพร่หลายมีด้วยกันอยู่หลายเส้นทาง แต่เส้นทางที่เป็นที่นิยมและยอมรับกันมากที่สุดมีด้วยกันอยู่ 3 เส้นทาง ได้แก่

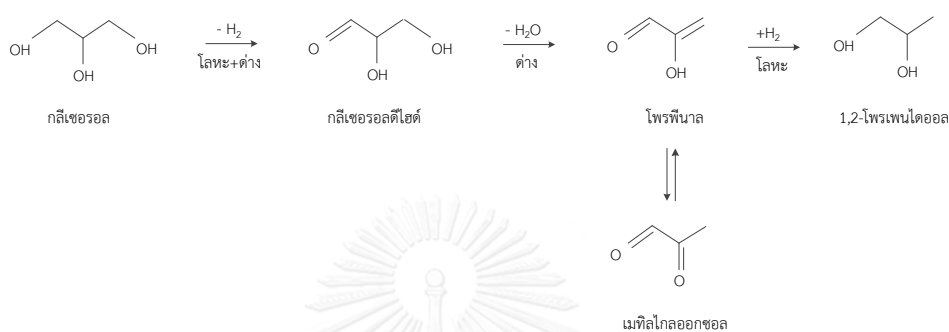


รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของหมู่ไฮดรอกซิล

- ก. เส้นทางดีไฮโดรจีเนชัน-ดีไฮเดรชัน-ไฮโดรจีเนชัน หรือ เส้นทางกลีเซอรอลดีไฮด์ (dehydrogenation-dehydration-hydrogenation or glyceroldehyde)

เส้นทางกลีเซอรอลดีไฮด์เป็นเส้นทางที่เกิดโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะควบคู่กับต่าง [14-18] โดยที่กลีเซอรอลจะผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันก่อนในขั้นแรกบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ กลายเป็นกลีเซอรอลดีไฮด์ จากนั้นตามด้วยปฏิกิริยาดีไฮเดรชันซึ่งเป็นการแทนที่แบบนิวคลีโอฟิลิก ทำให้กลีเซอรอลดีไฮด์สูญเสียหมู่ไฮดรอกซิลออกไปในรูปของน้ำ และไฮโดรเจนจะเข้าไปแทนที่ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันเกิดเป็น 1,2-โพรเพนไดออลเกิดขึ้น ดังที่แสดงในรูปที่ 2.3 นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะและต่าง ยังสามารถเร่งให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงเช่น ปฏิกิริยารีดิวซ์-อัลดอล

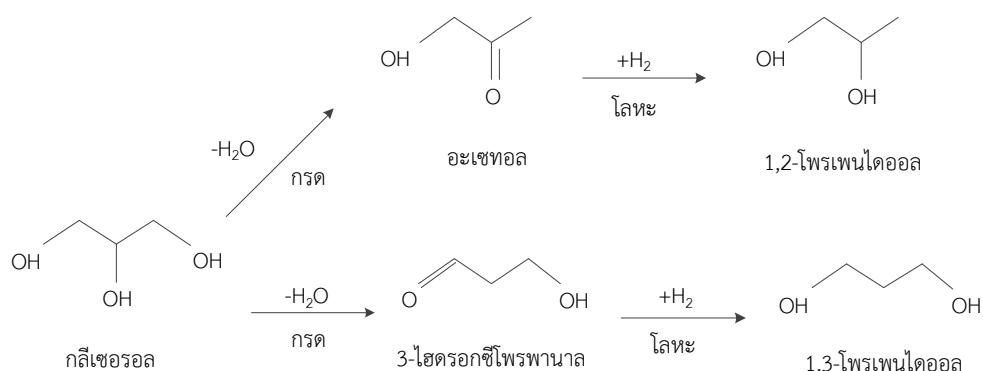
ซึ่งเป็นปฏิกิริยาตัดพันธะอะตอมคาร์บอนและคาร์บอน ทำให้เกิดสารประกอบเช่น เอทิลีนไกลคอล และ เมทานอล อีกด้วย [19, 20]



รูปที่ 2.3 แผนผังการเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสแบบ ดีไฮโดรจีเนชัน-ดีไฮเดรชัน-ไฮโดรจีเนชัน

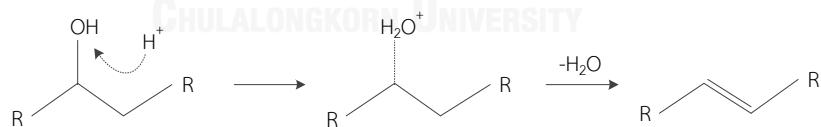
#### ข. เส้นทางการดีไฮเดรชัน-ไฮโดรจีเนชัน (dehydration-hydrogenation)

เส้นทางการเกิดปฏิกิริยา ดีไฮเดรชัน-ไฮโดรจีเนชัน อาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะและกรด ซึ่งเกิดขึ้นเป็น 2 ขั้นตอน ดังชื่อของเส้นทางการดังกล่าว ในขั้นแรกกลีเซอรอลจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันที่ หมู่ไฮดรอกซิลโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด เกิดเป็นสารมัธยันต์คือ อะซีทอล และ 3-ไฮดรอกซีโพรพินาล ก่อนจะเกิดปฏิกิริยาในขั้นที่สองคือไฮโดรจีเนชันเป็นผลิตภัณฑ์ 1,2-โพรเพนไดออล และ 1,3-โพรเพนไดออล อาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ [21] [22] ดังที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แผนผังเส้นทางดีไฮเดรชัน-ไฮโดรจีเนชัน ของกลีเซอรอล

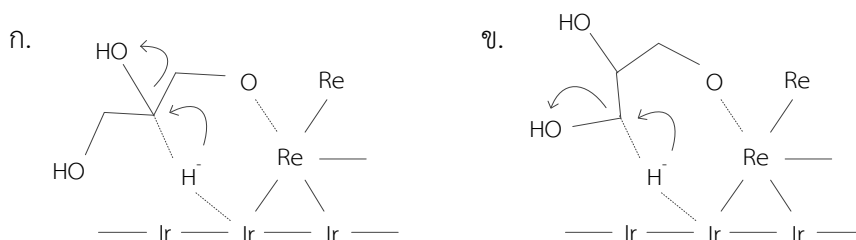
การที่กรดช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยานั้น ถูกอธิบายไว้ว่า ในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ที่เป็นขั้นตอนการตัดพันธะระหว่างคาร์บอนและหมู่ไฮดรอกซิลนั้น ต้องอาศัยโปรตรอนในการโจมตีตาม นิยามทฤษฎีกรดของเบรินสเตด การเติมกรดลงไปจึงช่วยเพิ่มจำนวนโปรตรอนและช่วยเร่งให้ขั้นตอน การตัดพันธะดังกล่าว [23] [24-26] ตามที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ผังการเกิดปฏิกิริยากำจัดหมู่ไฮดรอกซิลด้วยการโจมตีด้วยโปรตรอน (กลไกการกำจัดแบบ E1)

### ค. เส้นทางไฮโดรจีโนไลซิสทางตรง

เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสแบบทางตรง เป็นเส้นทางที่กลีเซอรอลจะเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจนโดยตรงโดยไม่ผ่านสารมัธยันต์ เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ-โลหะออกไซด์ ถึงแม้ว่าโลหะออกไซด์จะสามารถแสดงคุณสมบัติความเป็นกรดได้ และทำให้ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเส้นทางดีไฮเดรชัน-ไฮโดรจีเนชัน แต่ด้วยอุณหภูมิที่ต่ำจึงไม่เหมาะกับการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน [27] ในขั้นแรก กลีเซอรอลจะถูกดูดซับลงบนพื้นผิวของรีเนียมออกไซด์ โดยหมู่ไฮดรอกซิลของกลีเซอรอลจะจับกับโลหะออกไซด์ เกิดเป็นสารมัธยันต์กลุ่มอัลโคไซด์ (Alkoxide) คือ 2,3-ไดไฮดรอกซิลโพรพอกไซด์ และ 1,3-ไดไฮดรอกซิลไอโซโพรพอกไซด์ ซึ่งมีลักษณะเป็นแหวนที่มี 6 เหลี่ยม และ 7 เหลี่ยม ตามลำดับ ก่อนที่สารมัธยันต์ทั้งสองดังกล่าวจะถูกโจมตีด้วยโปรตรอนที่หมู่ไฮดรอกซิลในขั้นที่สอง กลายเป็น 1,3-โพรเพนไดออล ในขณะที่การเกิด 1,2-โพรเพนไดออล ตามลำดับ [27-31] ดังที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.6

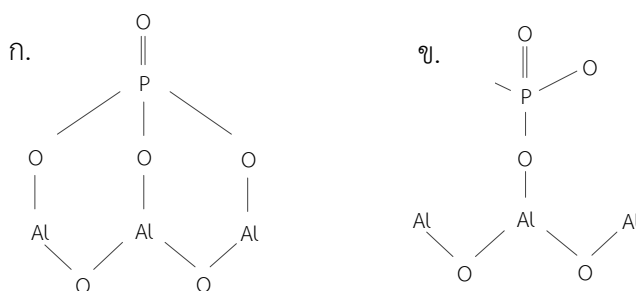


รูปที่ 2.6 แบบจำลองโครงสร้างขณะโปรตรอนกำลังโจมตีกลีเซอร์อลที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ก. การโจมตีที่หมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งกลาง ข. การโจมตีที่หมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย

### 2.3. ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมและนิกเกิลโมลิบดีนัมฟอสฟอรัส

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม (NiMo) และ นิกเกิลโมลิบดีนัมฟอสฟอรัส (NiMoP) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในกระบวนการไฮโดรทรिटติ้งเนื่องจากมีคุณสมบัติที่ดี และมักผ่านกระบวนการซัลไฟเดชัน (sulfidation) เพื่อกระตุ้นให้โลหะเปลี่ยนเป็นรูปซัลไฟด์ซึ่งมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดี จึงมีองค์ประกอบทั้งโลหะและกรดอยู่ควบคู่กัน และเนื่องจากการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้มักใช้ที่อุณหภูมิสูง ตัวรองรับที่นิยมใช้จึงเป็นแกมมาอลูมินา ( $\gamma$ -alumina) ที่ทนอุณหภูมิสูงได้ โดยทั่วไปแล้วมักมีโลหะโมลิบดีนัมเป็นส่วนอยู่ร้อยละ 10-20 โดยมวล ส่วนนิกเกิลมักอยู่ที่ร้อยละ 3-5 โดยมวล และอาจจะมีโลหะชนิดอื่นเข้ามาเพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพ

ฟอสฟอรัสที่เติมลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยามักจะเปลี่ยนคุณสมบัติความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยฟอสฟอรัสที่เติมลงไปจะอยู่ในรูปของออกไซด์ และจะเข้าทำพันธะกับตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นอลูมินาที่มีคุณสมบัติความเป็นกรดเฉพาะตัวอยู่แล้ว ทำให้คุณสมบัติความเป็นกรดเปลี่ยนแปลงไป [32-35] ลักษณะการทำพันธะของฟอสฟอรัสกับอลูมินาแตกต่างกันไปหลายรูปแบบ แต่จำแนกออกได้เป็น 2 รูปแบบหลักๆ คือ ดังที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.7 ขึ้นอยู่กับปริมาณฟอสฟอรัสที่เติมลงไป หากปริมาณฟอสฟอรัสที่เติมลงไปนั้นน้อย ลักษณะการทำพันธะจะเป็นแบบ 1 ต่อ 3 และทำให้มีปริมาณกรดที่ลดลง แต่เมื่อเติมปริมาณฟอสฟอรัสออกไซด์มากเกินกว่าจำนวนดังกล่าว ฟอสฟอรัสจะถูกบีบให้ทำพันธะเป็นแบบ 1 ต่อ 1 แทนส่งผลให้มีปริมาณกรดที่เพิ่มมากขึ้น [33]



รูปที่ 2.7 พันธะระหว่างฟอสฟอรัสบนพื้นผิวอลูมินา ก. การทำพันธะแบบ 1 ต่อ 3 และ  
ข. แบบ 1 ต่อ 1

#### 2.4. ผลกระทบของตัวอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส

ปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของกลีเซอรอลนั้นเป็นปฏิกิริยาที่ว่องไวต่ออุณหภูมิทำปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพียงเล็กน้อย 10-15 องศาเซลเซียส อาจส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทั้งในแง่ของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลและร้อยละการเลือกเกิดจำเพาะของผลิตภัณฑ์เป็นอย่างมาก [36, 37] นอกจากนี้ยังได้มีการรายงานอีกว่า ความดันของไฮโดรเจนในการทำปฏิกิริยาก็มีพบต่อการเกิดปฏิกิริยาเช่นเดียวกัน และมักใช้ความดันที่ค่อนข้างสูงในการทำปฏิกิริยา [23, 36]

จากการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของกลีเซอรอลหลายๆงาน ได้รายงานตรงกันว่าอุณหภูมิมีผลกระทบอย่างมากต่อการเกิดปฏิกิริยา ทั้งในแง่ของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น รวมถึงการเลือกเกิดจำเพาะของผลิตภัณฑ์ที่เกิดด้วยเช่นกัน เนื่องจากอุณหภูมินั้นส่งผลโดยตรงกับขั้นตอนปฏิกิริยาไฮโดรชัน [25, 36, 37] และช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยาก็ขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดก็ด้วยเช่นกัน [38] และมักจะอยู่ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 160 ถึง 260 องศาเซลเซียส และมักจะไม่ใช่อุณหภูมิที่สูงเกินกว่านี้ เพราะกลีเซอรอลนั้นสลายตัวในช่วงอุณหภูมิประมาณ 290 องศาเซลเซียส

ในหลายงานวิจัยได้ระบุว่าความดันค่อนข้างมีผลกระทบกับการเกิดปฏิกิริยาในในชั้นตอนไฮโดรจีเนชัน แต่ไม่ได้มากเท่ากับอุณหภูมิ [21, 23, 36] โดยทั่วไปมักใช้ความดันไฮโดรเจนสูงมากกว่า 10 บาร์ และอยู่ระหว่าง 20 ถึง 80 บาร์ แต่ก็มีในบางกรณีที่ใช้ความดันที่ต่ำมาก เพื่อให้กลีเซอรอลระเหยได้ง่ายแล้วใช้ไฮโดรเจนช่วยในการพาไอระเหยของกลีเซอรอลไปทำปฏิกิริยา [38, 39]



### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินการทดลอง

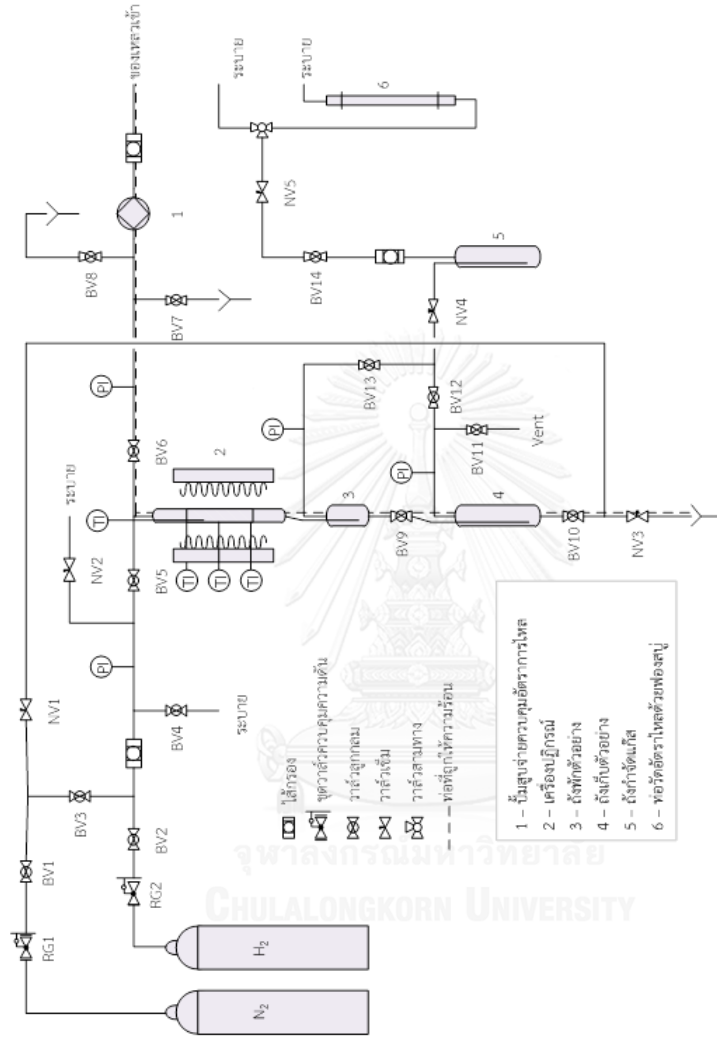
#### 3.1. อุปกรณ์และเครื่องมือ

การทำปฏิกิริยาเกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบชั้นบรรจุ (packed-bed) ดังในรูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทำการทดลอง ทำจากท่อเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 316 ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางภายนอก 1/2 นิ้ว ความหนา 0.018 นิ้ว และมีความยาวประมาณ 47 เซนติเมตร บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาตร 30 มิลลิลิตร วัสดุอนุหุมิด้วยเทอร์โมคัปเปิล 4 จุด และควบคุมอุณหภูมิด้วยเตาไฟฟ้า 2 ชุด

แก๊สไฮโดรเจนถูกควบคุมความดันด้วยวาล์วปรับความดัน RG1 ก่อนจะทำปฏิกิริยากับกลีเซอรอลในเครื่องปฏิกรณ์ แก๊สที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์และถูกแยกวัฏภาคจากผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวในถังเก็บตัวอย่าง ก่อนจะถูกระบายออกจากระบบ โดยถูกวัดและควบคุมอัตราการไหลด้วยท่อวัดอัตราไหลด้วยฟองสบู่และวาล์วเข็มตำแหน่ง NV4 ตามลำดับ

กลีเซอรอลจะถูกอุ่นให้ร้อนประมาณ 60-70 องศาเซลเซียส เพื่อลดความหนืดของกลีเซอรอล ก่อนที่จะป้อนเข้าสู่ระบบ อัตราการไหลของกลีเซอรอลและความดันถูกควบคุมโดยปั๊มลูกสูบเดี่ยวแบบควบคุมการไหล ก่อนจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนในเครื่องปฏิกรณ์ ผลิตภัณฑ์ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์จะถูกแยกวัฏภาคและกักเก็บไว้ในถังเก็บตัวอย่าง และจะถูกนำไปวิเคราะห์ต่อไป





รูปที่ 3.1 แผนผังของเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องที่ใช้ในการทดลองนี้

## 3.2. การเตรียมการทดลอง

### 3.2.1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

อบแห้งตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยมีอัตราการไหล 1 มิลลิลิตร/วินาที เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ก่อนจะเริ่มกระบวนการซัลไฟเดชันตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งแตกต่างกันไป ดังนี้

#### ก. กระบวนการซัลไฟเดชันตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo

1. ป้อนไดเมทิลไดซัลไฟด์ในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิมิต์ที่ความเข้มข้นร้อยละ 2 โดยมวล ด้วยปริมาตร 50 มิลลิลิตร ที่อัตราการไหลเชิงสเปซ (LHSV: liquid hourly space velocity) 2.0 ต่อชั่วโมง ในบรรยากาศไนโตรเจน 10 บาร์
2. ปรับอัตราการไหลเชิงสเปซของสารซัลไฟด์ลงเหลือ 1.0 ชั่วโมง ในขณะที่เดียวกันก็ให้เปลี่ยนแก๊สในระบบเป็นไฮโดรเจนที่ความดัน 30 บาร์ และปรับอัตราการไหลของไฮโดรเจนเป็น 8 มิลลิลิตร/วินาที (ประมาณอัตราการไหลของแก๊สต่อของเหลวที่ 500 ต่อ 1 โดยปริมาตร)
3. ปรับอุณหภูมิขึ้นไปที 240 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 1 องศาเซลเซียส/นาที่ และคงอุณหภูมิดังกล่าวไว้ 12 ชั่วโมง
4. ปรับอุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 320 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 1 องศาเซลเซียส/นาที่ และคงอุณหภูมิดังกล่าวไว้ 12 ชั่วโมง

ข. กระบวนการซัลไฟเดชันตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoP

1. เพิ่มอุณหภูมิเป็น 150 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 1 องศาเซลเซียส/นาที่ พร้อมทั้งป้อนไดเมทิลไดซัลไฟด์ในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิมิตัวที่ความเข้มข้นร้อยละ 1.5 โดยปริมาตร ด้วยปริมาตร 50 มิลลิลิตร ที่อัตราการไหลเชิงสเปซ (LHSV: liquid hourly space velocity) 2.0 ต่อชั่วโมง ในบรรยากาศไนโตรเจน 20 บาร์ และคงอุณหภูมิดังกล่าวไว้ 12 ชั่วโมง
2. ปรับอัตราการไหลเชิงสเปซของสารซัลไฟด์ลงเหลือ 1.0 ชั่วโมง ในขณะเดียวกันก็ให้เปลี่ยนแก๊สในระบบเป็นไฮโดรเจนที่ความดัน 20 บาร์ และปรับอัตราไหลของไฮโดรเจนเป็น 8 มิลลิลิตร/วินาที (ประมาณอัตราไหลของแก๊สต่อของเหลวที่ 250 ต่อ 1 โดยปริมาตร)
3. ปรับอุณหภูมิขึ้นไปเป็น 230 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 1 องศาเซลเซียส/นาที่ และคงอุณหภูมิดังกล่าวไว้ 2 ชั่วโมง
4. ปรับอุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 320 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 1 องศาเซลเซียส/นาที่ และคงอุณหภูมิดังกล่าวไว้ 16 ชั่วโมง
5. ภายหลังจากกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จเรียบร้อยแล้ว จึงเปลี่ยนสารตั้งต้นให้เป็นกลีเซอรอล ควรชะออกให้หมดเสียก่อน โดยเริ่มจากการลดอุณหภูมิลงเหลือ 240 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนสารป้อนเข้าระบบตามลำดับ โดยคงการป้อนสารแต่ละชนิดไว้ที่ 12 ชั่วโมง ดังนี้ โทลูอินบริสุทธิ์ > โทลูอินผสม 2-โพรพานอลที่สัดส่วนร้อยละ 50 ต่อ 50 โดยปริมาตร > โทลูอิน ผสม 2-โพรพานอลที่สัดส่วนร้อยละ 90 ต่อ 10 และสุดท้ายจึงเปลี่ยนสารตั้งต้นเป็นกลีเซอรอลในที่สุด

### 3.2.2. วัสดุและสารเคมี

วัสดุส่วนใหญ่ที่สำคัญในการทดลองครั้งนี้เป็นเกรดสารตั้งต้นทั้งสิ้น มีเพียงสารบางชนิดที่เป็นเกรดอื่น ซึ่งได้ระบุสารทั้งหมดที่ใช้ไว้ในตารางข้างล่างดังต่อไปนี้

ตารางที่ 3-1 สารและเกรดของสารที่ใช้ในการทดลอง

วัสดุและสารเคมี	วัตถุประสงค์การใช้งาน	ผู้ผลิต หรือ จัดจำหน่าย	เกรด/ความบริสุทธิ์
ไนโตรเจน	แก๊สชุดเซช	Praxair Inc.	ร้อยละ 99.9
ไฮโดรเจน	สารตั้งต้น/GC	Praxair Inc.	ร้อยละ 99.99
ฮีเลียม	GC	Praxair Inc.	ร้อยละ 99.999
อะซีโตน	GC	Qrec	เกรดสารตั้งต้น
เมทานอล	GC	Qrec	เกรดสารตั้งต้น
เอทานอล	GC	Qrec	เกรดสารตั้งต้น
2-โพรพานอล	สารตั้งต้น/ GC	Qrec	เกรดสารตั้งต้น
1-โพรพานอล	สารตั้งต้น/ GC	Qrec	เกรดสารตั้งต้น
2-บิวทานอล	สารตั้งต้น/ GC	Qrec	เกรดสารตั้งต้น
1,2-โพรเพนไดออล	สารตั้งต้น/ GC	Qrec	เกรดสารตั้งต้น
กลีเซอรอล	สารตั้งต้น	บริษัทน้ำมันพีซป ทมจำกัด	ร้อยละ 99.5
โซเดียมเพอร์ไอโอเดท ( $\text{NaIO}_4$ )	สารไทเทรต	Ajax Finechem	เกรดวิเคราะห์
ไดเมทิลไดซัลไฟด์ (DMDS)	สารซัลไฟด์	Qrec	เกรดสารตั้งต้น
นอร์มอนเฮกเซน	สารละลาย	-	เกรดอุตสาหกรรม
ดีเซล	สารละลาย	-	เกรดอุตสาหกรรม

### 3.3. การทดลอง

ในการทดลองทั้งหมด สามารถแบ่งส่วนการทดลองออกได้เป็น 2 ส่วน ได้แก่

#### 3.3.1. การศึกษาเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส

สำหรับการทดลองเพื่อศึกษาเส้นทางการเกิดปฏิกิริยานั้น กระทำโดยปรับเปลี่ยนชนิดของสารตั้งต้นที่ทำปฏิกิริยาด้วยกันทั้งหมด 4 รวมทั้งอัตราไหลเชิงสเปซของสารตั้งต้นที่เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ กล่าวคือปรับเปลี่ยนระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานั้นเอง

ตารางที่ 3-2 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส

สภาวะที่ใช้	
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	240
ความดัน (บาร์)	30
สารตั้งต้น	กลีเซอรอล, 1,2-โพรเพนไดออล, 1-โพรพานอล และ 2-โพรพานอล
ตัวเร่งปฏิกิริยา	NiMo/ $\gamma$ -alumina
อัตราไหลเชิงสเปซ (ต่อชั่วโมง)	4, 2, 1 และ 0.5
อัตราส่วนแก๊สต่อของเหลว	500 ต่อ 1

#### 3.3.2. การศึกษาความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo และ NiMoP

ในการเปรียบเทียบความสามารถในการทำปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo และ NiMoP สามารถกระทำได้โดยปรับเปลี่ยนตัวแปรที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ อุณหภูมิ และความดันที่ใช้ทำปฏิกิริยา เพื่อดูร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นและร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด

ตารางที่ 3-3 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิและความดันที่ใช้ทำปฏิกิริยาที่มีต่อปฏิกิริยา

สภาวะที่ใช้	
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	200, 220, 240, 260 และ 280
ความดัน (บาร์)	30, 50 และ 70
สารตั้งต้น	กลีเซอรอล
ตัวเร่งปฏิกิริยา	NiMo/ $\gamma$ -alumina และ NiMoP/ $\gamma$ -alumina
อัตราไหลเชิงสเปซ (ต่อชั่วโมง)	1
อัตราส่วนแก๊สต่อของเหลว	500 ต่อ 1

ในการทดลองทั้งหมดนี้มีความคลาดเคลื่อนควบคุมอุณหภูมิตลอดความยาวเครื่องปฏิกรณ์นั้นได้อยู่ในช่วง 5 องศาเซลเซียส กลีเซอรอลบริสุทธิ์จะถูกป้อนเข้าด้วยปั๊มลูกสูบแบบควบคุมการไหลที่ 0.5 มิลลิลิตร/นาที่ และมีความผิดพลาดในการควบคุมที่ร้อยละ 0.2 ของอัตราการไหล อัตราไหลของแก๊สไฮโดรเจนถูกควบคุมไว้ที่อัตราส่วนของการไหลเชิงปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจนต่ออัตราไหลของกลีเซอรอลที่ 500 ต่อ 1 [40] ที่สภาวะมาตรฐาน และมีความผิดพลาดในการควบคุมที่ประมาณร้อยละ 5 ของอัตราการไหล

### 3.4. การวิเคราะห์ผลการทดลอง

#### 3.4.1. การวิเคราะห์พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการดูดซับไนโตรเจน

การวิเคราะห์พื้นผิวทำด้วยวิธีดูดซับไนโตรเจนบนเครื่อง Belsorp Mini II ที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ที่ผลิตโดยบริษัท Bel Japan, Inc. ซึ่งก่อนจะวิเคราะห์นั้น ในขั้นแรกตัวอย่างต้องถูกอบแห้งก่อนด้วยเครื่อง Belsorp Vac. II ที่ผลิตโดยบริษัทเดียวกัน ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสที่ความดันสูญญากาศ 10 ปาสคาล ก่อนจะนำตัวอย่างไปทำการวิเคราะห์

### 3.4.2. การวิเคราะห์องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์

เป็นเทคนิคการวิเคราะห์หาชนิดของธาตุและปริมาณของธาตุในสารตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการกระตุ้นอิเล็กตรอนชั้นในของธาตุด้วยการฉายรังสีที่มีพลังงานสูงให้หลุดออกและการเลื่อนลงมาแทนที่ของอิเล็กตรอนจากชั้นอื่นที่ปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปของโฟตอน และโฟตอนดังกล่าวนี้เองที่ถูกตรวจจับและเป็นคุณสมบัติเฉพาะของแต่ละธาตุ

### 3.4.3. แก๊สโครมาโทกราฟีชนิดเฟลมไอออนไนซ์เซชัน (GC-FID)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้เพื่อใช้หาปริมาณของแต่ละองค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีดังกล่าวผลิตโดยบริษัท Varian, Inc. รุ่น CP-3800 ติดตั้งด้วยคอลัมน์แบบแคปิลลารีที่ผลิตโดยบริษัท Agilent Technologies, Inc. รุ่น HP-Innowax ยาว 30 เมตร เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 0.25 มิลลิเมตร และ บุด้วยชั้นฟิล์มหนา 0.25 ไมโครเมตร ซึ่งใช้จำแนกสารประกอบที่มีขั้ว และมีจุดเดือดไม่เกิน 220 องศาเซลเซียส

### 3.4.4. แก๊สโครมาโทกราฟีชนิดแมสสเปกโตรเมทรี (GC-MS)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้เพื่อใช้หาองค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีดังกล่าวรวมทั้งอุปกรณ์ตรวจจับแบบแมสสเปกโตรเมทรีและคอลัมน์ต่างก็ผลิตโดยบริษัท Agilent Technologies, Inc. รุ่นของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีคือ Agilent 7890 GC system อุปกรณ์ตรวจจับรุ่น Agilent 7000C GC/MS Triple Quad และคอลัมน์รุ่น HP-5ms ยาว 30 เมตร เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 0.25 มิลลิเมตร และ บุด้วยชั้นฟิล์มหนา 0.25 ไมโครเมตร

### 3.4.5. การไทเทรตหาปริมาณกลีเซอรอล

ปริมาณกลีเซอรอลในผลิตภัณฑ์ถูกวิเคราะห์โดยการไทเทรตตามมาตรฐาน BS 5711: Part 3: 1979 ซึ่งใช้สารประกอบโซเดียมเพอริออกเตททำปฏิกิริยากับกลีเซอรอลที่เหลือให้กลายเป็นกรดฟอร์มิกและไทเทรตกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ด้วยความเข้มข้นที่เตรียมไว้

### 3.4.6. การคำนวณและนิยามตัวแปร

#### 3.4.6.1. การคำนวณอัตราไหลเชิงสเปซของเหลว

การปรับป้อนลูกสูบให้มีอัตราไหลในค่าต่างๆ เพื่อให้ได้อัตราไหลเชิงสเปซ ที่สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$LHSV = \frac{\dot{Q}}{V_{bed}}$$

เมื่อ

$LHSV$  คือ อัตราไหลเชิงสเปซ (ต่อชั่วโมง)

$\dot{Q}$  คือ อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/ชั่วโมง)

$V_{bed}$  คือ ปริมาตรของชั้นบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา (มิลลิลิตร)

#### 3.4.6.2. การคำนวณปริมาณกลีเซอรอล

กลีเซอรอลสามารถถูกตรวจวัดได้โดยวิธีการไทเทรตตามที่ได้กล่าวมาในข้างต้น ซึ่งการคำนวณหาปริมาณกลีเซอรอลเมื่อทำการไทเทรตเสร็จสามารถทำได้ดังนี้

$$Glycerol\ content\ (\%) = \frac{(V_t - V_b)}{m_s} \times \frac{MW_{glycerol} \times C_t}{1000}$$

เมื่อ

$V_t$  คือ ปริมาตรสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต (มิลลิลิตร)

$V_b$  คือ ปริมาตรสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรตเปล่า (มิลลิลิตร)

$m_s$  คือ มวลตัวอย่าง (กรัม)

$MW$  คือ มวลโมเลกุลกลีเซอรอล (กรัม/โมล)



$C_t$  คือ ความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (โมล/ลิตร)

### 3.4.6.3. ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น

การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงนั้นเพื่อให้ทราบถึงความสามารถในการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นที่แต่ละสภาวะการทดลองต่าง ซึ่งได้ให้นิยามของร้อยละการเปลี่ยนแปลงไว้ดังนี้

$$X = \frac{m_{r_{in}} - (w_{r_{out}} \times m_{out})}{m_{r_{in}}} \times 100$$

เมื่อ

$X$  คือ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นโดยมวล

$m_{r_{in}}$  คือ มวลสารตั้งต้นที่ป้อนเข้า (กรัม)

$w_{r_{out}}$  คือ ร้อยละสารตั้งต้นในผลิตภัณฑ์โดยมวล

$m_{out}$  คือ มวลผลิตภัณฑ์ (กรัม)

### 3.4.6.4. ค่าคงที่ตอบสนอง (RF: respond factor)

ค่าคงที่ตอบสนองเป็นค่าคงที่เฉพาะตัวของสารแต่ละชนิดเมื่อถูกวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบด้วยเครื่องมือ GC-FID ดังนั้นมันจึงถูกทำไปใช้ในการคำนวณหาปริมาณสารแต่ละชนิดในครั้งถัดไป

$$RF_i = \frac{A_{is}}{A_i} \times \frac{m_i}{m_{is}}$$

เมื่อ

$RF_i$  คือ ค่าคงที่ตอบสนองของสารชนิด  $i$

$A_{is}$  คือ พื้นที่ใต้ยอดโครมาโทแกรมของสารมาตรฐาน

$A_i$  คือ พื้นที่ไต่ยอดโครมาโทแกรมของสารตัวอย่างชนิด  $i$

$m_i$  คือ มวลของสารตัวอย่างชนิด  $i$  (กรัม)

$m_{is}$  คือ มวลโมของสารมาตรฐาน (กรัม)

#### 3.4.6.5. ร้อยละน้ำหนักสารที่เป็นองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์

หลังจากคำนวณหาในการคำนวณหาค่าคงที่ตอบสนองของสารแต่ละชนิดแล้ว ก็สามารถนำมาคำนวณหาสัดส่วนปริมาณสารแต่ละชนิดในผลิตภัณฑ์ได้ ดังนี้

$$w_i = \frac{A_i}{A_{is}} \times \frac{m_{is}}{m_{out}} \times RF_i$$

เมื่อ

$w_i$  คือ ร้อยละสารชนิด  $i$  ในผลิตภัณฑ์โดยมวล

$A_i$  คือ พื้นที่ไต่ยอดโครมาโทแกรมของสารตัวอย่างชนิด  $i$

$A_{is}$  คือ พื้นที่ไต่ยอดโครมาโทแกรมของสารมาตรฐาน

$m_{is}$  คือ มวลโมของสารมาตรฐาน (กรัม)

$m_{out}$  คือ มวลผลิตภัณฑ์ (กรัม)

$RF_i$  คือ ค่าคงที่ตอบสนองของสารชนิด  $i$

#### 3.4.6.6. ร้อยละเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์โดยโมล

การคำนวณร้อยละเลือกเกิดของสาร ทำเพื่อให้ทราบถึงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์โดยคำนึงถึงปริมาณผลิตภัณฑ์รวมที่ได้สูงสุด ซึ่งคำนวณได้จากสมการดังนี้

$$S_i = \frac{w_i \times m_{out}}{m_{r_{in}} \times X} \times \frac{MW_r}{MW_i} \times 100$$

เมื่อ

$S_i$  คือ ร้อยละเล็อกเกิดของผลิตภัณฑ์ชนิด  $i$

$w_i$  คือ ร้อยละสารชนิด  $i$  ในผลิตภัณฑ์โดยมวล

$m_{out}$  คือ มวลผลิตภัณฑ์ (กรัม)

$m_{r_{in}}$  คือ มวลสารตั้งต้นที่ป้อนเข้า (กรัม)

$X$  คือ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นโดยมวล

$MW_r$  คือ มวลโมเลกุลของสารตั้งต้น (กรัม/โมล)

$MW_i$  คือ มวลโมเลกุลของสารชนิด  $i$  ในผลิตภัณฑ์ (กรัม/โมล)

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการอภิปราย

#### 4.1. คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 4.1.1. องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์องค์ประกอบออกไซด์ของธาตุต่างๆบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคปีตั้งใน ตารางที่ 4-1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo มีองค์ประกอบที่สำคัญอยู่ 2 ชนิดคือนิกเกิลและโมลิบดีนัม ซึ่งมีสัดส่วนโดยโมลของโมลิบดีนัม(VI)ออกไซด์ต่อนิกเกิล(II)ออกไซด์ที่ 1.6 และมีจำนวนโมลของออกไซด์ทั้งสองชนิดรวมกันได้ 24 โมล ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoP มีสัดส่วนโดยโมลของโมลิบดีนัม(VI)ออกไซด์ต่อนิกเกิล(II)ออกไซด์ที่ 1.9 ถือได้ว่าไม่แตกต่างกันอย่างมากนัก ถึงจะมีการเพิ่มฟอสฟอรัสเข้าไปด้วยแต่ก็ยังคงรักษาปริมาณโมลของตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ให้ใกล้เคียงกันที่ 24 โมล

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคปี

องค์ประกอบ	NiMo (ร้อยละโดยโมล)	NiMoP (ร้อยละโดยโมล)
อลูมิเนียม(III)ออกไซด์	74.8	70.6
ซิลิกอนไดออกไซด์	0.0	4.1
โมลิบดีนัม(VI)ออกไซด์	15.2	13.4
นิกเกิล(II)ออกไซด์	9.0	7.0
ฟอสฟอรัสเพนตะออกไซด์	0.0	4.0

#### 4.1.2. คุณสมบัติทางพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์คุณสมบัติทางพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องควบคุมการดูดซับไนโตรเจน ( $N_2$  Adsorption) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.1 โดยพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดอยู่ที่ประมาณ 115 ตารางเมตร/กรัม ซึ่งปกติสำหรับตัวรองรับที่เป็นอลูมินา รวมถึงเส้นผ่านศูนย์กลางทั้งสองก็มีขนาดประมาณ 5 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดใหญ่มากเมื่อเทียบกับขนาดของโมเลกุลกลีเซอรอลที่ขนาดราวๆ 4 อังสตรอม

ตารางที่ 4-1 ผลการวิเคราะห์พื้นผิวดังตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องควบคุมการดูดซับไนโตรเจน

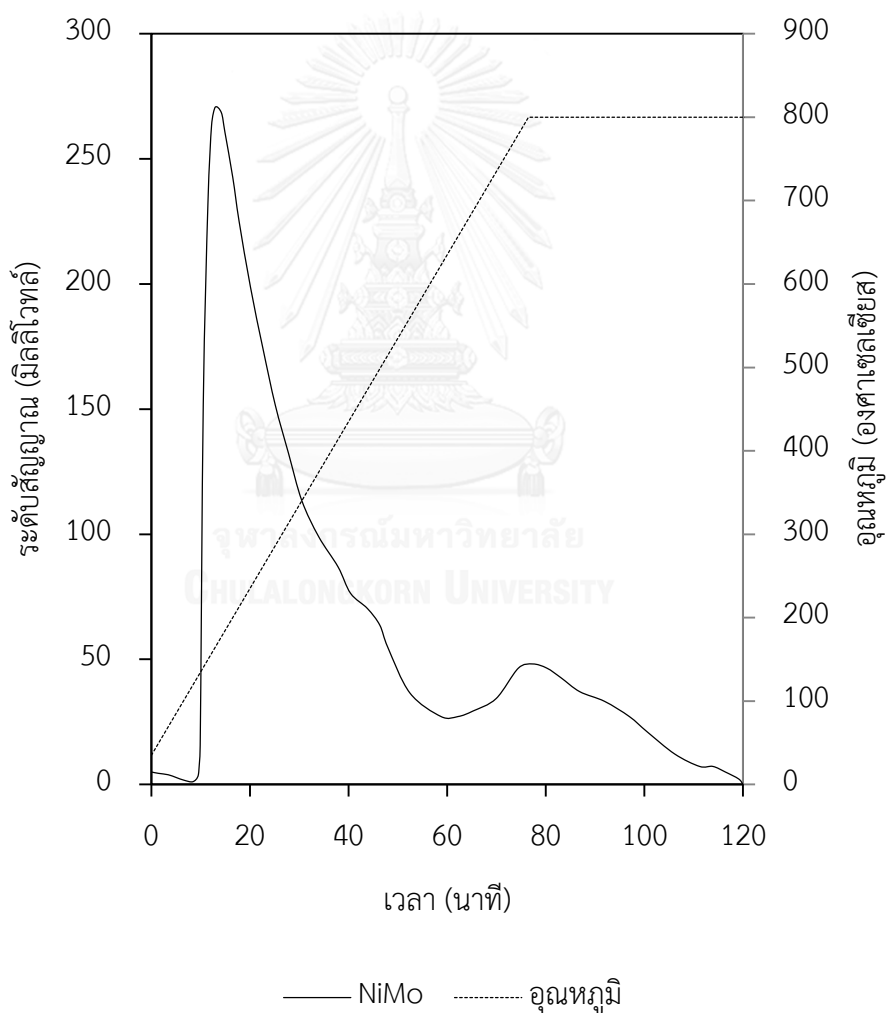
ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (ตารางเมตร/กรัม)	ปริมาตรรูพรุนโดยรวม (ลูกบาศก์เซนติเมตร/ กรัม)	เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย ของรูพรุน (นาโนเมตร)
NiMo	117	0.156	5.35
NiMoP	113	0.158	5.57

#### 4.1.3. คุณสมบัติความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

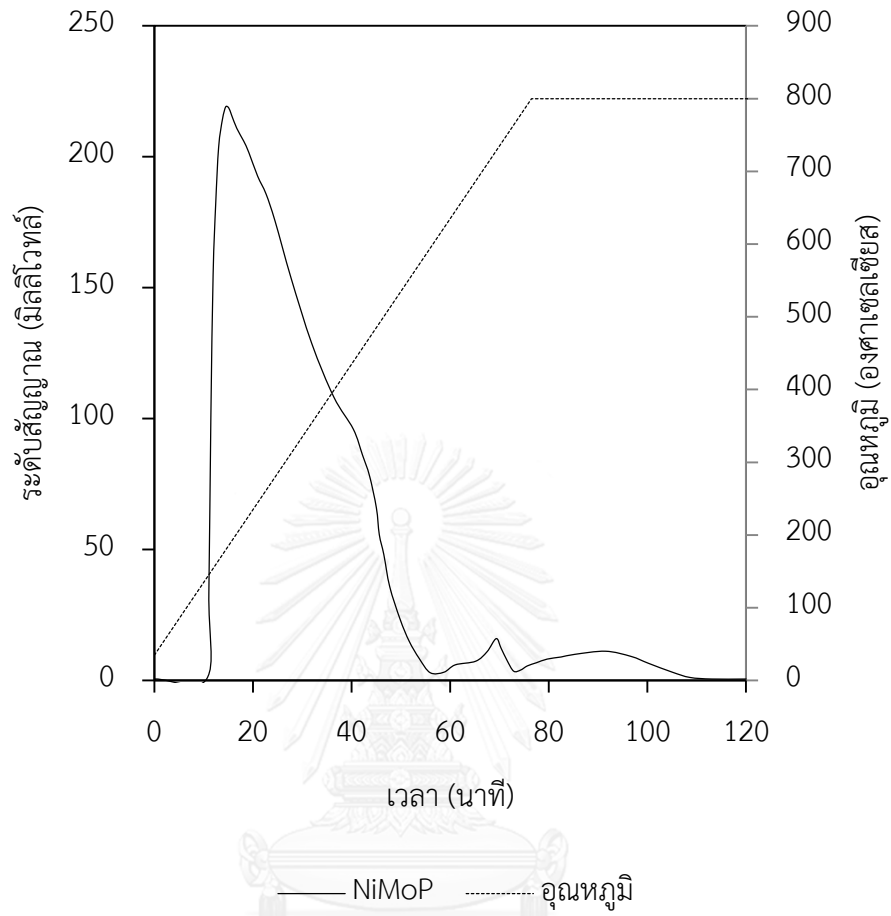
จากผลการวิเคราะห์คุณสมบัติกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองด้วยเครื่องควบคุมอุณหภูมิคายซับแอมโมเนียดังที่แสดงไว้ในรูปที่ 4.1 และรูปที่ 4.2 พบว่า NiMoP มีปริมาณแอมโมเนียที่ถูกคายซับที่อุณหภูมิสูงลดลงและคายซับออกมาที่อุณหภูมิต่ำลง ในขณะที่ปริมาณแอมโมเนียที่ถูกคายซับที่อุณหภูมิต่ำเพิ่มขึ้นและคายซับออกมาที่อุณหภูมิสูงขึ้น หากแบ่งความแรงของกรดตามช่วงอุณหภูมิที่พบจุดยอดของการคายซับ โดยให้อุณหภูมิต่ำ (น้อยกว่า 200 องศาเซลเซียส) เป็นกรดอ่อน และอุณหภูมิสูง (มากกว่า 400 องศาเซลเซียส) เป็นกรดแก่ จะคุณสมบัติความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองได้ดังที่แสดงในตารางที่ 4-2 ซึ่งก็สอดคล้องกับงานวิจัยที่กล่าวว่าฟอสฟอรัสจะทำให้มีคุณสมบัติกรดที่อ่อนลงแต่จะเพิ่มปริมาณกรดโดยรวม [41-44]

ตารางที่ 4-2 เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณตำแหน่งกรดของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโพลีบดินัม ทั้ง 2 ชนิด

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละปริมาณกรดอ่อน	ร้อยละปริมาณกรดแก่	ปริมาณกรดรวม สัมพัทธ์
NiMo	84.5	15.5	1.00
NiMoP	98.8	3.2	1.08



รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ตำแหน่งกรดของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโพลีบดินัม ด้วยเครื่องควบคุม อุณหภูมิคายซ์แอมโมเนีย



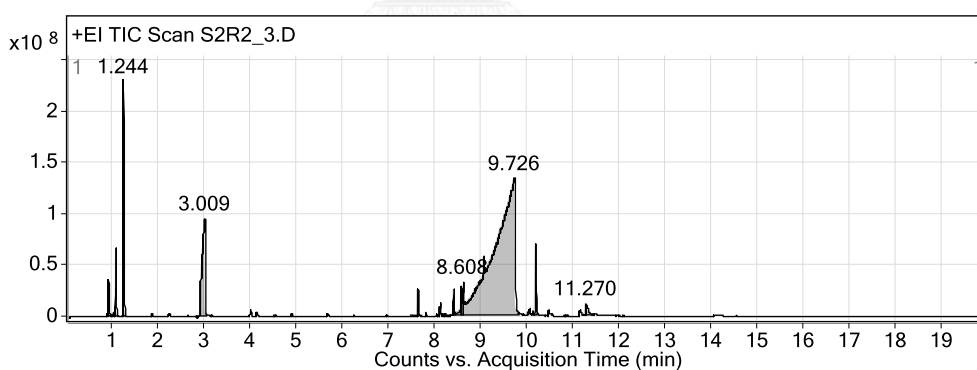
รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ตำแหน่งกรดของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโพลีไดนิ่มฟอสฟอรัส ด้วยเครื่อง  
ควบคุมอุณหภูมิคายซ์เอ็มโมเนีย

## 4.2. เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม

ความเข้าใจเกี่ยวกับเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาเป็นสิ่งสำคัญต่อการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปประยุกต์ จึงจำเป็นต้องศึกษาเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo เสียก่อน ทั้งเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาหลัก และ เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง

### 4.2.1. เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาหลัก

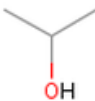

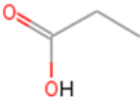

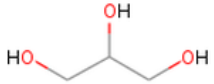
จากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ในวัฏภาคน้ำ พบว่ามีองค์ประกอบที่มีความยาวสายโซ่คาร์บอน 3 อะตอม ดังที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.3 และ ตารางที่ 4-3 ส่วนองค์ประกอบอื่นๆ ที่มีความยาวสายโซ่คาร์บอนที่ไม่เท่ากับ 3 อะตอม ไม่ได้นำมาแสดง เนื่องจากเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆ ซึ่งจะถกในรายละเอียดในหัวข้อถัดไป



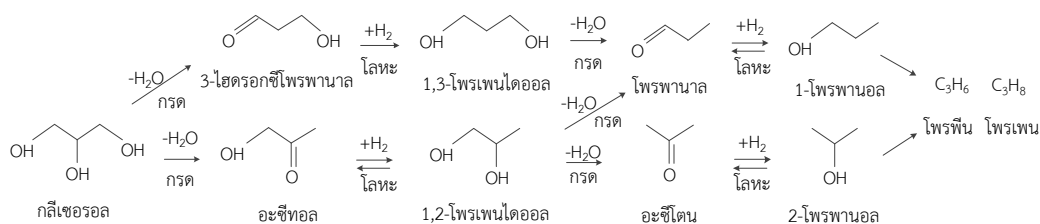
รูปที่ 4.3 โครมาโทแกรมจากการวิเคราะห์ตัวอย่างวัฏภาคอินทรีย์ที่ได้จากสภาวะทำปฏิกิริยา 280 องศาเซลเซียส ความดัน 70 บาร์ ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟที่ติดตั้งเครื่องวิเคราะห์สเปกตรัมมวล



ตารางที่ 4-3 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างวัฏภาคอินทรีย์ที่ได้จากสภาวะทำปฏิกิริยา 280 องศาเซลเซียส ความดัน 70 บาร์ ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟที่ติดตั้งเครื่องวิเคราะห์สเปกตรัมมวล

สารประกอบ	รีเทนชัน ไทม์	โครงสร้าง
2-โพรพานอล	1.077	
1-โพรพานอล	1.244	
กรดโพรพานอิก	2.226	
1,2-โพรเพนไดออล	3.009	
กลีเซอรอล	9.058	

จากผลิตภัณฑ์ที่พบนั้น สามารถเทียบเคียงได้กับงานวิจัยของ Gandarias และคณะ [45] ซึ่งได้เสนอเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส โดยผ่านเส้นทางดีไฮเดรชัน-ไฮโดรจีเนชัน โดยพบว่ามีผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคล้ายคลึงกัน จึงอ้างอิงเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสจากงานวิจัยดังกล่าว เป็นหลักดังที่แสดงไว้ในรูปที่ 4.4

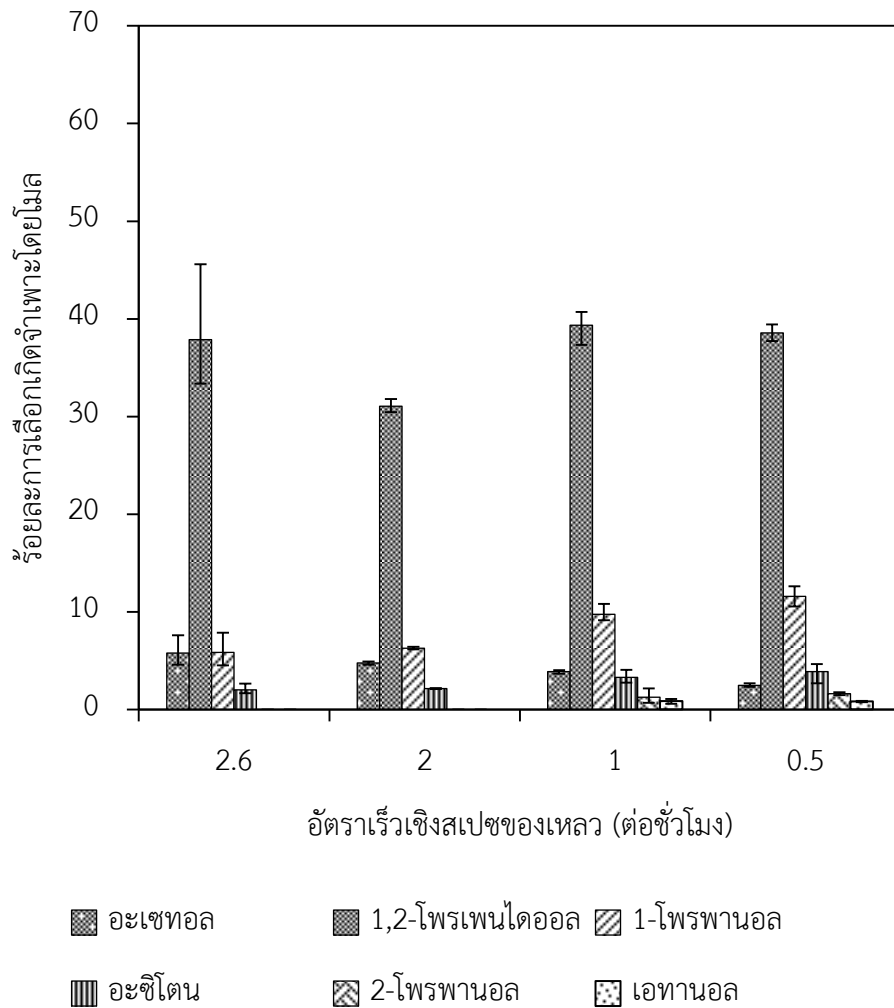


รูปที่ 4.4 เส้นทางเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส ผ่านขั้นตอนดีไฮเดรชัน-ไฮโดรจีเนชัน จากงานวิจัยของ Gandarias และคณะ [45]

#### ก. กลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้น

จากการทดลองโดยใช้กลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้นและปรับเปลี่ยนอัตราไหลเชิงสเปซระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาตามที่แสดงในรูปที่ 4.5 พบว่ามีผลิตภัณฑ์หลักคือ 1,2-โพรเพนไดออล และ พบผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารมัธยันต์ที่เกิดจากเส้นทางดีไฮเดรชัน-ไฮโดรจีเนชัน เกิดขึ้น ได้แก่ ไฮดรอกซีอะซีโตน (อะซีทอล) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของกลีเซอรอล [21, 46] และยังพบอะซีโตนซึ่งเป็นสารมัธยันต์จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ 1,2-โพรเพนไดออล [45] แต่ไม่พบ 1,3-โพรเพนไดออล ซึ่งเป็นโพรเพนไดออลอีกชนิดหนึ่ง หรือสารมัธยันต์ของมันแต่อย่างใด

นอกจากนี้ยังตั้งข้อสังเกตว่าผลิตภัณฑ์ เช่น อะซีโตน 2-โพรพานอล และ เอทานอล เกิดขึ้นได้ช้าและมีปริมาณที่น้อย จึงเป็นไปได้ว่าผลิตภัณฑ์ทั้ง 2 ชนิดนี้น่าจะเกิดจาก ขั้นตอน ไฮโดรจีโนไลซิสของ 1,2-โพรเพนไดออล มากกว่าที่จะเกิดจากกลีเซอรอลโดยตรง ในขณะที่ 1-โพรพานอล สามารถเกิดได้ในปริมาณที่ค่อนข้างมาก จึงไม่น่าจะเกิดจากการไฮโดรจีโนไลซิสของ 1,2-โพรเพนไดออล เพียงเส้นทางเดียว



รูปที่ 4.5 ร้อยละเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของกลีเซอรอลที่อัตราไหลเชิงสเปซต่าง อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส และความดัน 30 บาร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม

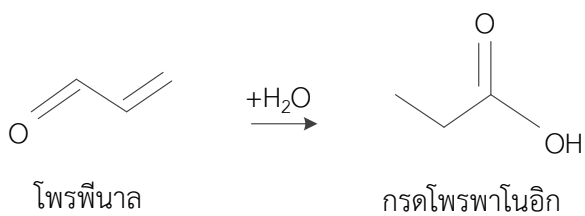
ข. 1,2-โพรเพนไดออล เป็นสารตั้งต้น

1,2-โพรเพนไดออล เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสผ่านเส้นทาง ดีไฮเดรชัน-ไฮโดรจีเนชัน ได้ผลิตภัณฑ์ได้แก่ 1-โพรพานอล และ 2-โพรพานอล และพบอะซีโตนซึ่งเป็นสารมัธยันต์จากปฏิกิริยา ดีไฮเดรชันของ 1,2-โพรเพนไดออลก่อนจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันไปเป็น 2-โพรพานอล [45] ตามที่คาดไว้ แต่พบโพรพานอลซึ่งเป็นสารมัธยันต์ก่อนจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันไปเป็น 1-โพรพานอล ได้ในปริมาณที่น้อยมาก เป็นไปได้ว่าโพรพานอลซึ่งมีความว่องไวกับน้ำและอากาศมาก อาจสูญเสียไปจากการเก็บตัวอย่าง แต่จากงานวิจัยอื่นๆที่มีลักษณะการเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกันก็สามารถตรวจพบโพรพานอลได้ในเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว [45, 47-50]

นอกจากผลิตภัณฑ์หลักแล้ว ก็ยังพบผลิตภัณฑ์ เช่น อะซีทอลในปริมาณที่มีนัยสำคัญ อะซีทอล ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน แปลได้ว่าปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันนั้นสามารถเกิดผกผันได้

ทั้งนี้หากนำร้อยละการเลือกเกิดของ 2-โพรพานอล เปรียบเทียบกับ 1-โพรพานอล จะเห็นว่าสัดส่วนดังกล่าว ที่ได้จากสารตั้งต้น 1,2-โพรเพนไดออล สูงกว่าเมื่อใช้สารตั้งต้นกลีเซอรอลมากดังที่แสดงไว้ในรูปที่ 4.9 แปลได้ว่าหาก 1-โพรพานอลเกิดผ่าน 1,2-โพรเพนไดออลเพียงเส้นทางเดียว เมื่อใช้สารตั้งต้นเป็นกลีเซอรอลก็ควรได้สัดส่วนดังกล่าวที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งตรงกับข้อสังเกตที่ได้ในส่วนที่ใช้สารตั้งต้นเป็นกลีเซอรอล จึงเป็นไปได้ว่า 1-โพรพานอล บางส่วนสามารถเกิดจากกลีเซอรอลได้โดยตรง

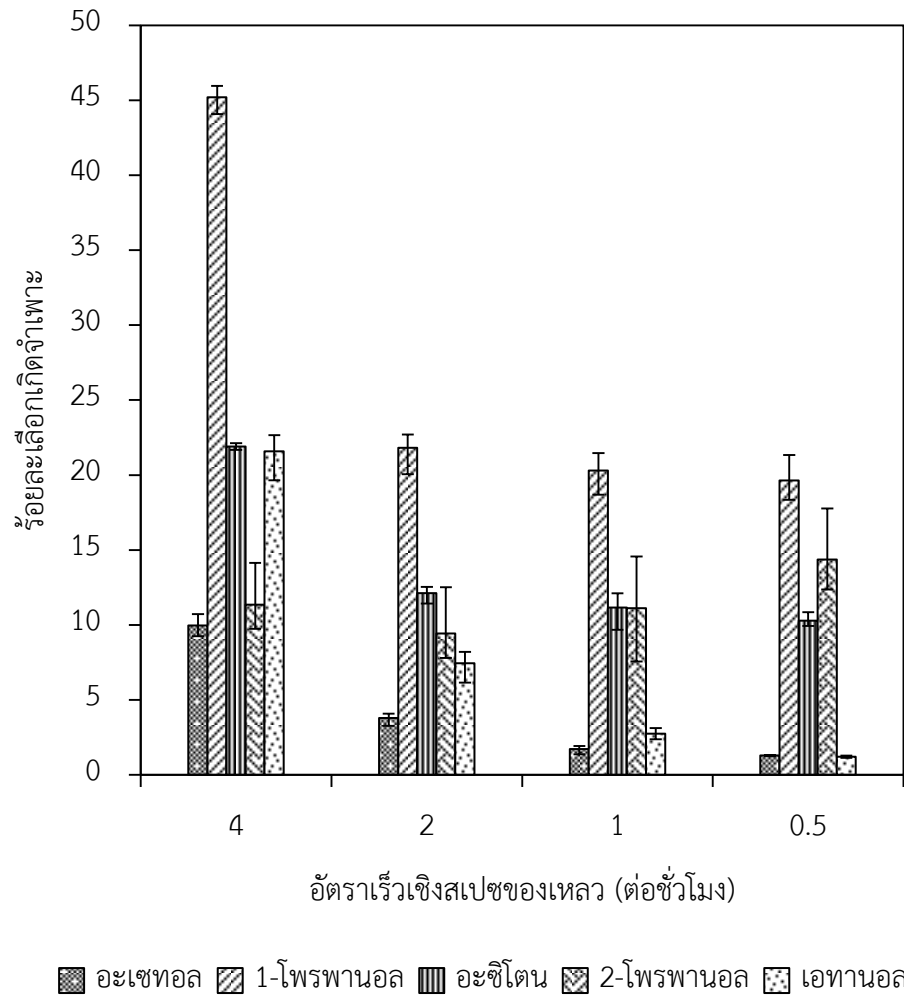
การเกิดปฏิกิริยาโดยตรงจากกลีเซอรอลไปเป็น 1-โพรพานอลนั้น เกิดโดยผ่านการดีไฮเดรชัน ต่อเนื่องจากกลีเซอรอลไปเป็น 3-ไฮดรอกซีโพรพานอล แล้วจึงเป็น โพรพิனால் [45, 51-59] ดังที่แสดงไว้ในรูปที่ 4.7 ก่อนจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันไปเป็นโพรพานอล และ 1-โพรพานอลในที่สุด โดยไม่จำเป็นผ่านเส้นทาง 1,2-โพรเพนไดออล แต่อย่างไรก็ดี จากผลการวิเคราะห์หาองค์ประกอบนั้น ไม่พบสารประกอบอย่าง 3-ไฮดรอกซีโพรพานอล หรือ โพรพิனால்แต่กลับพบสารอนุพันธ์เช่น กรดโพรพานอิก ซึ่งเกิดจากโพรพิனால்ทำปฏิกิริยากับน้ำผ่านปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน [60] ดังในรูปที่ 4.6 จึงเชื่อได้ว่าสารทั้งสองนั้นว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับน้ำและสารอื่นๆเป็นอย่างมาก ซึ่งเป็นปกติของสารประกอบอัลดีไฮด์อยู่แล้ว จึงไม่พบสารทั้งสอง แต่กลับพบสารอนุพันธ์แทนนั่นเอง



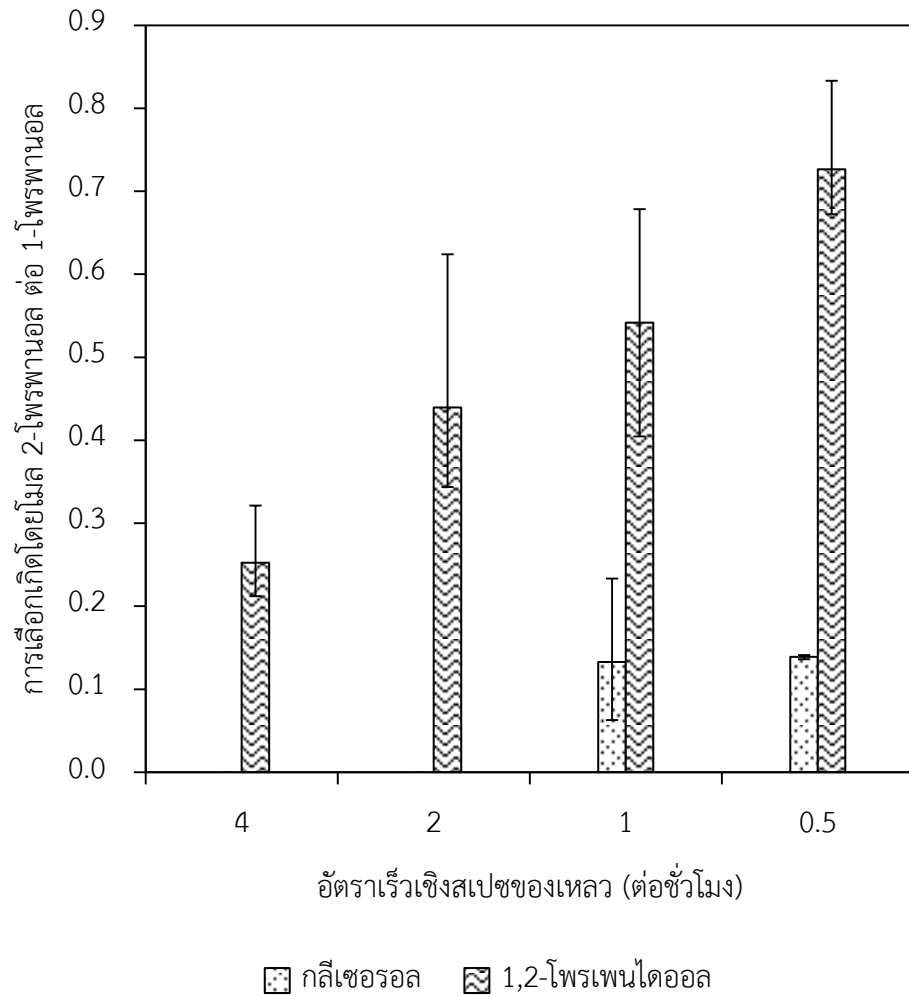
รูปที่ 4.6 ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของโพรพีนาลไปเป็นกรดโพรพาโนอิก [60]



รูปที่ 4.7 เส้นทางเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันซ้ำจากงานวิจัยของ Huang และคณะ [51]



รูปที่ 4.8 ร้อยละเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของ 1,2-โพรเพนไดออลที่อัตราไหลเชิงสเปซต่าง อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส และความดัน 30 บาร์ บน ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม



รูปที่ 4.9 สัดส่วนการเลือกเกิดโดยโมลของผลิตภัณฑ์ 2-โพรพานอล ต่อ 1-โพรพานอล ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของสารตั้งต้น กลีเซอรอล และ 1,2-โพรเพนไดออล ที่อัตราไหลเชิงสเปซต่าง อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส และความดัน 30 บาร์ บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม

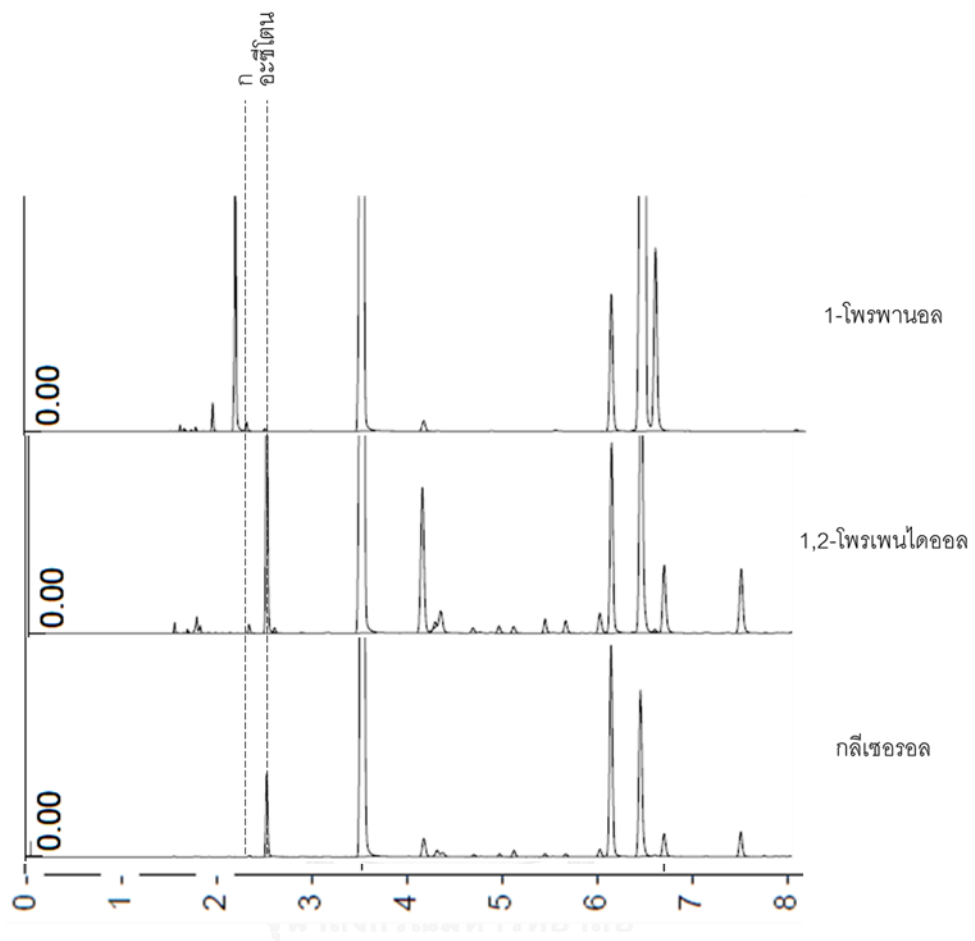
ค. 1-โพรพานอล และ 2-โพรพานอล เป็นสารตั้งต้น

จากผลการทดลอง พบว่าโพรพานอลทั้งสองชนิดนั้นสามารถเกิดปฏิกิริยากลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สต่อไปได้ และสามารถเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันได้เช่นเดียวกัน โดย 1-โพรพานอลเมื่อเกิดการเกิดปฏิกิริยามากกว่า เนื่องจากมีโครงสร้างหมู่ไฮดรอกซิลแบบปฐมภูมิ ในขณะที่ 2-โพรพานอล วงไวต่อปฏิกิริยามากกว่า ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4-4 และยังพบอะซีโตนซึ่งซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันอีกเช่นเดียวกัน เมื่อใช้สารตั้งต้นเป็น 2-โพรพานอล อย่างไรก็ตาม โพรพานอล ที่เป็นผลิตภัณฑ์ดีไฮเดรชันของ 1-โพรพานอลนั้นถูกระบุด้วยวิธีการเปรียบเทียบยอดของโครมาโทแกรมที่ได้จากการทำปฏิกิริยาโดยใช้สารตั้งต้น 3 ชนิด ได้แก่ กลีเซอรอล 1,2-โพรเพนไดออล และ 1-โพรพานอล ซึ่งคาดว่าควรจะให้ โพรพานอล เป็นผลิตภัณฑ์เช่นเดียวกัน และจากข้อมูล Kovat index ของสารแต่ละชนิด [61] ซึ่งเปรียบเทียบระยะเวลาที่สารอยู่ในคอลัมน์ของเครื่อง GC ทำให้สามารถระบุยอดของโพรพานอลได้ดังที่แสดงในรูปที่ 4.10

จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่าการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม เกิดผ่านเส้นทางดีไฮเดรชัน-ไฮโดรจีเนชันเป็นหลัก โดยปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันนั้นสามารถผันกลับได้และเกิดผลิตภัณฑ์ในเส้นทาง ได้แก่ 1,2-โพรเพนไดออล 1-โพรพานอล และ 2-โพรพานอล ตารางที่ 4-4 ผลการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของโพรพานอลที่สภาวะอุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 30 บาร์ และ ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที

สารตั้งต้น	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง			ร้อยละผลิตภัณฑ์แก๊ส		
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3
1-โพรพานอล	31.4	30.8	31.1	17.0	17.0	15.9
2-โพรพานอล	82.9	80.6	78.2	58.7	58.7	55.5

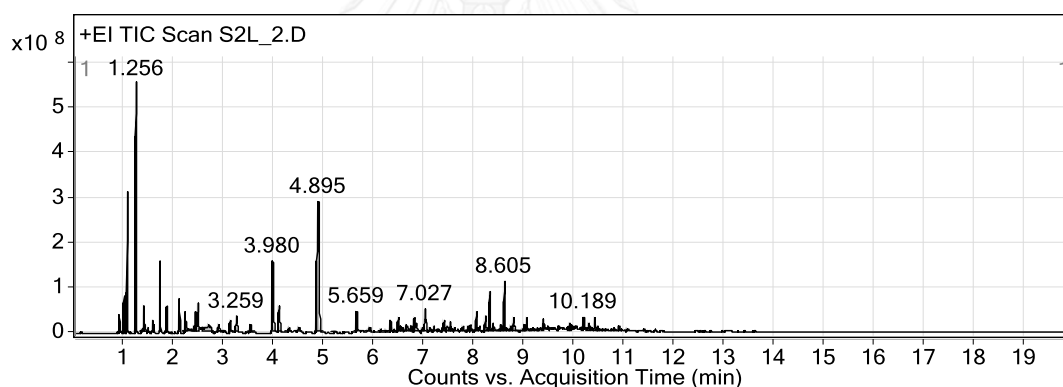




รูปที่ 4.10 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้การทำปฏิกิริยาโดยใช้สารตั้งต้นทั้ง 3 ชนิด แสดงให้เห็น  
 ยอดผลิตภัณฑ์ ก ซึ่งคาดว่าเป็นโพรพานอล ที่ถูกตรวจพบโดยการเปรียบเทียบตำแหน่งยอด


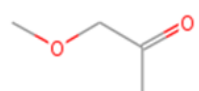

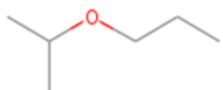
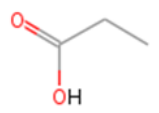
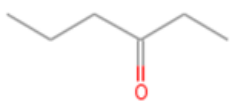
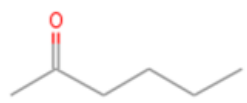
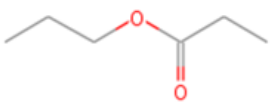
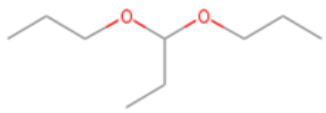
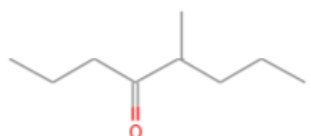
#### 4.2.2. เส้นทางเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง

นอกจากผลการทดลองเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน-ไฮโดรจีเนชันที่เป็นหลักแล้ว ยังมีปฏิกิริยาข้างเคียงที่สามารถเกิดขึ้นได้อีกเช่นกัน โดยส่วนใหญ่ปฏิกิริยาเหล่านี้มักเกิดได้ดีที่สภาวะอุณหภูมิทำปฏิกิริยาสูง (มากเกินกว่า 240 องศาเซลเซียส) สามารถสังเกตผลที่ได้จากปฏิกิริยาเหล่านี้ได้จากการก่อตัวของวัฏภาคสารประกอบอินทรีย์ เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเหล่านี้ มักเป็นสารที่ไม่ละลายน้ำ ได้แก่ สารประกอบเอสเทอร์ และ อีเทอร์ ดังที่ได้แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ในวัฏภาคที่เป็นสารประกอบอินทรีย์ด้วยเครื่อง GC-MS ไว้ในรูปที่ 4.11 และ ตารางที่ 4-5



รูปที่ 4.11 โครมาโทแกรมจากการวิเคราะห์ตัวอย่างวัฏภาคอินทรีย์ที่ได้จากสภาวะทำปฏิกิริยา 280 องศาเซลเซียส ความดัน 70 บาร์ ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟที่ติดตั้งเครื่องวิเคราะห์สเปกตรัมมวล

ตารางที่ 4-5 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างวัตถุภาคอินทรีย์ที่ได้จากสถานะทำปฏิกิริยา 280 องศาเซลเซียส ความดัน 70 บาร์ ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟที่ติดตั้งเครื่องวิเคราะห์สเปกตรัมมวล

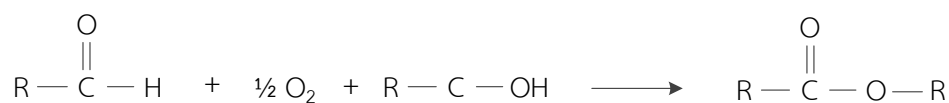
สารประกอบ	รีเทนชัน ไทม์	โครงสร้าง
เอทานอล	1.013	
2-โพรพาโนน,1-เมทอกซี	1.077	
1-โพรพานอล	1.256	
โพรเพน, 1-(1-เมทิลอีทอกซี)	1.731	
กรดโพรพาโนอิก	2.698	
3-เฮกซะโนน	3.98	
2-เฮกซะโนน	4.106	
โพรพาอิกโพรพิลเอสเทอร์	4.895	
โพรเพน, 1,1-ไดโพรพอกซี	8.312	
5-เมทิล-4-ออกทานอน	8.583	

เอทานอลนั้นเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง และเกิดจาก 1,2-โพรเพนไดออล หรือ สารมัธยันต์ของมันเป็นส่วนใหญ่ โดยสามารถสังเกตได้จากผลการทำปฏิกิริยาโดยใช้กลีเซอรอล เป็นสารตั้งต้นในรูปที่ 4.5 จะพบว่า ไม่มีเอทานอลถูกตรวจพบในช่วงที่อัตราไหลเชิงสเปซที่สูง จึงเป็นไปได้ว่าเอทานอลส่วนใหญ่ไม่สามารถเกิดขึ้นได้โดยตรงจากกลีเซอรอล และในรูปที่ 4.8 ที่ใช้สารตั้งต้นเป็น 1,2-โพรเพนไดออลนั่นเอง ที่พบเอทานอลเกิดขึ้นในทุกช่วงอัตราไหลเชิงสเปซ ระหว่างนี้นั่นเอง อย่างไรก็ตาม สารคู่ควบ คือ เมทานอลกลับไม่สามารถตรวจพบได้ ทั้งนี้ความว่องไวปฏิกิริยาของเมทานอลอาจส่งผลให้เมทานอลเกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว

สารประกอบเอสเทอร์ สามารถเกิดได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบอัลดีไฮด์ทำปฏิกิริยาร่วมกันเอง หรือเรียกปฏิกิริยานี้ว่า ปฏิกิริยาทิชเชงโก (Tishchenko reaction) โดยที่อะตอมออกซิเจนที่หมู่อัลดีไฮด์ของโมเลกุลที่หนึ่ง เข้าไปทำพันธะกับคาร์บอนอะตอมที่หมู่อัลดีไฮด์ของโมเลกุลที่สอง เกิดเป็นสารประกอบเอสเทอร์ขึ้น [62, 63] ดังที่แสดงในรูปที่ 4.12 หรือสามารถเกิดได้จากปฏิกิริยาออกซิเดทีฟเอสเทอริฟิเคชัน (oxidative esterification) [60] โดยที่อัลดีไฮด์จะทำปฏิกิริยาออกซิเดชันร่วมกับอะตอมของออกซิเจนซึ่งได้จากน้ำ และทำปฏิกิริยาร่วมกับแอลกอฮอล์ ดังในรูปที่ 4.13

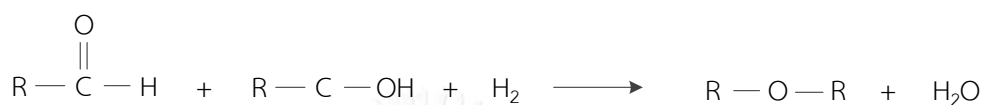


รูปที่ 4.12 ผังการเกิดปฏิกิริยาทิชเชงโก (Tishchenko reaction)



รูปที่ 4.13 ผังการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดทีฟเอสเทอริฟิเคชัน (oxidative esterification)

สารประกอบอีเทอร์ สามารถเกิดได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบอัลดีไฮด์ทำปฏิกิริยาร่วมกับสารประกอบแอลกอฮอล์และไฮโดรเจน เรียกปฏิกิริยานี้ว่า ปฏิกิริยารีดักทีฟอีเทอร์ิฟิเคชัน (reductive etherification) [64] ดังที่แสดงในรูปที่ 4.14 หรือ สามารถเกิดจากการทำปฏิกิริยาควบแน่นระหว่างแอลกอฮอล์ด้วยกันเอง เรียกปฏิกิริยานี้ว่า ปฏิกิริยาแอลกอฮอล์คอนเดนเซชัน (alcohol condensation) [60, 65, 66] ดังที่ได้แสดงในรูปที่ 4.15



รูปที่ 4.14 ผังการเกิดปฏิกิริยารีดักทีฟอีเทอร์ิฟิเคชัน (reductive etherification)



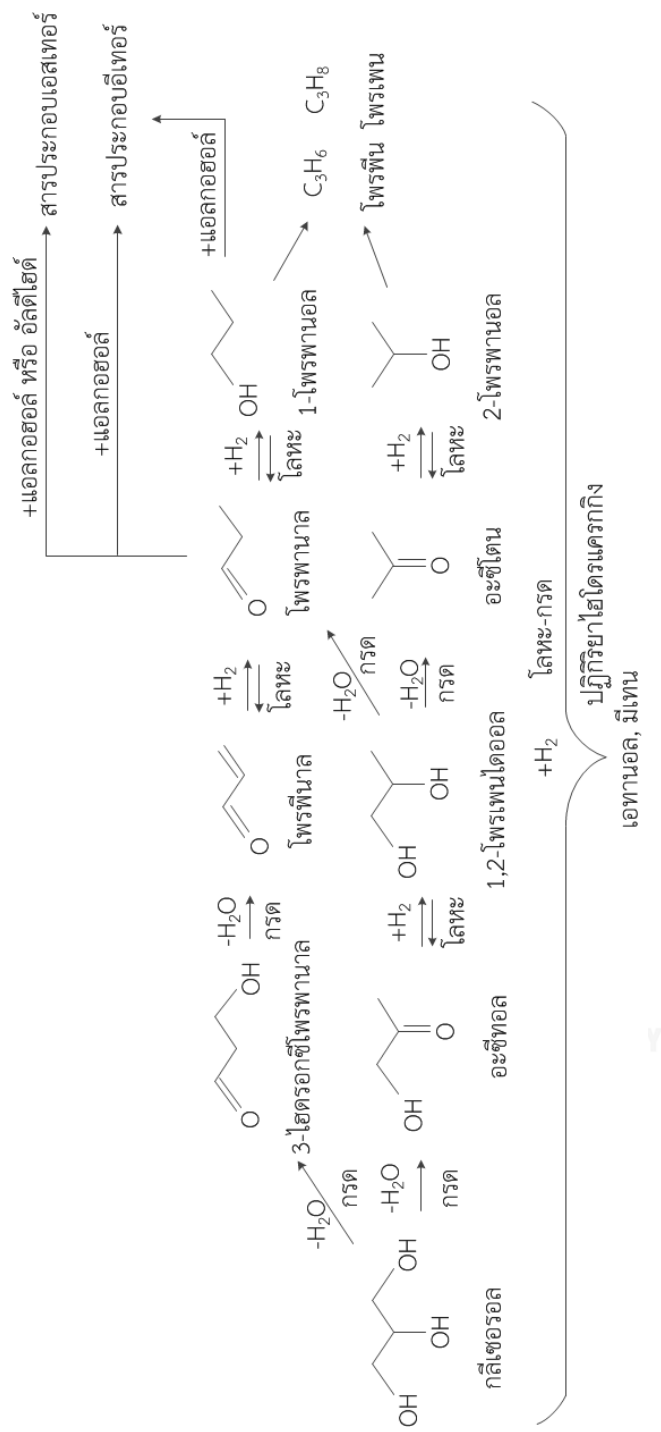
รูปที่ 4.15 ผังการเกิดปฏิกิริยาแอลกอฮอล์คอนเดนเซชัน (alcohol condensation)

จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่า มีปฏิกิริยาข้างเคียงต่างๆ ส่วนมากจะเกิดจากการทำปฏิกิริยาของสารประกอบจำพวกอัลดีไฮด์ที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูง โดยเกิดปฏิกิริยาออกซิเดทีฟเอสเทอร์ิฟิเคชัน และ ปฏิกิริยาทิกซเชงโก กับ ปฏิกิริยารีดักทีฟอีเทอร์ิฟิเคชัน และ ปฏิกิริยาแอลกอฮอล์คอนเดนเซชัน เกิดเป็นสารประกอบ เอสเทอร์ และ อีเทอร์ ที่มีความยาวสายโซ่เพิ่มมากขึ้น ยกเว้นปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง ซึ่งเป็นปฏิกิริยาตัดสายโซ่คาร์บอน ทำให้เกิดสารประกอบ ออกซิเจนเตไฮโดรคาร์บอน (oxygenated hydrocarbon) ที่มีสายโซ่สั้นลง

จากเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาหลักและข้างเคียง สามารถนำมาสรุปเป็นสร้างโครงข่ายเส้นทางการเกิดปฏิกิริยา โดยประยุกต์จากเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน-ไฮโดรจีเนชันของกลีเซอรอลที่ถูกนำเสนอในงานวิจัยของ Gandarias และคณะ (2005) [45] ที่ได้เสนอเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดร

จีโนไลซิสของกลีเซอรอลบนเส้นทางดีไฮเดรชัน-ไฮโดรจีเนชันเช่นเดียวกัน แต่พบว่ามีข้อแตกต่างคือ 1,3-โพพานอลที่ไม่ถูกพบในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองครั้งนี้ ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันต่อเนื่องของสารมัธยันท์ 3-ไฮดรอกซีโพพานาล [67] ไปเป็นสารประกอบโพพินาล โดยเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันต่อไปเป็นโพพานาล [45, 51] และ 1-โพพานอลต่อไป สำหรับเส้นทางเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆนั้น อ้างอิงจากเส้นทางที่ถูกรำเสนอโดย Wang และคณะ [60] ดังที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.16





รูปที่ 4.16 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีนโอดีซของกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโนเบิลชนิดมีที่ผูกซ์ไฟต์

#### 4.3. ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมและนิกเกิลโมลิบดีนัมฟอสฟอรัส

อุณหภูมิน่าจะส่งผลอย่างมากต่อการเกิดปฏิกิริยา ทั้งในขั้นตอนปฏิกิริยาดีไฮเดรชันดังเช่นที่พบในงานวิจัยอื่นๆ [36-38, 68] เนื่องด้วยลักษณะทั่วไปของปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ที่เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนและมักเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง [36] กอปรกับอุณหภูมิที่ใกล้กับจุดเดือด ทำให้พันธะไฮโดรเจนที่ยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลกลีเซอรอลเริ่มเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระมากขึ้น [4] รวมทั้งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันที่เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และผันกลับได้ ที่สภาวะอุณหภูมิสูงจึงไม่เหมาะกับการเกิดปฏิกิริยาเท่าไรนัก โดยเฉพาะอย่างยิ่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของอะซิโตนที่มีค่าคงที่สมดุลน้อยที่สุด [69]

ในขณะที่ความดัน คาดว่าบทบาทสำคัญในการกำหนดปฏิกิริยา ทั้งอัตราเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชัน ปฏิกิริยาข้างเคียง และมีความเป็นไปได้ที่จะเป็นตัวหลักสมดุลไปทางผลิตภัณฑ์ ในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันหากปฏิกิริยาอยู่ในสมดุลดังกล่าว

##### 4.3.1. ผลกระทบของอุณหภูมิและความดันต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล

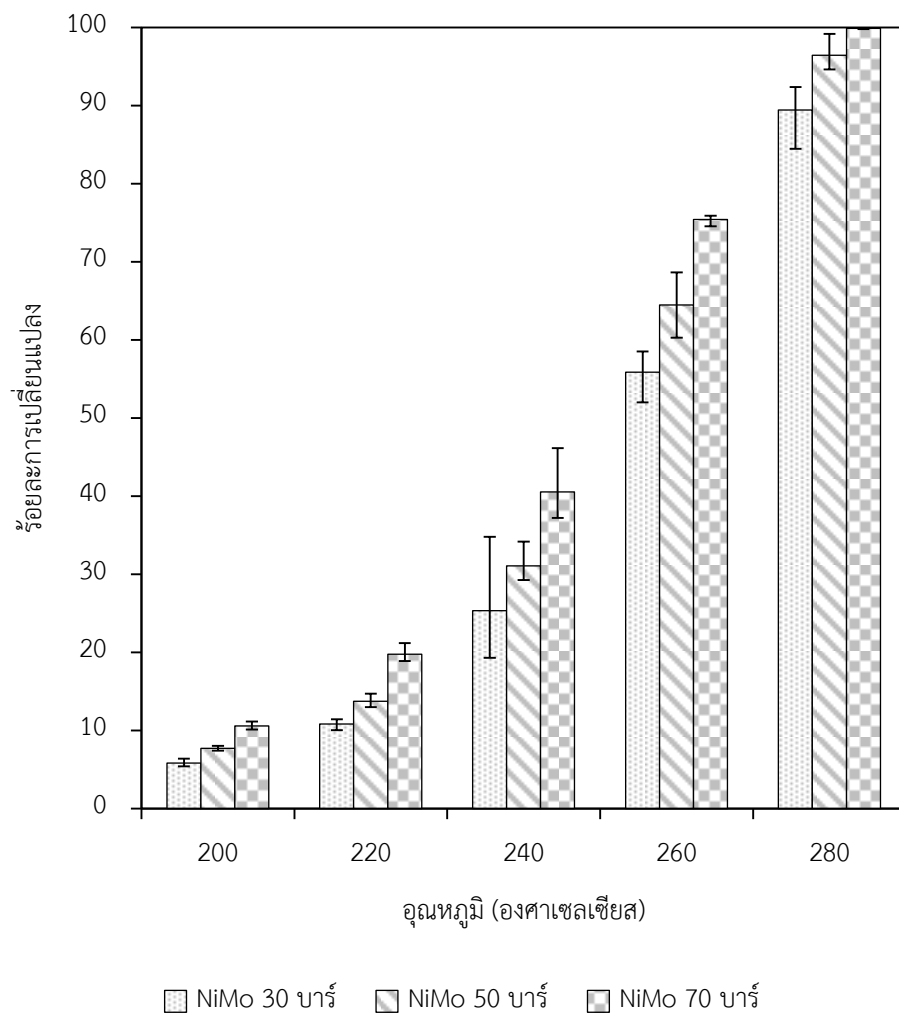
###### ก. ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม

อุณหภูมิมีผลกระทบต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลเป็นอย่างมากส่งผลให้ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองนี้เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว โดยที่แสดงแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิดังที่แสดงไว้ในรูปที่ 4.17 ซึ่งเป็นไปตามที่คาดการณ์ไว้ว่าปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ดังนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจึงพบว่าปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ดีขึ้น

อย่างไรก็ดีสำหรับความดันที่เดิมนั้นคาดว่าไม่ควรจะมีผลกระทบกับร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล เนื่องจากปฏิกิริยาขั้นตอนดีไฮเดรชัน ไม่ได้มีส่วนใดเกี่ยวข้องของปฏิกิริยาชองกับวัฏภาคแก๊ส กระนั้นผลการทดลองจากตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo กลับแสดงให้เห็นตรงกันข้าม ซึ่งสามารถอธิบายได้ตั้งว่า นอกเหนือจากเส้นทางดีไฮเดรชัน-ไฮโดรจีเนชัน ที่เป็นเส้นทางหลักแล้ว ยังมีเส้นทางอื่น ๆ ที่มีความเกี่ยวข้องกับวัฏภาคแก๊สโดยตรง จึงเป็นไปได้ว่าผลกระทบดังกล่าวนี้เกิดขึ้นกับเส้นทางเหล่านั้น ใน



กรณีตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ที่เพิ่มความดันแล้วส่งผลให้กลีเซอรอลเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ซึ่งใกล้เคียงกับเส้นทางไฮโดรจีโนไลซิสทางตรง ที่มีไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา



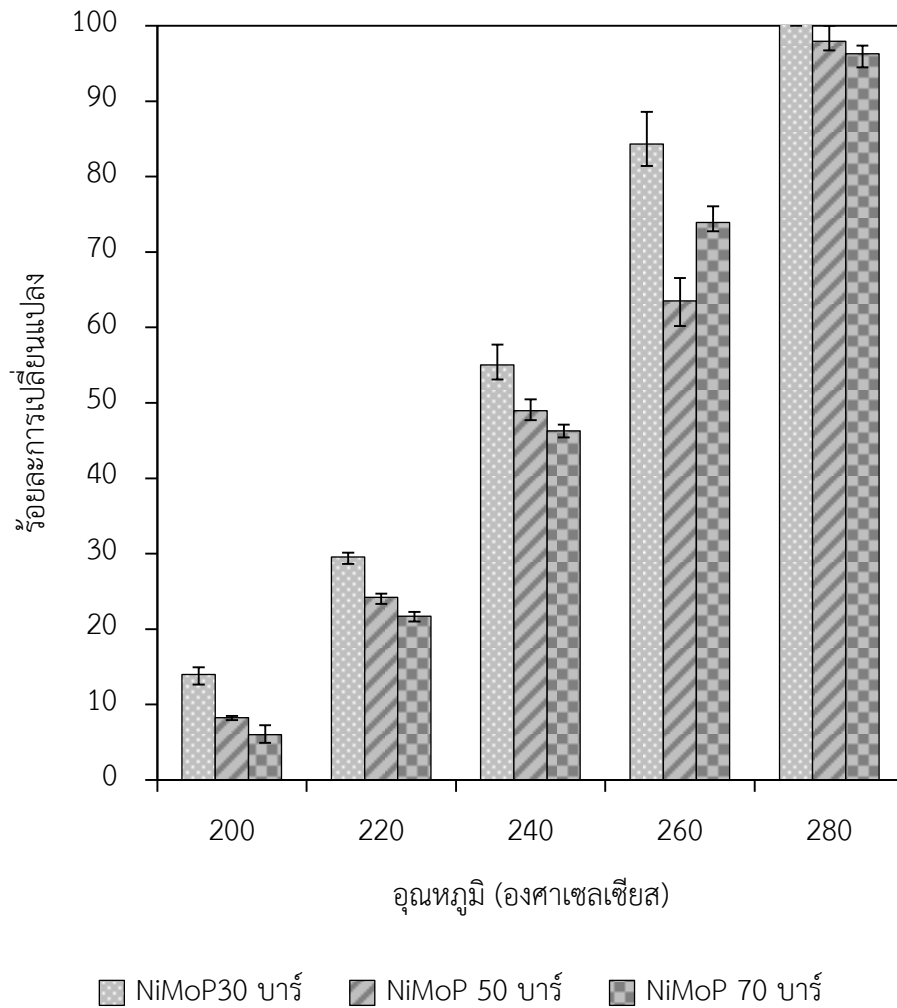
รูปที่ 4.17 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลต่ออุณหภูมิและความดันที่ใช้ทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ที่อัตราไหลเชิงสเปซ 1.0 ต่อชั่วโมง สัดส่วนปริมาตรการไหลแก๊สต่อของเหลว 500:1

ข. ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโพลีบดัดนัมฟอสฟอรัส

เช่นกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ที่พบว่าอุณหภูมิมีผลกระทบต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลเป็นอย่างมากและมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิตั้งที่แสดงในรูปที่ 4.18 ซึ่งก็ไม่ได้ผิดไปจากการคาดการณ์เท่าใดนัก

กระนั้นความดัน ก็ให้ผลที่ตรงข้ามกับการคาดการณ์เช่นเดิม เพียงแต่ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoP เมื่อเพิ่มความดันแล้วส่งผลให้กลีเซอรอลเกิดปฏิกิริยาลดลง เป็นไปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoP มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาผ่านเส้นทางอื่นอีก เช่น กลีเซอรอลดีไฮด์ได้ดี ซึ่งมีผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นไฮโดรเจน





รูปที่ 4.18 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลต่ออุณหภูมิและความดันที่ใช้ทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoP ที่อัตราไหลเชิงสเปซ 1.0 ต่อชั่วโมง สัดส่วนปริมาตรการไหลแก๊สต่อของเหลว

500:1

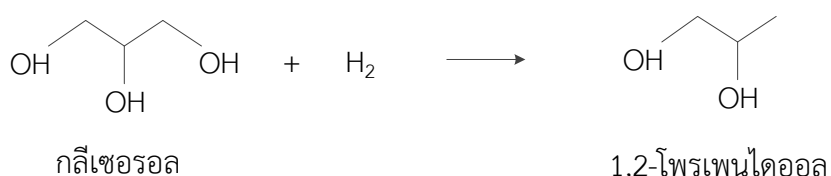
ค. เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo และ NiMoP

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดตอบสนองต่ออุณหภูมิในลักษณะที่คล้ายคลึงกันคือเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะส่งผลให้ได้รับอัตราการเปลี่ยนแปลงที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากลักษณะของปฏิกิริยาดิไฮโดรชันที่ได้กล่าวไป สำหรับผลกระทบของความดันที่ ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้น ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoP ให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงที่ลดลง เมื่อเพิ่มความดัน สามารถอธิบายได้ว่ามีปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นอีก 2 ปฏิกิริยา ที่ใช้ไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้นหรือมีไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ ได้แก่ปฏิกิริยา ดิไฮโดรจีเนชัน กับ ปฏิกิริยา ไฮโดรจีโนไลซิสโดยตรง ซึ่งแสดงไว้ใน

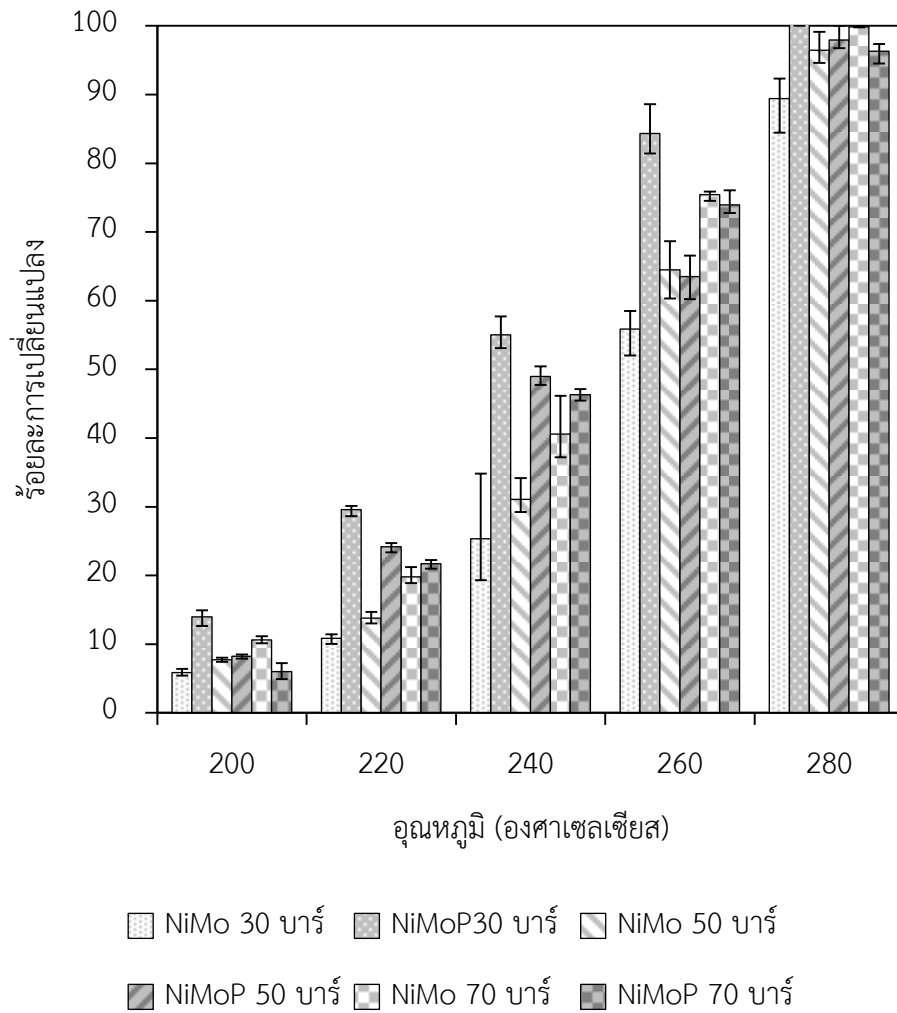
รูปที่ 4.19 และ รูปที่ 4.20 ตามลำดับ เมื่อนำมาเปรียบเทียบ จะแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้ง 2 ชนิดมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของกลีเซอรอลได้อย่างไม่แตกต่างกันมากนัก ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.21



รูปที่ 4.19 ปฏิกิริยาดิไฮโดรจีเนชันของกลีเซอรอล



รูปที่ 4.20 ปฏิกิริยาดิไฮโดรจีโนไลซิสโดยตรงของกลีเซอรอล

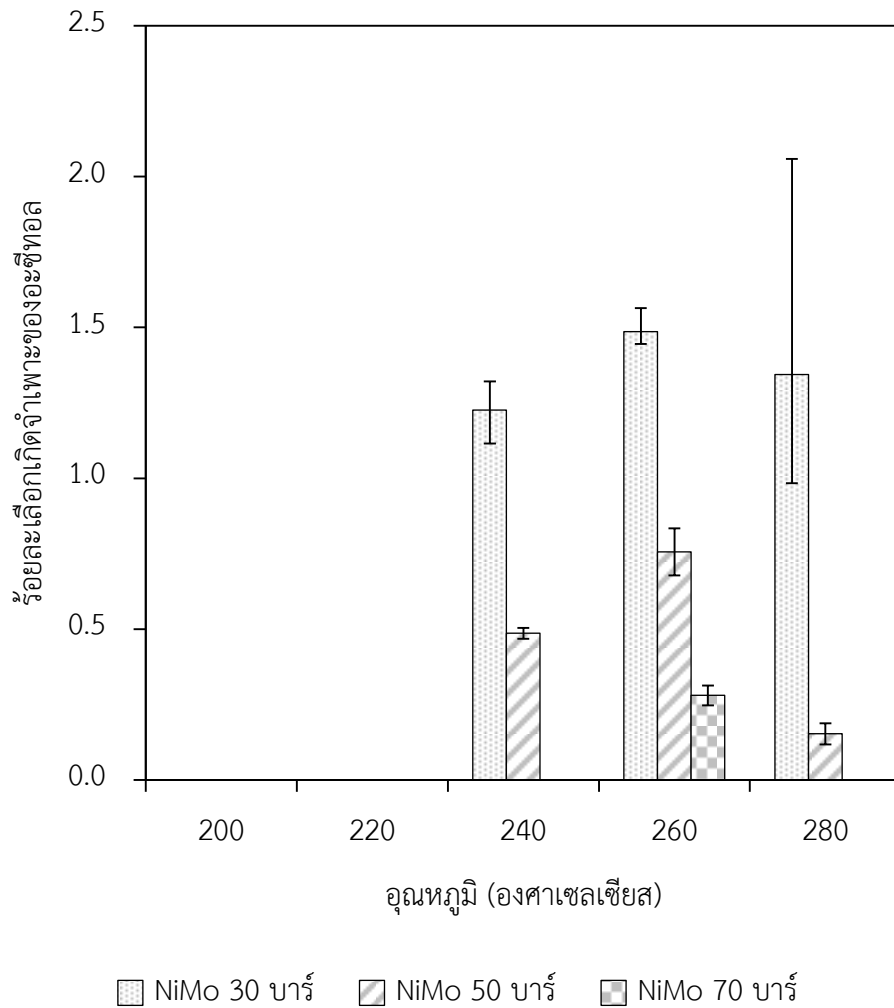


รูปที่ 4.21 เปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลต่ออุณหภูมิและความดันที่ใช้ทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo และ NiMoP ที่อัตราไหลเชิงสเปซ 1.0 ต่อชั่วโมง สัดส่วนปริมาตร การไหลแก๊สต่อของเหลว 500:1

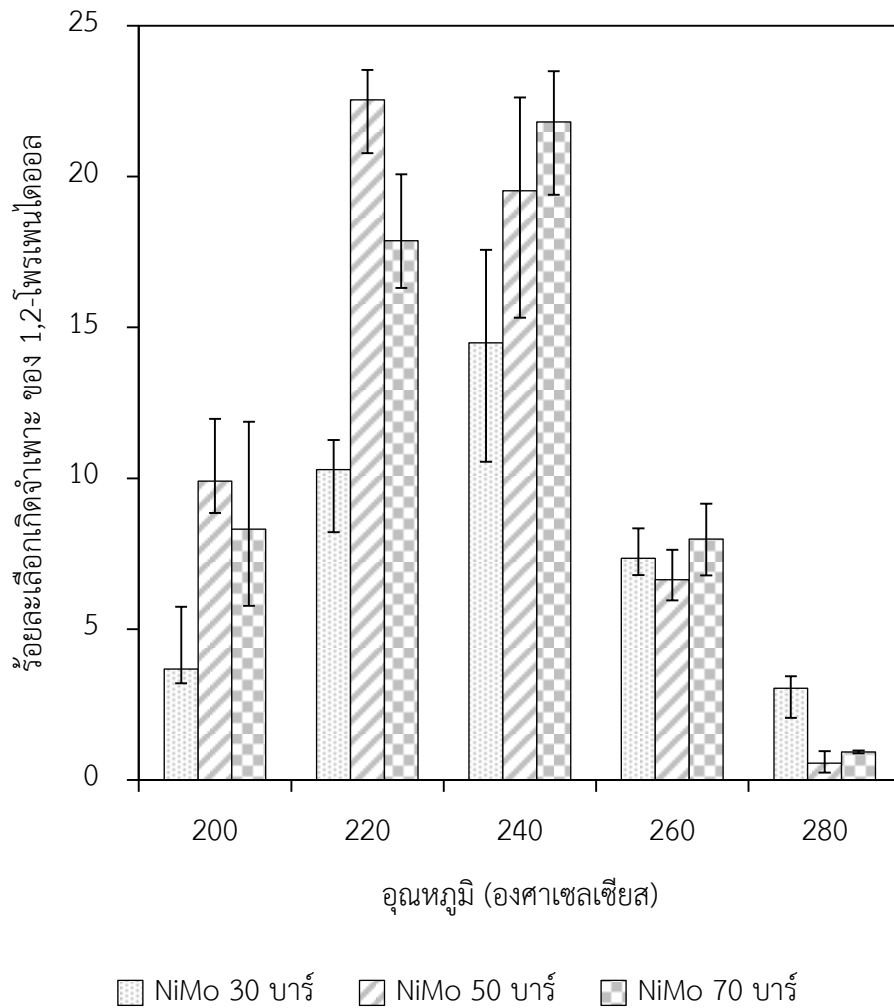
#### 4.3.2. ผลกระทบของอุณหภูมิและความดันที่มีต่อ อะซีทอล และ 1,2-โพรเพนไดออล

##### ก. ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม

ผลกระทบของอุณหภูมิและความดันที่มีต่อร้อยละเลือกเกิดของอะซีทอลอย่างชัดเจน ดังที่ได้คาดไว้ว่าอุณหภูมิมีส่วนสำคัญในการเร่งการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาดันทางที่นำมาสู่การเกิดอะซีทอล ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยาต่ำเกินไปจึงส่งผลให้ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเกิดขึ้นได้ยากและเป็นขั้นตอนกำหนดปฏิกิริยา สามารถสังเกตได้จากการที่ไม่พบอะซีทอลในช่วงอุณหภูมิต่ำดังในรูปที่ 4.22 ในขณะที่เมื่อใช้อุณหภูมิสูงเกินไปจะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ดี ซึ่งก็สอดคล้องกับปริมาณร้อยละการเลือกเกิดจำเพาะของอะซีทอล ที่ลดลงไปในช่วงอุณหภูมิ 260-280 องศาเซลเซียส ส่วนผลกระทบของความดันนั้น เนื่องจากปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันใช้สารตั้งต้นเป็นไฮโดรเจน ความดันจึงมีผลกับการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันค่อนข้างมาก สังเกตได้จากร้อยละผลได้ของอะซีทอล จะพบว่าเมื่อเพิ่มความดัน จะส่งผลให้ปริมาณอะซีทอลลดลงเนื่องจากสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันต่อไปได้ และยังสังเกตได้จากร้อยละเลือกเกิดของ 1,2-โพรเพนไดออลฝ่อไปกว่าเมื่อเพิ่มความดันเกินกว่า 50 บาร์ ผลกระทบของความดันไม่ให้ความแตกต่างมากเท่าใดนักในรูปที่ 4.23 แสดงให้เห็นว่าอุปสรรคในการถ่ายเทมวลไฮโดรเจนข้ามวัฏภาคแก๊ส-ของเหลวถูกลดลงจนไม่มีนัยสำคัญ



รูปที่ 4.22 ร้อยละเลือกเกิดจำเพาะของอะซีทอลต่ออุณหภูมิและความดันที่ใช้ทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ที่อัตราไหลเชิงสเปซ 1.0 ต่อชั่วโมง สัดส่วนปริมาตรการไหลแก๊สต่อของเหลว 500:1

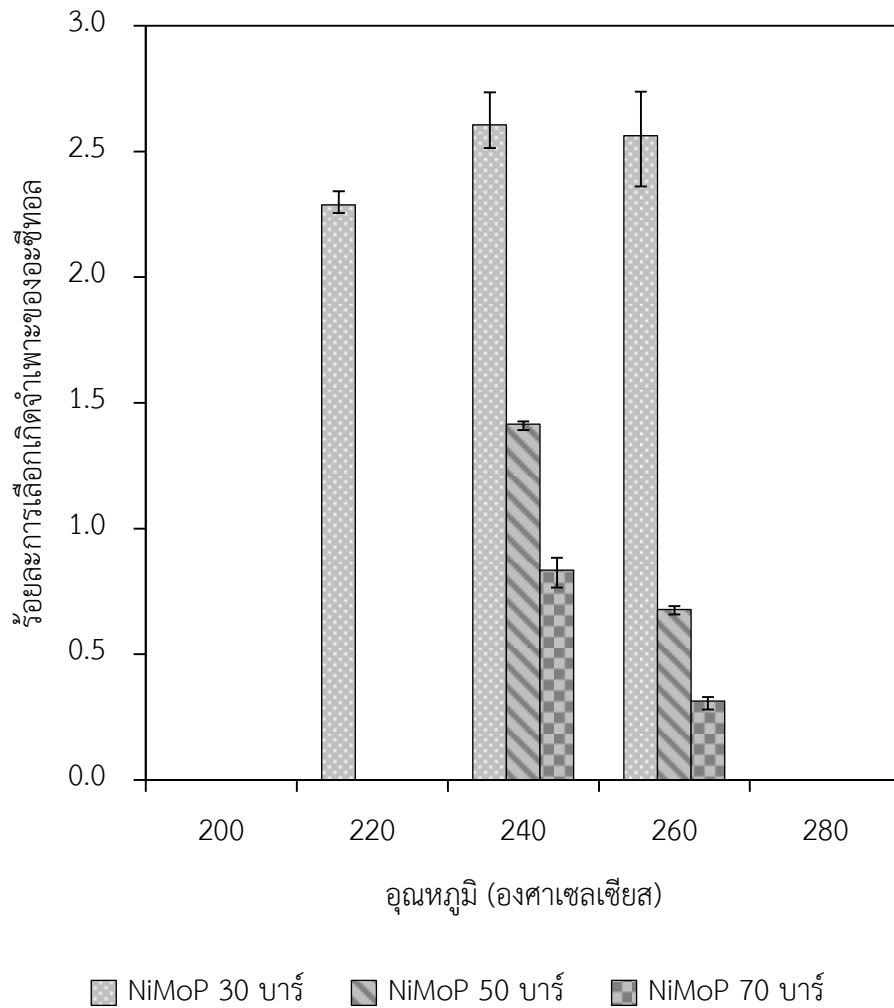


รูปที่ 4.23 ร้อยละเลือกเกิดจำเพาะของ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์ ต่ออุณหภูมิและความดันที่ใช้ทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ที่อัตราไหลเชิงสเปซ 1.0 ต่อชั่วโมง สัดส่วนปริมาตรการไหลแก๊สต่อของเหลว 500:1



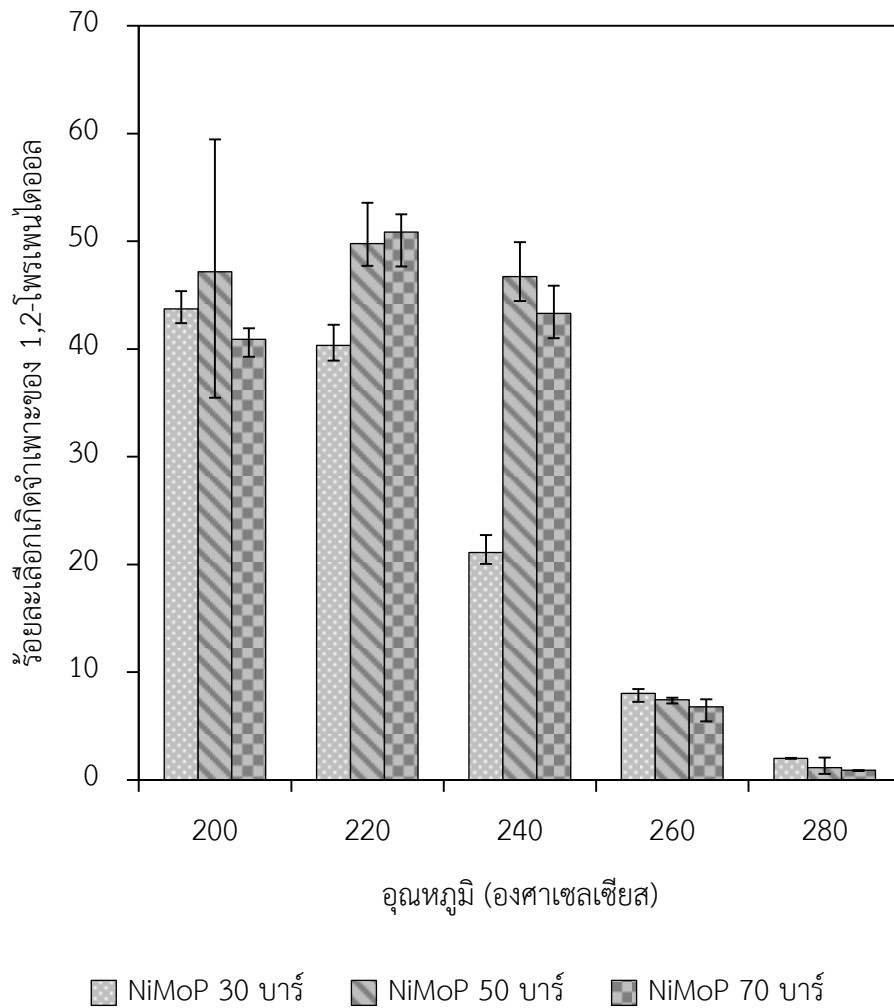
ข. ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมฟอสฟอรัส

ผลกระทบของอุณหภูมิและความดันในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละเลือกเกิดของอะซีทอล บนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoP ปรากฏให้เห็นชัดเจน เช่นเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ดังที่แสดงไว้ในสภาวะอุณหภูมิทำปฏิกิริยาต่ำเกินไป ส่งผลให้ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเกิดขึ้นได้ยากและเป็นขั้นตอนกำหนดปฏิกิริยา ทำให้ไม่พบอะซีทอลในช่วงอุณหภูมิต่ำดังในรูปที่ 4.24 เช่นเดียวกันที่เมื่อใช้อุณหภูมิสูงเกินไปก็จะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ดี ทำให้ปริมาณร้อยละการเลือกเกิดจำเพาะของอะซีทอลในรูปที่ 4.24 พร้อมทั้ง 1,2-โพรเพนไดออล ลดลงไปในช่วงอุณหภูมิ 260-280 องศาเซลเซียส ดังในรูปที่ 4.25 ส่วนความดันนั้น เมื่อเพิ่มความดันแล้วจะส่งผลให้ปริมาณอะซีทอลลดลงเนื่องจากสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันต่อไปได้ดี และเช่นเดียวกันที่ผลกระทบของความดันไม่ให้ความแตกต่างมากเท่าใดนักเมื่อเพิ่มความดันเกินกว่า 50 บาร์ เนื่องจากอุปสรรคในการถ่ายเทมวลไฮโดรเจนข้ามวัฏภาคแก๊ส-ของเหลวถูกลดลงจนไม่มีนัยสำคัญ



รูปที่ 4.24 ร้อยละการเลือกเกิดจำเพาะของ อะซีทอล ต่ออุณหภูมิและความดันที่ใช้ทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoP ที่อัตราไหลเชิงสเปซ 1.0 ต่อชั่วโมง สัดส่วนปริมาตรการไหลของแก๊สต่อของเหลว

500:1

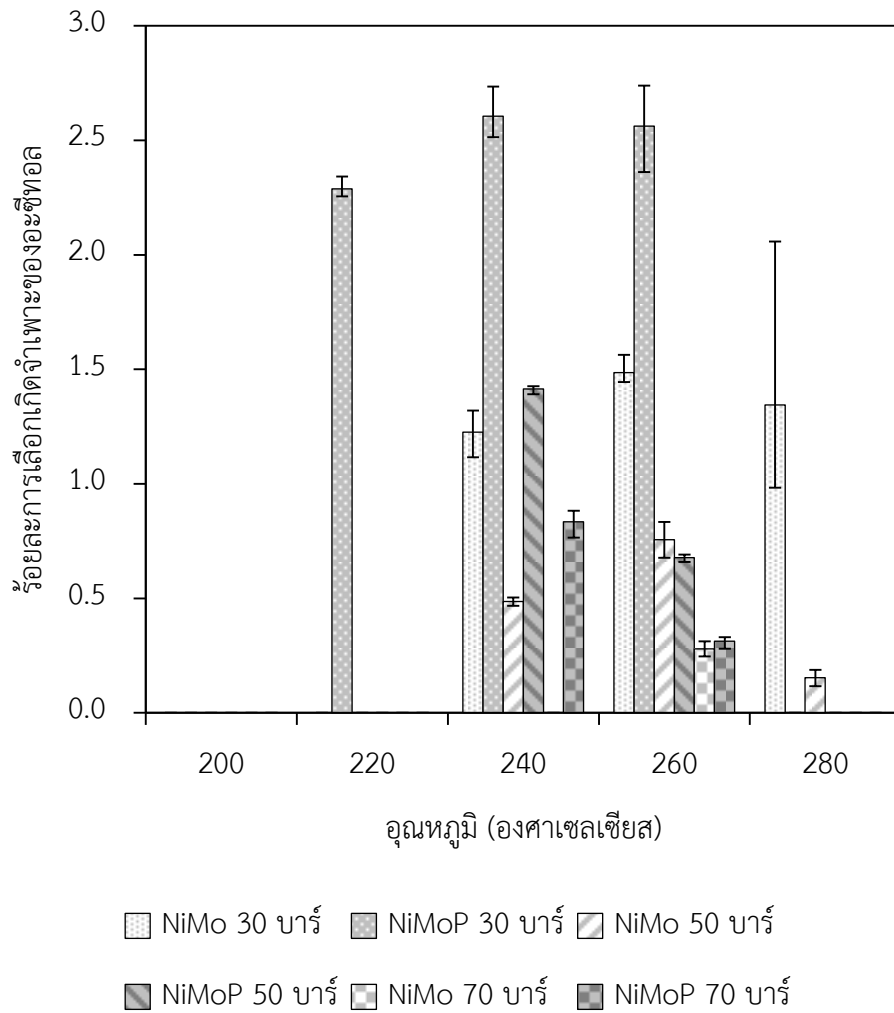


รูปที่ 4.25 ร้อยละเลือกเกิดจำเพาะของ 1,2-โพรเพนไดออล ต่ออุณหภูมิและความดันที่ใช้ทำปฏิกิริยา บนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoP ที่อัตราไหลเชิงสเปซ 1.0 ต่อชั่วโมง สัดส่วนปริมาตรคาร์ไหลแก๊สต่อของเหลว 500:1

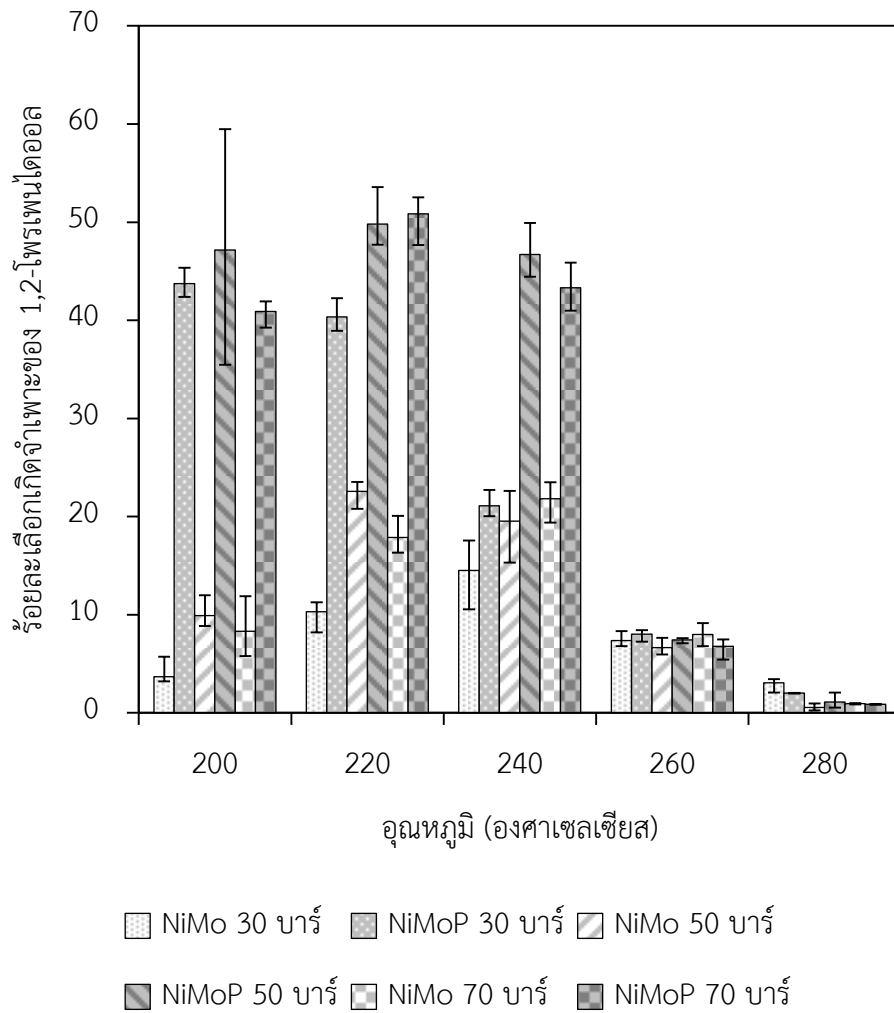
ค. เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมและนิกเกิลโมลิบดีนัมฟอสฟอรัส

เมื่อนำผลร้อยละเลือกเกิดของอะซีทอล และ 1,2-โพรเพนไดออล ดังแสดงในที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมาเปรียบเทียบกันแล้ว ดังในรูปที่ 4.26 และ รูปที่ 4.27 พบว่าร้อยละเลือกเกิดของอะซีทอลที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoP ให้ค่าที่สูงกว่า NiMo รวมทั้งร้อยละเลือกเกิดของ 1,2-โพรเพนไดออลที่มากกว่าเป็นเท่าตัว จึงสามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoP มีความจำเพาะต่อเส้นทางดีไฮเดรชันของกลีเซอรอลไปเป็นอะซีทอลที่สูงกว่ามาก จึงทำให้มีร้อยละเลือกเกิดของ 1,2-โพรเพนไดออล ที่มากกว่าตามด้วยเช่นกัน





รูปที่ 4.26 เปรียบเทียบร้อยละเลือกเกิดจำเพาะของอะซีทอลต่ออุณหภูมิและความดันที่ใช้ทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo และ NiMoP ที่อัตราไหลเชิงสเปซ 1.0 ต่อชั่วโมง สัดส่วนปริมาตร การไหลแก๊สต่อของเหลว 500:1



รูปที่ 4.27 เปรียบเทียบร้อยละเลือกเกิดจำเพาะของ 1,2-โพรเพนไดออล ต่ออุณหภูมิและความดันที่ใช้ทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo และ NiMoP ที่อัตราไหลเชิงสเปซ 1.0 ต่อชั่วโมง สัดส่วนปริมาตรการไหลแก๊สต่อของเหลว 500:1

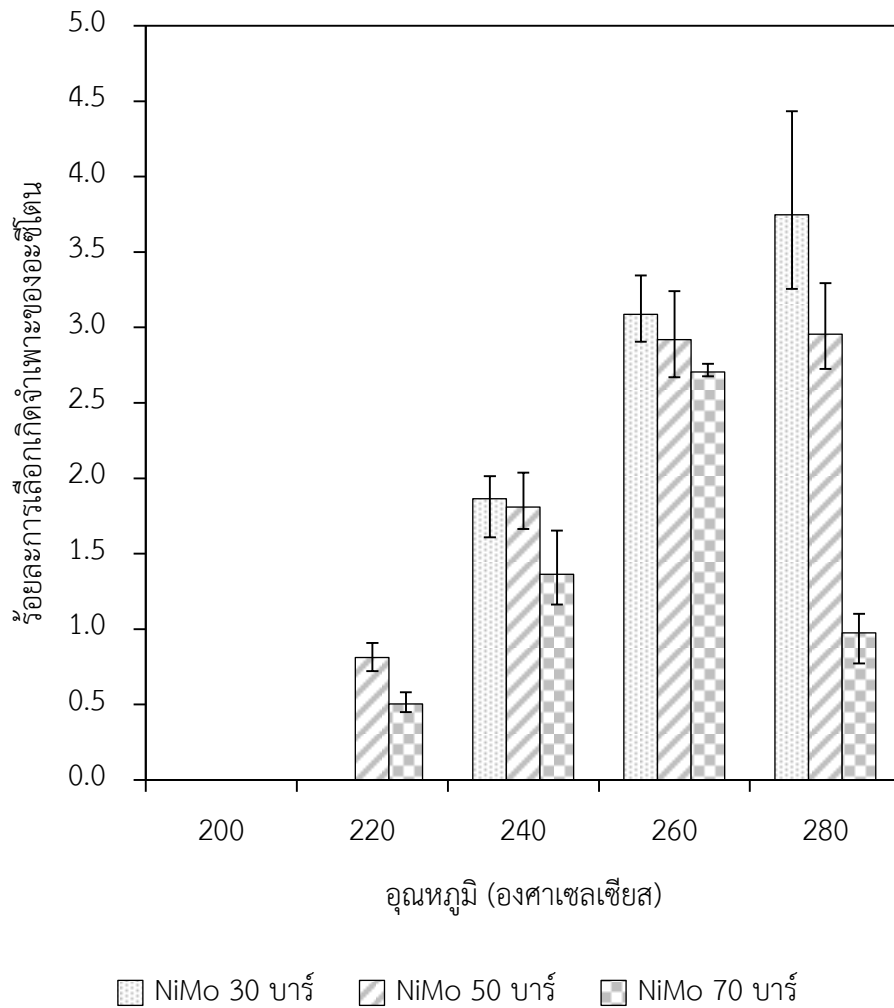
#### 4.3.3. ผลกระทบของอุณหภูมิและความดันที่มีต่อ อะซีโตน และ โพรพานอล

##### ก. ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม

อุณหภูมิทำปฏิกิริยาต่อการเลือกเกิดของอะซีโตน ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ 1,2-โพรเพนไดออล ในรูปที่ 4.28 พบว่าเริ่มสังเกตเห็นอะซีโตนที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส และค่อยๆเพิ่มขึ้นไปอย่างต่อเนื่องจนถึงจุดสูงสุดที่อุณหภูมิประมาณ 260-280 องศาเซลเซียส ซึ่งก็สอดคล้องกับผลร้อยละเลือกเกิดของ 1,2-โพรเพนไดออล ที่หมดไปในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว ส่วนผลกระทบของความดันนั้นพบว่าเมื่อเพิ่มความดันแล้วทำให้อะซีโตนลดลงเล็กน้อย ซึ่งก็เป็นไปตามที่คาดไว้สำหรับอะซีโตนที่จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันต่อไปเป็น 2-โพรพานอล

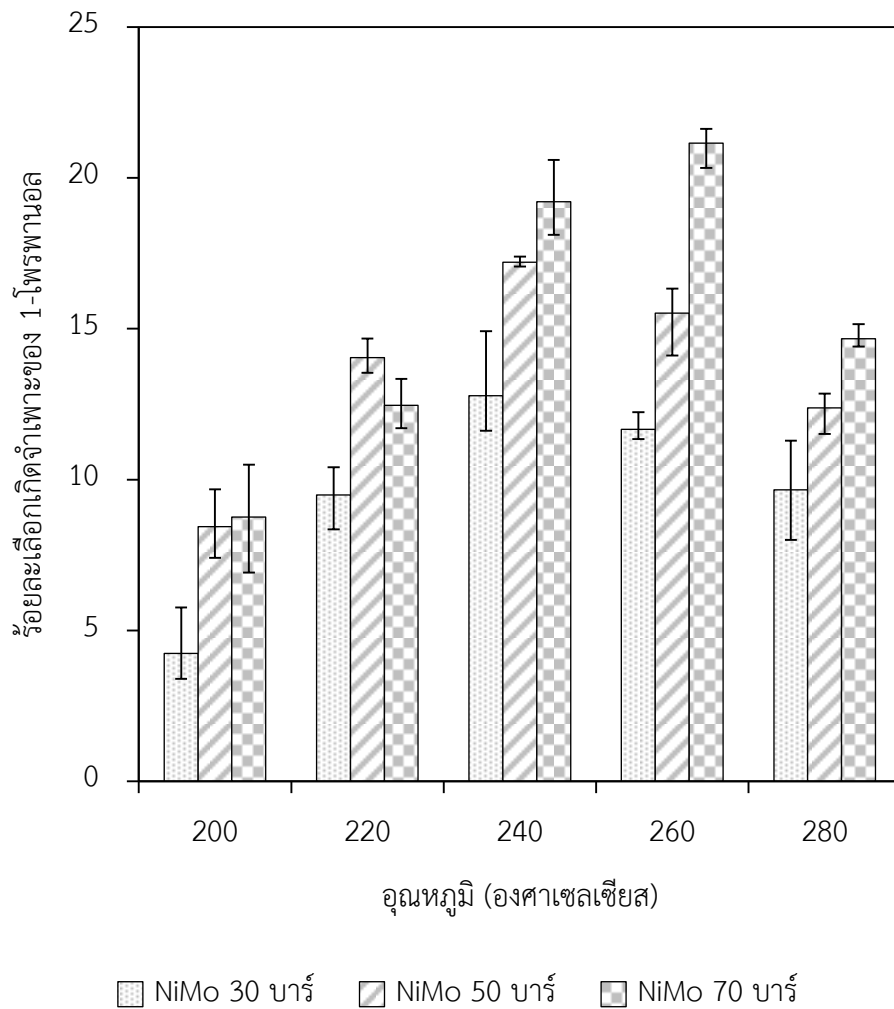
สำหรับ 1-โพรพานอล จากในรูปที่ 4.29 จะสังเกตได้ว่าสามารถพบ 1-โพรพานอล ได้ตั้งแต่ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และค่อยๆเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึงจุดยอดที่ช่วง 240-260 องศาเซลเซียส ก่อนจะเริ่มลดลง ทั้งนี้เป็นเพราะปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆ ส่วนผลกระทบของความดันต่อ 1-โพรพานอล ที่ช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่า 240 องศาเซลเซียส มีในลักษณะที่คล้ายคลึงกันกับ 1,2-โพรเพนไดออล อย่างไรก็ตามเมื่อใช้อุณหภูมิทำปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 240 องศาเซลเซียส พบว่าผลกระทบของความดันเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้ที่ผลกระทบของการเพิ่มความดันปรากฏชัดเป็นไปได้ว่าอุณหภูมิสูงนั้น ชี้กำหนดปฏิกิริยาคือชั้นไฮโดรจีเนชัน

ส่วน 2-โพรพานอล ในรูปที่ 4.30 จะมีลักษณะกราฟที่คล้ายเคียงกับ 1-โพรพานอลแต่เริ่มพบที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส และมีจุดยอดที่ช่วง 240-260 องศาเซลเซียส ก่อนจะเริ่มลดลงเช่นกัน



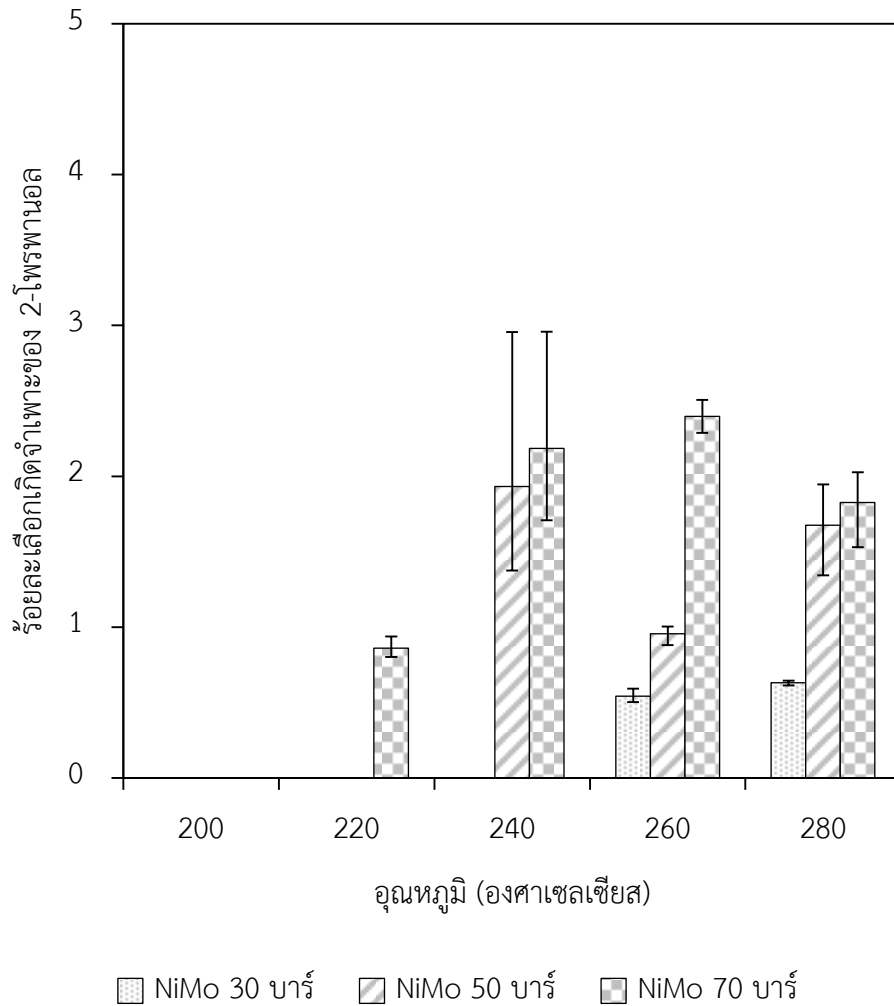
รูปที่ 4.28 ร้อยละเลือกเกิดจำเพาะของอะซีไตนต่ออุณหภูมิและความดันที่ใช้ทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ที่อัตราไหลเชิงสเปซ 1.0 ต่อชั่วโมง สัดส่วนปริมาตรการไหลแก๊สต่อของเหลว 500:1





รูปที่ 4.29 ร้อยละเลือกเกิดจำเพาะของ 1-โพรพานอล ต่ออุณหภูมิและความดันที่ใช้ทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ที่อัตราไหลเชิงสเปซ 1.0 ต่อชั่วโมง สัดส่วนปริมาตรการไหลแก๊สต่อของเหลว

500:1



รูปที่ 4.30 ร้อยละเลือกเกิดจำเพาะของ 2-โพรพานอล ต่ออุณหภูมิและความดันที่ใช้ทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ที่อัตราไหลเชิงสเปซ 1.0 ต่อชั่วโมง สัดส่วนปริมาตรการไหลแก๊สต่อของเหลว

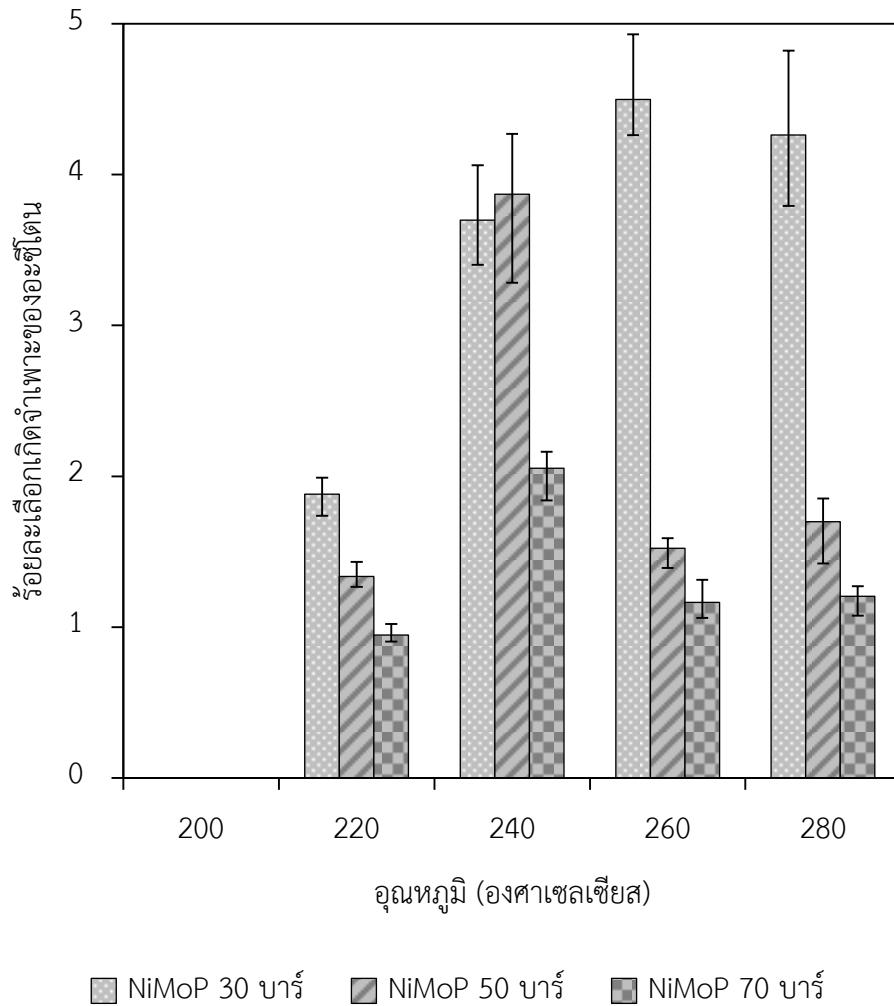
500:1

ข. ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมฟอสฟอรัส

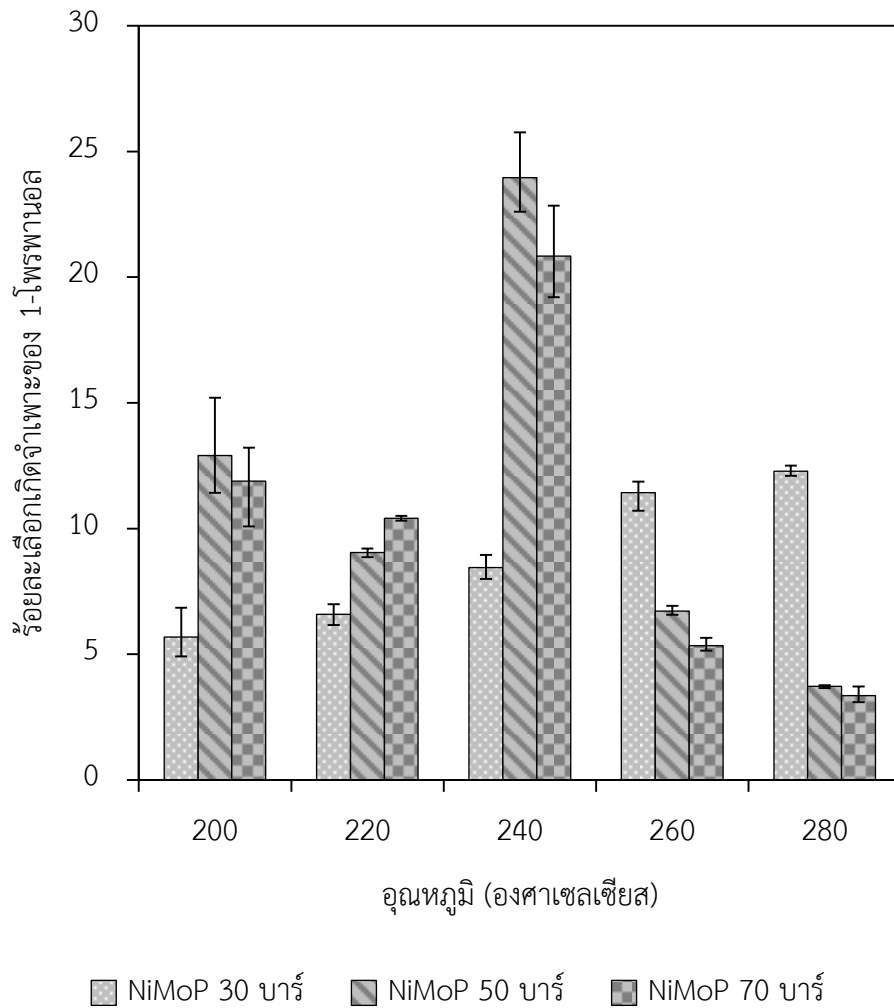
ผลกระทบของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละเลือกเกิดของอะซีโตนบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoP พบว่าที่อุณหภูมิต่ำไม่เจออะซีโตน ทั้งนี้เป็นไปได้ว่าปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยา อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 240-260 องศาเซลเซียส ให้ค่าร้อยละเกิดที่สูงที่สุด ก่อนจะลดลงเนื่องจากปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆ ส่วนผลกระทบของความดันก็เป็นไปตามคาด คือเมื่อเพิ่มความดันแล้วส่งผลให้ร้อยละเลือกเกิดของอะซีโตนลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน

สำหรับ 1-โพรพานอล ค่อยๆเพิ่มตามอุณหภูมิ จนเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 240 องศาเซลเซียส ค่าการเลือกเกิดของ 1-โพรพานอล ในรูปที่ 4.32 ลดลงอย่างรวดเร็ว ดังที่ได้กล่าวไว้ว่าปฏิกิริยาข้างเคียงนั้นเกิดขึ้นได้ดีในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจึงทำให้ที่อุณหภูมิสูง ผลิตภัณฑ์จึงสูญเสียไปกับปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆ มากกว่าที่เกิดปฏิกิริยาไปเป็น 1-โพรพานอล ส่วนผลกระทบของความดันของ 1-โพรพานอล นั้นมีแนวโน้มที่เป็นไปตามคาดหมายคือ ไม่เกิดอุปสรรคในการถ่ายเทมวลของแก๊สที่ความดันเกิน 50 บาร์ เช่นกันกับ 1,2-โพรเพนไดออล

ส่วน 2-โพรพานอล นั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจึงจะให้ร้อยละเลือกเกิดที่สูงขึ้นตาม ในขณะที่อุณหภูมิกเกินกว่า 240 องศาเซลเซียส ก็จะลดลงเนื่องจากปฏิกิริยาข้างเคียง ส่วนผลกระทบของความดัน ก็คล้ายคลึงกันกับ 1,2-โพรเพนไดออล ไม่เกิดอุปสรรคในการถ่ายเทมวลของแก๊สที่ความดันเกิน 50 บาร์ แต่ที่อุณหภูมิสูงกลับเมื่อเพิ่มความดันกลับให้ผลที่แตกต่าง ทั้งนี้เป็นไปได้ว่าเมื่อเพิ่มความดันที่อุณหภูมิสูงยังทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆได้ดี ในรูปที่ 4.31

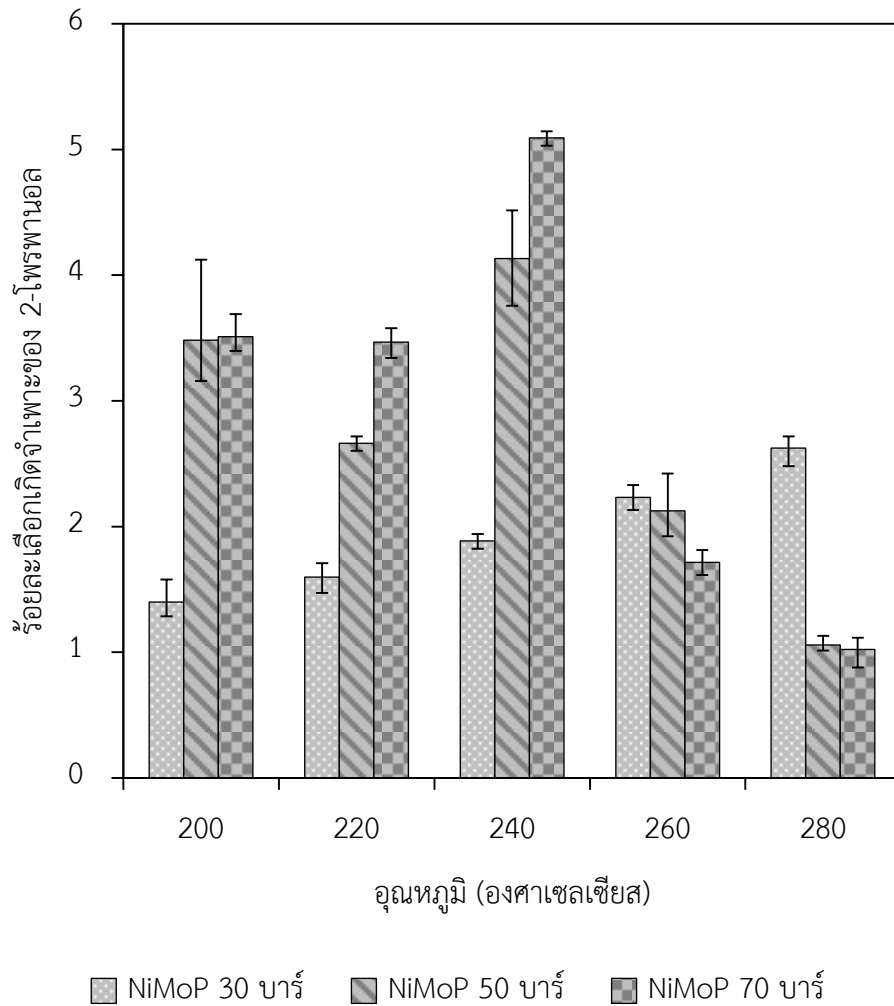


รูปที่ 4.31 ร้อยละเลือกเกิดจำเพาะของอะซีโตนต่ออุณหภูมิและความดันที่ใช้ทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoP ที่อัตราไหลเชิงสเปซ 1.0 ต่อชั่วโมง สัดส่วนปริมาตรการไหลแก๊สต่อของเหลว 500:1



รูปที่ 4.32 ร้อยละเลือกเกิดจำเพาะของ 1-โพรพานอล ต่ออุณหภูมิและความดันที่ใช้ทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoP ที่อัตราไหลเชิงสเปซ 1.0 ต่อชั่วโมง สัดส่วนปริมาตรการไหลแก๊สต่อของเหลว

500:1



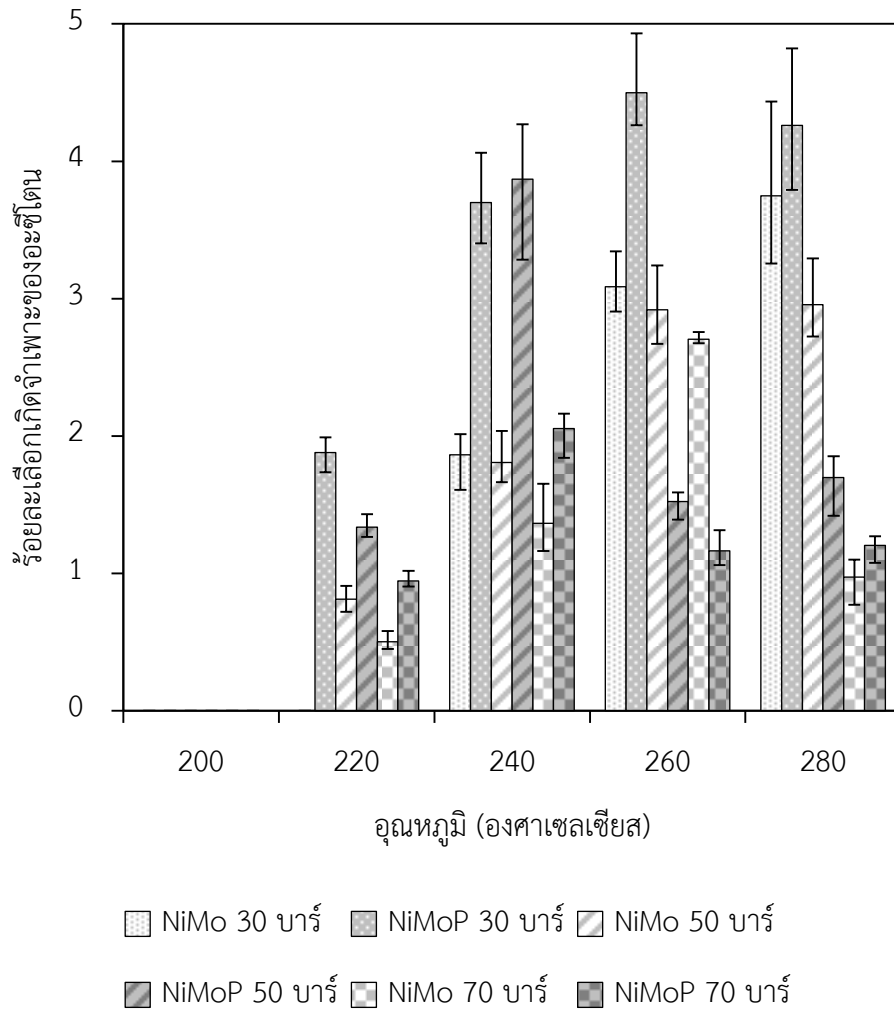
รูปที่ 4.33 ร้อยละเลือกเกิดจำเพาะของ 2-โพรพานอล ต่ออุณหภูมิและความดันที่ใช้ทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoP ที่อัตราไหลเชิงสเปซ 1.0 ต่อชั่วโมง สัดส่วนปริมาตรการไหลแก๊สต่อของเหลว

500:1

ค. เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโพลีบดินน์และนิกเกิลโพลีบดินน์ฟอสฟอรัส

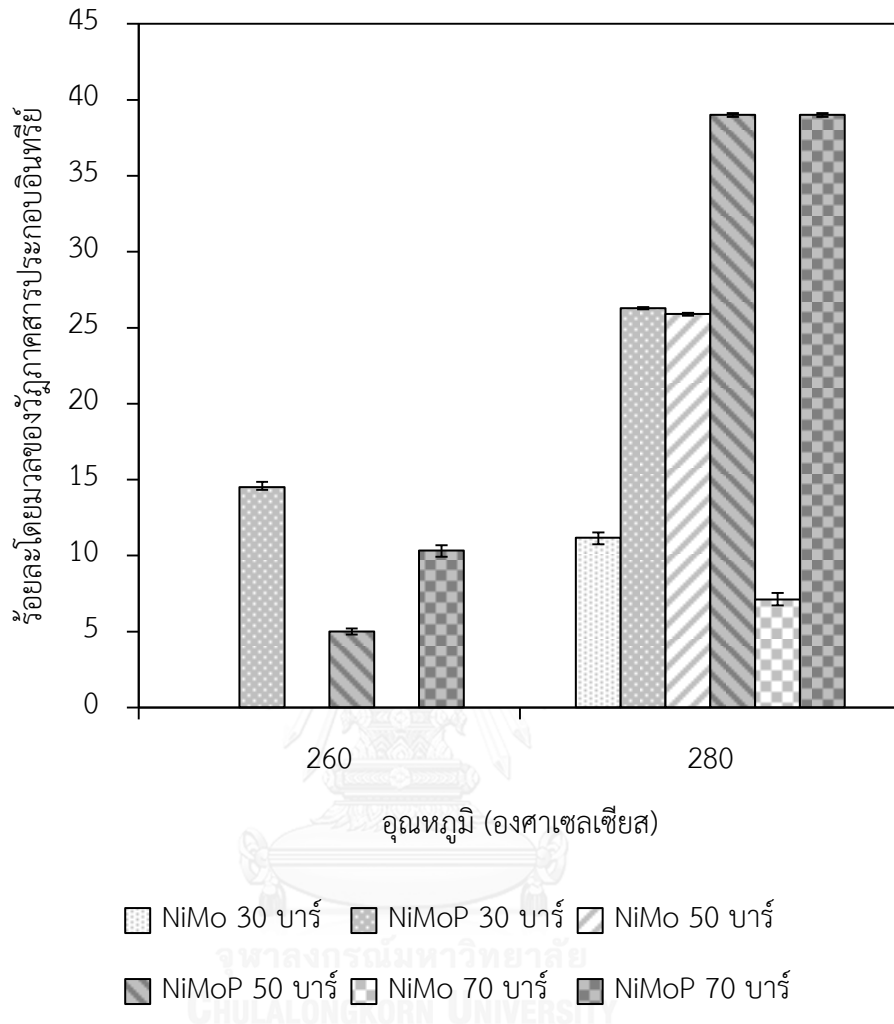
จากผลการทดลองที่ได้นั้น อะซีโตนที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoP ให้ปริมาณที่สูงกว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 240 องศาเซลเซียส แต่ที่อุณหภูมิสูงกลับให้ค่าน้อยกว่ามากดังในรูปที่ 4.34 ซึ่งผลดังกล่าวก็เป็นไปในทิศทางเดียวกับสารมัธยันต์อีกชนิดอย่าง อะซีทอล ทั้งนี้เป็นไปได้ว่าคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoP นั้นช่วยเร่งปฏิกิริยาข้างเคียงได้ดีกว่าเกิดเป็นผลิตภัณฑ์สารประกอบอินทรีย์ [62, 66, 70, 71] ซึ่งจะกล่าวในรายละเอียดในหัวข้อถัดไป โดยสังเกตได้จากปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoP นั้นสูงกว่ามาก ดังที่ได้แสดงในรูปที่ 4.35

ในส่วนของ 2-โพรพานอล ในรูปที่ 4.36 จะสังเกตได้อีกเช่นกันว่าค่าร้อยละเลือกเกิดที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoP ให้ค่าที่สูงกว่าที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ในขณะที่ 1-โพรพานอลในรูปที่ 4.37 กลับให้ค่าที่ใกล้เคียงกัน ทั้งนี้ หากย้อนกลับไปพิจารณาเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาในส่วนที่ 4.2 แล้ว จะสังเกตได้ว่ากลีเซอรอลนั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสได้ออกเป็น 2 เส้นทาง โดยแบ่งกันในขั้นตอนปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ซึ่งเป็นไปได้ว่า NiMoP จะเกิดปฏิกิริยา แล้วได้ผลิตภัณฑ์เป็นอะซีทอลมากกว่า จึงให้ร้อยละเลือกเกิดของ 1,2-โพรเพนไดออล และ 2-โพรพานอลที่มากกว่า NiMo ทั้งนี้ เหตุผลดังกล่าวนี้ อธิบายได้จากคุณสมบัติที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดนั่นเอง

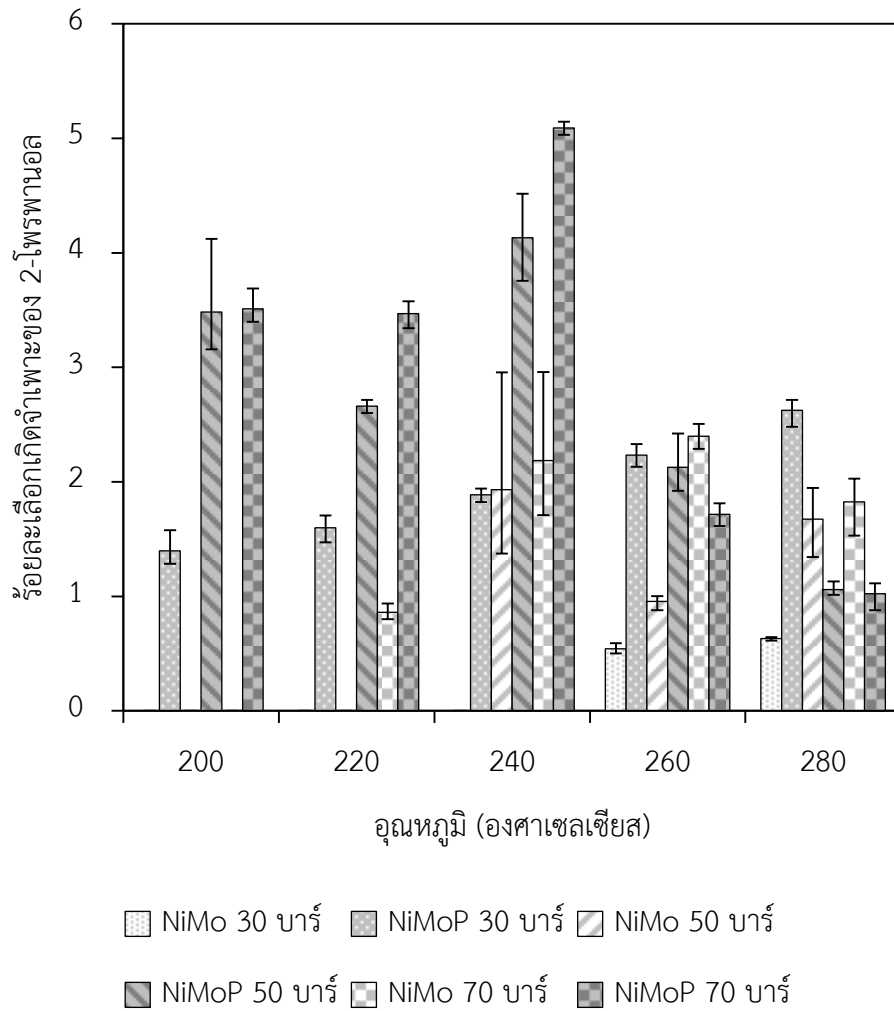


รูปที่ 4.34 เปรียบเทียบร้อยละเลือกเกิดจำเพาะของอะซีไตนต่ออุณหภูมิจากองศาเซลเซียสและความดันที่ใช้ทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo และ NiMoP ที่อัตราไหลเชิงสเปซ 1.0 ต่อชั่วโมง สัดส่วนปริมาตรการไหลแก๊สต่อของเหลว 500:1

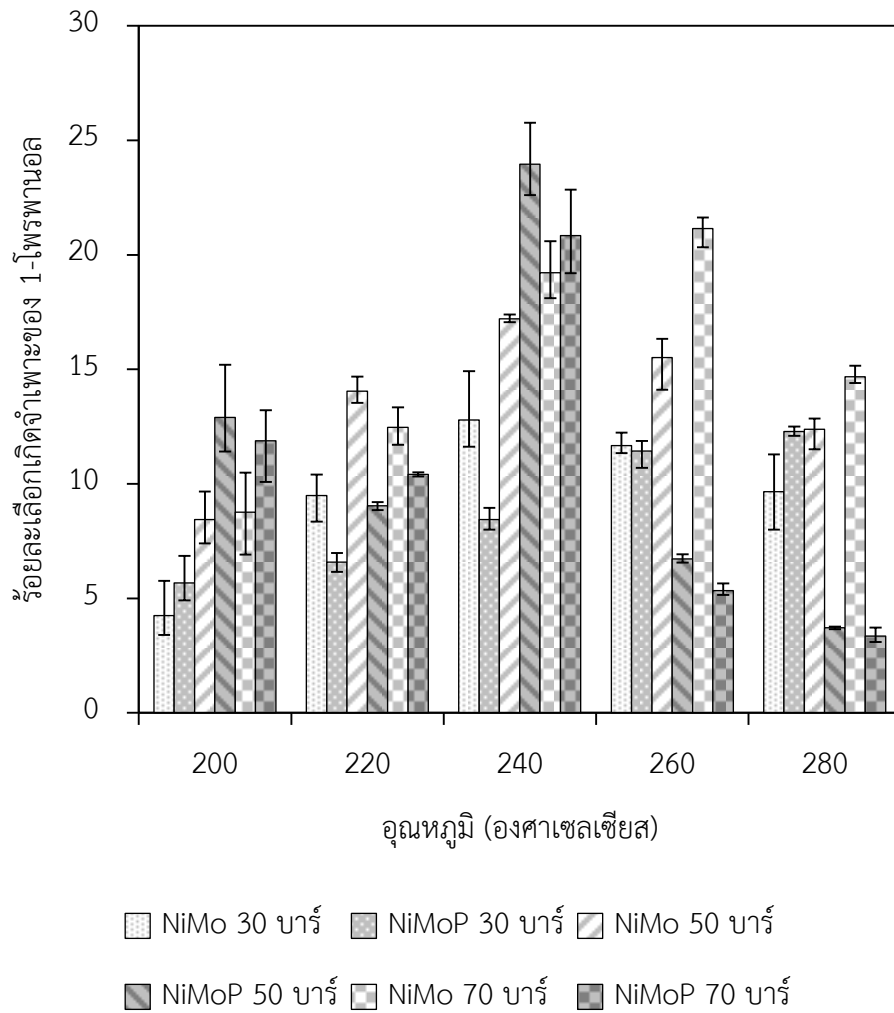




รูปที่ 4.35 เปรียบเทียบร้อยละโดยมวลของวัสดุภาศาสตร์ประกอบอินทรีย์บนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo และ NiMoP ที่อัตราไหลเชิงสเปซ 1.0 ต่อชั่วโมง สัดส่วนปริมาตรการไหลแก๊สต่อของเหลว 500:1



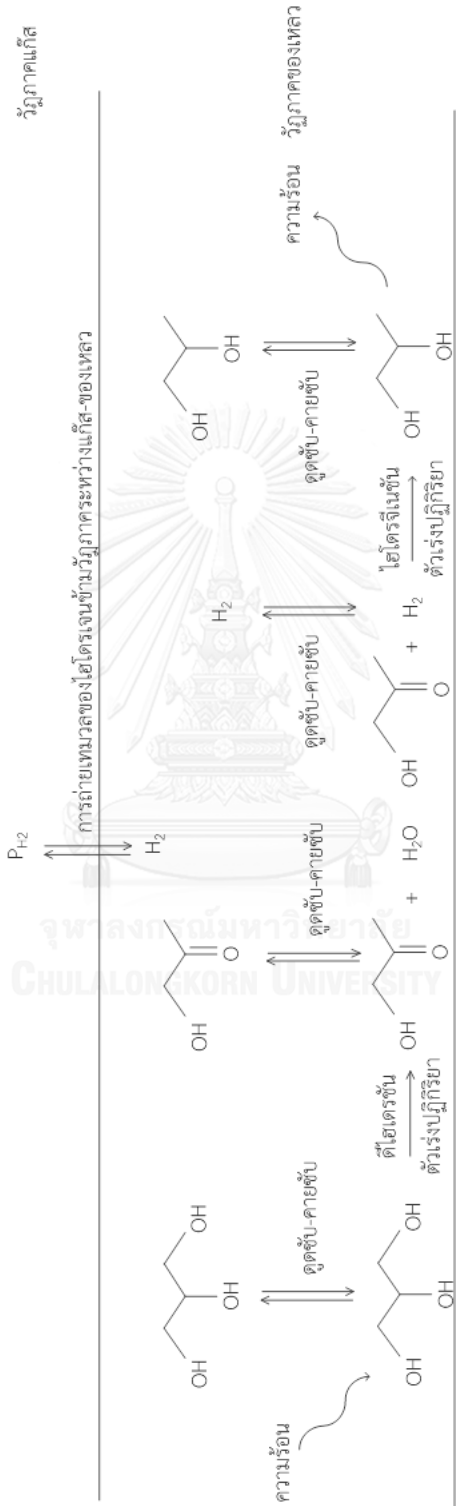
รูปที่ 4.36 เปรียบเทียบร้อยละเลือกเกิดจำเพาะของ 2-โพรพานอล ต่ออุณหภูมิและความดันที่ใช้ทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo และ NiMoP ที่อัตราไหลเชิงสเปซ 1.0 ต่อชั่วโมง สัดส่วนปริมาตร การไหลแก๊สต่อของเหลว 500:1



รูปที่ 4.37 เปรียบเทียบร้อยละเลือกเกิดจำเพาะของ 1-โพรพานอล ต่ออุณหภูมิและความดันที่ใช้ทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo และ NiMoP ที่อัตราไหลเชิงสเปซ 1.0 ต่อชั่วโมง สัดส่วนปริมาตร การไหลแก๊สต่อของเหลว 500:1

จากผลการทดลองในหัวข้อผลกระทบของอุณหภูมิและความดัน จึงสามารถนำมาสรุปแล้วสร้างเป็นแผนผังขั้นตอนการเข้าทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นทั้งสองชนิด เพื่อให้เกิดความเข้าใจต่อระบบได้ดียิ่งขึ้น ดังใน รูปที่ 4.38





ตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.38 ลำดับขั้นตอนการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นฟั้ง ไฮโดรเจน และ กลีเซอรอล

#### 4.4. การพิจารณากลไกการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน

ดังที่ได้ทราบแล้วว่าเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมนั้น ผ่านเส้นทางการปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน-ไฮโดรจีเนชัน กระบวนการย่อยละการเลือกเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดก็ยังคงแตกต่างกัน ส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกันด้วยเช่นกัน ดังที่ได้แสดงให้เห็นในหัวข้อ 4.3 ที่ผ่านมา ความแตกต่างดังกล่าวนี้เกิดขึ้นในขั้นปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของกลีเซอรอล งานวิจัยหลายงานศึกษาปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของกลีเซอรอลและพบว่าจากคุณสมบัติความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยได้สนับสนุนว่าประเภทของตำแหน่งเร่งปฏิกิริยาของกรด 2 ชนิดได้แก่ กรดลิวอิส และกรดเบรินสเตด ให้ความจำเพาะในการเลือกเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของตำแหน่งหมู่ไฮดรอกซิลบนกลีเซอรอลแตกต่างกัน [46, 52, 53, 55]

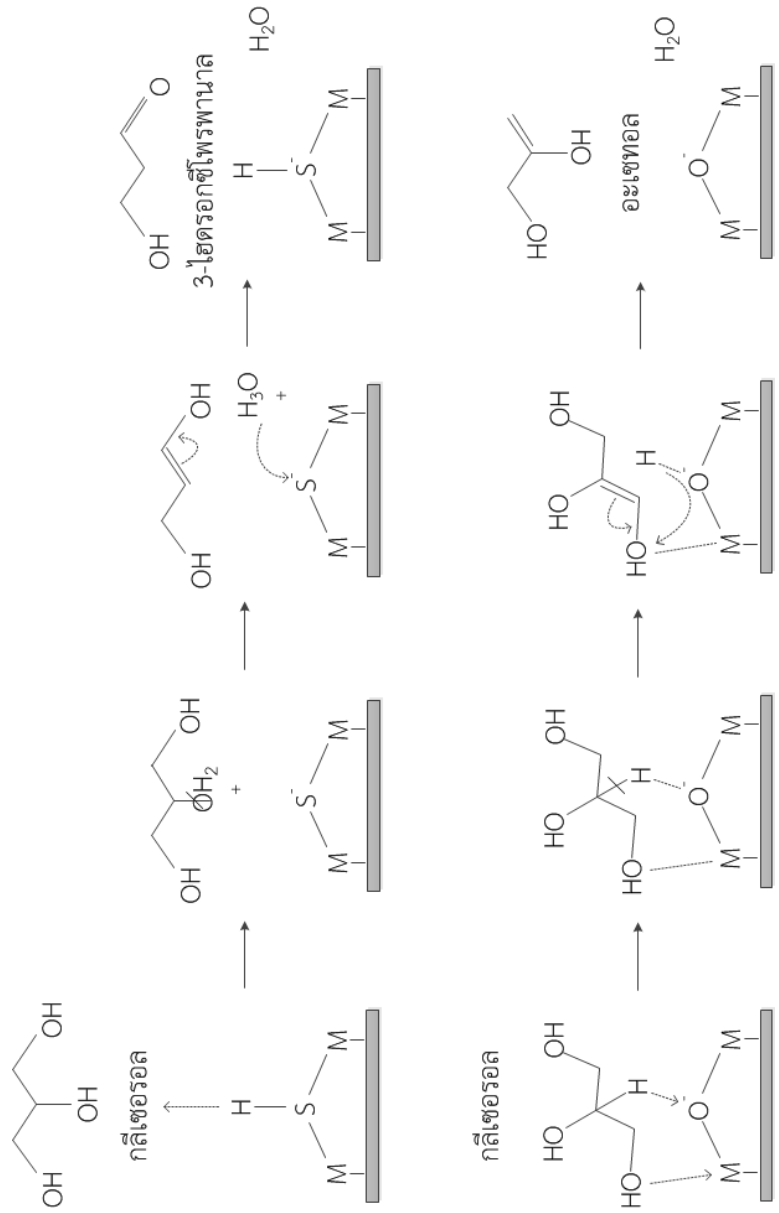
กลไกการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของแอลกอฮอล์นั้นพบว่ามักเกิดผ่านกลไกการกำจัดแบบ E1 (E1 elimination mechanism) หรือ E2 (E2 elimination mechanism) ซึ่งเกี่ยวข้องกับการใช้กรดทั้งสองชนิด ได้แก่ กรดเบรินสเตด และ กรดลิวอิส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [72] ต่อมา ได้มีความพยายามประยุกต์กลไกการกำจัดแอลกอฮอล์ดังกล่าวเข้ามาอธิบายปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของกลีเซอรอล [54, 57-59, 73-77] และเป็นหนึ่งในกลไกที่ยอมรับกันอย่างกว้างขวาง อย่างไรก็ตามงานวิจัยทั้งหมดนี้ ได้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาบนโลหะออกไซด์ทั้งหมดแต่ในงานวิจัยครั้งนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะซัลไฟด์จึงอาจจะกล่าวได้ว่าการประพจน์ต่อการเกิดปฏิกิริยาอาจจะแตกต่างกันและไม่สามารถนำมาเปรียบเทียบกันได้ กระนั้นคุณสมบัติความเป็นกรดของโลหะซัลไฟด์และพบว่าไม่แตกต่างจากโลหะออกไซด์ [78] จึงเชื่อได้ว่ากลไกที่อธิบายโลหะออกไซด์ย่อมสามารถอธิบายโลหะซัลไฟด์ในกรณีนี้ได้เช่นกัน จากวิจัยทั้งหมดสามารถสรุปกลไกมาได้ดังนี้

กรดเบรินสเตดมีบทบาทสำคัญในการเร่งการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งกลาง (secondary alcohol) ด้วยการจ่ายโปรตรอนให้หมู่ไฮดรอกซิลหลุดออกในรูปของโมเลกุลน้ำ ซึ่งเป็นกลไกการกำจัดแบบ E1 และเกิดเป็น 3-ไฮดรอกซีโพรพานาล ซึ่งเป็นสารมัธยันท์ของ 1,3-โพรเพนไดออล ในขณะที่หมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (primary alcohol) เกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันผ่านกลไกการกำจัดแบบ E1 ได้ยากกว่าเนื่องด้วยโดยทั่วไปของหมู่ไฮดรอกซิลปฐมภูมินั้น

เป็นต่างที่แรง การจะดึงให้หลุดออกได้ด้วยการจ่ายโปรตรอนจึงเป็นต้องใช้พลังงานกระตุ้นที่สูงกว่า เพื่อจะเกิดกลไกนี้

ดังนั้นกลไกการดีไฮเดรตหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่ จึงเกิดผ่านกลไกการกำจัดแบบ E2 (E2 elimination mechanism) แทน โดยอาศัยกรดลิวอิสซึ่งโดยทั่วไปมักเป็นโลหะ ชั้นแรกกลีเซอรอลจะถูกดูดซับลงบนพื้นผิวโลหะในขณะที่ออกซิเจนอะตอมของหมู่ไฮดรอกซิลดังกล่าว จะทำพันธะกับโลหะ เกิดพันธะเป็นหมู่อัลโคไซด์ (Alkoxide) [76] แล้วตำแหน่งเบสลิวอิสจึงเข้ามาดึงอะตอมไฮโดรเจนจากอะตอมของคาร์บอนออก ทำให้คาร์บอนที่ทำพันธะอยู่กับหมู่ไฮดรอกซิลนี้ ยอมปล่อยหมู่ไฮดรอกซิลออกแล้วไปเกิดพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนแทน ถึงแม้ว่ากรดลิวอิสจะสามารถช่วยเร่งปฏิกิริยากำจัดหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งกลางได้เช่นกัน กระนั้นหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งกลางไม่สามารถเข้าไปดูดซับที่กรดลิวอิสได้ เนื่องจากผลของสเตอริก (Steric effect) ที่หมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายทั้งสองข้างบดบังไม่ให้หมู่ไฮดรอกซิลตรงกลางไม่ให้ทำพันธะ [76]

ข้อสรุปที่ได้จากลักษณะทั่วไปของกลไกการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของหมู่ฟังก์ชันแอลกอฮอล์ผ่านกลไกการกำจัดแบบ E1 และ E2 รวมถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง จึงได้เสนอกฎการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของกลีเซอรอลโดยนำกลไกที่ถูกเสนอโดย Alhanash และคณะ (2010) [57] และ Haffad และคณะ (2001) มาประยุกต์ และแสดงอยู่ในรูปที่ 4.39



รูปที่ 4.39 กลไกการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ ก.หมู่ไฮดรอกซิลผ่านตำแหน่งกรดเบรินสเตต ข. หมู่ไฮดรอกซิลผ่านตำแหน่งกรดลิทมิส



อย่างไรก็ดี กลับไม่พบ 1,3-โพรเพนไดออล อยู่ในผลิตภัณฑ์เลย ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า 3-ไฮดรอกซีโพรพานอลมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาอย่างมาก และจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันต่อไปเป็น โพรพินอล[52, 53, 55] ในขณะที่อะซีทอลกลับเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยามากกว่า [56, 67] โอกาสที่ 3-ไฮดรอกซีโพรพานอล จะเกิดไปเป็น 1,3-โพรเพนไดออลจึงเป็นไปได้ยากเมื่อเทียบกับอะซีทอลเกิดไปเป็น 1,2-โพรเพนไดออลนั่นเอง

#### 4.5. คุณสมบัติความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมและนิกเกิลโมลิบดีนัม

##### ฟอสฟอรัสที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา

จากการศึกษาผลของการเติมฟอสฟอรัสลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าช่วยเพิ่มตำแหน่งเร่งปฏิกิริยากรดลิวอิสเพียงอย่างเดียว [42, 44] ในขณะที่ซัลเฟอร์ ที่ชอบของกลุ่มก้อนโลหะ ในระบบที่มีไฮโดรเจนปรากฏอยู่อะตอมของซัลเฟอร์ก็จะจับกับไฮโดรเจนดังกล่าวเกิดเป็นโครงสร้าง  $S-H^+$  ซึ่งประพุดิตัวเป็นกรดเบรินสเตด [78-80]

ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoP มีฟอสฟอรัสออกไซด์ไปในปริมาณถึงร้อยละ 4 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ที่ไม่มีการเติมฟอสฟอรัสลงไปแต่อย่างใด จึงน่าจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMoP มีสัดส่วนของกรดลิวอิสต่อกรดเบรินสเตดมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ทำให้ความสามารถในเร่งปฏิกิริยากำจัดหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายได้ดี และเกิดผลิตภัณฑ์ 1,2-โพรเพนไดออลในสัดส่วนที่สูงกว่า รวมไปถึง 1-โพรพานอล ที่หายไปที่อุณหภูมิสูงก็เป็นเพราะกรดลิวอิสนั่นเอง นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่ได้กล่าวไว้ว่า กรดลิวอิส ยังสามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาอย่างทิกเซงโกได้ดีอีกด้วย [62, 70, 81] จึงอาจทำให้เกิดวัฏภาคสารประกอบอินทรีย์ที่มากขึ้น

ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo มีปริมาณโลหะที่มากกว่า จึงน่าจะมีตำแหน่งโลหะซัลไฟด์ซึ่งเป็นกรดเบรินสเตดเทียบกับกรดลิวอิสในสัดส่วนที่มากกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาNiMoP จึงเกิดปฏิกิริยาให้ 1-โพรพานอล ในสัดส่วนที่สูงกว่า รวมไปถึงการไม่พบ 2-โพรพานอล และ อะซีโตนคู่กับ 1-โพรพานอล ที่สภาวะอุณหภูมิต่ำ ก็มีสาเหตุมาจากตำแหน่งกรดเบรินสเตดด้วยเช่นนี้เอง

## บทที่ 5

### สรุปและข้อเสนอแนะ

#### 5.1. สรุปผลการวิจัย

กลีเซอรอลเป็นสารพลอยได้ที่เหลือจากอุตสาหกรรมไบโอดีเซลที่มีราคาต่ำ จึงนำมาแปรรูปเป็นเคมีภัณฑ์ชนิดอื่นที่มีมูลค่าสูงกว่าโดยใช้ปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมจากอุตสาหกรรม และได้ทำการศึกษาผลกระทบของสภาวะที่ใช้ในการทดลองอันได้แก่ อุณหภูมิและความดันที่ใช้ทำปฏิกิริยา โดยไม่เป็นอิสระต่อกัน รวมถึงศึกษาเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว

จากการทดลองพบว่าปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม เกิดโดยผ่านเส้นทางดีไฮเดรชัน-ไฮโดรจีเนชันเป็นหลัก โดยเชื่อได้จากหลักฐานการปรากฏอยู่ของประกอบอะซีทอลซึ่งเป็นสารมัธยันต์ที่ได้จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของกลีเซอรอล และ อะซีโตนซึ่งเป็นสารมัธยันต์จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ 1,2-โพรเพนไดออลในผลิตภัณฑ์

ผลของการเติมฟอสฟอรัสลงบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม ส่งผลให้คุณสมบัติความเป็นกรดระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดแตกต่างกัน ซึ่งคุณสมบัติความเป็นกรดทั้ง 2 ชนิด ได้แก่ กรดเบรินสเตด และ ลิวอิส นั้นเชื่อว่ามีบทบาทสำคัญในการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

อุณหภูมิทำปฏิกิริยาส่งผลกระทบอย่างมาก ทั้งในขั้นตอนปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน จึงต้องใช้อุณหภูมิทำปฏิกิริยาที่ค่อนข้างสูง กระนั้นอุณหภูมิทำปฏิกิริยาก็ยังต้องถูกจำกัดด้วยอุณหภูมิการสลายตัวของกลีเซอรอล ปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสที่มากเกินไป ปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆ และ เป็นไปได้ว่ามีส่วนในการกำหนดสมดุลปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันด้วยเช่นกัน ทำให้ช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยาค่อนข้างแคบ

ในขณะที่ความดันในการทำปฏิกิริยาส่งผลกับการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส จึงมีผลกระทบในแง่ของร้อยละเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ค่อนข้างมาก ซึ่งมีเรื่องของถ่ายเทมวลข้ามวัฏภาคเข้ามาเกี่ยวข้องโดยตรง จึงมีอุปสรรคของการถ่ายเทมวล ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ

## 5.2. ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย

จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในตระกูลไฮโดรทรีตติ้งทั้ง NiMo และ NiMoP มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของกลีเซอรอลได้ และสามารถนำมาประยุกต์ใช้กับปฏิกิริยานี้ได้จริงจึงเหมาะแก่การนำไปปรับปรุงเพื่อให้เหมาะสมแก่การเกิดปฏิกิริยาต่อไป

กลไกการเกิดปฏิกิริยารวมถึงเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาที่ได้นำเสนอไปนั้น เพื่อให้มีความเข้าใจลักษณะการเกิดปฏิกิริยาได้ดียิ่งขึ้น และมีประโยชน์แก่การศึกษาและปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติ้ง เพื่อให้มีคุณสมบัติที่เหมาะสมกับการเร่งปฏิกิริยานี้ในภายภาคหน้า

ผลกระทบของอุณหภูมิและความดันเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อปฏิกิริยา ทั้งในขั้นตอนดีไฮเดรชัน ขั้นตอนไฮโดรจีเนชัน และ สมดุลปฏิกิริยา ซึ่งจะเป็นประโยชน์แก่การเลือกช่วงอุณหภูมิและความดันสำหรับงานวิจัยในอนาคต

## 5.3. ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในภายหน้า

ในงานวิจัยดังกล่าวการควบคุมอุณหภูมิทำปฏิกิริยายังเป็นเรื่องที่ค่อนข้างยาก เพราะถึงแม้ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันจะเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน แต่ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันที่ตามมาเป็นปฏิกิริยาคายที่ความร้อนค่อนข้างรุนแรง และเมื่อใช้อุณหภูมิทำปฏิกิริยาสูง มักจะประสบปัญหาในการควบคุมอุณหภูมิให้ได้ตามที่ต้องการ จึงควรเลือกใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ดี อีกทั้งไม่ควรใช้อุณหภูมิทำปฏิกิริยาเกินกว่า 240 องศาเซลเซียส เพราะสารตั้งต้นจะเกิดการสลายตัว และยังมีโอกาสเสี่ยงต่อการเกิดปฏิกิริยาลุกไหม้

เนื่องจากกลไกการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของหมู่ไฮดรอกซิลบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม นั้นยังไม่สามารถระบุได้อย่างแน่ชัด เป็นแค่เพียงการคาดการณ์จากหลักฐานแวดล้อมและข้อมูลทุติยภูมิจากงานวิจัยอื่นๆ จึงควรศึกษาเพิ่มเติมเพื่อหาว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันแท้จริงแล้วเป็นอย่างไรและเกี่ยวข้องกับกรดเบรินสเตดและกรดลิวอิสหรือไม่และอย่างไร

1,3-โพรเพนไดออล เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าสูงที่สุดในบรรดาผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสทั้งหมด ซึ่งคาดว่าตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีความสามารถในการเร่งให้เกิด 1,3-โพรเพนไดออล ได้จริง แต่ที่สภาวะดังกล่าวนี้ไม่เหมาะสมต่อการเกิดเท่าใดนัก หากต้องการผลิตภัณฑ์ 1,3-โพรเพนไดออล ควรทำการศึกษาที่อุณหภูมิต่ำ ความดันสูง และ ความสัมพันธ์ที่เกี่ยวกับกรดด้วยเช่นกัน



## รายการอ้างอิง

- [1] F. Yang, et al. Value-added uses for crude glycerol--a byproduct of biodiesel production. **Biotechnol Biofuels** 5(2012): 13.
- [2] A. Martin, et al. Glycerol hydrogenolysis into propanediols using in situ generated hydrogen - A critical review. **European Journal of Lipid Science and Technology** 115(2013): 9-27.
- [3] D.T. Johnson, et al. The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. **Environmental Progress** 26(2007): 338-348.
- [4] M. Pagliaro, et al. **The Future of Glycerol New Uses of a Versatile Raw Material**. RSC Green Chemistry. The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge CB4 0WF, UK: RSC Publishing. 2008.
- [5] M. Pagliaro, et al. From glycerol to value-added products. **Angew Chem Int Ed Engl** 46(2007): 4434-40.
- [6] Y. Nakagawa, et al. Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis. **Catalysis Science & Technology** 1(2011): 179.
- [7] A.M. Ruppert, et al. Hydrogenolysis goes bio: from carbohydrates and sugar alcohols to platform chemicals. **Angew Chem Int Ed Engl** 51(2012): 2564-601.
- [8] O.I. Senol, et al. Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Catalysis Today** 100(2005): 331-335.
- [9] O.İ. Şenol, et al. Hydrodeoxygenation of aliphatic esters on sulphided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: The effect of water. **Catalysis Today** 106(2005): 186-189.
- [10] O.I. Senol, et al. Reactions of methyl heptanoate hydrodeoxygenation on sulphided catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 268(2007): 1-8.

- [11] O.İ. Şenol, et al. Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 277(2007): 107-112.
- [12] O.İ. Şenol, et al. Effect of sulphiding agents on the hydrodeoxygenation of aliphatic esters on sulphided catalysts. **Applied Catalysis A: General** 326(2007): 236-244.
- [13] K. Li, et al. Hydrodeoxygenation of Anisole over Silica-Supported Ni<sub>2</sub>P, MoP, and NiMoP Catalysts. **Energy & Fuels** 25(2011): 854-863.
- [14] C. Montassier, et al. Aqueous polyol conversions on ruthenium and on sulphur-modified ruthenium. **Journal of Molecular Catalysis** 70(1991): 99-110.
- [15] Z. Yuan, et al. Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol on Cu/MgO catalysts. **Bioresour Technol** 101(2010): 7099-103.
- [16] Z. Yuan, et al. Hydrogenolysis of glycerol over homogenously dispersed copper on solid base catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental** 101(2011): 431-440.
- [17] S. Xia, et al. Hydrogenolysis of glycerol over Cu<sub>0.4</sub>/Zn<sub>5.6-x</sub>Mg<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>8.6</sub> catalysts: The role of basicity and hydrogen spillover. **Journal of Catalysis** 296(2012): 1-11.
- [18] E. Maris, et al. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts. **Journal of Catalysis** 249(2007): 328-337.
- [19] D.G. Lahr, et al. Kinetic Analysis of the Hydrogenolysis of Lower Polyhydric Alcohols Glycerol to Glycols. **Industrial & Engineering Chemistry Research** 42(2003): 5467-5472.
- [20] B.H. Shanks. Conversion of Biorenewable Feedstocks New Challenges in Heterogeneous. **Industrial & Engineering Chemistry Research** (2010): 10212-10217.
- [21] M.A. Dasari, et al. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. **Applied Catalysis A: General** 281(2005): 225-231.

- [22] Y. Kusunoki, et al. Highly active metal–acid bifunctional catalyst system for hydrogenolysis of glycerol under mild reaction conditions. **Catalysis Communications** 6(2005): 645-649.
- [23] M. Balaraju, et al. Influence of solid acids as co-catalysts on glycerol hydrogenolysis to propylene glycol over Ru/C catalysts. **Applied Catalysis A: General** 354(2009): 82-87.
- [24] T. Miyazawa, et al. Development of a Ru/C catalyst for glycerol hydrogenolysis in combination with an ion-exchange resin. **Applied Catalysis A: General** 318(2007): 244-251.
- [25] T. Miyazawa, et al. Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol catalyzed by a heat-resistant ion-exchange resin combined with Ru/C. **Applied Catalysis A: General** 329(2007): 30-35.
- [26] T. Miyazawa, et al. Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C + an ion-exchange resin and its reaction mechanism. **Journal of Catalysis** 240(2006): 213-221.
- [27] Y. Shinmi, et al. Modification of Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst for the hydrogenolysis of glycerol in water. **Applied Catalysis B: Environmental** 94(2010): 318-326.
- [28] Y. Nakagawa, et al. Direct hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst. **Journal of Catalysis** 272(2010): 191-194.
- [29] Y. Amada, et al. Reaction mechanism of the glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol over Ir–ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental** 105(2011): 117-127.
- [30] Y. Nakagawa, et al. Solid acid co-catalyst for the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis A: General** 433-434(2012): 128-134.
- [31] J. ten Dam, et al. Renewable chemicals: dehydroxylation of glycerol and polyols. **ChemSusChem** 4(2011): 1017-34.
- [32] C.W. Fitz, et al. Effects of phosphorus on nickel-molybdenum hydrodesulfurization/hydrodenitrogenation catalysts of varying metals

- content. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development** 22(1983): 40-44.
- [33] A. Stanislaus, et al. Effect of phosphorus on the acidity of  $\gamma$ -alumina and on the thermal stability of  $\gamma$ -alumina supported nickel-molybdenum hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis** 39(1988): 239-253.
- [34] P. Atanasova, et al. Effect of phosphorus concentration and method of preparation on the structure of the oxide form of phosphorus-nickel-tungsten/alumina hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis A: General** 161(1997): 105-119.
- [35] D. Ferdous, et al. A series of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts containing boron and phosphorus. **Applied Catalysis A: General** 260(2004): 137-151.
- [36] Z. Xiao, et al. Insights into the reaction pathways of glycerol hydrogenolysis over Cu-Cr catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 365(2012): 24-31.
- [37] A. Wolosiak-Hnat, et al. Influence of Parameters on Glycerol Hydrogenolysis over a Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Catalyst. **Chemical Engineering & Technology** 36(2013): 411-418.
- [38] Y. Feng, et al. Gas-Phase Hydrogenolysis of Glycerol Catalyzed by Cu/MO<sub>x</sub>Catalysts. **Chemical Engineering & Technology** 36(2013): 73-82.
- [39] C.-W. Chiu, et al. Reducing Byproduct Formation during Conversion of Glycerol to Propylene Glycol. **Industrial & Engineering Chemistry Research** 47(2008): 6878.
- [40] A. Srifa, et al. Production of bio-hydrogenated diesel by catalytic hydrotreating of palm oil over NiMoS/gamma-AlO catalyst. **Bioresource Technology** 158(2014): 81-90.
- [41] C. Morterra, et al. Surface Characterization of Modified Aluminas: III. Surface-Features of PO<sub>4</sub>-Doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Catalysis** 152(1995): 384-395.



- [42] G.A.H. Mekhemer, et al. Surface to bulk characterization of phosphate modified aluminas. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** 161(2000): 439-446.
- [43] H.A. Khalaf, et al. Phosphated Alumina Catalysts: Surface Properties and Reactivity towards 2-PrOH Decomposition. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly** 138(2007): 641-648.
- [44] L. Shi, et al. Effect of phosphorus modification on the catalytic properties of Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the hydrodenitrogenation of coal tar. **Journal of Fuel Chemistry and Technology** 43(2015): 74-80.
- [45] I. Gandarias, et al. Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over a Pt/ASA catalyst: The role of acid and metal sites on product selectivity and the reaction mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental** 97(2010): 248-256.
- [46] C.-W. Chiu, et al. Dehydration of glycerol to acetol via catalytic reactive distillation. **AIChE Journal** 52(2006): 3543-3548.
- [47] D. Zhang, et al. Dehydration of 1,2-propanediol to propionaldehyde over zeolite catalysts. **Applied Catalysis A: General** 400(2011): 148-155.
- [48] K. Mori, et al. Catalytic dehydration of 1,2-propanediol into propanal. **Applied Catalysis A: General** 366(2009): 304-308.
- [49] D. Sun, et al. Production of propanal from 1,2-propanediol over silica-supported WO<sub>3</sub> catalyst. **Applied Catalysis A: General** 487(2014): 234-241.
- [50] F. Lin, et al. Mechanism of intra- and inter-molecular CC bond formation of propanal on Brønsted acid sites contained within MFI zeolites. **Journal of Catalysis** 311(2014): 244-256.
- [51] L. Huang, et al. Direct Conversion of Glycerol into 1,3-Propanediol over Cu-H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> in Vapor Phase. **Catalysis Letters** 131(2009): 312-320.
- [52] S. Chai, et al. Sustainable production of acrolein: Gas-phase dehydration of glycerol over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst. **Journal of Catalysis** 250(2007): 342-349.

- [53] A. Corma, et al. Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network. **Journal of Catalysis** 257(2008): 163-171.
- [54] L. Shen, et al. Liquid phase catalytic dehydration of glycerol to acrolein over Brønsted acidic ionic liquid catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** 20(2014): 759-766.
- [55] H. Atia, et al. Dehydration of glycerol in gas phase using heteropolyacid catalysts as active compounds. **Journal of Catalysis** 258(2008): 71-82.
- [56] W. Suprun, et al. Acidic catalysts for the dehydration of glycerol: Activity and deactivation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 309(2009): 71-78.
- [57] A. Alhanash, et al. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt. **Applied Catalysis A: General** 378(2010): 11-18.
- [58] Y.T. Kim, et al. Gas-phase dehydration of glycerol over silica–alumina catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental** 107(2011): 177-187.
- [59] D. Stojić, et al. Influence of surface acid–base properties of zirconia and titania based catalysts on the product selectivity in gas phase dehydration of glycerol. **Catalysis Communications** 17(2012): 23-28.
- [60] X. Wang, et al. Reaction network of aldehyde hydrogenation over sulfided Ni<sub>2</sub>Mo/AlO catalysts. **Journal of Catalysis** 231(2005): 20-32.
- [61] K. Héberger, et al. Principal component analysis of Kováts indices for carbonyl compounds in capillary gas chromatography. **Journal of Chromatography A** 845(1999): 21-31.
- [62] Y. Hoshimoto, et al. Nickel-catalyzed selective conversion of two different aldehydes to cross-coupled esters. **J Am Chem Soc** 133(2011): 4668-71.
- [63] C. Tejel, et al. Rhodium(III)-catalyzed dimerization of aldehydes to esters. **Chemistry** 17(2011): 91-5.
- [64] T.T. Pham, et al. Etherification of aldehydes, alcohols and their mixtures on Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General** 379(2010): 135-140.

- [65] R. Herman, et al. Dehydrocondensation of alcohols to form ethers over mesoporous SBA-15 catalyst. **Journal of Catalysis** 228(2004): 347-361.
- [66] Z. Gholami, et al. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 39(2014): 327-341.
- [67] M.R. Nimlos, et al. Mechanisms of Glycerol Dehydration. **The Journal of Physical Chemistry A** 110(2006): 6145-6156.
- [68] C.-J. Yue, et al. Oxides-modified Raney copper as catalysts for selective hydrogenolysis of glycerol. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering** (2014): n/a-n/a.
- [69] M. Akiyama, et al. Dehydration–hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure. **Applied Catalysis A: General** 371(2009): 60-66.
- [70] W.I. Dzik, et al. Selective crossed-Tishchenko reaction--a waste-free synthesis of benzyl esters. **Angew Chem Int Ed Engl** 50(2011): 11047-9.
- [71] A. Martin, et al. Oligomerization of glycerol - a critical review. **European Journal of Lipid Science and Technology** 113(2011): 100-117.
- [72] D. Haffad, et al. Propan-2-ol transformation on simple metal oxides TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 168(2001): 153-164.
- [73] G.S. Foo, et al. Role of Lewis and Brønsted Acid Sites in the Dehydration of Glycerol over Niobia. **ACS Catalysis** 4(2014): 3180-3192.
- [74] D. Stošić, et al. Examination of acid–base properties of solid catalysts for gas phase dehydration of glycerol: FTIR and adsorption microcalorimetry studies. **Catalysis Today** 226(2014): 167-175.
- [75] J.R. Copeland, et al. Surface Interactions of Glycerol with Acidic and Basic Metal Oxides. **The Journal of Physical Chemistry C** 117(2013): 21413-21425.

- [76] J.R. Copeland, et al. Surface interactions of C and C(3) polyols with gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the role of coadsorbed water. **Langmuir** 29(2013): 581-93.
- [77] S. Zhu, et al. Hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over bifunctional catalysts containing Pt and heteropolyacids. **Catalysis Today** 212(2013): 120-126.
- [78] N.Y. Topsoe, et al. FTIR Studies of Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Based Catalysts: II. Evidence for the Presence of SH Groups and Their Role in Acidity and Activity. **Journal of Catalysis** 139(1993): 641-651.
- [79] P. Raybaud. Understanding and predicting improved sulfide catalysts: Insights from first principles modeling. **Applied Catalysis A: General** 322(2007): 76-91.
- [80] M.E. Cervantes-Gaxiola, et al. Experimental and theoretical study of NiMoW, NiMo, and NiW sulfide catalysts supported on an AlTiMg mixed oxide during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. **Fuel** 113(2013): 733-743.
- [81] N. Sakai, et al. Indium-Catalyzed Reductive Esterification of a Carboxylic Acid: Sequential Preparation of an Ester and Symmetrical Ether. **Advanced Synthesis & Catalysis** 353(2011): 3397-3401.
- [82] C.L. Yaws. **Chemical Properties Handbook : Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals**, R. Esposito, Editor. 1999, The McGraw-Hill Companies, Inc.: Printed and bound by Quebecor, Kingsport, TN, USA.
- [83] H.A. Pray, et al. Solubility of Hydrogen, Oxygen, Nitrogen, and Helium in Water At Elevated Temperatures. **Industrial & Engineering Chemistry** 44(1952): 1146.



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

**ภาคผนวก ก**  
**การคำนวณสถานะของสสารภายในเครื่องปฏิกรณ์**

ในการคำนวณหาสถานะของสสารภายในเครื่องปฏิกรณ์สามารถทำได้จากการคำนวณหาความดันไอของสสารแต่ละชนิดที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ได้จากสมการของ Antoine ดังนี้

$$\log(750 \times P) = A + \frac{B}{T} + C \log T + DT + ET^2$$

เมื่อ

$P$  คือ ความดันไอ (บาร์)

$A, B, C, D$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์ Antoine ระบุอยู่ใน ตารางที่ ก-1

$T$  คือ อุณหภูมิ (เคลวิน)

แล้วจึงนำมาเปรียบเทียบกับสภาวะจุดวิกฤติใน

ตารางที่ ก-2 และ ความดันภายในเครื่องปฏิกรณ์ ก่อนจะระบุสถานะของสสารได้ ดังแสดงใน ตารางที่ ก-3 ถึง ตารางที่ ก-11 ซึ่งข้อมูลทั้งหมดในการคำนวณหาสถานะของสสารในเครื่องปฏิกรณ์ นั้น อ้างอิงจาก Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals, (1999) [82]

ตารางที่ ก-1 ค่าสัมประสิทธิ์ Antione

สาร	A	B	C	D	E
2-โพรพานอล	3.82E+01	-3.55E+03	-1.00E+01	-3.47E-10	1.74E-06
1-โพรพานอล	3.15E+01	-3.46E+03	-7.52E+00	-4.29E-11	1.30E-07
1,2-โพรเพนไดออล	9.03E+01	-6.70E+03	-2.81E+01	-1.33E-10	9.37E-06
กลีเซอรอล	-6.28E+01	-3.66E+03	3.42E+01	-5.19E-02	2.28E-05
อะซีโตน	2.86E+01	-2.47E+03	-7.35E+00	2.80E-10	2.74E-06
โพรพานาล	2.62E+01	-2.31E+03	-6.53E+00	-2.31E-10	2.55E-06
โพรพินาล	5.80E+01	-3.09E+03	-1.96E+01	1.15E-02	-2.39E-14
ไฮโดรเจน	3.41E+00	-4.13E+01	1.09E+00	-6.69E-10	1.46E-04
น้ำ	2.99E+01	-3.15E+03	-7.30E+00	2.42E-09	1.81E-06

ตารางที่ ก-2 จุดสภาวะวิกฤติของสารแต่ละชนิด

สาร	อุณหภูมิวิกฤติ (องศาเซลเซียส)	ความดันวิกฤติ (บาร์)
2-โพรพานอล	235	48
1-โพรพานอล	264	52
1,2-โพรเพนไดออล	353	61
กลีเซอรอล	385	59
อะซีโตน	450	40
โพรพานาล	223	47
โพรพินาล	272	47
ไฮโดรเจน	223	56
น้ำ	233	50

ตารางที่ ก-3 สภาวะของ 2-โพรพานอล

ความดัน (บาร์)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)				
	200	220	240	260	280
30	l	v	g	g	g
50	l	l	cri	cri	cri
70	l	l	cri	cri	cri

ตารางที่ ก-4 สภาวะของ 1-โพรพานอล

ความดัน (บาร์)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)				
	200	220	240	260	280
30	l	l	v	v	g
50	l	l	l	l	g
70	l	l	l	l	cri

ตารางที่ ก-5 สภาวะของ 1,2-โพรเพนไดออล

ความดัน (บาร์)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)				
	200	220	240	260	280
30	l	l	l	l	l
50	l	l	l	l	l
70	l	l	l	l	l

l คือ ของเหลว, v คือ ไอ, g คือ แก๊ส และ cri คือ ของไหลเหนือวิกฤติ



ตารางที่ ก-6 สภาวะของกลีเซอรอล

ความดัน (บาร์)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)				
	200	220	240	260	280
30	l	l	l	l	l
50	l	l	l	l	l
70	l	l	l	l	l

ตารางที่ ก-7 สภาวะของอะซีโตน

ความดัน (บาร์)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)				
	200	220	240	260	280
30	l	v	g	g	g
50	l	l	cri	cri	cri
70	l	l	cri	cri	cri

ตารางที่ ก-8 สภาวะของโพรพานาล

ความดัน (บาร์)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)				
	200	220	240	260	280
30	v	v	g	g	g
50	l	l	g	g	g
70	l	l	cri	cri	cri

l คือ ของเหลว, v คือ ไอ, g คือ แก๊ส และ cri คือ ของไหลเหนือวิกฤติ

ตารางที่ ก-9 สภาวะของโพรพีนาล

ความดัน (บาร์)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)				
	200	220	240	260	280
30	l	v	g	g	g
50	l	l	cri	cri	cri
70	l	l	cri	cri	cri

ตารางที่ ก-10 สภาวะของไฮโดรเจน

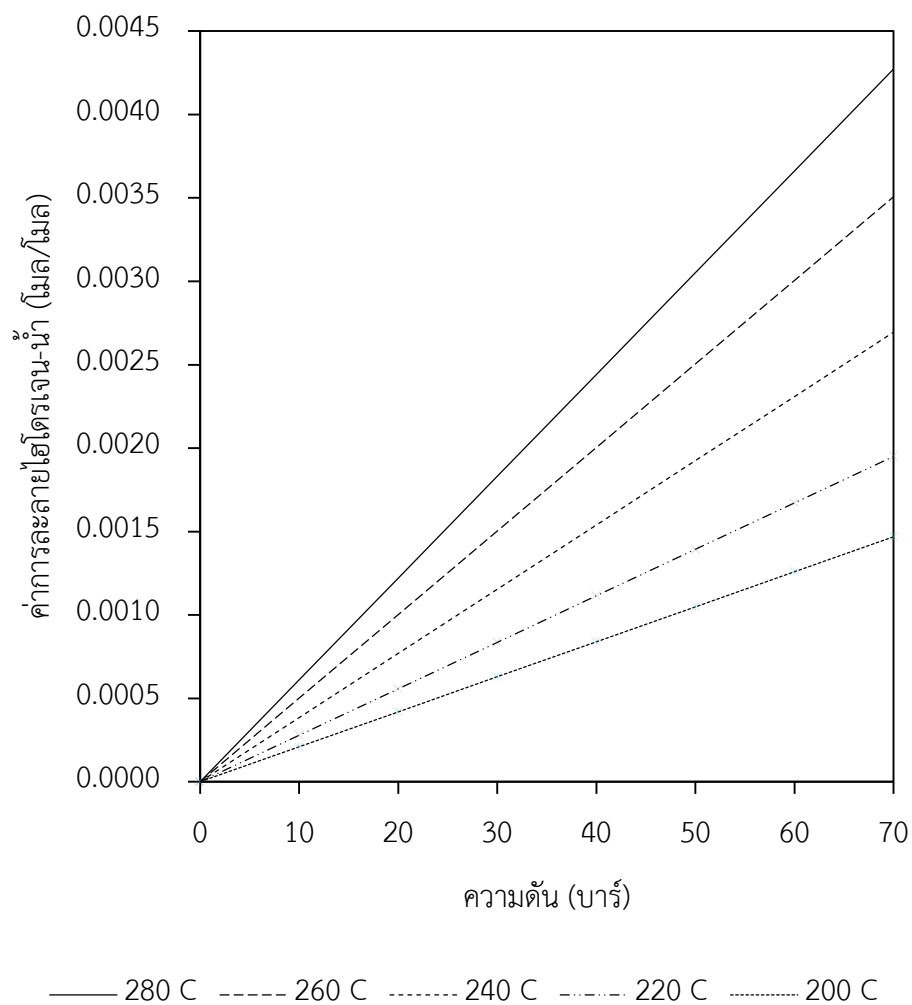
ความดัน (บาร์)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)				
	200	220	240	260	280
30	cri	cri	cri	cri	cri
50	cri	cri	cri	cri	cri
70	cri	cri	cri	cri	cri

ตารางที่ ก-11 สภาวะของน้ำ

ความดัน (บาร์)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)				
	200	220	240	260	280
30	l	l	v	v	v
50	l	l	l	l	v
70	l	l	l	l	l

l คือ ของเหลว, v คือ ไอ, g คือ แก๊ส และ cri คือ ของไหลเหนือวิกฤติ

เนื่องจากความสามารถในการละลายของไฮโดรเจนในกลีเซอรอลนั้นยังไม่เคยถูกทดสอบ จึงจำเป็นต้องประมาณจากค่าความสามารถในการละลายจากสสารที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงและเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา เช่น น้ำ [83]



รูปที่ ก.1 ค่าการละลายของไฮโดรเจนในน้ำที่เส้นอุณหภูมิคงที่และความดันต่างๆ





ตารางที่ ข-3 อัตราไหลของเหลวเชิงสเปซ 1.0 ต่อชั่วโมง

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทีก)		0.50		-	2.50	2.50
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)		4.17		-	2.50	2.50
มวลสารตั้งต้น (กรัม)		156		-	2.50	2.50
		มวลผลิตภัณฑ์				
วัฏภาคน้ำ (กรัม)	150	147	146	148	1.58	1.13
วัฏภาคสารอินทรีย์ (กรัม)	-	-	-	-	-	-
ร้อยละมวลสูญเสีย	3.85	5.77	6.41	5.34	1.07	1.50
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	39.03	39.04	38.16	38.74	0.30	0.58
		ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์				
อะซีทอล	2.69	2.36	2.33	2.46	0.23	0.13
1,2-โพรเพนไดออล	39.42	37.72	38.51	38.55	0.87	0.83
อะซีโตน	4.66	4.30	2.67	3.88	0.78	1.20
1-โพรพานอล	12.61	11.54	10.56	11.57	1.04	1.00
2-โพรพานอล	2.15	0.68	0.93	1.25	0.89	0.57

ตารางที่ ข-4 อัตราไหลของเหลวเชิงสเปซ 0.5 ต่อชั่วโมง

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทีก)		0.25		-	2.50	2.50
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)		2.08		-	2.50	2.50
มวลสารตั้งต้น (กรัม)		78		-	2.50	2.50
		มวลผลิตภัณฑ์				
วัฏภาคน้ำ (กรัม)	73	73	72	73	0.46	0.92
วัฏภาคสารอินทรีย์ (กรัม)	-	-	-	-	-	-
ร้อยละมวลสูญเสีย	3.85	5.77	6.41	5.34	1.07	1.50
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	56.56	58.18	57.44	57.40	0.78	0.83
		ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์				
อะซีทอล	2.69	2.36	2.33	2.46	0.23	0.13
1,2-โพรเพนไดออล	39.42	37.72	38.51	38.55	0.87	0.83
อะซีโตน	4.66	4.30	2.67	3.88	0.78	1.20
1-โพรพานอล	12.61	11.54	10.56	11.57	1.04	1.00
2-โพรพานอล	1.78	1.57	1.47	1.61	0.17	0.14

**ภาคผนวก ค**  
**ประมวลผลการทดลองโดยใช้สารตั้งต้น 1,2-โพรเพนไดออล**  
**บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม**

ตารางที่ ค-1 อัตราไหลของเหลวเชิงสเปซ 4.0 ต่อชั่วโมง

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทีก)		2.00		-	2.50	2.50
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)		16.67		-	2.50	2.50
มวลสารตั้งต้น (กรัม)		124		-	2.50	2.50
		มวลผลิตภัณฑ์				
วัฏภาคน้ำ (กรัม)	119	117	120	119	1.12	1.40
วัฏภาคสารอินทรีย์ (กรัม)	-	-	-	-	-	-
ร้อยละมวลสูญเสีย	12.1	12.0	10.6	11.6	0.51	0.94
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	4.28	5.89	3.47	4.55	1.34	1.07
		ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์				
อะซีทอล	9.91	9.26	10.72	9.96	0.76	0.70
1,2-โพรเพนไดออล	-	-	-	-	-	-
อะซีโตน	22.13	21.88	21.68	21.90	0.24	0.22
1-โพรพานอล	44.07	12.95	45.51	45.18	0.77	1.11
2-โพรพานอล	14.15	9.75	10.14	11.35	2.80	1.60



ตารางที่ ค-2 อัตราไหลของเหลวเชิงสเปซ 2.0 ต่อชั่วโมง

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาที)		1.00		-	2.50	2.50
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)		8.33		-	2.50	2.50
มวลสารตั้งต้น (กรัม)		249		-	2.50	2.50
		มวลผลิตภัณฑ์				
วัฏภาคน้ำ (กรัม)	238	231	239	236	1.27	2.12
วัฏภาคสารอินทรีย์ (กรัม)	-	-	-	-	-	-
ร้อยละมวลสูญเสีย	4.28	7.09	3.88	5.08	2.01	1.21
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	36.08	29.20	30.32	31.87	4.21	2.67
		ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์				
อะซีทอล	3.28	4.10	4.01	3.79	0.30	0.52
1,2-โพรเพนไดออล	-	-	-	-	-	-
อะซีโตน	11.44	12.38	12.54	12.12	0.43	0.68
1-โพรพานอล	20.06	22.71	22.67	21.81	0.90	1.76
2-โพรพานอล	12.52	7.50	7.94	9.42	0.76	1.28

ตารางที่ ค-3 อัตราไหลของเหลวเชิงสเปซ 1.0 ต่อชั่วโมง

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาที)		0.50		-	2.50	2.50
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)		4.17		-	2.50	2.50
มวลสารตั้งต้น (กรัม)		124		-	2.50	2.50
		มวลผลิตภัณฑ์				
วัฏภาคน้ำ (กรัม)	102	112	115	110	4.86	6.99
วัฏภาคสารอินทรีย์ (กรัม)	-	-	-	-	-	-
ร้อยละมวลสูญเสีย	17.95	9.91	7.50	11.79	6.17	4.29
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	66.92	57.19	57.25	60.46	6.47	3.27
		ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์				
อะซีทอล	1.37	1.84	1.92	1.71	0.21	0.34
1,2-โพรเพนไดออล	-	-	-	-	-	-
อะซีโตน	9.69	11.65	12.11	11.15	0.96	1.46
1-โพรพานอล	18.69	21.47	20.71	20.29	1.18	1.60
2-โพรพานอล	7.56	14.57	11.22	11.12	3.45	3.56

ตารางที่ ค-4 อัตราไหลของเหลวเชิงสเปซ 0.5 ต่อชั่วโมง

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาที)		0.25		-	2.50	2.50
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)		2.08		-	2.50	2.50
มวลสารตั้งต้น (กรัม)		62			2.50	2.50
		มวลผลิตภัณฑ์				
วัฏภาคน้ำ (กรัม)	60	55	54	56	6.51	4.14
วัฏภาคสารอินทรีย์ (กรัม)	-	-	-	-	-	-
ร้อยละมวลสูญเสีย	3.23	11.52	13.13	9.29	3.84	6.06
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	70.88	80.39	83.39	78.22	5.17	7.33
		ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์				
อะซีทอล	1.33	1.31	1.24	1.29	0.03	0.05
1,2-โพรเพนไดออล	-	-	-	-	-	-
อะซีโตน	10.85	10.02	9.93	10.27	0.58	0.34
1-โพรพานอล	21.34	19.19	18.36	19.63	1.71	1.27
2-โพรพานอล	17.78	12.90	12.37	14.35	3.43	1.98







ตารางที่ ง-4 อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทีก)	0.47	0.50	0.50	0.49	1.17	2.08
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)						
มวลสารตั้งต้น (กรัม)	140	150	149	146	2.38	4.24
	มวลผลิตภัณฑ์					
วัฏภาคน้ำ (กรัม)	135	134	134	134	0.50	0.25
วัฏภาคสารอินทรีย์ (กรัม)	-	-	-	-	-	-
ร้อยละมวลสูญเสีย	3.48	10.39	9.95	7.94	2.45	4.46
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	56.99	52.02	58.51	55.84	2.67	3.82
	ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์					
อะซีทอล	1.56	1.44	1.45	1.49	0.08	0.04
1,2-โพรเพนไดออล	7.52	7.71	6.79	7.34	0.37	0.55
อะซีโตน	2.91	3.01	3.34	3.08	0.26	0.18
1-โพรพานอล	12.23	11.40	11.35	11.66	0.57	0.31
2-โพรพานอล	0.50	0.53	0.59	0.54	0.05	0.04

ตารางที่ ง-5 อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทีก)	0.50	0.49	0.50	0.49	0.50	0.75
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)						
มวลสารตั้งต้น (กรัม)	147	144	148	147	1.02	1.52
					มวลผลิตภัณฑ์	
วัฏภาคน้ำ (กรัม)	86	92	124	101	23.18	14.57
วัฏภาคสารอินทรีย์ (กรัม)	13	11	8	11	21.88	25.00
ร้อยละมวลสูญเสีย	41.62	36.26	16.25	31.38	10.24	15.13
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	92.34	91.38	84.45	89.39	2.95	4.94
					ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์	
อะซีทอล	0.99	0.98	2.06	1.34	0.72	0.36
1,2-โพรเพนไดออล	2.06	2.97	4.08	3.04	1.04	0.98
อะซีโตน	3.26	3.55	4.43	3.75	0.69	0.49
1-โพรพานอล	8.00	9.68	11.29	9.66	1.64	1.66
2-โพรพานอล	0.63	0.61	0.64	0.63	0.01	0.02







ตารางที่ จ-3 อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทีก)	0.50	0.49	0.50	0.49	0.08	0.17
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)						
มวลสารตั้งต้น (กรัม)	147	147	147	147	0.17	0.34
	มวลผลิตภัณฑ์					
วัฏภาคน้ำ (กรัม)	131	135	135	134	1.00	2.00
วัฏภาคสารอินทรีย์ (กรัม)	-	-	-	-	-	-
ร้อยละมวลสูญเสีย	11.07	7.89	8.36	9.11	1.97	1.22
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	34.20	29.25	29.71	31.05	3.14	1.80
	ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์					
อะซีทอล	0.50	0.50	0.46	0.49	0.02	0.03
1,2-โพรเพนไดออล	15.33	22.62	20.61	19.53	3.09	4.21
อะซีโตน	2.04	1.72	1.66	1.81	0.23	0.14
1-โพรพานอล	17.06	17.15	17.39	17.20	0.19	0.14
2-โพรพานอล	1.37	1.46	2.96	1.93	1.03	0.56

ตารางที่ จ-4 อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทีก)	0.49	0.45	0.49	0.48	1.25	2.50
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)						
มวลสารตั้งต้น (กรัม)	146	135	146	142	2.62	5.24
	มวลผลิตภัณฑ์					
วัฏภาคน้ำ (กรัม)	115	105	123	114	7.58	8.16
วัฏภาคสารอินทรีย์ (กรัม)	-	-	-	-	-	-
ร้อยละมวลสูญเสีย	21.14	22.03	15.65	19.61	2.42	3.95
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	60.30	68.64	64.39	64.44	4.20	4.15
	ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์					
อะซีทอล	0.75	0.68	0.83	0.76	0.08	0.07
1,2-โพรเพนไดออล	5.95	6.32	7.63	6.63	1.00	0.68
อะซีโตน	2.67	2.84	3.24	2.92	0.32	0.25
1-โพรพานอล	14.11	16.33	16.11	15.52	0.81	1.40
2-โพรพานอล	0.88	1.00	0.98	0.95	0.05	0.07

ตารางที่ จ-5 อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทีก)	0.47	0.48	0.50	0.48	1.75	1.50
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)						
มวลสารตั้งต้น (กรัม)	138	142	148	143	3.65	3.13
	มวลผลิตภัณฑ์					
วัฏภาคน้ำ (กรัม)	82	82	92	85	7.81	3.91
วัฏภาคสารอินทรีย์ (กรัม)	23	22	21	22	4.55	4.55
ร้อยละมวลสูญเสีย	40.74	42.30	37.86	40.30	2.00	2.44
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	99.51	99.15	94.63	96.43	2.72	1.79
	ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์					
อะซีทอล	0.19	0.09	0.18	0.15	0.04	0.06
1,2-โพรเพนไดออล	0.46	0.24	0.95	0.55	0.40	0.31
อะซีโตน	2.73	2.85	3.29	2.96	0.34	0.23
1-โพรพานอล	11.51	12.77	12.85	12.38	0.47	0.87
2-โพรพานอล	1.34	1.95	1.73	1.67	0.27	0.33



ตารางที่ ฉ-2 อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทีก)	0.48	0.50	0.49	0.49	1.00	0.75
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)	4.21	4.19	4.29	4.23	1.40	0.97
มวลสารตั้งต้น (กรัม)	144	149	145	146	2.04	1.53
	มวลผลิตภัณฑ์					
วิญญาณ้ำ (กรัม)	120	105	106	110	8.76	4.83
วิญญาณสารอินทรีย์ (กรัม)	-	-	-	-	-	-
ร้อยละมวลสูญเสีย	16.43	29.44	16.94	14.27	5.17	7.84
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	21.21	19.23	18.88	19.77	1.44	0.89
	ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์					
อะซีทอล	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2-โพรเพนไดออล	20.08	16.31	17.22	17.87	2.21	1.55
อะซีโตน	0.58	0.45	0.48	0.50	0.08	0.05
1-โพรพานอล	13.34	11.70	12.34	12.46	0.88	0.76
2-โพรพานอล	0.94	0.80	0.84	0.86	0.08	0.06

ตารางที่ ฉ-3 อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทีก)	0.50	0.49	0.48	0.46	3.17	5.58
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)	4.24	4.00	4.28	4.17	2.62	4.09
มวลสารตั้งต้น (กรัม)	146	145	143	145	1.05	1.30
	มวลผลิตภัณฑ์					
วิญญาณ้ำ (กรัม)	124	118	105	116	7.20	9.22
วิญญาณสารอินทรีย์ (กรัม)	-	-	-	-	-	-
ร้อยละมวลสูญเสีย	15.21	18.67	26.50	20.12	6.37	4.91
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	46.16	38.29	37.20	40.55	5.61	3.35
	ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์					
อะซีทอล	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2-โพรเพนไดออล	22.54	23.50	19.40	21.81	1.69	2.41
อะซีโตน	1.65	1.27	1.16	1.36	0.29	0.20
1-โพรพานอล	18.11	20.60	18.92	19.21	1.38	1.10
2-โพรพานอล	2.96	1.88	1.71	2.18	0.77	0.48



ตารางที่ ฉ-4 อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทีก)	0.46	0.52	0.51	0.49	2.08	3.67
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)	4.22	4.17	4.37	4.25	2.74	1.96
มวลสารตั้งต้น (กรัม)	136	153	152	147	4.22	7.42
	มวลผลิตภัณฑ์					
วิญญาณ้ำ (กรัม)	104	120	119	114	4.99	9.10
วิญญาณสารอินทรีย์ (กรัม)	-	-	-	-	-	-
ร้อยละมวลสูญเสีย	23.69	21.70	21.59	22.33	1.36	0.73
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	75.87	74.55	75.79	75.41	0.47	0.85
	ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์					
อะซีทอล	0.28	0.31	0.25	0.28	0.03	0.03
1,2-โพรเพนไดออล	7.99	9.16	6.78	7.98	1.18	1.19
อะซีโตน	2.76	2.68	2.68	2.70	0.05	0.03
1-โพรพานอล	20.34	21.47	21.63	21.15	0.48	0.81
2-โพรพานอล	2.39	2.51	2.29	2.40	0.11	0.11

ตารางที่ ฉ-5 อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทีก)	0.50	0.50	0.51	0.50	0.67	1.33
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)	4.23	4.15	4.09	4.16	1.76	1.60
มวลสารตั้งต้น (กรัม)	150	148	152	150	1.32	1.16
	มวลผลิตภัณฑ์					
วิญญาณ้ำ (กรัม)	89	92	88	90	2.60	1.86
วิญญาณสารอินทรีย์ (กรัม)	6	4	9	6	42.11	36.84
ร้อยละมวลสูญเสีย	40.49	37.86	42.02	40.12	1.90	2.26
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	99.78	99.78	100.0	99.85	0.15	0.07
	ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์					
อะซีทอล	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2-โพรเพนไดออล	0.87	0.98	0.91	0.92	0.06	0.05
อะซีโตน	0.77	1.10	1.05	0.97	0.13	0.20
1-โพรพานอล	14.41	15.15	14.43	14.66	0.49	0.26
2-โพรพานอล	1.53	2.03	1.91	1.82	0.20	0.29

**ภาคผนวก ข**  
**ประมวลผลการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมฟอสฟอรัส**  
**ความดัน 30 บาร์**

ตารางที่ ข-1 อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทีก)	0.50	0.50	0.49	0.50	0.67	1.34
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)	4.26	4.23	4.13	4.21	1.20	1.80
มวลสารตั้งต้น (กรัม)	150	149	148	149	0.67	0.67
มวลผลิตภัณฑ์						
วัฏภาคน้ำ (กรัม)	145	145	145	145	0.00	0.00
วัฏภาคสารอินทรีย์ (กรัม)	-	-	-	-	-	-
ร้อยละมวลสูญเสีย	3.33	2.68	2.03	2.68	0.65	0.98
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	12.63	14.26	14.92	13.94	0.98	1.30
ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์						
อะซีทอล	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2-โพรเพนไดออล	45.36	43.41	42.39	43.72	1.64	1.33
อะซีโตน	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1-โพรพานอล	6.85	5.26	4.91	5.67	1.18	0.77
2-โพรพานอล	1.58	1.33	1.29	1.40	0.18	0.11

ตารางที่ ช-2 อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทีก)	0.49	0.49	0.49	0.49	0.61	0.41
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)	4.17	4.15	4.13	4.15	0.52	0.46
มวลสารตั้งต้น (กรัม)	148	148	147	146	0.68	1.37
	มวลผลิตภัณฑ์					
วัฏภาคน้ำ (กรัม)	147	147	144	146	0.68	1.37
วัฏภาคสารอินทรีย์ (กรัม)	-	-	-	-	-	-
ร้อยละมวลสูญเสีย	0.68	0.68	2.04	1.13	0.91	0.46
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	30.12	29.91	28.63	29.55	0.57	0.93
	ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์					
อะซีทอล	2.34	2.26	2.27	2.29	0.05	0.03
1,2-โพรเพนไดออล	38.93	39.75	42.26	40.32	1.94	1.38
อะซีโตน	1.74	1.91	1.99	1.88	0.11	0.14
1-โพรพานอล	6.16	6.60	6.99	6.58	0.41	0.42
2-โพรพานอล	1.47	1.61	1.71	1.60	0.11	0.12

ตารางที่ ช-3 อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทีก)	0.49	0.49	0.49	0.49	0.00	0.00
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)	4.17	4.15	4.13	4.15	0.52	0.46
มวลสารตั้งต้น (กรัม)	148	148	148	148	0.00	0.00
	มวลผลิตภัณฑ์					
วัฏภาคน้ำ (กรัม)	142	142	140	141	0.47	0.94
วัฏภาคสารอินทรีย์ (กรัม)	-	-	-	-	-	-
ร้อยละมวลสูญเสีย	4.05	4.05	5.41	4.50	0.90	0.45
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	57.71	54.21	53.09	55.01	2.71	1.91
	ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์					
อะซีทอล	2.51	2.57	2.74	2.61	0.13	0.09
1,2-โพรเพนไดออล	20.04	20.49	22.72	21.08	1.64	1.05
อะซีโตน	3.40	3.63	4.06	3.70	0.36	0.30
1-โพรพานอล	8.00	8.36	8.95	8.44	0.52	0.44
2-โพรพานอล	1.82	1.94	1.89	1.88	0.06	0.06

ตารางที่ ช-4 อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทีก)	0.49	0.49	0.49	0.49	0.48	0.54
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)	4.17	4.15	4.13	4.15	0.52	0.46
มวลสารตั้งต้น (กรัม)	148	148	148	148	0.00	0.00
	มวลผลิตภัณฑ์					
วัฏภาคน้ำ (กรัม)	137	134	135	135	1.23	0.99
วัฏภาคสารอินทรีย์ (กรัม)	27	16	16	20	37.29	18.64
ร้อยละมวลสูญเสีย	7.43	9.46	8.78	8.56	0.90	1.13
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	88.59	82.96	81.41	84.32	4.27	2.91
	ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์					
อะซีทอล	2.36	2.59	2.74	2.56	0.18	0.20
1,2-โพรเพนไดออล	7.25	8.42	8.35	8.00	0.41	0.76
อะซีโตน	4.93	4.30	4.26	4.50	0.43	0.23
1-โพรพานอล	10.71	11.70	11.87	11.42	0.44	0.72
2-โพรพานอล	2.13	2.23	2.33	2.23	0.10	0.10

ตารางที่ ช-5 อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทีก)	0.50	0.50	0.49	0.50	0.67	1.34
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)	4.26	4.23	4.13	4.21	1.20	1.80
มวลสารตั้งต้น (กรัม)	150	148	149	149	0.67	0.67
	มวลผลิตภัณฑ์					
วัฏภาคน้ำ (กรัม)	122	123	124	123	0.81	0.81
วัฏภาคสารอินทรีย์ (กรัม)	30	32	35	32	8.25	7.22
ร้อยละมวลสูญเสีย	18.67	16.89	16.78	17.45	1.22	0.67
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	100	100	100	100	0.25	0.45
	ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์					
อะซีทอล	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2-โพรเพนไดออล	1.98	2.03	1.96	1.99	0.04	0.03
อะซีโตน	3.79	4.17	4.82	4.26	0.56	0.47
1-โพรพานอล	12.50	12.25	12.09	12.28	0.22	0.19
2-โพรพานอล	2.48	2.67	2.72	2.62	0.09	0.14

**ภาคผนวก ข**  
**ประมวลผลการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมฟอสฟอรัส**  
**ความดัน 50 บาร์**

ตารางที่ ข-1 อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทีก)	0.49	0.49	0.50	0.49	0.47	0.54
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)	4.17	4.15	4.13	4.15	0.52	0.46
มวลสารตั้งต้น (กรัม)	147	148	146	147	0.68	0.68
มวลผลิตภัณฑ์						
วัฏภาคน้ำ (กรัม)	141	139	138	139	1.20	0.96
วัฏภาคสารอินทรีย์ (กรัม)	-	-	-	-	-	-
ร้อยละมวลสูญเสีย	4.08	6.08	5.48	5.21	0.87	1.13
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	7.98	7.18	9.50	8.22	1.28	1.04
ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์						
อะซีทอล	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2-โพรเพนไดออล	35.47	59.47	46.54	47.16	12.31	11.69
อะซีโตน	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1-โพรพานอล	12.07	15.20	11.42	12.90	2.30	1.48
2-โพรพานอล	3.16	4.12	3.16	3.48	0.64	0.32



ตารางที่ ซ-2 อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทีก)	0.50	0.49	0.49	0.49	1.35	0.68
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)	4.26	4.15	4.13	4.18	1.88	1.14
มวลสารตั้งต้น (กรัม)	149	148	148	148	0.45	0.22
	มวลผลิตภัณฑ์					
วัฏภาคน้ำ (กรัม)	147	146	147	147	0.23	0.45
วัฏภาคสารอินทรีย์ (กรัม)	-	-	-	-	-	-
ร้อยละมวลสูญเสีย	1.34	1.35	0.68	1.12	0.23	0.45
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	24.76	24.29	23.47	24.17	0.59	0.70
	ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์					
อะซีทอล	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2-โพรเพนไดออล	53.57	47.71	48.07	49.78	3.78	2.07
อะซีโตน	1.43	1.27	1.31	1.33	0.10	0.07
1-โพรพานอล	9.05	8.86	9.21	9.04	0.17	0.18
2-โพรพานอล	2.66	2.60	2.72	2.66	0.06	0.06

ตารางที่ ซ-3 อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทีก)	0.49	0.50	0.50	0.50	0.67	1.34
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)	4.17	4.23	4.22	4.21	0.61	0.82
มวลสารตั้งต้น (กรัม)	148	150	149	149	0.67	0.67
	มวลผลิตภัณฑ์					
วัฏภาคน้ำ (กรัม)	145	145	145	145	0.00	0.00
วัฏภาคสารอินทรีย์ (กรัม)	-	-	-	-	-	-
ร้อยละมวลสูญเสีย	2.03	3.33	2.68	2.68	0.65	0.65
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	48.94	49.79	48.10	48.95	0.85	0.85
	ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์					
อะซีทอล	1.39	1.43	1.43	1.41	0.01	0.02
1,2-โพรเพนไดออล	44.44	45.74	19.93	16.70	3.23	2.27
อะซีโตน	4.05	3.28	4.27	3.87	0.40	0.59
1-โพรพานอล	23.48	22.60	25.76	23.95	1.81	1.35
2-โพรพานอล	4.52	3.76	4.12	4.13	0.38	0.37

ตารางที่ ซ-4 อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทีก)	0.49	0.49	0.49	0.49	0.00	0.00
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)	4.17	4.15	4.13	4.15	0.52	0.46
มวลสารตั้งต้น (กรัม)	151	150	148	150	0.89	1.11
	มวลผลิตภัณฑ์					
วัฏภาคน้ำ (กรัม)	135	133	135	134	0.50	0.99
วัฏภาคสารอินทรีย์ (กรัม)	6	5	4	5	20.00	20.00
ร้อยละมวลสูญเสีย	10.60	11.33	8.78	10.24	1.10	1.45
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	65.65	62.35	62.52	63.51	2.14	1.16
	ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์					
อะซีทอล	0.68	0.69	0.66	0.68	0.01	0.02
1,2-โพรเพนไดออล	7.57	7.08	7.62	7.43	0.20	0.34
อะซีโตน	1.59	1.39	1.58	1.52	0.07	0.13
1-โพรพานอล	6.92	6.65	6.57	6.71	0.21	0.15
2-โพรพานอล	2.03	2.42	1.92	2.12	0.60	0.20

ตารางที่ ซ-5 อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทีก)	0.50	0.49	0.49	0.49	0.88	0.95
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)	4.17	4.15	4.13	4.15	0.52	0.46
มวลสารตั้งต้น (กรัม)	147	147	147	147	0.00	0.00
	มวลผลิตภัณฑ์					
วัฏภาคน้ำ (กรัม)	133	135	134	134	0.75	0.75
วัฏภาคน้ำมันอินทรีย์ (กรัม)	44	39	34	39	12.82	12.82
ร้อยละมวลสูญเสีย	9.52	8.16	8.84	8.84	0.68	0.68
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	99.02	8.16	8.84	8.84	0.68	0.68
	ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์					
อะซีทอล	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2-โพรเพนไดออล	0.55	2.08	0.69	1.10	0.97	0.56
อะซีโตน	1.42	1.82	1.85	1.70	0.16	0.28
1-โพรพานอล	3.65	3.72	3.76	3.71	0.05	0.06
2-โพรพานอล	1.03	1.01	1.013	1.06	0.07	0.04

**ภาคผนวก ฉ**  
**ประมวลผลการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมฟอสฟอรัส**  
**ความดัน 70 บาร์**

ตารางที่ ฉ-1 อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทีก)	0.49	0.50	0.50	0.50	0.67	1.34
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)	4.17	4.26	4.23	4.22	0.94	1.09
มวลสารตั้งต้น (กรัม)	147	148	146	147	0.68	0.68
มวลผลิตภัณฑ์						
วัฏภาคน้ำ (กรัม)	141	139	138	139	1.10	0.96
วัฏภาคสารอินทรีย์ (กรัม)	-	-	-	-	-	-
ร้อยละมวลสูญเสีย	4.08	6.08	5.65	5.21	0.87	1.13
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	6.02	5.65	6.22	5.96	0.26	0.31
ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ์						
อะซีทอล	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2-โพรเพนไดออล	41.49	41.92	39.27	40.89	1.03	1.62
อะซีโตน	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1-โพรพานอล	13.21	12.33	10.08	11.88	1.34	1.79
2-โพรพานอล	3.74	3.61	3.18	3.51	0.23	0.33

ตารางที่ ฅ-2 อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทึ)	0.49	0.49	0.50	0.49	1.35	0.68
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)	4.17	4.15	4.23	4.18	1.02	0.80
มวลสารตั้งต้น (กรัม)	149	148	148	148	0.45	0.22
	มวลผลิตภัณฑ					
วัฏภาคน้ำ (กรัม)	147	146	147	147	0.23	0.45
วัฏภาคสารอินทรีย์ (กรัม)	-	-	-	-	-	-
ร้อยละมวลสูญเสีย	1.34	1.35	0.68	1.12	0.23	0.45
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	22.22	21.97	20.85	21.68	0.54	0.83
	ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ					
อะซีทอล	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2-โพรเพนไดออล	47.66	52.35	52.52	50.85	1.68	3.18
อะซีโตน	0.90	0.91	1.02	0.95	0.07	0.04
1-โพรพานอล	10.51	10.39	10.32	10.40	0.10	0.09
2-โพรพานอล	3.49	3.55	3.36	3.47	0.08	0.10

ตารางที่ ฅ-3 อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทึ)	0.49	0.50	0.50	0.50	0.67	1.34
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)	4.17	4.26	4.23	4.22	0.94	1.09
มวลสารตั้งต้น (กรัม)	148	150	149	149	0.67	0.67
	มวลผลิตภัณฑ					
วิญญาณน้ำ (กรัม)	145	145	145	145	0.00	0.00
วิญญาณสารอินทรีย์ (กรัม)	-	-	-	-	-	-
ร้อยละมวลสูญเสีย	2.03	3.33	2.68	2.68	0.65	0.65
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	47.79	45.98	45.06	46.28	1.51	1.22
	ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ					
อะซีทอล	0.88	0.85	0.77	0.83	0.05	0.07
1,2-โพรเพนไดออล	40.99	43.04	45.88	43.31	2.58	2.31
อะซีโตน	2.16	1.84	2.16	2.05	0.11	0.21
1-โพรพานอล	20.45	19.20	22.85	20.83	2.02	1.63
2-โพรพานอล	5.29	4.88	5.11	5.09	0.20	0.22

ตารางที่ ฅ-4 อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทึ)	0.49	0.50	0.51	0.50	1.34	1.67
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)	4.17	4.26	4.23	4.22	0.94	1.09
มวลสารตั้งต้น (กรัม)	151	150	148	150	0.89	1.11
	มวลผลิตภัณฑ					
วิญญาณ้ำ (กรัม)	135	133	135	134	0.50	0.99
วิญญาณสารอินทรีย์ (กรัม)	14	11	6	10	35.48	41.94
ร้อยละมวลสูญเสั	10.60	11.33	8.78	10.24	1.10	1.45
ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สารตั้งต้น	76.95	74.17	70.60	73.91	3.05	3.31
	ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ					
อะซีทอล	0.28	0.33	0.33	0.31	0.02	0.03
1,2-โพรเพนไดออล	5.42	7.39	7.47	6.76	0.71	1.34
อะซีโตน	1.12	1.31	1.06	1.16	0.15	0.10
1-โพรพานอล	5.19	5.65	5.15	5.33	0.32	0.18
2-โพรพานอล	1.67	1.73	1.74	1.71	0.03	0.04



ตารางที่ ฅ-5 อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส

ข้อมูล	ลำดับตัวอย่าง			ค่าเฉลี่ย	ร้อยละความ	ร้อยละความ
	1	2	3		คลาดเคลื่อน	คลาดเคลื่อน
					เชิงบวก	เชิงลบ
อัตราไหลของเหลว (มิลลิลิตร/นาทึ)	0.50	0.50	0.51	0.50	0.86	0.73
อัตราไหลแก๊ส (มิลลิลิตร/ วินาที)	4.26	4.26	4.23	4.25	0.27	0.52
มวลสารตั้งต้น (กรัม)	147	147	147	147	0.00	0.00
	มวลผลิตภัณฑ					
วัญภาคน้ำ (กรัม)	133	135	134	134	0.75	0.75
วัญภาคนสารอินทรีย์ (กรัม)	44	39	34	39	12.82	12.82
ร้อยละมวลสูญเสั	9.52	8.16	8.84	8.84	0.68	0.68
ร้อยละการเปลัยนแปลง สารตั้งต้น	98.37	95.11	95.35	96.28	2.09	1.17
	ร้อยละเลือกเกิดผลิตภัณฑ					
อะซีทอล	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2-โพรเพนไดออล	0.89	0.88	0.84	0.87	0.02	0.03
อะซีโตน	1.08	1.26	1.27	1.20	0.07	0.13
1-โพรพานอล	3.09	3.72	3.22	3.34	0.37	0.25
2-โพรพานอล	0.96	1.18	0.93	1.02	0.16	0.09

