

ไฮโดรต็อกซีจีเนชั่นของก้วยอะคอลและน้ำมันชีวภาพบนนิกเกิลโพลีไดนิม/เซอร์โคเนีย-อะลูมินา



นางสาวชนิสรา แผ่นผา

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

HYDRODEOXYGENATION OF GUAIACOL AND BIO-OIL OVER NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2017

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ไฮโดรดีออกซีจีเนชันของก้วยอะคอลและน้ำมันชีวภาพบน นิกเกิลโมลิบดีนัม/เซอร์โคเนีย-อะลูมินา
โดย	นางสาวชนิสรา แผ่นผา
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา ใหญ่ชีระนันท์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คุณลธาร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา ใหญ่ชีระนันท์)

..... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนาธิป สามารถ)

ชนิสรุา แผล่นผา : ไฮโดรดีออกซีจีเนชันของก้วยอะคอลและน้ำมันชีวภาพบนนิกเกิลโมลิบดีนัม/เซอร์โคเนีย-อะลูมินา (HYDRODEOXYGENATION OF GUAIACOL AND BIO-OIL OVER NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) อ.ที่ปริักษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร.นพิตา ธิญชีระนันท์ , 108 หน้า.

งานวิจัยนี้ต้องการสังเคราะห์และศึกษาอิทธิพลของตัวรองรับ ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมบนตัวรองรับผสมเซอร์โคเนีย-อะลูมินา (NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) เพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันของก้วยอะคอลและน้ำมันชีวภาพ โดยทำการสังเคราะห์ตัวรองรับผสมเซอร์โคเนียและอะลูมินาที่อัตราส่วนโดยโมลเซอร์โคเนียต่ออะลูมินา (ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) เท่ากับ 0/1 1/4 2/3 4/1 และ 1/0 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method) จากนั้นสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo บนตัวรองรับผสมเซอร์โคเนีย-อะลูมินา ด้วยวิธีอิมเพรกเนชัน (impregnation method) โดยใช้นิกเกิล 3.3% และโมลิบดีนัม 15% โดยน้ำหนักของตัวรองรับ ศึกษาภาวะในการไฮโดรดีออกซีจีเนชัน ได้แก่ ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น (10-30 บาร์) และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา (2-6 ชม.) ก่อนทำปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาถูกรีดักชัน (reduction) แบบอิน-ซิตู (in-situ) ที่ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ อุณหภูมิ 400 °ซ เป็นเวลา 2 ชม. ทำไฮโดรดีออกซีจีเนชันที่อุณหภูมิ 300 °ซ ควบคุมอัตราการกวนอยู่ที่ 400 รอบ/นาที จากการศึกษาพบว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก้วยอะคอลและปริมาณฟินอลมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ ZrO<sub>2</sub> เพิ่มขึ้น แต่สามารถยับยั้งการเกิดโค้กบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้เมื่อเทียบกับการใช้ตัวรองรับ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในส่วนของภาวะในการทำปฏิกิริยาพบว่า ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นส่งผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3 โดยเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ค่าการเปลี่ยนแปลงก้วยอะคอลและปริมาณฟินอลมีแนวโน้มสูงขึ้น และสามารถยับยั้งเกิดการคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ สำหรับผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวมีค่าการเปลี่ยนแปลงก้วยอะคอล ปริมาณฟินอล และการเกิดโค้กบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เมื่อศึกษากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3 ต่อไฮโดรดีออกซีจีเนชันของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสของซีเลื้อยและปริมาณคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3 สามารถลดปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพจาก 55.9 เป็น 35.3% โดยน้ำหนัก จึงทำให้ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพมีค่าสูงขึ้นจาก 13.5 เป็น 22.8 เมกะจูล/กิโลกรัม

ภาควิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อ อ.ที่ปริักษาหลัก .....

ปีการศึกษา 2560

# # 5871931023 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: HYDRODEOXYGENATION, BIO-OIL, COMPOSITE SUPPORT

CHANISARA PHANPA: HYDRODEOXYGENATION OF GUAIACOL AND BIO-OIL OVER NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. ADVISOR: ASSOC. PROF. NAPIDA HINCHIRANAN, Ph.D., 108 pp.

The influence of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite oxides used as the support on the activity of NiMo catalyst was studied via hydrodeoxygenation (HDO) of guaiacol (GUA) and bio-oil. In this research, a series of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite supported with ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratios of 0/1, 1/4, 2/3, 4/1 and 1/0 was synthesized by hydrothermal method. Then the NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were prepared using the sequential impregnation method using 3.3 wt% Ni and 15.0 wt% Mo. The effect of HDO parameters: initial H<sub>2</sub> pressure (10-30 bar) and reaction times (2-6 h) on catalytic activity were investigated. Before HDO process, the catalysts were in-situ reduced under 10 bar initial H<sub>2</sub> pressure at 400 °C for 2h. The HDO was conducted at 300°C under the stirring rate of 400 rpm. The results showed that the NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts provided the lower GUA conversion and yield of phenol than NiMo/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. However, this catalyst could inhibit the coke formation during the HDO of GUA. For the effect of initial H<sub>2</sub> pressure, it was found that the use of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support with a molar ratio of 2/3 for NiMo catalyst showed the increasing GUA conversion and yield of phenol with increasing the initial H<sub>2</sub> pressure from 10 to 30 bar. In addition, the NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3 could inhibit the coke when the initial H<sub>2</sub> pressure was higher. To consider the effect of reaction time, the increase in the reaction time induced the higher GUA conversion, yield of phenol and coke formation on surface of catalysts. For the study of HDO of real bio-oil derived from pyrolysis sawdust powder, it was observed that the use of NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3 could reduce oxygen content of bio-oil from 55.9 to 35.3 wt% resulting the higher heating value from 13.5 to 22.8 MJ/kg.

Department: Chemical Technology      Student's Signature .....

Field of Study: Chemical Technology      Advisor's Signature .....

Academic Year: 2017

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เรื่อง ไฮโดรต็อกซีจีเนซิสของกัวอะคอลและน้ำมันชีวภาพบนนิเกิลโพลีบดัด/เซอร์โคเนีย-อะลูมินา ฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีด้วยความเมตตาและความช่วยเหลืออย่างดียิ่ง และคำแนะนำต่างๆจากหลายท่าน ผู้วิจัยต้องขอขอบคุณบุคคลหลายท่าน ที่ได้ให้ความสนับสนุนและช่วยเหลือในงานวิจัยครั้งนี้ ดังต่อไปนี้

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา หิณชี่ระนันท์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่กรุณาให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทางและแนวความคิดต่างๆที่เป็นประโยชน์ต่อการทำงานวิจัย รวมทั้งให้กำลังใจผู้วิจัยด้วยความเมตตาตั้งแต่เริ่มต้นทำงานวิจัยจนสำเร็จ

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชลธारा ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. หนาธิป สามารถ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์จากนอกรมหาวิทยาลัย ที่กรุณาสละเวลามาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ ทุนอุดหนุนการศึกษาสำหรับผู้ช่วยวิจัยระดับปริญญาโทจากศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (PETROMAT) และสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (Nation Research Council of Thailand) ภายใต้โครงการ "ไฟโรไลซิสเชิงเร่งปฏิกิริยาของชีวมวลตามด้วยไฮโดรต็อกซีจีเนซิสในการผลิตเชื้อเพลิงขนส่งคุณภาพสูง" (กบง./2558-104 และ วช.(อ)(กบง.)/146/2560) ที่สนับสนุนทุนวิจัยตลอดการศึกษา

ขอขอบคุณ คณาจารย์ และเจ้าหน้าที่ของภาควิชาเคมีเทคนิคทุกคนที่ได้ช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการดำเนินงานวิจัยอย่างดีมาโดยตลอด

ขอขอบคุณ เพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ทุกคนทั้งในภาควิชาเคมีเทคนิคและนอกภาควิชาที่ให้ความช่วยเหลือ ตลอดจนให้กำลังใจในการทำงานวิจัยมาโดยตลอด

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา พี่น้อง ครอบครัวแผ่นดิน ที่คอยเป็นกำลังใจและให้การสนับสนุนทุกสิ่งทุกอย่างเสมอมา จนผู้วิจัยสามารถสำเร็จการศึกษาไปได้ด้วยดี

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญรูป .....	ฎ
สารบัญตาราง.....	ฅ
บทที่ 1 บทนำ .....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย .....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย .....	4
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	4
1.4 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	5
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	6
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	7
2.1 น้ำมันชีวภาพ .....	7
2.1.1 น้ำ.....	8
2.1.2 ออกซิเจน .....	8
2.1.3 ความหนืด.....	8
2.1.4 ความเป็นกรด (acidity).....	9
2.1.5 ค่าความร้อน .....	9
2.1.6 เถ้า (ash).....	9
2.1.7 กวैयाคอล (guaiacol, GUA).....	9
2.2 ไฮโดรตี้ออกซิจีเนชัน .....	10

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรตีด็อกซีจีเนชัน .....	10
2.3.1 ตัวรองรับ (support) .....	11
2.3.2 การเตรียมตัวรองรับ .....	12
2.3.2.1 การตกตะกอน (precipitation) .....	12
2.3.2.2 ไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) .....	13
2.4 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	14
2.4.1 การเกิดโค้ก (coking) .....	15
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	16
บทที่ 3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง .....	23
3.1 สารตั้งต้นและสารเคมี .....	23
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง .....	24
3.3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย .....	26
3.3.1 การเตรียมตัวรองรับ .....	26
3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา .....	27
3.3.3 ไฮโดรตีด็อกซีจีเนชันของกวยอะคอล .....	28
3.3.4 การเตรียมน้ำมันชีวภาพ .....	29
3.3.5 ไฮโดรตีด็อกซีจีเนชันของน้ำมันชีวภาพ .....	30
3.3.6 การวิเคราะห์ลักษณะและองค์ประกอบของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา .....	31
3.3.7 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวหลังจากไฮโดรตีด็อกซีจีเนชัน .....	36
3.3.8 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของแข็งหลังจากไฮโดรตีด็อกซีจีเนชัน .....	39
3.4 การคำนวณการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ (ของแข็ง แก๊ส ของเหลว) ผลิตได้ผลิตภัณฑ์ และ ค่าการเลือกเกิดขององค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลว .....	41
3.4.1 การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ (ของแข็ง แก๊ส ของเหลว) .....	41



3.4.2 ค่าการเลือกเกิดและผลได้ขององค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลว .....	41
3.4.3 ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพก่อนและหลังปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชัน .....	42
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง .....	43
4.1 การวิเคราะห์สมบัติของตัวรองรับ.....	43
4.1.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัวรองรับ.....	43
4.1.3 ความเป็นกรดของตัวรองรับ.....	47
4.2 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม (NiMo).....	50
4.2.1 วัฏภาคของโลหะกัมมันต์ ขนาดผลึก และปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่ง ปฏิกิริยา.....	50
4.2.2 อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	53
4.3 ผลของปัจจัยต่างๆต่อไฮโดรดีออกซีจีเนชันของก้วยอะคอล .....	56
4.3.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ $ZrO_2/Al_2O_3$ .....	56
4.3.2 ผลของความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น .....	61
4.3.3 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา .....	64
4.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันเร่งปฏิกิริยาด้วย $NiMo/ZrO_2-Al_2O_3$ .....	67
4.5 การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของคาร์บอนที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่ง ปฏิกิริยาหลังไฮโดรดีออกซีจีเนชันของก้วยอะคอล.....	69
4.6 ไฮโดรดีออกซีจีเนชันของน้ำมันชีวภาพ.....	70
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ .....	76
5.1 สรุปผลการทดลอง .....	76
5.1.1 สมบัติของตัวรองรับ.....	76
5.1.2 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	76
5.1.3 ผลการไฮโดรดีออกซีจีเนชันของก้วยอะคอล .....	77
5.1.4 ไฮโดรดีออกซีจีเนชันของน้ำมันชีวภาพเร่งปฏิกิริยาด้วย $NiMo/ZrO_2-Al_2O_3$ 2/3 .....	77

5.2 ข้อเสนอแนะ .....	78
รายการอ้างอิง .....	79
ภาคผนวก.....	85
ภาคผนวก ก. การคำนวณการเตรียมตัวรองรับ.....	86
ภาคผนวก ข. การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	87
ภาคผนวก ค. การคำนวณ .....	89
ภาคผนวก ง. ข้อมูลการทดลอง .....	96
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	108



## สารบัญรูป

รูปที่ 1.1 ตัวอย่างของปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [6].....	2
รูปที่ 1.2 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกัวอะคอล [4] .....	3
รูปที่ 2.1 กัวอะคอล [4].....	9
รูปที่ 2.2 การเสื่อมสภาพของตัวรองรับบนตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS ต่อเวลาในการทำปฏิกิริยา [20].....	15
รูปที่ 2.3 ค่าการเลือกสรรของชนิดผลิตภัณฑ์หลัก (A) hydrocarbons และ (B) oxygenates ต่อการเปลี่ยนแปลงสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ( Ni/Ni+Mo = 0.3), Mo และ Ni ที่ภาวะอุณหภูมิ 260-280 °ซ, ความดัน 3.5 เมกะปาสคาล [9].....	17
รูปที่ 2.4 ภาพถ่าย TME ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่างกัน [28] .....	18
รูปที่ 2.5 การเปลี่ยนแปลงกัวอะคอลเป็นไซโคลเฮกเซนบนตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ฟังก์ชัน [31].....	19
รูปที่ 2.6 (a) ผลได้ผลิตภัณฑ์ของการเปลี่ยนแปลงกัวอะคอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Rh/SiAl ที่ T1, Rh/SiAl เต็มเวลา, Rh/ZrO <sub>2</sub> , Rh/ZrO <sub>2</sub> +SiAl และ SiAl ที่อุณหภูมิ 250°ซ ความดัน 40 บาร์ รอบการหมุน 1,000 rpm (b) การเปลี่ยนแปลงกัวอะคอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Rh/SiAl และ SiAl เมื่อความดันและอุณหภูมิสูงขึ้น (c) ผลของอุณหภูมิต่อผลได้ผลิตภัณฑ์ที่ความดัน 40 บาร์ รอบการหมุน 1,000 rpm [31] .....	19
รูปที่ 2.7 ผลของการเติม ZrO <sub>2</sub> ในปริมาณที่ต่างกันในตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ต่อผลิตภัณฑ์และโค้กในปฏิกิริยามีเทน/คาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์ม ที่อุณหภูมิ 700°ซ และ CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> เท่ากับ 1:1.25 [11].....	20
รูปที่ 2.8 (a) การเปลี่ยนแปลงมีเทน และ (b) การเปลี่ยนแปลงคาร์บอนไดออกไซด์ต่อเวลาในการเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 700°ซ [12] .....	21
รูปที่ 2.9 TG analysis ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b) Co/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4/1 (c) Co/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3/2 (d) Co/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1/4 (e) Co/ZrO <sub>2</sub> [12] .....	21
รูปที่ 2.10 TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/A-C และ Ni/AZ-SG [13].....	22

รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ทนความดันสูงชนิดแบตช์ รุ่น Parr 4566 และเครื่องควบคุม รุ่น Parr 4848.....	25
รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง.....	25
รูปที่ 3.3 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล.....	27
รูปที่ 3.4 ไอระเหยจากการไพโรไลซิสที่ถูกควบแน่นอยู่ในถังน้ำแข็ง.....	29
รูปที่ 3.5 น้ำมันชีวภาพที่ได้หลังจากระเหยเตตระไฮโดรฟูแรน.....	30
รูปที่ 3.6 เครื่องยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP-2020.....	31
รูปที่ 3.7 เครื่องยี่ห้อ BELCAT-Basic chemisorption analyzer.....	32
รูปที่ 3.8 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Advance.....	33
รูปที่ 3.9 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ ยี่ห้อ PANalytical รุ่น AXIOS PW4400.....	34
รูปที่ 3.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6480LV ที่ต่อกับดีเทคเตอร์เสริม energy dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDX) ยี่ห้อ OXFORD INSTRUMENTS รุ่น 7573.....	35
รูปที่ 3.11 เครื่องยี่ห้อ Micromeritics AutoChem II รุ่น 2920.....	36
รูปที่ 3.12 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ยี่ห้อ Agilent Technologies รุ่น 7820A.....	37
รูปที่ 3.13 calibration curve กวียอะคอล 99.99%.....	37
รูปที่ 3.14 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมทรี ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2010.....	39
รูปที่ 3.15 เครื่อง CHNS analyzer ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น 2400.....	40
รูปที่ 3.16 เครื่อง TG/DTA ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น Pyris Diamond model.....	40
รูปที่ 4.1 ไอโซเทอรั่มการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของตัวรองรับ.....	43
รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย SEM ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวรองรับ (a) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b) ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :2/3 และ (c) ZrO <sub>2</sub> .....	45
รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของตัวรองรับ (a) commercial $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c) ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1/4 (d) ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :2/3 (e) ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :4/1 และ (f) ZrO <sub>2</sub> .....	46

**รูปที่ 4.4** รูปแบบ NH<sub>3</sub>-TPD ของตัวรองรับ (a) commercial  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c) ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1/4 (d) ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2/3 (e) ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:4/1 และ (f) ZrO<sub>2</sub>.....49

**รูปที่ 4.5** รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) commercial NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) NiMo/ZrO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1/4), (d) NiMo/ZrO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2/3) (e) NiMo/ZrO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4/1) และ (f) NiMo/ZrO<sub>2</sub>.....51

**รูปที่ 4.6** ภาพถ่าย SEM-EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) NiMo/ZrO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2/3) และ (c) NiMo/ZrO<sub>2</sub> .....52

**รูปที่ 4.7** รูปแบบ H<sub>2</sub>-TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1/4), .....54

**รูปที่ 4.8** ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ของตัวรองรับผสมต่อ (a) การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์และการเปลี่ยนแปลงก๊วยอะคอล และ(b) ผลได้ขององค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์ เหลว .....57

**รูปที่ 4.9** ผลของความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/ZrO<sub>2</sub> และNiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3 ต่อ (a) การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์และการเปลี่ยนแปลงก๊วยอะคอลและ (b) ผลได้ขององค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลว .....62

**รูปที่ 4.10** ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NiMo/ZrO<sub>2</sub> และ NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3 ต่อ (a) การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์และการเปลี่ยนแปลงก๊วยอะคอลและ (b) ผลได้ขององค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลว .....65

**รูปที่ 4.11** กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันของก๊วยอะคอลเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....68

**รูปที่ 4.12** การสลายตัวทางความร้อนของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1/4 NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3 NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4/1 และ NiMo/ZrO<sub>2</sub> (a) เทอร์โมแกรมการลดลงของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา และ (b) เทอร์โมแกรมอัตราการลดลงของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา .....69

**รูปที่ 4.13** น้ำมันชีวภาพจากการไพโรไลซิสซีเลียมัยางพารา (a) น้ำมันชีวภาพส่วนเบา และ (b) น้ำมันชีวภาพส่วนหนัก .....71

**รูปที่ 4.14** น้ำมันชีวภาพก่อนและหลังการไฮโดรดีออกซีจีเนชัน.....72

**รูปที่ 4.15** ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบที่เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์เหลวด้วยเทคนิค GC-MS (a) น้ำมันชีวภาพก่อนการไฮโดรดีออกซีจีเนชัน (b) น้ำมันชีวภาพหลังการไฮโดรดีออกซีจีเนชัน.....73

**รูปที่ 4.16** การสลายตัวทางความร้อนของคาร์บอนที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3 (a) เทอร์โมแกรมการลดลงของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา และ (b) เทอร์โมแกรมอัตราการลดลงของน้ำหนักของตัวเร่ง.....75



## สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1	สมบัติของน้ำมันชีวภาพจากการไพโรไลซิสไม้และเชื้อเพลิงปิโตรเลียม [5] .....	7
ตารางที่ 2.2	สมบัติทางพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่างกัน [28] .....	18
ตารางที่ 3.1	ข้อมูลที่ได้จากการทำ calibration curve กวียอะคอล 99.99% .....	38
ตารางที่ 4.1	สมบัติทางพื้นผิวของตัวรองรับ .....	45
ตารางที่ 4.2	สภาพความเป็นกรดของตัวรองรับ .....	49
ตารางที่ 4.3	ปริมาณธาตุองค์ประกอบและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	52
ตารางที่ 4.4	ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	55
ตารางที่ 4.5	สมบัติทางกายภาพและความร้อนของน้ำมันชีวภาพก่อนและหลังไฮโดรดีออกซีจีเนชันเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2/3 .....	72
ตารางที่ 4.6	องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลวก่อนและหลังไฮโดรดีออกซีจีเนชันเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2/3 .....	74
ตาราง ค.1	ข้อมูลน้ำหนักและปริมาตรของกวียอะคอล, ตัวเร่งปฏิกิริยา และน้ำหนักถั่วทนความร้อน ก่อนและหลังไฮโดรดีออกซีจีเนชัน .....	91
ตาราง ค.2	ข้อมูลสำหรับทำ calibration curve ของกวียอะคอล 99.99% .....	92
ตาราง ค.3	การคำนวณองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลวจากเทคนิค GC-MS .....	94
ตาราง ง.1	ข้อมูลการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1/4), NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2/3), .....	96
ตาราง ง.2	พื้นที่ได้กราฟขององค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1/4), .....	97
ตาราง ง.3	ข้อมูลองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1/4), NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2/3), .....	98
ตาราง ง.4	ข้อมูลการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2/3) และ NiMo/ZrO <sub>2</sub> ที่ความดัน 10-30 บาร์ .....	99

ตาราง ง.5 พื้นที่ใต้กราฟขององค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2/3) และ NiMo/ZrO<sub>2</sub> ที่ความดัน 10-30 บาร์..... 100

ตาราง ง.6 ข้อมูลองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2/3) และ NiMo/ZrO<sub>2</sub> ที่ความดัน 10-30 บาร์..... 101

ตาราง ง.7 ข้อมูลการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/ZrO<sub>2</sub> ที่เวลา 2-4 ชม..... 102

ตาราง ง.8 ข้อมูลการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2/3) ที่เวลา 2-6 ชม.. 103

ตาราง ง.9 พื้นที่ใต้กราฟขององค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลวของตัวเร่งปฏิกิริยา..... 104

ตาราง ง.10 พื้นที่ใต้กราฟขององค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2/3) ที่เวลา 2-6 ชม..... 105

ตาราง ง.11 ข้อมูลองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/ZrO<sub>2</sub> ที่เวลา 2-6 ชม..... 106

ตาราง ง.12 ข้อมูลองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2/3) ที่เวลา 2-6 ชม..... 107



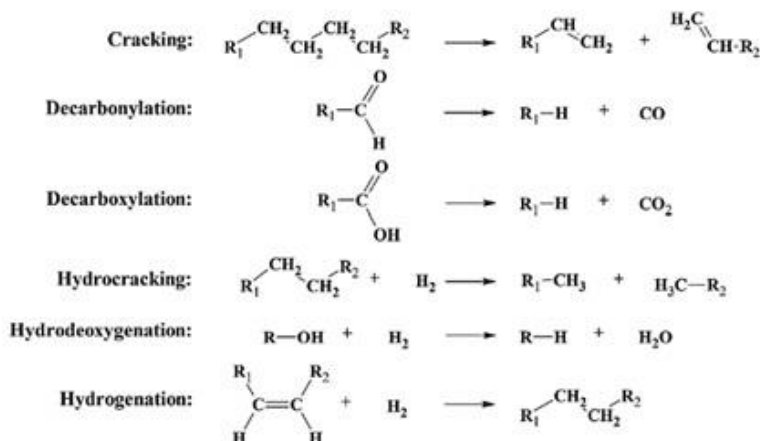
# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ประเทศไทยนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศเป็นจำนวนมากโดยมีสัดส่วนการนำเข้าน้ำมันสูงถึง 80% ของปริมาณการใช้พลังงานทั้งหมดภายในประเทศและยังมีแนวโน้มสูงขึ้นทุกปี เนื่องจากมีความต้องการใช้มากขึ้นเรื่อยๆ ตามการเจริญเติบโตของภาคเศรษฐกิจและรายได้ของประเทศ ก่อให้เกิดปัญหาการขาดแคลนทรัพยากรตามมา รัฐบาลได้ตระหนักถึงปัญหาในด้านนี้ จึงมีนโยบายส่งเสริมการผลิต การใช้ ตลอดจนการวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทน โดยตั้งเป้าหมายให้สามารถทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิลได้อย่างน้อย 25% [1] ซึ่งพลังงานทดแทนที่ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายในประเทศไทย คือ พลังงานชีวมวล อันเป็นผลมาจากการที่ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรม มีผลผลิตทางการเกษตรเป็นจำนวนมาก การแปรรูปผลผลิตทางการเกษตรเหล่านี้ให้มีวัสดุเหลือใช้ ออกมาจำนวนหนึ่งซึ่งสามารถนำไปแปรรูปให้เกิดเป็นพลังงานทดแทนได้ พลังงานชีวมวล (ชีวมวล คือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติ และสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อผลิตพลังงานได้ เช่น เศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร หรือกากจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรม การเกษตร) คือ พลังงานที่ได้จากพืชและสัตว์ หรือองค์ประกอบของสิ่งมีชีวิตหรือสารอินทรีย์ต่างๆ รวมทั้งการผลิตจากการเกษตรและป่าไม้ เช่น ไม้พื้น แกลบ กากอ้อย วัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรอื่นๆ [2] กระบวนการในการเปลี่ยนรูปชีวมวลให้กลายเป็นพลังงานแบ่งออกได้ 2 วิธีหลัก คือ วิธีการเชิงความร้อน-เคมี (thermo-chemical) และวิธีการเชิงชีวเคมี/ชีวภาพ (bio-chemical/biological) โดยวิธีการเชิงความร้อน-เคมียังแบ่งเป็นวิธีย่อยๆ ได้อีก 4 วิธี คือ การเผาไหม้ (combustion) แก๊สซิฟิเคชัน (gasification) ไพโรไลซิส (pyrolysis) และลิกวิแฟกชัน (liquefaction) [3] โดยเชื้อเพลิงเหลว (liquid fuels) สามารถผลิตได้จากกระบวนการไพโรไลซิสและลิกวิแฟกชัน ซึ่งไพโรไลซิสเป็นกระบวนการที่นิยมใช้มากกว่าลิกวิแฟกชันที่ความดันสูงเนื่องจากมีความคุ้มทุนในกระบวนการผลิต [4] ไพโรไลซิสเป็นกระบวนการสลายตัวด้วยความร้อนของวัสดุในภาวะอับอากาศ ผลิตภัณฑ์ที่ได้อยู่ในรูปของแก๊ส ของเหลว และถ่านชาร์ขึ้นกับภาวะของกระบวนการ ของเหลวที่ได้จากไพโรไลซิสของชีวมวล เรียกว่า น้ำมันชีวภาพ (bio-oil) ซึ่งน้ำมันชีวภาพที่ได้ยังไม่สามารถนำไปใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงได้โดยตรง เนื่องจากมีสมบัติที่ไม่พึงประสงค์หลายประการ ซึ่งเป็นผลมาจากองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพที่มีสารประกอบออกซิเจนอยู่เป็นจำนวนมาก ได้แก่ กรดอินทรีย์ (organic acids) แอลกอฮอล์ (alcohols) แอลดีไฮด์ (aldehydes) คีโตน (ketones) ฟีนอล (phenols) ซิงริงคอล (syringols) และอนุพันธ์ของฟีนอล (phenolic compounds) โดยสารประกอบเหล่านี้เกิดจากการ

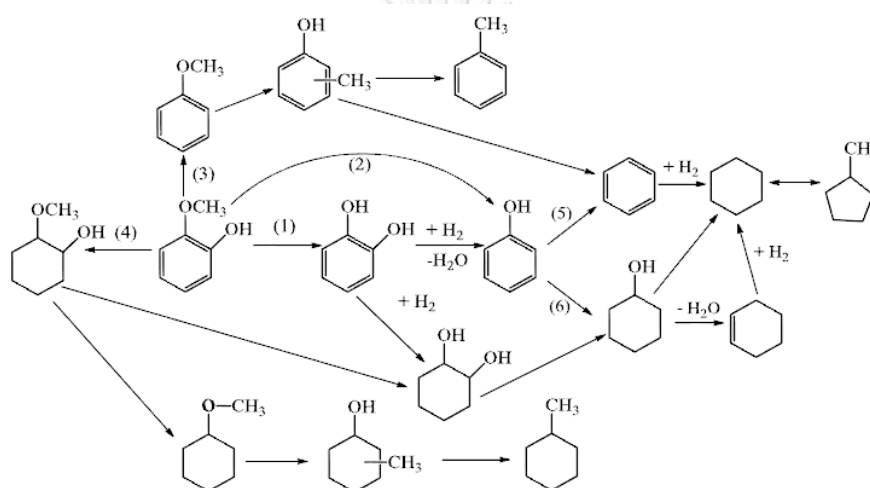
สลายตัวของเซลลูโลส (cellulose) เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) และลิกนิน (lignin) ที่เป็นองค์ประกอบหลักของชีวมวล การที่มีสารประกอบออกซิเจนอยู่เป็นจำนวนมาก (35-40%) ทำให้น้ำมันชีวภาพที่ได้ไม่สามารถผสมเป็นเนื้อเดียวกับเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน มีความเป็นกรดสูง มีค่าความร้อนที่ต่ำ และความหนืดจะสูงขึ้นเมื่อเก็บไว้เป็นเวลานาน [5] ด้วยเหตุนี้จึงจำเป็นต้องกำจัดสารประกอบออกซิเจนออกจากน้ำมันชีวภาพเพื่อปรับปรุงคุณภาพก่อนนำไปใช้งาน เมื่อพิจารณาองค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพ พบว่ากวัยอะคอล (guaiacol) เป็นองค์ประกอบที่มีอยู่มากที่สุด 34.17% โดยโมล ในน้ำมันชีวภาพ [6] นอกจากนี้กวัยอะคอลประกอบด้วยออกซิเจน 2 อะตอมในรูปแบบของหมู่ฟังก์ชันที่ต่างกัน คือ ไฮดรอกซิล (-OH) และเมทอกซิล (-OCH<sub>3</sub>) ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของฟีนอลที่พบมากในน้ำมันชีวภาพ จึงทำให้กวัยอะคอลถูกเลือกใช้เป็นสารต้นแบบ (model-compound) ในงานวิจัย [7, 8] ปฏิกริยาที่เกี่ยวข้องกับการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยามีอยู่หลายปฏิกริยา เช่น ปฏิกริยาการแตกตัว (cracking) หรือการแตกตัวในบรรยากาศไฮโดรเจน (hydrocracking) ดีคาร์บอนิลเลชัน (decarbonylation) ดีคาร์บอกซิเลชัน (decarboxylation) ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (hydrodeoxygenation) ไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) และพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) เป็นต้น [6] ดังแสดงในรูปที่ 1.1



**รูปที่ 1.1** ตัวอย่างของปฏิกริยาที่เกี่ยวข้องกับการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยา [6]

ในบรรดาปฏิกริยาที่เกี่ยวข้องกับการกำจัดสารประกอบออกซิเจน ปฏิกริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (hydrodeoxygenation) มีความน่าสนใจ เนื่องจากเป็นปฏิกริยาที่กำจัดสารประกอบออกซิเจนออกมาในรูปของน้ำ และคาร์บอนส่วนใหญ่ยังคงอยู่ในองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพ ดังนั้นน้ำมันชีวภาพจึงไม่สูญเสียพลังงานและค่าความร้อนและจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าเส้นทางการ

เกิดปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจเนชันของกัวอะคอลมีหลายแบบขึ้นกับภาวะในการทำปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ดังแสดงในรูปที่ 1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้กับปฏิกิริยานี้ ได้แก่ นิกเกิลบนตัวรองรับแกมมา-อะลูมินา ( $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) โมลิบดีนัมบนตัวรองรับแกมมา-อะลูมินา ( $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) และนิกเกิลโมลิบดีนัมบนตัวรองรับแกมมา-อะลูมินา ( $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [6] ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้มักเกิดการสะสมคาร์บอนบนพื้นผิว ทำให้กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากสภาพความเป็นกรดของแกมมา-อะลูมินาที่ใช้เป็นตัวรองรับ ทำให้ต้องทำการปรับปรุงสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดโอกาสการสะสมคาร์บอนและยืดอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 1.2 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจเนชันของกัวอะคอล [4]

เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาต็อกซิเจเนชันของน้ำมันพืชโดยใช้นิกเกิลโมลิบดีนัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [9] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะเกิดปฏิกิริยาผสมระหว่างปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจเนชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันได้ดี ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมก็สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจเนชัน แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมมีการจับกันเป็นกลุ่มก้อน ดังนั้นจึงมีการประยุกต์นำนิกเกิลมาช่วยในการเร่งปฏิกิริยาร่วมกับโมลิบดีนัม เนื่องจากนิกเกิลที่เติมเข้าไปจะทำหน้าที่เป็นตัวสนับสนุนเพื่อช่วยเพิ่มการกระจายตัวของโมลิบดีนัมบนตัวรองรับแกมมา-อะลูมินา [10] ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจเนชันเพื่อกำจัดสารประกอบออกซิเจนได้ จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมบนตัวรองรับอะลูมินาสามารถลดปริมาณออกซิเจนได้ดี แต่มีไค้กเกิดขึ้นอาจเนื่องมาจากสภาพความเป็นกรดของอะลูมินาที่ใช้เป็นตัวรองรับทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้ง่าย [6, 7] ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

นิกเกิลโมลิบดีนัมโดยลดความเป็นกรดของตัวรองรับเพื่อลดปริมาณโค้กที่เกิดขึ้น จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการเติมเซอร์โคเนีย ( $ZrO_2$ ) [11] ลงในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล/อะลูมินาช่วยลดการเกิดโค้กบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 1.5% เหลือ 0.9% เพิ่มร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนจาก 60% เป็น 70% และเพิ่มผลได้ของคาร์บอนมอนอกไซด์จาก 62% เป็น 70% ในกระบวนการมีเทน/คาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิง ( $CH_4/CO_2$  reforming) และยังพบว่าตัวรองรับผสมระหว่างเซอร์โคเนียกับอะลูมินา ( $ZrO_2-Al_2O_3$ ) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ (Co) ในกระบวนการมีเทน/คาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิง [12] สามารถลดการเกิดโค้กบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ 14.2% นอกจากนี้ยังพบว่า  $ZrO_2$  สามารถลดอุณหภูมิในการรีดิวส์ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจาก 820 °ซ เหลือ 750 °ซ ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของก๊าซธรรมชาติเหลว [13]

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะศึกษาอิทธิพลของตัวรองรับผสมระหว่างเซอร์โคเนียและอะลูมินาที่อัตราส่วนต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมต่อศักยภาพในการเร่งปฏิกิริยาและปริมาณโค้กที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันของกัวอะคอลและน้ำมันชีวภาพ

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อเตรียมตัวรองรับผสมระหว่างเซอร์โคเนียและอะลูมินา ( $ZrO_2-Al_2O_3$ ) มาใช้กับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม (NiMo)

1.2.2 เพื่อศึกษาผลของตัวรองรับผสมระหว่างเซอร์โคเนียและอะลูมินา ( $ZrO_2-Al_2O_3$ ) และปัจจัยต่างๆ ได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลของเซอร์โคเนียและอะลูมินา ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อกัมมันตภาพและการสะสมคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo สำหรับไฮโดรดีออกซีจีเนชันของกัวอะคอลและน้ำมันชีวภาพ

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

สังเคราะห์และศึกษากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมบนตัวรองรับผสมเซอร์โคเนียและอะลูมินา (NiMo/ $ZrO_2-Al_2O_3$ ) เพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันของกัวอะคอลและน้ำมันชีวภาพ

## 1.4 วิธีดำเนินงานวิจัย

1.4.1 คำนวณค่าเอกสารและข้อมูลที่เกี่ยวข้อง จัดเตรียมเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย

1.4.2 สังเคราะห์ตัวรองรับผสมเซอร์โคเนียและอะลูมินา ( $ZrO_2-Al_2O_3$ ) ที่อัตราส่วนโดยโมล เซอร์โคเนียต่ออะลูมินา ( $ZrO_2/Al_2O_3$ ) เท่ากับ 0/1 1/4 2/3 4/1 และ 1/0 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method)

1.4.3 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo บนตัวรองรับผสมเซอร์โคเนียและอะลูมินา ( $NiMo/ZrO_2-Al_2O_3$ ) ด้วยวิธีอิมเพรกเนชัน (impregnation method) โดยใช้นิกเกิล 3.3% และ โมลิบดีนัม 15% โดยน้ำหนักของตัวรองรับ

1.4.4 วิเคราะห์ลักษณะและองค์ประกอบของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่

1.4.4.1 อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค  $H_2$ -Temperature-programmed reduction ( $H_2$ -TPR)

1.4.4.2 สภาพกรดของตัวรองรับด้วยเทคนิค  $NH_3$ -Temperature-programmed desorption (TPD)

1.4.4.3 พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวรองรับด้วยเทคนิค  $N_2$  adsorption-desorption measurement

1.4.4.4 ความเป็นผลึกของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสี X (X-ray diffraction, XRD)

1.4.4.5 ธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรสโกปี (X-ray fluorescence spectroscopy, XRF)

1.4.5 ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ต่อกัมมันตภาพในการกำจัดออกซิเจนของก๊วยอะคอลผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของก๊วยอะคอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ (batch reactor) ที่อุณหภูมิ 300 °C และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 6% น้ำหนักของก๊วยอะคอล โดยตัวแปรที่ใช้ในการศึกษา ได้แก่

1.4.5.1 อัตราส่วนโดยโมลของ  $ZrO_2/Al_2O_3$  : 0/1 1/4 2/3 4/1 และ 1/0

1.4.5.2 เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา: 2 - 6 ชั่วโมง

1.4.5.3 ความดันเริ่มต้นของแก๊สไฮโดรเจน: 10 - 30 บาร์

1.4.6 วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกัวอะคอล และการสะสมคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้

1.4.6.1 ปริมาณขององค์ประกอบที่เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์เหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography-Flame Ionization Detector, GC-FID)

1.4.6.2 องค์ประกอบที่เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์เหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)

1.4.6.3 ปริมาณของแข็งหรือคาร์บอนที่สะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (thermogravimetric analysis, TGA) และเครื่องวิเคราะห์ธาตุคาร์บอนไฮโดรเจน และไนโตรเจน (CHN Analyzer)

1.4.7 นำภาวะกลางที่ใช้ในไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกัวอะคอลมาทดสอบกับน้ำมันชีวภาพจริงโดยวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ตามข้อที่ 1.4.6

1.4.8 วิเคราะห์ สรุปผลการทดลอง และเขียนวิทยานิพนธ์

## 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้อัตราส่วนที่เหมาะสมของ  $ZrO_2/Al_2O_3$  เพื่อใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo และภาวะที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกัวอะคอลและน้ำมันชีวภาพ

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 น้ำมันชีวภาพ

น้ำมันชีวภาพ (bio-oil) คือ ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้มาจากระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวล ซึ่งเป็นกระบวนการที่นิยมใช้ในการเปลี่ยนชีวมวลไปเป็นเชื้อเพลิง โดยไพโรไลซิสเป็นกระบวนการสลายตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 450-550 °C ในภาวะที่ไม่มีออกซิเจน [4-7] น้ำมันชีวภาพที่ได้จะมีลักษณะเป็นของเหลวน้ำตาลเข้ม หรือสีน้ำตาลแดง และมีกลิ่นที่เฉพาะตัวซึ่งขึ้นกับชนิดของชีวมวล [14] องค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพมีความหลากหลาย เกิดจากการสลายตัวของเซลลูโลส (cellulose) เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) และลิกนิน (lignin) ทำให้องค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพมีความแตกต่างกับน้ำมันเชื้อเพลิงปิโตรเลียม ซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 2.1 โดยรายละเอียดขององค์ประกอบต่างมีดังนี้

ตารางที่ 2.1 สมบัติของน้ำมันชีวภาพจากการไพโรไลซิสไม้และเชื้อเพลิงปิโตรเลียม [5]

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

2.1.1 น้ำ [5] น้ำมันชีวภาพประกอบไปด้วยน้ำ 15-30% โดยน้ำหนัก เกิดจากความชื้นภายในชีวมวลและผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration) ในระหว่างกระบวนการไพโรไลซิส การที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบทำให้น้ำมันชีวภาพมีค่าความร้อน (heating value) และอุณหภูมิในการลุกติดไฟต่ำ (flame temperature) แต่ในทางกลับกันการมีน้ำเป็นองค์ประกอบช่วยลดความหนืด และช่วยให้น้ำมันไหลได้ดีขึ้น ทำให้ง่ายต่อการทำให้เกิดเป็นละอองและการเผาไหม้ของเครื่องยนต์

2.1.2 ออกซิเจน [5] ปริมาณของออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพส่วนใหญ่อยู่ที่ 35-40% ซึ่งมาจากสารประกอบต่างๆ มากถึง 300 ชนิดภายในน้ำมันชีวภาพ การเกิดเป็นสารประกอบชนิดต่างๆ ขึ้นกับชนิดของชีวมวลและภาวะที่ใช้ในกระบวนการไพโรไลซิส (อุณหภูมิ เวลา และอัตราการให้ความร้อน) โดยสารประกอบออกซิเจนมีด้วยกันหลายชนิด ได้แก่ กรดอินทรีย์ (organic acids) แอลกอฮอล์ (alcohols) แอลดีไฮด์ (aldehydes) อีเทอร์ (ether) คีโตน (ketones) ฟีนอล (phenols) ซิงริงคอล (syringols) และอนุพันธ์ของฟีนอล (phenolic compounds) ซึ่งได้มาจากการสลายตัวของลิกนิน ในขณะที่สารประกอบออกซิเจนประเภท น้ำตาล (sugar) และฟิวแรน (furan) ได้มาจากดีพอลิเมอร์ไรเซชัน (depolymerization) ของเซลลูโลส (cellulose) และเฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) [14] การมีสารประกอบออกซิเจนอยู่เป็นจำนวนมากเป็นสาเหตุที่ทำให้น้ำมันชีวภาพมีสมบัติที่แตกต่างจากน้ำมันปิโตรเลียม โดยทำให้น้ำมันชีวภาพมีความหนาแน่นทางพลังงานต่ำ (energy density) และไม่สามารถผสมให้เป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำมันเชื้อเพลิงได้ (immiscibility) นอกจากนี้ยังทำให้มีความเป็นกรดสูง ส่งผลให้น้ำมันชีวภาพนั้นมีเสถียรภาพต่ำ

2.1.3 ความหนืด [5] ความหนืดของน้ำมันชีวภาพขึ้นกับชนิดของชีวมวลและภาวะที่ใช้ในกระบวนการไพโรไลซิส ทำให้ค่าความหนืดนั้นอยู่ในช่วงที่กว้าง ค่าความหนืดของน้ำมันชีวภาพมีค่าลดลงเมื่อมีปริมาณน้ำมากขึ้น อีกทั้งความหนืดยังเป็นผลมาจากสารประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพอีกด้วย เช่น การเติมเมทานอล 5% โดยน้ำหนักในน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิส ทำให้ค่าความหนืดของน้ำมันชีวภาพลดลงถึง 35% ค่าความหนืดของน้ำมันชีวภาพมีค่าสูงขึ้นตลอดระยะเวลาของการเก็บเนื่องจากสารประกอบต่างๆ ในน้ำมันชีวภาพเกิดปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างกัน ทำให้เกิดการรวมตัวกันเป็นโมเลกุลใหญ่ อีกทั้งยังเกิดจากการทำปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพกับออกซิเจนในอากาศอีกด้วย

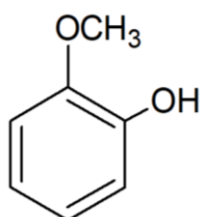


2.1.4 ความเป็นกรด (acidity) [5] น้ำมันชีวภาพประกอบด้วยกรดคาร์บอกซิลิกเป็นจำนวนมาก เช่น กรดแอสติก (acetic acid,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) กรดฟอร์มิก (formic acid,  $\text{HCOOH}$ ) กรดเหล่านี้ส่งผลให้ pH ของน้ำมันชีวภาพมีค่าต่ำ ( $\text{pH} \approx 2-3$ ) ทำให้น้ำมันชีวภาพมีฤทธิ์กัดกร่อนและมีความรุนแรงมากขึ้นที่อุณหภูมิสูง

2.1.5 ค่าความร้อน [5] สมบัติของน้ำมันชีวภาพขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ชนิดของชีวมวล กระบวนการในการผลิต ภาวะในการทำปฏิกิริยา และประสิทธิภาพในการเก็บ โดยปกติน้ำมันชีวภาพจากพืชน้ำมันมีค่าความร้อนสูงเมื่อเทียบกับน้ำมันชีวภาพที่ได้จากชีวมวล Beis และคณะ [15] ไพโรไลซิสเมล็ดดอกคำฝอยได้น้ำมันชีวภาพที่มีค่าความร้อน 41.0 เมกะจูล/กิโลกรัม และผลิตภัณฑ์น้ำมันสูงถึง 44% Ozcimen และ Karaosmanoglu [16] ผลิตน้ำมันชีวภาพจากคาโนลาซึ่งมีค่าความร้อนเท่ากับ 36.4 เมกะจูล/กิโลกรัม และผลได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันชีวภาพอยู่ที่ 59.7% อย่างไรก็ตามน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสไม้และเศษวัสดุทางการเกษตรมีค่าความร้อนประมาณ 20 เมกะจูล/กิโลกรัม และผลได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันอยู่ที่ 70-80%

2.1.6 เถ้า (ash) [5] เถ้าในน้ำมันชีวภาพก่อให้เกิดการกัดกร่อน การสะสมของเครื่องยนต์ และวาล์ว และการเสื่อมสภาพของเครื่องยนต์เมื่อมีปริมาณเถ้าสูงกว่า 0.1% โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตามโลหะอัลคาไลน์ (alkali metal) เป็นปัญหาหนึ่งของเถ้า โดยเฉพาะโซเดียม โพแทสเซียม และวานาเดียม มีส่วนทำให้เกิดการกัดกร่อนและการสะสมเมื่ออุณหภูมิสูง

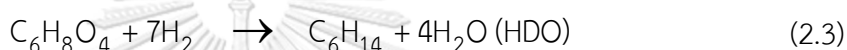
2.1.7 กวัยอะคอล (guaiacol, GUA) กวัยอะคอลเป็นองค์ประกอบที่มีอยู่ในน้ำมันชีวภาพมากที่สุด คือ 34.17% โดยโมล [6] ประกอบด้วยออกซิเจน 2 อะตอมในรูปแบบของหมู่ฟังก์ชันที่ต่างกัน คือ ไฮดรอกซิล ( $-\text{OH}$ ) และเมทอกซิล ( $-\text{OCH}_3$ ) แสดงดังรูปที่ 2.1 ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของฟินอลที่พบมากในน้ำมันชีวภาพ จึงทำให้กวัยอะคอลถูกเลือกใช้เป็นสารต้นแบบ (model compound) ในหลากหลายงานวิจัยที่ศึกษาการกำจัดออกซิเจนเพื่อเพิ่มคุณภาพของน้ำมันชีวภาพ



รูปที่ 2.1 กวัยอะคอล [4]

## 2.2 ไฮโดรดีออกซีจีเนชัน

จุดประสงค์หลักในการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพ คือ การเปลี่ยนสารประกอบออกซิเจนไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เพื่อเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนและเคมี และเพิ่มค่าความร้อน โดยปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการกำจัดสารประกอบออกซิเจน ได้แก่ ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน (decarboxylation, CDO) ปฏิกิริยาการแตกตัวทางความร้อน (thermal cracking, CRA) และปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชัน (hydrodeoxygenation, HDO) ดังแสดงในสมการที่ 2.1-2.3 ตามลำดับ [17]



จากสมการข้างต้นจะพบว่า ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันมีความน่าสนใจ เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาที่กำจัดสารประกอบออกซิเจนออกมาในรูปของน้ำโดยใช้แก๊สไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ ) และตัวเร่งปฏิกิริยา โดยคาร์บอนส่วนใหญ่ยังคงอยู่ในองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพ ดังนั้นน้ำมันชีวภาพจึงไม่สูญเสียพลังงานและค่าความร้อน [4, 6, 14] โดยผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากกระบวนการสามารถแยกเป็น 2 ชั้น คือ ชั้นน้ำ (aqueous phase) และชั้นของสารอินทรีย์ (hydrocarbon phase) ในชั้นน้ำประกอบด้วยน้ำที่เป็นองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพและน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชัน [17] ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันมีความคล้ายคลึงกับปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (hydrodesulfurization, HDS) ที่ใช้ในการกำจัดกำมะถันออกจากสารประกอบอินทรีย์ โดยทั้งสองกระบวนการจะกำจัดสารประกอบออกซิเจนหรือกำมะถันในรูปของน้ำและแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ( $\text{H}_2\text{S}$ ) ตามลำดับ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้นั้นมีความใกล้เคียงกันหรือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มเดียวกัน

## 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันส่วนใหญ่ประกอบด้วยโลหะกัมมันต์ (active metals) กับตัวรองรับ (support) เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัม (Mo-based catalysts) นิกเกิล (Ni-based catalysts) โคบอลต์โมลิบดีนัม (CoMo) นิกเกิลโมลิบดีนัม (NiMo) โลหะมีตระกูล (Noble metal) บนตัวรองรับอะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [14, 18] ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่

ใช้กันอย่างแพร่หลายในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันในภาคอุตสาหกรรมเพื่อกำจัดกำมะถันในโตรเจน และออกซิเจนออกจากเชื้อเพลิงปิโตรเลียม

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo และ NiMo ที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันของกัวยอะคอลจะเกิดปฏิกิริยาดีเมทิลเลชัน (demethylation) และปฏิกิริยาดีเมทอกซีเลชัน (demethoxylation) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเบนซีน (benzene) จากนั้นจึงเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) ภายในวงเบนซีน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะมีตระกูลจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) ภายในวงเบนซีนก่อนแล้วจึงเกิดปฏิกิริยาดีเมทิลเลชัน (demethylation) และปฏิกิริยาดีเมทอกซีเลชัน (demethoxylation) [4, 18] โดยทั่วไปแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะมีตระกูลจะมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันของกัวยอะคอลที่ดีทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อิ่มตัว แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีราคาแพง จึงเป็นข้อจำกัดสำหรับการนำไปใช้ในภาคอุตสาหกรรม ส่วนใหญ่นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะทรานซิชันอื่นๆ เช่น โมลิบดีนัม นิกเกิล โคบอลต์ เนื่องจากมีราคาถูก องค์กรประกอบต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาต่างๆดังนี้

2.3.1 ตัวรองรับ (support) การเลือกตัวรองรับมีความสำคัญกับการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันมาก เนื่องจากตัวรองรับที่ดีต้องช่วยในการกระจายตัวของโลหะกัมมันต์ เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวกัมมันต์ในการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มเสถียรภาพในการใช้งานโดยลดการระเหิดของโลหะกัมมันต์ หรือลดการเกิดซินเทอริง (sintering) เมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูง และช่วยลดต้นทุนในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา [4, 19]

แกมมา-อะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) เป็นตัวรองรับที่นิยมใช้กันมากสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันเนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง จึงช่วยเพิ่มการกระจายตัวของโลหะกัมมันต์ มีสมบัติเชิงกลที่ดี และมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง แต่ปัญหาที่พบ คือ ตัวรองรับแกมมา-อะลูมินาไม่ทนต่อภาวะที่มีน้ำ เพราะแกมมา-อะลูมินาจะทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็นโบห์ไมต์ (boehmite,  $\gamma\text{-AlO(OH)}$ ) ซึ่งจะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโลหะกัมมันต์กลายเป็นโลหะออกไซด์ [4, 6, 14] และการเกิดการสะสมคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (carbon deposition) เนื่องจากอะลูมินามีสภาพความเป็นกรดสูง [4, 6, 14, 20] ทำให้กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

เซอร์โคเนีย ( $\text{ZrO}_2$ ) เป็นตัวรองรับอีกชนิดหนึ่งที่นิยมนำมาใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรทรินดิง (hydrotreating) เนื่องจากมีกัมมันตภาพที่ดีกว่าตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [21] และเกิดการสะสมคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยซึ่งเป็นผลดีต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชัน [6, 18]  $\text{ZrO}_2$  มี

สภาพความเป็นกรดต่ำเพราะเซอร์โคเนียมีสมบัติเป็นทั้งกรดและเบส (acidic and basic properties) [20] แต่เซอร์โคเนียนั้นมีพื้นที่ผิวกัมมันต์ที่น้อย (ต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา) จึงทำให้กัมมันต์ภาพยังสูตัวรองรับ  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ไม่ได้ [21]

ซิลิกา ( $\text{SiO}_2$ ) เป็นตัวรองรับที่มีสมบัติเป็นกลาง ทำให้เกิดคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่า  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [6] แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีอันตรกิริยาที่ไม่แข็งแรงกับออกซิเจนเมื่อเปรียบเทียบกับ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  โดยอะตอมของออกซิเจนในหมู่ไฮดรอกซิลจะมีอันตรกิริยากับพันธะไฮโดรเจนจาก  $\text{SiO}_2$  เท่านั้น [4]

ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon, AC) งานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่า Mo บนตัวรองรับ AC มีกัมมันต์ภาพที่ดีกว่าบนตัวรองรับ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{SiO}_2$  เนื่องจากมีความเป็นกรดที่น้อยกว่า และด้วยความเป็นกรดที่น้อยกว่า  $\text{Al}_2\text{O}_3$  จึงทำให้เกิดคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่าเช่นกัน [22, 23] ถึงแม้ว่าอันตรกิริยาระหว่าง Mo กับ AC จะไม่แข็งแรง แต่เพราะ AC นั้นมีพื้นที่ผิวสูงจึงทำให้โลหะกัมมันต์มีการกระจายตัวที่ดี ในการเพิ่มปริมาณโลหะกัมมันต์บน AC มักจะทำให้เกิดการเกาะติดกันของโลหะ (sintering) เนื่องจากโลหะกัมมันต์มีอันตรกิริยาที่ไม่แข็งแรงกับ AC ทำให้โลหะกัมมันต์เกิดการรวมตัวกันเองมากกว่าที่จะกระจายตัวบนตัวรองรับ และทำให้เกิด micropore blocking [4]

ไทเทเนีย ( $\text{TiO}_2$ ) เป็นอีกหนึ่งตัวรองรับที่นำมาใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน จากงานวิจัยของ Bui และคณะ [20] พบว่าการใช้  $\text{TiO}_2$  เป็นตัวรองรับสำหรับไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกัวยอะคอลนั้นจะมีค่าการเลือกเกิดเป็นฟินอลสูงกว่าการใช้  $\text{Al}_2\text{O}_3$  เป็นตัวรองรับ แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้ขึ้น (%) น้อยกว่าการใช้  $\text{ZrO}_2$  เป็นตัวรองรับ ซึ่ง  $\text{TiO}_2$  มีสมบัติเป็นทั้งกรดและเบส (acidic and basic properties) เช่นเดียวกับ  $\text{ZrO}_2$  [4]

2.3.2 การเตรียมตัวรองรับ การเตรียมตัวรองรับส่งผลต่อสมบัติทางพื้นผิว เช่น พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน การจะเตรียมตัวรองรับด้วยวิธีการใดนั้น ต้องคำนึงถึงการนำไปใช้งานด้วย การเตรียมตัวรองรับมีหลายวิธี แต่ในงานวิจัยนี้จะยกตัวอย่าง 2 วิธี คือ การตกตะกอน (precipitation) และไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) โดยรายละเอียดมีดังนี้

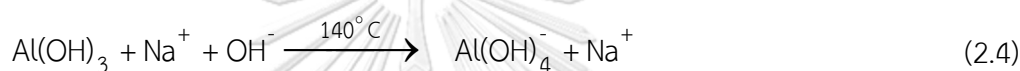
#### 2.3.2.1 การตกตะกอน (precipitation)

การเตรียมตัวรองรับอะลูมินาในอุตสาหกรรมใช้วัตถุดิบเป็นแร่บอกไซต์ (bauxites) ซึ่งประกอบด้วยกิบbsite ( $\text{gibbsite}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) โบห์ไมต์ และไดแอสพอร์ ( $\text{diaspore}$ ,  $\alpha$ - $\text{AlO}(\text{OH})$ ) ที่เจือปนด้วยเหล็กออกไซด์ ดินคาโอลิไนต์ (kaolinite) และไทเทเนียมออกไซด์ นำมาละลายในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อนที่อุณหภูมิในช่วง 140-280 °C ได้สารละลายโซเดียมอะลูมิเนต

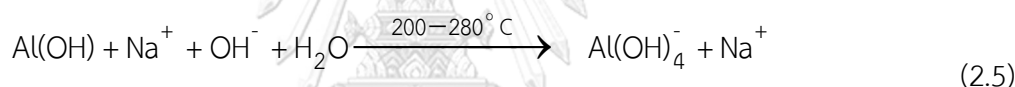
(NaAlO<sub>2</sub>) หลังจากแยกแร่บอกละลายที่เหลือและสิ่งปนเปื้อนออก การลดอุณหภูมิของสารละลายทำให้เกิดตะกอนอะลูมินาไตรไฮเดรต (alumina trihydrates, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O) หรือกิบไซต์ เมื่อนำไปอบที่อุณหภูมิ 150-200 °ซ จะเกิดการเปลี่ยนวิภูภาคเป็นโบห์ไมต์หรือแอลฟา-โมนไฮเดรต (α-monohydrate) การเผาที่อุณหภูมิประมาณ 400-500 °ซ จะได้วิภูภาคแกมมา-อะลูมินา (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) อะลูมินาที่ผลิตจากแต่ละบริษัทมีสมบัติที่แตกต่างกัน ขึ้นกับชนิดและปริมาณองค์ประกอบในแร่บอกละลายรวมถึงภาวะในการเผา (อุณหภูมิ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ และความชื้นในอากาศ) เมื่อนำไปใช้เป็นตัวรองรับจะส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนการเตรียมอะลูมินาแสดงดังสมการที่ 2.4-2.6 [19]

#### ขั้นตอนการละลาย

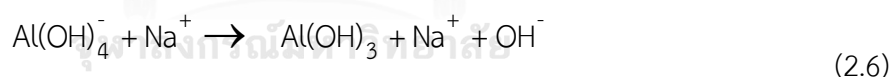
Gibbsite:



Boehmite:



#### ขั้นตอนการตกตะกอน



#### 2.3.2.2 ไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal)

การสังเคราะห์สารโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เป็นวิธีการทำให้เกิดผลึกในภาวะที่ใช้อุณหภูมิและความดันสูงในตัวทำละลายที่เป็นน้ำหรือใช้สำหรับสังเคราะห์สารที่ละลายยากในภาวะปกติ เช่น โลหะออกไซด์บางชนิด ซิลิเกต (silicates) ซัลไฟด์ (sulphides) ตัวแปรสำคัญของวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่ส่งผลต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์และจลนศาสตร์ของกระบวนการ ได้แก่ ค่า pH เริ่มต้นของสารตัวกลาง ระยะเวลาในการบ่มสาร อุณหภูมิในการบ่มสาร และความดันของระบบ การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จะสังเคราะห์ในอุปกรณ์ที่เรียกว่า “ออโตเคลฟ (autoclave)” ซึ่งทำด้วยเทฟลอนหรือฉาบด้วยเทฟลอน โดยทั่วไปออโตเคลฟประกอบด้วยกระบอกและฝาปิดอย่างหนาที่ทำด้วยเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) ซึ่งยึดกันด้วยเกลียวของฝาและกระบอกสแตนเลส หรือใช้น้ำอัดหนักเหลี่ยมที่มีเกลียวยึดฝาและกระบอกสแตนเลส ภายในกระบอกสแตนเลสจะมีภาชนะที่มีลักษณะเป็น

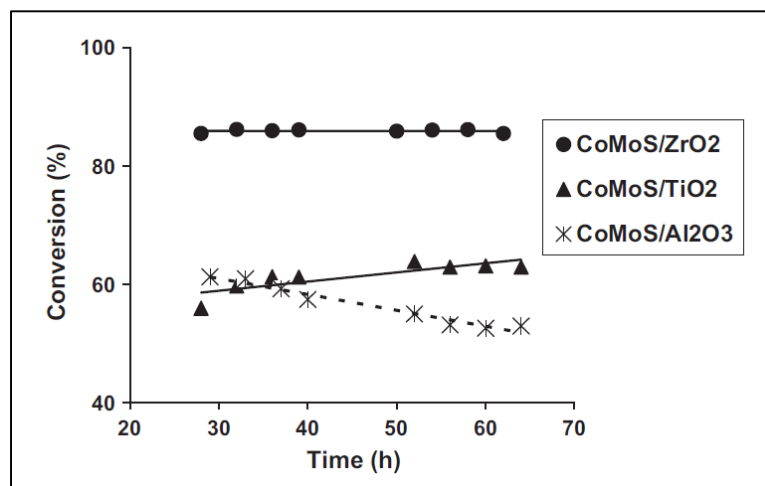
กระบอกมีฝาปิดเช่นเดียวกัน ใช้สำหรับใส่สารเคมีและตัวทำละลายต่างๆ วัสดุที่ใช้จะต้องทนกรด-ด่าง รวมถึงทนความร้อนและความดันสูงได้ ซึ่งวัสดุนี้จะทำมาจากเทฟลอน (teflon) และใช้โอริง (o-ring) ที่ทนความร้อนประกบระหว่างฝาปิดและกระบอกเทฟลอน เพื่อป้องกันไอของสารรั่วออกมา

ข้อดีของการสังเคราะห์สารหรือการเกิดผลึกด้วยวิธีนี้ คือ สามารถสังเคราะห์สารที่ผลึกไม่มีเสถียรภาพที่จุดหลอมเหลว ผลึกวัสดุที่มีความดันไอสูงใกล้กับจุดหลอมเหลว สามารถควบคุมขนาดผลึกให้เล็กหรือใหญ่ได้โดยการปรับอัตราส่วนของสารเคมีที่เป็นส่วนประกอบ และผลึกที่ได้ยังมีคุณภาพดีอีกด้วย ส่วนข้อเสีย คือ ใช้อุปกรณ์ที่มีราคาสูง และไม่สามารถสังเกตเห็นกระบวนการเกิดผลึกในขณะที่ทำการทดลองได้ [24-26]

## 2.4 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันเกิดจากหลายสาเหตุ เช่น การสะสมคาร์บอนหรือโค้ก (coke) การเกาะติดกันของโลหะ (sintering) การสูญเสียพื้นที่ผิวของส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น โลหะ และการเป็นพิษของตัวเร่งปฏิกิริยา (poisoning) เช่น สารประกอบพวกไนโตรเจนและฟอสฟอรัสที่เป็นองค์ประกอบในชีวมวล และที่อุณหภูมิสูงตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทออกไซด์จะไม่มีเสถียรภาพในน้ำ เนื่องจากน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกทำลายสาเหตุหลักของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน คือ การสะสมคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (carbon deposition) ซึ่งหมายถึงการปกคลุมพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดโค้กเกิดจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) และพอลิคอนเดนเซชัน (polycondensation) ทำให้ตำแหน่งกัมมันต์ลดลงโดยการเกิดปฏิกิริยาแข่งขันกับสารตั้งต้น นอกจากนี้ยังขึ้นกับลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำมันชีวภาพ และภาวะการทำงาน (operating conditions) [14, 27, 28] เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน เกิดโค้กอย่างรวดเร็วเนื่องจากเกิดการดูดซับสารประกอบพอลิแอโรมาติกบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา [6]

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิดต่างๆ บนตัวรองรับอะลูมินาจะมีโค้กเกิดขึ้น เนื่องจากความเป็นกรดของตัวรองรับอะลูมินา [20] เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหานี้จึงมีการใช้ตัวรองรับที่มีความเป็นกลางมาใช้กับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน เช่น ไทเทเนีย (TiO<sub>2</sub>) เซอร์โคเนีย (ZrO<sub>2</sub>) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ TiO<sub>2</sub> และ ZrO<sub>2</sub> เป็นตัวรองรับจะมีเสถียรภาพมากกว่าการใช้ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นตัวรองรับแสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 การเสื่อมสภาพของตัวรองรับบนตัวเร่งปฏิกิริยา CoMoS ต่อเวลาในการทำปฏิกิริยา [20]

#### 2.4.1 การเกิดโค้ก (coking)

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการสะสมของสารประกอบคาร์บอน ในวัฏภาคของไหลบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ตำแหน่งกัมมันต์ถูกปกคลุมและ/หรือรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาอุดตัน คาร์บอนและโค้กมีความหมายค่อนข้างกว้าง เนื่องจากการเกิดคาร์บอนสะสมและโค้กเป็นไปได้หลายกลไก ซึ่งองค์ประกอบทางเคมีของคาร์บอนและโค้กขึ้นกับการกำเนิด โดยทั่วไป คาร์บอนมักหมายถึงผลิตภัณฑ์จาก CO disproportionation บนผิวโลหะซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงของกระบวนการหนึ่งๆ ส่วนโค้กเกิดจากการสลายตัวหรือควบแน่นของไฮโดรคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะหรือโลหะออกไซด์จนกลายเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลขนาดใหญ่ขึ้น [19]

จากการวิจัยของ Zhoujianxin และคณะ [29] ได้ศึกษากลไกการเกิดโค้กในปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อน (thermal cracking) ของไฮโดรคาร์บอน โดยได้รวบรวมข้อมูลมาจากหลายๆ งานวิจัย สามารถสรุปได้ว่ากลไกการเกิดโค้กสามารถแบ่งได้เป็น 3 กลไกดังนี้

- การเกิดโค้กเชิงเร่งปฏิกิริยา (catalytic coking) เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น เหล็กและนิกเกิล รวมถึงเหล็กออกไซด์ หรือนิกเกิลออกไซด์ และโครงสร้างเส้นใย (filamentous structure) โดยที่อนุภาคของเหล็กหรือนิกเกิลจะอยู่ที่ปลายของเส้นใยซึ่งจะเกิดโค้กได้เร็วกว่าโครงสร้างแบบอื่น และการแตกของวัตถุดิบหรือแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนก็มีบทบาทสำคัญในการเกิดโค้กชนิดนี้ได้เช่นกัน

- การเกิดโค้กเชิงอนุมูล (radical coking) เกิดจากอนุมูลบางชนิดที่ถูกดูดซับทางเคมีบนโค้กเชิงเร่งปฏิกิริยาที่ไม่อิ่มตัว (unsaturated catalytic coke) ซึ่งโค้กชนิดนี้มีลักษณะอสัณฐานและมีการเติบโตอย่างสม่ำเสมอ

- การเกิดโค้กเชิงพอลิเมอร์ (Polymerized coking) เกิดจากดีไฮโดรจิเนชัน (dehydrogenation) ของวงแหวนแอโรมาติกหรือสารประกอบที่มีวงแอโรมาติกหลายวงแล้วมีการสร้างอนุภาคของโค้กขึ้น โค้กชนิดนี้มีลักษณะผิวเรียบ (smooth) และแข็ง (hard)

โค้กที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งตามอุณหภูมิที่ได้ในการออกซิเดชัน มี 3 ประเภทดังนี้ [28, 30]

ประเภทที่ 1 โค้กอ่อน (soft coke) เป็นโค้กที่สามารถกำจัดออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้แล้วโดยการออกซิเดชัน (oxidation) ที่อุณหภูมิ 250-450 °ซ

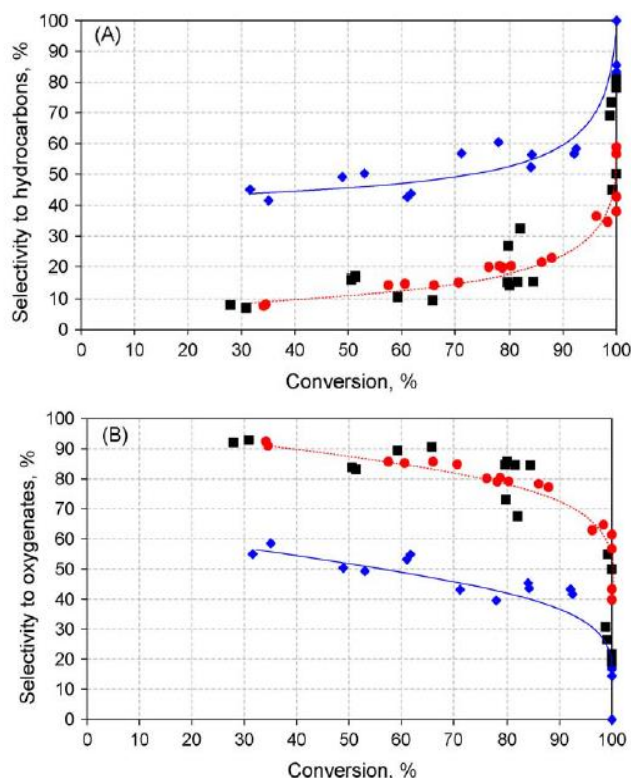
ประเภทที่ 2 โค้กแข็ง (hard coke) เป็นโค้กที่สามารถกำจัดออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้แล้ว โดยการออกซิเดชัน (oxidation) อุณหภูมิที่ 450-600 °ซ

ประเภทที่ 3 กราไฟต์ (graphite) เป็นโค้กที่สามารถกำจัดออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้แล้วโดยการออกซิเดชัน (oxidation) ที่ช่วงอุณหภูมิ 600-700 °ซ

## 2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Kubicka และคณะ [9] ศึกษาดีออกซิจีเนชันของน้ำมันพืชโดยใช้ซัลไฟด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni Mo และ NiMo บนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ซึ่งเตรียมโดยวิธีอิมเพร็กเนชัน (impregnation) ทำปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันที่ 260-280 °ซ ความดันแก๊สไฮโดรเจน 3.5 เมกะปาสคาล นาน 0.25-4 ชั่วโมง ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Mo และ Ni ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ NiMo จะให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ประเภทไฮโดรคาร์บอนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเดี่ยวแสดงดังรูปที่ 2.3 และเป็นผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนผสมที่เกิดจากปฏิกิริยาคาร์บอกซิเลชันและไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni จะให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่เกิดจากคาร์บอกซิเลชัน และตัวเร่งปฏิกิริยา Mo จะให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่เกิดจากไฮโดรดีออกซิจีเนชัน และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่อัตราส่วนโดยอะตอมของ Ni/Ni+Mo เท่ากับ 0.3 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุดสำหรับปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันเนื่องจากมีค่าการเลือกเกิด (selectivity) ต่อสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสูง





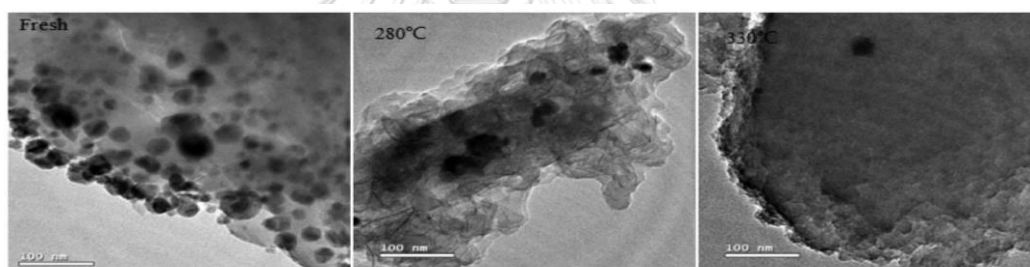
**รูปที่ 2.3** ค่าการเลือกสรรของชนิดผลิตภัณฑ์หลัก (A) hydrocarbons และ (B) oxygenates ต่อการเปลี่ยนแปลงสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ( $\blacklozenge$  Ni/Ni+Mo = 0.3), Mo  $\blacksquare$  และ Ni  $\bullet$  ที่ภาวะอุณหภูมิ 260-280 °ซ, ความดัน 3.5 เมกะปาสคาล [9]

Li และคณะ [28] ศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/HZSM-5 เนื่องจากเกิดการโค้ก (coke) ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันของน้ำมันชีวภาพ ในงานวิจัยนี้ได้กล่าวถึงการปัจจัยที่เป็นสาเหตุในการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ดังนี้ 1) ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/HZSM-5 2) อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชัน และ 3) ธรรมชาติของสารตั้งต้น ซึ่งการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดได้หลายรูปแบบ เช่น การเป็นพิษของตัวเร่งปฏิกิริยา การเกาะติดกันของโลหะ และการเกิดโค้กหรือการสะสมคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการเกิดโค้กถือเป็นสาเหตุหลักที่ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพบว่าการเกิดโค้กจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวและปริมาณรูพรุนน้อยลงดังแสดงในตารางที่ 2.2 และยังพบว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นปริมาณการเกิดโค้กก็จะสูงขึ้นวิเคราะห์จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron microscope, TEM) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการ

ทำปฏิกิริยาต่างกัน พบว่ามีโค้กลักษณะเป็นเส้นใยเกาะบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นจำนวนมากที่อุณหภูมิ 280 °ซ เปลี่ยนเป็นโค้กลักษณะเป็นแผ่นเกาะบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 °ซ

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่างกัน [28]

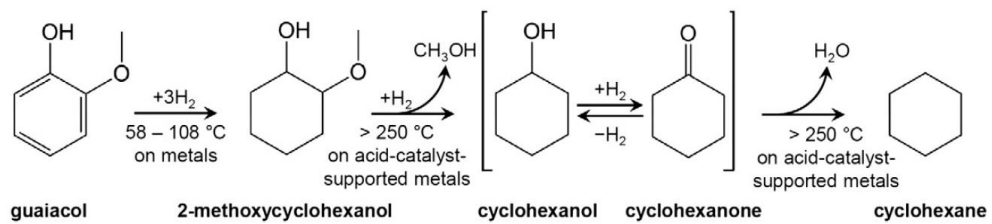
ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (ตร.ม./กรัม)	ปริมาตรรูพรุน (ลบ.ซม./กรัม)
Z <sub>0</sub> (fresh)	279.1	0.154
Z <sub>1</sub> (250°C)	155.7	0.126
Z <sub>2</sub> (280°C)	81.0	0.071
Z <sub>3</sub> (300°C)	15.7	0.022
Z <sub>4</sub> (330°C)	1.1	0.004



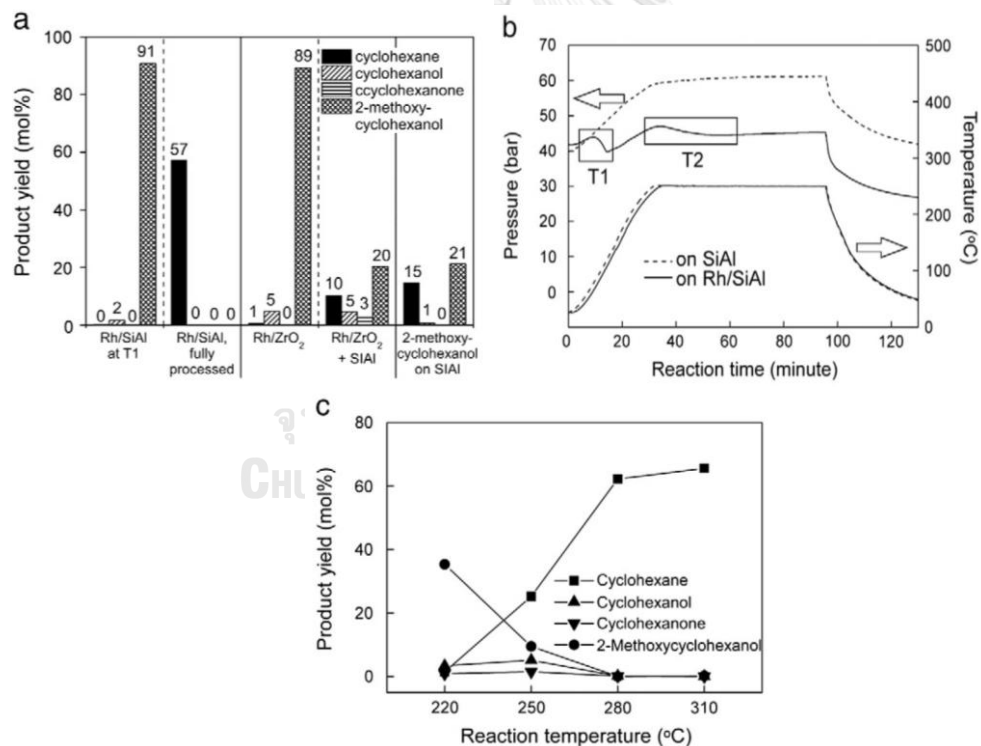
รูปที่ 2.4 ภาพถ่าย TME ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่างกัน [28]

Lee และคณะ [31] ศึกษาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของกัวยอะคอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ฟังก์ชัน (bifunctional catalysts) ของโลหะมีตระกูล (Rh, Pt, Pd และ Ru) บนตัวรองรับที่เป็นกรด (Al, SiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nitric-acid-treated carbon black (NAC) และ ZrO<sub>2</sub>) พบว่าโลหะมีตระกูลทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันภายในวงแอโรมาติกสูงในช่วงอุณหภูมิ 58-108 °ซ ทำให้กัวยอะคอลเปลี่ยนไปเป็น 2-เมทอกซีไซโคลเฮกเซนอล (2-methoxycyclohexanol) ส่วนความเป็นกรดของตัวรองรับทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันได้ดีที่อุณหภูมิสูงกว่า 250 °ซ ทำให้ 2-เมทอกซีไซโคลเฮกเซนอลเปลี่ยนไปเป็นไซโคลเฮกเซนแสดงดังรูปที่ 2.5 และรูปที่ 2.6a และ 2.6b นอกจากนี้ยังพบว่าความเป็นกรดของตัวรองรับส่งผลต่อระดับการดีออกซิจีเนชัน (degree of deoxygenation) ถ้าตัวรองรับมีความเป็นกรดมาก ระดับการดีออกซิจีเนชันก็จะสูงเช่นกันเนื่องจากกัวยอะคอลสามารถเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่มีออกซิเจน (ไซโคลเฮกเซน) ได้มากแสดงดังรูปที่ 2.6a โดยค่าความเป็น

กรดนั้นสามารถเรียงจากมากไปน้อยได้ดังนี้  $\text{SiAl} > \text{Al} > \text{NAC} > \text{ZrO}_2$  ซึ่งถูกวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค  $\text{NH}_3$ -temperature-programmed desorption ( $\text{NH}_3$ -TPD) จากรูปที่ 2.6c พบว่าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันส่งผลต่อผลได้ผลิตภัณฑ์ โดย ผลได้ของไซโคลเฮกเซนก็มากขึ้นตามอุณหภูมิ แสดงให้เห็นว่าการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงจะทำให้ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันเกิดได้ดี และมีระดับการดีออกซิจีเนชันสูง

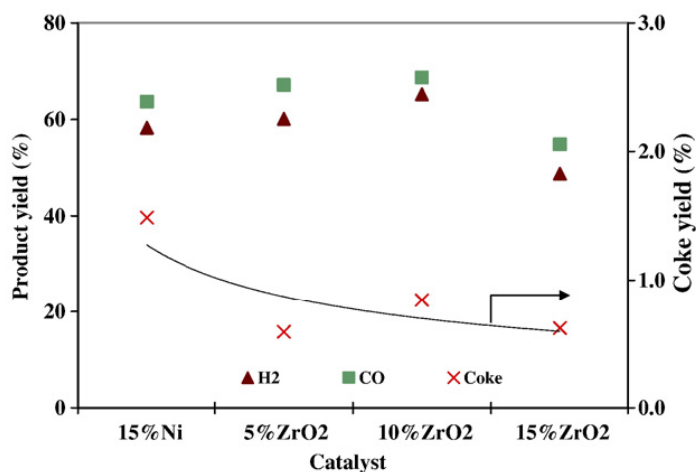


รูปที่ 2.5 การเปลี่ยนแปลงก๊วยอะคอลเป็นไซโคลเฮกเซนบนตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ฟังก์ชัน [31]



รูปที่ 2.6 (a) ผลได้ผลิตภัณฑ์ของการเปลี่ยนแปลงก๊วยอะคอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Rh/SiAl ที่ T1, Rh/SiAl เต็มเวลา, Rh/ZrO<sub>2</sub>, Rh/ZrO<sub>2</sub>+SiAl และ SiAl ที่อุณหภูมิ 250°C ความดัน 40 บาร์ รอบการหมุน 1,000 rpm (b) การเปลี่ยนแปลงก๊วยอะคอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Rh/SiAl และ SiAl เมื่อความดันและอุณหภูมิสูงขึ้น (c) ผลของอุณหภูมิต่อผลได้ผลิตภัณฑ์ที่ความดัน 40 บาร์ รอบการหมุน 1,000 rpm [31]

Therdthianwong และคณะ [11] ศึกษาการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ให้มีเสถียรภาพโดยการเติมเซอร์โคเนีย (ZrO<sub>2</sub>) สำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากปฏิกิริยามีเทน/คาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง พบว่าปริมาณของนิกเกิลที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อผลได้ผลิตภัณฑ์ โดยการเติมนิกเกิลลงไป 15% บนตัวรองรับอะลูมินาจะให้ผลได้ผลิตภัณฑ์สูงที่สุด (H<sub>2</sub> 60%, CO 62%) และพบว่า การเติมเซอร์โคเนียลงไป 10% (15%Ni10%ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) เป็นปริมาณที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยามีเทน/คาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิง เนื่องจากทำให้ผลได้ผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น (H<sub>2</sub> เพิ่มจาก 60% เป็น 70%, CO เพิ่มจาก 62% เป็น 70%) และยังสามารถลดปริมาณโค้กจาก 1.5% เป็น 0.9% ได้แสดงดังรูปที่ 2.7

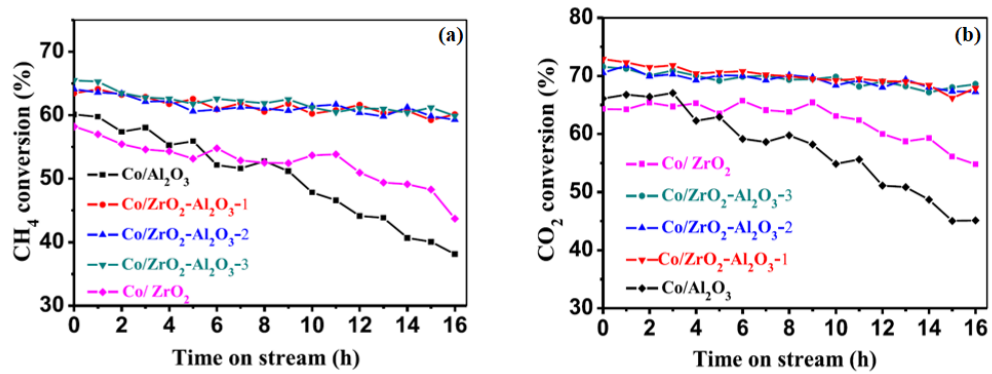


รูปที่ 2.7 ผลของการเติม ZrO<sub>2</sub> ในปริมาณที่ต่างกันในตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ต่อผลิตภัณฑ์และโค้กในปฏิกิริยามีเทน/คาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิง ที่อุณหภูมิ 700°C และ CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> เท่ากับ 1:1.25 [11]

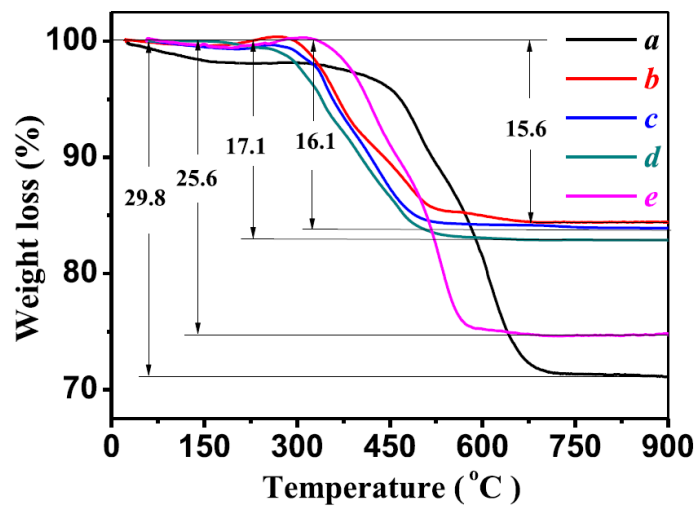
CHULALONGKORN UNIVERSITY

Zhang และคณะ [12] สังเคราะห์คอมพอสิตออกไซด์ของเซอร์โคเนียกับอะลูมินา (ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ที่อัตราส่วนโมลอะลูมินาต่อเซอร์โคเนีย (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>) เท่ากับ 1/0 4/1 3/2 1/4 และ 0/1 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method) และเตรียมโคบอลต์บนตัวรองรับเซอร์โคเนีย-อะลูมินา (Co/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ด้วยวิธีอิมเพกชัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิวสูง มีรูพรุนแบบ bimodal mesoporous และมีสมบัติรีดอกซ์ (redox property) เนื่องจากเซอร์โคเนียมีสมบัติเป็นกรดและเบส จึงสามารถเพิ่มการกระจายตัวของโคบอลต์บนพื้นผิวดังกล่าวได้ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามีเทน/คาร์บอนไดออกไซด์รีฟอร์มมิงมากกว่า Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ Co/ZrO<sub>2</sub> และเนื่องจากความเป็นเบสของ ZrO<sub>2</sub> ส่งผลให้ตัวรองรับผสมมีความเป็นเบสเพิ่มขึ้นจึงเป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ความว่องไวต่อการ

เกิดปฏิกิริยาของ  $\text{Co/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  สูงขึ้น เพราะความเป็นเบสช่วยเพิ่มปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 2.8a-b นอกจากนี้ยังพบว่า  $\text{Co/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  สามารถลดการเกิดโค้กบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากตัวรองรับมีความเป็นกรดลดลงแสดงดังรูปที่ 2.9

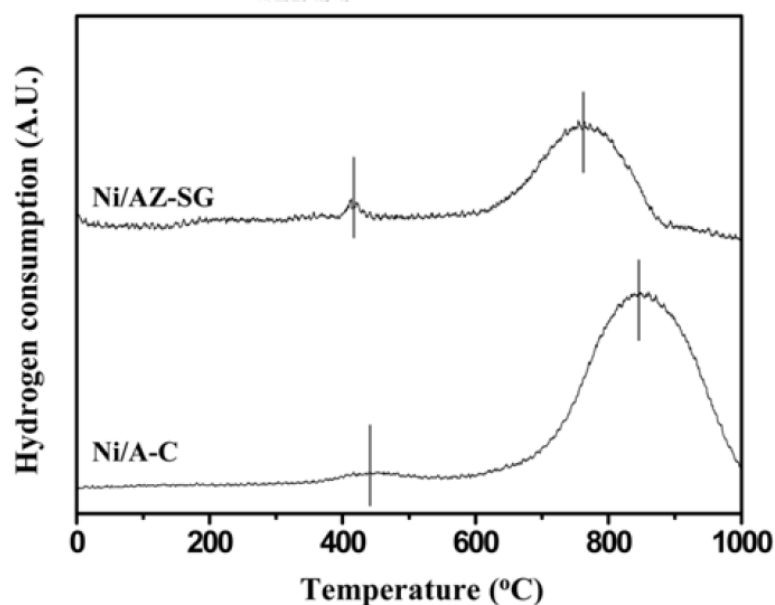


รูปที่ 2.8 (a) การเปลี่ยนแปลงมีเทน และ (b) การเปลี่ยนแปลงคาร์บอนไดออกไซด์ต่อเวลาในการเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ  $700^\circ\text{C}$  [12]



รูปที่ 2.9 TG analysis ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a)  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  (b)  $\text{Co/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-4/1}$  (c)  $\text{Co/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3/2}$  (d)  $\text{Co/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1/4}$  (e)  $\text{Co/ZrO}_2$  [12]

Jeong และคณะ [13] ศึกษาผลของตัวรองรับอะลูมินากับเซอร์โคเนีย ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินากับเซอร์โคเนีย ( $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ) ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของก๊าซธรรมชาติเหลว เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  พบว่า  $\text{ZrO}_2$  สามารถลดอุณหภูมิในการรีดิวส์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 820 °ซ เหลือ 750 °ซ แสดงดังรูปที่ 2.11 และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  มีประสิทธิภาพในกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  นอกจากนี้ยังพบว่าตัวรองรับ  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  สามารถลดการเกิดโค้กบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 12 % โดยน้ำหนัก เหลือ 0.8 % โดยน้ำหนัก



รูปที่ 2.10 TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/A-C และ Ni/AZ-SG [13]

### บทที่ 3

#### เครื่องมือและวิธีการทดลอง

สารเคมี อุปกรณ์การทดลอง และวิธีการทดลอง ตลอดจนการวิเคราะห์ตัวรองรับ ตัวเร่งปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ในการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโพลีบดินัมบนต่อรองรับผสมเซอร์โคเนียและอะลูมินา (NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) สำหรับไฮโดรดีออกซีจีเนชันของกัวยอะคอลและน้ำมันชีวภาพจริงแสดงดังรายละเอียดด้านล่าง

#### 3.1 สารตั้งต้นและสารเคมี

- 3.1.1 กัวยอะคอล (guaiacol, GUA) (ความบริสุทธิ์  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich, China)
- 3.1.2 อะลูมิเนียมไนเตรตโนนาไฮเดรต (aluminium nitrate nonahydrate, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) (AR grade, Ajax Finechem Pty Ltd., Australia)
- 3.1.3 เซอร์โคเนียม (IV) ออกซีคลอไรด์ออกตะไฮเดรต (zirconium oxychloride octahydrate, ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) (AR grade, QREc, New Zealand)
- 3.1.4 เฮกซะดีซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB), CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>N(Br)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (ความบริสุทธิ์  $\geq 96\%$ , Sigma- Aldrich, China)
- 3.1.5 สารละลายแอมโมเนีย (ammonia solution) (AR grade, Merck KGaA, Germany)
- 3.1.6 เอทานอล (ethanol) (ความบริสุทธิ์  $\geq 99.9\%$ , Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., China)
- 3.1.7 แอมโมเนียมเฮปตะโพลีบเดเตเตตระไฮเดรต (ammonium heptamolybdate tetrahydrate, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O) (Macron Fine Chemical™, USA)
- 3.1.8 นิกเกิล (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (nickel (II) nitrate hexahydrate, (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)) (AR grade, Ajax Finechem Pty Ltd., Australia)
- 3.1.9 2-โพรพานอล (2-propanol) (AR grade, QREc, New Zealand)
- 3.1.10 โดเดคเคน (Dodecane) (ความบริสุทธิ์  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich, China)
- 3.1.11 แก๊สไฮโดรเจน ความบริสุทธิ์ 99.99% (Praxair Co., Ltd., Thailand)
- 3.1.12 แก๊สอาร์กอน ความบริสุทธิ์ 99.999% (Praxair Co., Ltd., Thailand)
- 3.1.13 แก๊สฮีเลียม ความบริสุทธิ์ 99.999% (Praxair Co., Ltd., Thailand)

3.1.14 แก๊สผสมระหว่างไฮโดรเจนและอาร์กอน สัดส่วนโดยปริมาตร 1:9 (Praxair Co., Ltd., Thailand)

3.1.15 แกมมา-อะลูมินา (gamma-alumina,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ขนาด 150 ไมโครเมตร, Nippon Light Metal, Co., Ltd., Japan)

3.1.16 เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran, THF) (AR grade, QRëC, New Zealand)

3.1.17 ซีลี้อยจากไม้ยางพารา

### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์รุ่น Parr 4566 ดังแสดงในรูปที่ 3.1 มีปริมาตร 250 มิลลิลิตร ตัวเครื่องทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) และมีเครื่องควบคุม รุ่น Parr 4848 ซึ่งประกอบด้วยส่วนให้ความร้อน (heater) ชุดควบคุมความดัน (pressure gauge) ชุดควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) ระบบหล่อเย็น (cooling system) และชุดควบคุมการกวน พร้อมระบบวัดความเร็วรอบในการกวน

3.2.2 เครื่องระเหยแบบหมุน (rotary evaporator) ยี่ห้อ Heidolph รุ่น Hei-VAP

3.2.3 เตาเผาอุณหภูมิสูง (Muffle Furnaces) ยี่ห้อ CARBOLITE รุ่น ELF11/14

3.2.4 ตู้อบ ยี่ห้อ Binder รุ่น FD53

3.2.5 ถ้วยกระเบื้อง (crucible) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8.5 เซนติเมตร

3.2.6 กรวยกรองแบบสุญญากาศ

3.2.7 ชุดอุปกรณ์การกรองพร้อมกระดาษกรอง Whatman glass microfibre filters (GC/C)

3.2.8 เครื่องกวนสาร (overhead stirrer) ยี่ห้อ IKA รุ่น RW 20 digital

3.2.9 เครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อน (Hotplate stirrer) ยี่ห้อ IKA รุ่น C-MAG HS7

3.2.10 ขวดเทฟลอน (Teflon bottle) ขนาด 500 มิลลิลิตร

3.2.11 เครื่องหมุนเหวี่ยง (centrifuge) ยี่ห้อ Hettich รุ่น EBA 20

3.2.12 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (fixed bed reactor) แสดงดังรูป 3.2 ประกอบด้วยเครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) และส่วนให้ความร้อน (heater)





รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิบัติการทนความดันสูงชนิดแบตช์ รุ่น Parr 4566 และเครื่องควบคุม รุ่น Parr 4848

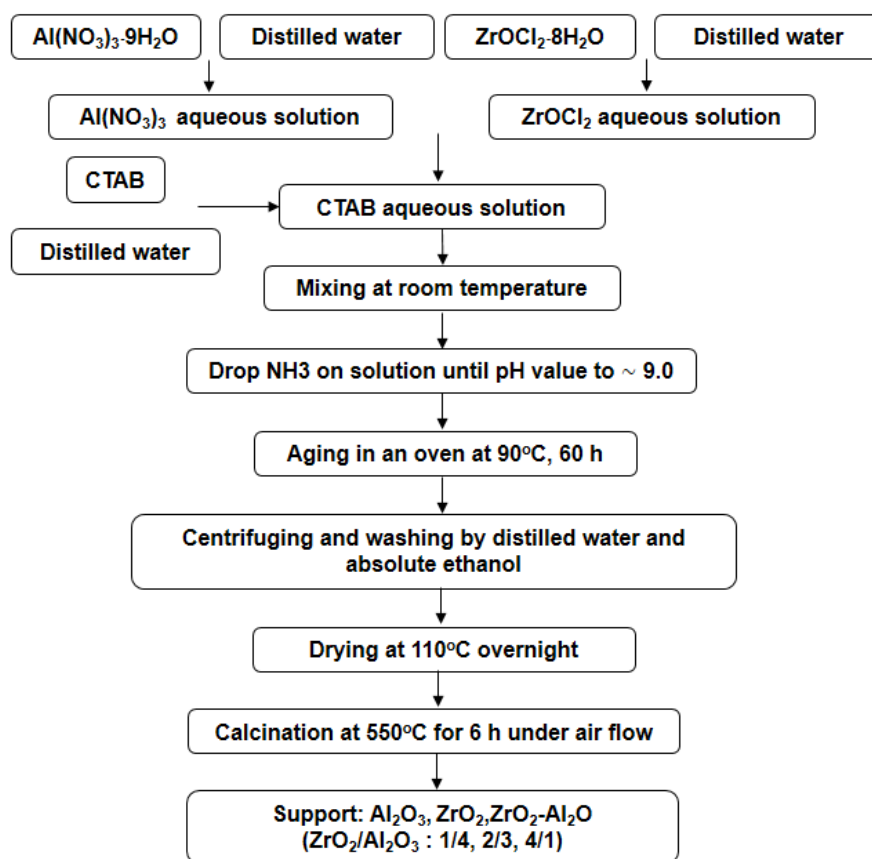


รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิบัติการแบบแบตดนิ่ง

### 3.3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

#### 3.3.1 การเตรียมตัวรองรับ

ตัวรองรับผสมระหว่างเซอร์โคเนียและอะลูมินา ( $ZrO_2-Al_2O_3$ ) ที่อัตราส่วนโดยโมล เซอร์โคเนียต่ออะลูมินา ( $ZrO_2/Al_2O_3$ ) เท่ากับ 0/1 1/4 2/3 4/1 และ 1/0 ถูกเตรียมด้วยวิธี ไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method) [12] ซึ่งสารละลายที่เตรียมได้นั้นจะมีอัตราส่วนโดยโมล เท่ากับ  $1ZrOCl_2 \cdot 8H_2O : 0.5CTAB : 5.7NH_3 \cdot H_2O : 600H_2O$  โดยเริ่มจากเตรียมสารละลาย  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  และ  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  ในปริมาณที่แน่นอนเพื่อให้อัตราส่วนโดยโมลเซอร์โคเนียต่อ อะลูมินาตามที่ต้องการในน้ำกลั่น 144 มิลลิลิตร โดยสารละลายที่เตรียมได้จะมีความเข้มข้นอยู่ในช่วง 0.28-0.35 โมลาร์และ 0.07-0.28 โมลาร์ตามลำดับ หลังจากนั้นนำสารละลายทั้ง 2 ชนิดผสมลงใน สารละลาย CTAB เข้มข้น 0.14 โมลาร์ ปริมาณ 144 มิลลิลิตร ซึ่งเป็นสารกำหนดโครงสร้าง โดยทำ การผสมด้วยเครื่อง overhead stirrer ความเร็วรอบ 1,100 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิห้อง เมื่อสารละลาย ทั้ง 3 ชนิดผสมเป็นเนื้อเดียวกันแล้ว จึงหยดสารละลายแอมโมเนียความเข้มข้น 12.5% โดยน้ำหนัก โดยทำการหยดอย่างช้าๆ จนกระทั่งสารละลายมีค่า pH ประมาณ 9 หลังจากนั้นนำสารละลายไปใส่ ไว้ในขวดเทฟลอน แล้วจึงนำไปบ่ม (aging) ที่อุณหภูมิ 90 °ซ เป็นเวลา 60 ชั่วโมง เมื่อบ่มครบเวลา แล้วสารละลายจะมีตะกอนเกิดขึ้น ให้นำไปเข้าเครื่องปั่นเหวี่ยง (centrifuge) เพื่อแยกตะกอนออก จากสารละลาย จากนั้นล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลตามลำดับ นำตะกอนที่ได้ไปอบแห้งที่ อุณหภูมิ 110 °ซ เป็นเวลา 1 คืน แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 °ซ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง นำตัวรองรับที่ ได้ไปเก็บในตู้ดูดความชื้น โดยตัวรองรับที่เตรียมได้จะใช้สัญลักษณ์  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $ZrO_2-Al_2O_3:1/4$ ,  $ZrO_2-Al_2O_3:2/3$ ,  $ZrO_2-Al_2O_3:4/1$  และ  $ZrO_2$  ตามลำดับในการวิจารณ์ผลการทดลอง และสรุปผล การทดลองในบทที่ 4 และบทที่ 5 โดยแผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับแสดงดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

### 3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมบนตัวรองรับผสมระหว่างเซอร์โคเนียและอะลูมินา (NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ถูกเตรียมด้วยวิธีอิมเพรกเนชันเป็นลำดับขั้น (sequential impregnation) โดยก่อนทำการอิมเพรกเนชันโลหะลงบนตัวรองรับ ต้องหาปริมาณน้ำมากที่สุดที่สามารถดูดซับในตัวรองรับ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1/4, ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2/3, ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:4/1 และ ZrO<sub>2</sub> โดยเริ่มจากนำตัวรองรับมาชั่งจำนวน 5 กรัม แล้วหยดน้ำปราศจากไอออน (deionized water, DI water) ลงบนตัวรองรับจนกระทั่งตัวรองรับอิมตัวพอดี พบว่าต้องใช้น้ำจำนวน 1.6 1.6 1.6 1.08 และ 1 มล./กรัม ของตัวรองรับตามลำดับ ซึ่งน้ำจำนวนนี้ถูกนำไปใช้ในการเตรียมสารละลาย (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O ต่อไป โดยเตรียมสารละลาย (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O และ Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O ที่ความเข้มข้น 15% โดยน้ำหนัก และ 3.3% โดยน้ำหนักตามลำดับ ในน้ำปราศจากไอออน [32]

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เริ่มจากซิ่ง (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O จำนวน 9.66 กรัมละลายในน้ำปราศจากไอออนตามปริมาณน้ำที่ทำให้ตัวรองรับอิมตัวพอดิ หยตสารละลาย (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O ที่เตรียมได้ลงบนตัวรองรับ ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 กรัม จากนั้นนำไปประเหยน้ำออกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนที่อุณหภูมิ 65 °ซ เป็นเวลา 30 นาทีจนแห้ง แล้วนำไปอบไล่ความชื้นอีกครั้งที่อุณหภูมิ 110°ซ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 °ซ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง รออุณหภูมิลดลงมาที่อุณหภูมิห้องแล้ว จากนั้นทำการเตรียม Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O จำนวน 0.82 กรัมละลายในน้ำปราศจากไอออนตามปริมาณน้ำที่ทำให้ตัวรองรับอิมตัวด้วยน้ำพอดิ หยตสารละลาย Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O ที่เตรียมไว้ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ จากนั้นนำไปประเหยน้ำออกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนที่อุณหภูมิ 65 °ซ เป็นเวลา 30 นาทีจนแห้ง แล้วนำไปอบไล่ความชื้นอีกครั้งที่อุณหภูมิ 110 °ซ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 °ซ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง รออุณหภูมิลดลงมาที่อุณหภูมิห้องแล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้น

### 3.3.3 ไฮโดรดีออกซีจีเนชันของกวยอะคอล

ไฮโดรดีออกซีจีเนชันของกวยอะคอลทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตซ์ (Parr 4566 reactor) ที่ทนความดันได้ 120 บาร์และทนอุณหภูมิได้ 500 °ซ โดยเริ่มแรกจะนำตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 6% โดยน้ำหนักของกวยอะคอล ใส่ลงในแก้วทนความร้อน (glass liner) แล้วนำไปใส่ลงไปในเครื่องปฏิกรณ์ เป่าไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนประมาณ 5 นาที แล้วจึงรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจน 10 บาร์ที่อุณหภูมิ 400 °ซ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้องและปล่อยแก๊สไฮโดรเจนออกจนหมด เพื่อฉีดกวยอะคอลปริมาตร 30 มิลลิลิตรลงในเครื่องปฏิกรณ์ เป่าไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนประมาณ 5 นาทีใหม่อีกครั้ง จากนั้นอัดความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 10-30 บาร์เพื่อใช้ในการศึกษาผลของความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชัน โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 2-6 ชั่วโมง ควบคุมอัตราการกวนอยู่ที่ 400 รอบ/นาที และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาอยู่ที่ 300 °ซ หลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยาแล้วลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้อง นำแก้วทนความร้อนที่อยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์ ไปชั่งน้ำหนักเพื่อหาผลได้ผลิตภัณฑ์ของแข็งและของเหลวที่เกิดขึ้น จากนั้นนำไปกรองแยกผลิตภัณฑ์ของแข็งและของเหลวโดยใช้เครื่องกรองสุญญากาศ นำผลิตภัณฑ์ของแข็งไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 °ซ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปวิเคราะห์หาปริมาณคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจนและซัลเฟอร์ ด้วยเครื่อง CHNS analyzer และใช้เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (thermogravimetric analysis, TGA) ในการวิเคราะห์

การสลายตัวทางความร้อนของโค้กที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวจะเก็บไว้ในขวดสีชาและนำไปแช่ตู้เย็นรอนำไปวิเคราะห์ทางองค์ประกอบและปริมาณที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS) และเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ประกอบด้วยดีเทคเตอร์ชนิดเปลวไอออไนเซชัน (gas chromatography-Flame Ionization Detector, GC-FID) ตามลำดับ

### 3.3.4 การเตรียมน้ำมันชีวภาพ

น้ำมันชีวภาพเตรียมได้จากการไพโรไลซิสแบบเร็วของชี้เลี้ยงจากไม้ยางพารา ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) ที่ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) โดยใช้ชี้เลี้ยง ( $\varnothing = 2$  มม.) 50 กรัมต่อแบตช์ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตร/นาที่ ที่อุณหภูมิ 450 °ซ เป็นเวลา 30 นาที ไอรระเหยจากการไพโรไลซิสจะถูกควบแน่นอยู่ในหลอดแก้วที่อยู่ในถังน้ำแข็งโดยองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวประกอบไปด้วยส่วนที่เป็นน้ำและน้ำมัน ซึ่งไม่สามารถแยกออกจากกันได้ดังแสดงในรูปที่ 3.4 นอกจากนี้ น้ำมันชีวภาพบางส่วนที่เกิดขึ้นจะเกาะอยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์และเกาะอยู่กับถ่าน (char) ต้องทำการชะออกด้วยเตตระไฮโดรฟูแรน (THF) โดยแช่ถ่านและเครื่องปฏิกรณ์ใน THF เป็นเวลา 1 คืน แล้วจึงทำการแยก THF ออกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนที่อุณหภูมิ 65 °ซ ความดัน 400 มิลลิบาร์ เป็นเวลา 30 นาทีจนกระทั่งไม่มีตัวทำละลายกลั่นลงมาในภาชนะรองรับดังแสดงในรูปที่ 3.5 น้ำมันชีวภาพทั้ง 2 ส่วนถูกนำมาใช้ในการไฮโดรดีออกซีจีเนชัน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.4 ไอรระเหยจากการไพโรไลซิสที่ถูกควบแน่นอยู่ในถังน้ำแข็ง



รูปที่ 3.5 น้ำมันชีวภาพที่ได้หลังจากระเหยเตตระไฮโดรฟูแรน

### 3.3.5 ไฮโดรต็อกซิเจนชั้นของน้ำมันชีวภาพ

ไฮโดรต็อกซิเจนชั้นของน้ำมันชีวภาพถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3 เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นและเพื่อปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพ โดยเลือกศึกษาที่ภาวะกลาง (center condition) คือที่อุณหภูมิ 300 °ซ ความดันเริ่มต้นของแก๊สไฮโดรเจน 20 บาร์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ (Parr 4566 reactor) เริ่มแรกนำตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 6% โดยน้ำหนักของน้ำมันชีวภาพใส่ในแก้วทนความร้อน จากนั้นนำภาชนะที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์ เป่าไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนประมาณ 5 นาที แล้วทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจน 10 บาร์ที่อุณหภูมิ 400 °ซ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้องและลดความดันลงมาที่ 1 บรรยากาศ จากนั้นฉีดน้ำมันชีวภาพลงในเครื่องปฏิกรณ์ แล้วเป่าไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนประมาณ 5 นาที จากนั้นอัดความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นที่ 20 บาร์ โดยควบคุมอัตราการกวนอยู่ที่ 400 รอบ/นาที ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิที่ 300 °ซ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยาแล้วลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำภาชนะที่อยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์ไปชั่งน้ำหนักเพื่อหาผลได้ผลิตภัณฑ์ของแข็งและของเหลวที่เกิดขึ้น นำผลิตภัณฑ์ของแข็งและของเหลวที่อยู่ในแก้วทนความร้อนไปละลายด้วย THF และเก็บในภาชนะที่มีฝาปิดมิดชิด ตั้งทิ้งไว้ข้ามคืน จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ไปกรองแยกในส่วนที่เป็นของแข็งและของเหลวโดยใช้เครื่องกรองสุญญากาศ นำผลิตภัณฑ์ของแข็งไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 °ซ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อนำไปวิเคราะห์หาการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก ส่วนผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้หลัง

ผ่านไฮโดรดีออกซีจีเนชันซึ่งละลายใน THF จะถูกนำมาระเหยเพื่อแยก THF ออกมาที่อุณหภูมิ 60 °ซ ด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนที่ความดัน 400 มิลลิบาร์จนกระทั่งไม่มีตัวทำละลายก้นลงในภาชนะรองรับ จากนั้นนำผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้เก็บไว้ในขวดแก้วและนำไปแช่ตู้เย็นเพื่อรอนำไปวิเคราะห์หาปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพจริงด้วยเครื่อง CHNS analyzer รวมถึงองค์ประกอบต่างๆของน้ำมันชีวภาพก่อนและหลังทำปฏิกิริยาด้วยเครื่อง GC-MS

### 3.3.6 การวิเคราะห์ลักษณะและองค์ประกอบของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา

- พื้นที่ผิว ปริมาตร และขนาดรูพรุนของตัวรองรับ

พื้นที่ผิว ปริมาตร และขนาดรูพรุนของตัวรองรับสามารถวิเคราะห์ได้จากปริมาณการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ของปริมาตรสอบเทียบกับความดันของแก๊สที่วัดได้ที่อุณหภูมิจุดเดือดของแก๊สโดยใช้สมการแก๊สอุดมคติ (ideal gas equation) ด้วยเครื่อง Micromeritics รุ่น ASAP-2020 ดังแสดงในรูปที่ 3.6 ถูกใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตร และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับ-คายซับของแก๊สไนโตรเจน โดยอาศัยหลักการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) และ Barrett-Joyner-Halenda (BJH) ใช้ตัวรองรับประมาณ 0.08 กรัม ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกไล่แก๊ส (degas) ที่อุณหภูมิ 300 °ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนทำการวิเคราะห์



รูปที่ 3.6 เครื่องยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP-2020

- ความเป็นกรดของตัวรองรับ

ความเป็นกรดของตัวรองรับถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $\text{NH}_3$ -temperature-programmed desorption ( $\text{NH}_3$ -TPD) ด้วยเครื่อง Belcat-Basic Chemisorption analyzer ดังแสดงในรูปที่ 3.7 ใช้ตัวอย่างในการวิเคราะห์ประมาณ 0.05 กรัม นำมากำจัดความชื้นด้วยแก๊สฮีเลียม ( $\text{He}$ ) ด้วยอัตราการไหล 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที่ เป็นเวลา 30 นาที โดยเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องไปยัง  $300^\circ\text{C}$  ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่  $10^\circ\text{C}/\text{นาที่}$  แล้วคงที่ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่  $100^\circ\text{C}$  จากนั้นป้อนแก๊สแอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ ) ต่อ  $\text{He}$  ( $\text{NH}_3/\text{He}$ ) ในสัดส่วน 7/3 โดยปริมาตรด้วยอัตราการไหล 50 มิลลิลิตร/นาที่ และคงอุณหภูมิไว้ที่  $120^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 30 นาที แล้วทำการไล่แอมโมเนียที่ไม่ดูดซับหรือดูดซับแบบไม่แข็งแรงออกจากตัวอย่างด้วยแก๊สฮีเลียมด้วยอัตราการไหล 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที่ และคงอุณหภูมิไว้ที่  $100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นคายแอมโมเนียที่ถูกดูดซับออกโดยใช้อุณหภูมิจาก  $100^\circ\text{C}$  ไปจนถึง  $600^\circ\text{C}$  ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่  $10^\circ\text{C}/\text{นาที่}$  โดยใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพาแอมโมเนียที่หลุดออกมาจากตัวอย่างไปยังดีเทคเตอร์ (detector) ด้วยอัตราการไหล 30 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที่



รูปที่ 3.7 เครื่องยี่ห้อ BELCAT-Basic chemisorption analyzer



- วัตถุประสงค์ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer)

เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer) ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 advance ดังแสดงในรูปที่ 3.8 ใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะและความเป็นผลึกของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้คอปเปอร์เป็นแหล่งให้กำเนิดรังสีเอ็กซ์ ซึ่งมีความเร็วในการสแกน 1 องศา/วินาที มุมที่ใช้ในการสแกน 5-80 องศา และสามารถคำนวณหาขนาดผลึก (crystallite size,  $d_p$ ) ตามสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) (สมการที่ 3.1)

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

โดย  $K$  คือ แฟกเตอร์รูปร่าง (shape factor) เป็นค่าคงที่ไร้มิติมีค่าเท่ากับ 0.90

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (เท่ากับ 1.54 อังสตรอม (Å)) และ

$\beta$  คือ ความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีค (full width at half maximum, FWHM)



รูปที่ 3.8 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Advance

- ปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโกปี (X-ray Fluorescence Spectrometer, XRF)

เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (X-ray Fluorescence Spectrometer) ยี่ห้อ PANalytical รุ่น AXIOS PW4400 ดังแสดงในรูปที่ 3.9 ใช้ในการวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นผงไปอัดเป็นแผ่นเรียบสม่ำเสมอ วางในภาชนะบรรจุตัวอย่าง และทำการวิเคราะห์โดยทำการยิงรังสีเอกซ์เข้าไปในตัวอย่าง ซึ่งธาตุต่างๆ จะดูดกลืนรังสีเอกซ์แล้วคายพลังงานออกมา (fluorescence) จากนั้นดีเทคเตอร์ (detector) จะวัดค่าพลังงานที่ออกมาจากตัวอย่าง ซึ่งค่าพลังงานที่ออกมานั้นจะขึ้นกับชนิดของธาตุที่อยู่ในตัวอย่าง ทำให้สามารถแยกธาตุต่างๆ ในตัวอย่างที่ทดสอบได้



รูปที่ 3.9 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ ยี่ห้อ PANalytical รุ่น AXIOS PW4400

- ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวรองรับและการกระจายตัวของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา

ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวรองรับถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6480LV แสดงดังรูปที่ 3.10 ซึ่งจะสร้างภาพสามมิติของพื้นที่ผิวตัวอย่างในบริเวณที่ต้องการ โดยการส่องกราด

ลำอิเล็กตรอนลงบนตัวอย่างด้วยกำลังขยาย (magnification) ตั้งแต่  $\times 20$  ไปจนถึง  $\times 30,000$  โดยการโรยตัวรองรับลงบนคาร์บอนเทป (carbon tape) ซึ่งติดอยู่บนสตับ (stub) จากนั้นก็นำตัวรองรับไปเคลือบผิวหน้าด้วยทอง เพื่อให้พื้นผิวหน้าตัวรองรับสามารถนำไฟฟ้าได้ และสุดท้ายจึงนำตัวรองรับเข้าเครื่องเพื่อทำการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยา นอกจากนี้ยังสามารถดูการกระจายตัวของโลหะกัมมันต์บนตัวรองรับด้วยการต่อกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกับดีเทคเตอร์เสริม energy dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDX) ยี่ห้อ OXFORD INSTRUMENTS รุ่น 7573 แสดงดังรูปที่ 3.10 โดยการตรวจวัดรังสีเอ็กซ์ (characteristic X-ray) ที่เกิดขึ้นซึ่งมีลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ



รูปที่ 3.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6480LV ที่ต่อกับดีเทคเตอร์เสริม energy dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDX) ยี่ห้อ OXFORD INSTRUMENTS รุ่น 7573

- อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์เพื่อหาอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค temperature-programmed reduction (TPR) โดยใช้เครื่อง Micromeritics AutoChem II รุ่น 2920 ดังแสดงในรูปที่ 3.11 ใช้ตัวอย่างในการวิเคราะห์ประมาณ 0.1 กรัม จากนั้นนำมากำจัดความชื้นด้วยแก๊สอาร์กอน (Ar) ที่อัตราการไหล 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องไปยัง  $100^{\circ}\text{C}$  ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่  $10^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$  แล้วคงที่ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ ) ผสม Ar ในสัดส่วน  $\text{H}_2/\text{Ar}$  เท่ากับ 1/9 โดยปริมาตร ที่อัตราการไหลของแก๊สผสมเท่ากับ 50 มิลลิลิตร/นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจาก

100 °ซ ไปจนถึง 900 °ซ ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 10 °ซ/นาที จากนั้นลดอุณหภูมิลงจนถึง อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 3.11 เครื่องยี่ห้อ Micromeritics AutoChem II รุ่น 2920

### 3.3.7 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวหลังจากไฮโดรต็อกซิจีเนชัน

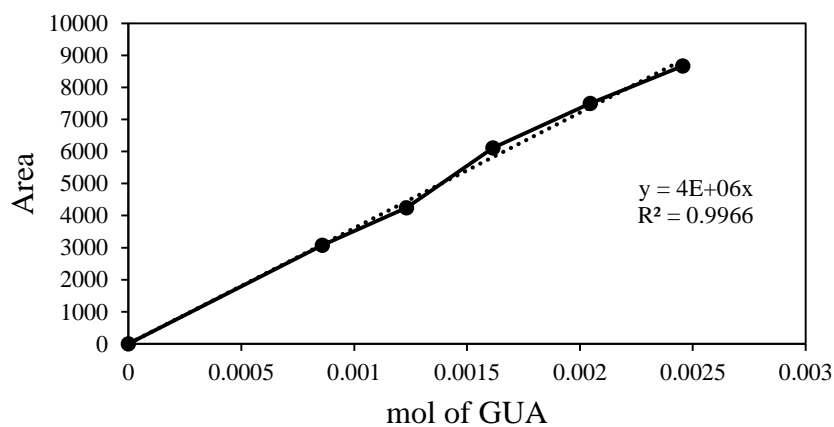
- ปริมาณของก๊วยอะคอลที่เหลืออยู่หลังทำปฏิกิริยาภายในผลิตภัณฑ์เหลว ซึ่งน้ำหนักผลิตภัณฑ์เหลว 0.25 กรัม แล้วเจือจางด้วย 2-โพรพานอล 0.75 กรัม นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography-Flame Ionization Detector, GC-FID) ยี่ห้อ Agilent Technologies รุ่น 7820A ดังแสดงในรูป 3.12 โดยใช้คอลัมน์ HP-5 (ความยาวคอลัมน์ 30 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.32 มิลลิเมตร และความหนาของฟิล์ม 0.25 ไมโครเมตร) โดยมีภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ ปริมาตรการฉีดตัวอย่างเท่ากับ 1 ไมโครลิตร ด้วย split ratio เท่ากับ 1:98 อุณหภูมิหัวฉีด (injection port) อยู่ที่ 250 °ซ อุณหภูมิของคอลัมน์เริ่มต้นที่ 50 °ซ เพิ่มอุณหภูมิของคอลัมน์จนถึง 100 °ซ ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 60 °ซ/นาที คงที่ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 1 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิของคอลัมน์จนถึง 250 °ซ ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 20 °ซ/นาที และคงที่ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 1 นาที



รูปที่ 3.12 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ ยี่ห้อ Agilent Technologies รุ่น 7820A

โดยวิธีการหาปริมาณของกวัยอะคอลที่เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์เหลวหลังจากทำปฏิกิริยา ทำได้โดยการเทียบหาปริมาณกวัยอะคอลจาก calibration curve ซึ่ง calibration curve นั้นสามารถทำจากกวัยอะคอลที่มีความบริสุทธิ์ 99.99% ด้วยวิธี External standard โดยข้อมูลที่ได้จาก calibration curve แสดงดังรูปที่ 3.13 และตารางที่ 3.1

calibration curve



รูปที่ 3.13 calibration curve กวัยอะคอล 99.99%

ตารางที่ 3.1 ข้อมูลที่ได้จากการทำ calibration curve กว๊ยะคอล 99.99%

น้ำหนักกว๊ยะคอล (กรัม)	retention time	พื้นที่ใต้ กราฟ	กว๊ยะคอล (โมล)
0		0	0
0.1066	4.346	3073	0.000858708
0.1529	4.275	4243.9	0.001231674
0.2004	4.351	6110.8	0.001614306
0.254	4.24	7501.9	0.002046077
0.3048	4.011	8673.8	0.002455292

เมื่อรู้ปริมาณโมลของกว๊ยะคอลที่เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์เหลวจาก calibration curve แล้วจึงสามารถคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงกว๊ยะคอล (GUA conversion,  $X_{GUA}$ ) ได้จากสมการที่ 3.2 โดย

การเปลี่ยนกว๊ยะคอล  $n_{GUA}^0$  คือ โมลของกว๊ยะคอลเริ่มต้น

$n_{GUA}^{final}$  คือ โมลของกว๊ยะคอลหลังจากไฮโดรดีออกซีจีเนชัน

$$\%GUA \text{ conversion} = \left[ 1 - \frac{n_{GUA}^{final}}{n_{GUA}^0} \right] \cdot 100 \quad (3.2)$$

- ชนิดและปริมาณขององค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลว

เปิดผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้หลังจากการทำไฮโดรดีออกซีจีเนชันปริมาตร 20 ไมโครลิตร ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วย 2-โพรพานอล เพื่อให้ได้สารตัวอย่างที่มีความเข้มข้น 800 ppm นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมทรี (gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS) ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2010 ดังแสดงในรูปที่ 3.14 ใช้คอลัมน์ DB-5 (ความยาวคอลัมน์ 30 เมตร และเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร ความหนาความฟิล์ม 0.25 ไมโครเมตร) โดยมีภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ อัตราการไหลของแก๊สฮีเลียมซึ่งใช้เป็นแก๊สตัวพาที่ 1.65 มิลลิลิตร/นาที ปริมาตรการฉีดตัวอย่างเท่ากับ 1 ไมโครลิตร ด้วย split ratio เท่ากับ 1:10 อุณหภูมิหัวฉีด (injection port) อยู่ที่ 200 °ซ อุณหภูมิของคอลัมน์เริ่มต้นที่ 40 °ซ คงที่เป็นเวลา 3 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิของคอลัมน์จนถึง 200 °ซ ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 10 °ซ/นาที และคงที่ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 10 นาที อุณหภูมิเตี

เตอร์ (detector temperature) อยู่ที่ 230 °ซ ใช้ฐานข้อมูล NIST27 และ NIST147 ในการระบุชนิดของสารประกอบและหาปริมาณขององค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลวจากพื้นที่ได้กราฟขององค์ประกอบแต่ละชนิด



รูปที่ 3.14 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรี ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2010

### 3.3.8 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของแข็งหลังจากไฮโดรดีออกซีจีเนชัน

ผลิตภัณฑ์ของแข็งหรือโค้ก (coke) ที่สะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นหลังจากการไฮโดรดีออกซีจีเนชันของกัวอะคอลสามารถวิเคราะห์ได้ ด้วยเครื่อง CHNS analyzer ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น 2400 (รูปที่ 3.15) โดยซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการไฮโดรดีออกซีจีเนชันแล้วปริมาณ 1.6 มิลลิกรัม



รูปที่ 3.15 เครื่อง CHNS analyzer ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น 2400

การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของโค้กที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TG/DTA ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Pyris diamond model (รูปที่ 3.16) ใช้ตัวอย่างจำนวน 10 มิลลิกรัม และภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ อุณหภูมิเริ่มต้นที่ 40 °ซ ถึง 1000 °ซ ที่อัตราการให้ความร้อน 10 °ซ/นาทีและป้อนอากาศเข้าไปในระบบที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตร/นาที วิเคราะห์หาปริมาณของแข็งจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างมวลของตัวอย่างที่ลดลง (%TG) กับอุณหภูมิ ในช่วงอุณหภูมิ 200 °ซ ถึง 700 °ซ [28, 30]



รูปที่ 3.16 เครื่อง TG/DTA ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น Pyris Diamond model



### 3.4 การคำนวณการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ (ของแข็ง แก๊ส ของเหลว) ผลได้ผลิตภัณฑ์ และค่าการเลือกเกิดขององค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลว

#### 3.4.1 การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ (ของแข็ง แก๊ส ของเหลว)

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันของกัวอะคอลประกอบด้วย 3 วัฏภาค คือ ของเหลว ของแข็ง (coke) และแก๊ส สามารถคำนวณได้จากกัวอะคอลที่ทำปฏิกิริยา (reacted GUA) ดังสมการที่ 3.3-3.6 ตามลำดับ

$$\text{Reacted GUA (g)} = \frac{\text{Feed GUA (g)} \times \text{GUA conversion (\%)}}{100} \quad (3.3)$$

$$\text{Solid (g)} = \frac{\text{Solid TGA (\%)} \times \text{Feed catalyst (g)}}{(100 - \text{solid TGA}(\%))} \quad (3.4)$$

$$\text{Gas (g)} = \text{weight feed before (g)} - \text{weight product after (g)} \quad (3.5)$$

$$\text{Liquid (g)} = \text{Reacted GUA (g)} - \text{Solid (g)} - \text{Gas (g)} \quad (3.6)$$

โดย Solid TGA (%) นั้นได้มาจากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาภายหลังจากไฮโดรดีออกซีจีเนชันด้วยเทคนิค TGA ส่วน weight feed before คือน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาและกัวอะคอลก่อนไฮโดรดีออกซีจีเนชัน

#### 3.4.2 ค่าการเลือกเกิดและผลได้ขององค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลว

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันของกัวอะคอลประกอบด้วย 3 วัฏภาค คือ ของเหลว ของแข็ง (coke) และแก๊ส โดยผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวจะไม่นำกัวอะคอลที่ไม่ทำปฏิกิริยามารวมคำนวณ โดยค่าการเลือกเกิด (selectivity) และผลได้ขององค์ประกอบ (yield) ในผลิตภัณฑ์เหลวสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.7 และ 3.8 ตามลำดับ

$$\text{Selectivity (S}_i\text{, \%)} = \frac{\text{area product}_i}{\text{area total with out GUA}} \times 100 \quad (3.7)$$

$$\text{Yield (g/g}_{\text{reacted GUA}}\text{)} = \frac{S_i (\%) \times \text{Liquid (g)}}{\text{Reacted GUA}} \quad (3.8)$$

โดย  $\text{area}_{\text{product}_i}$  หมายถึง พื้นที่ใต้กราฟขององค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลวที่ต้องการ ซึ่งได้มาจากการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวด้วยเทคนิค GC-MS

### 3.4.3 ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพก่อนและหลังปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชัน

ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพสามารถคำนวณได้จากสมการของ Dulong [34] ดังแสดงในสมการที่ 3.5

$$\text{HHV}_{\text{oil}} = 0.3383C + 1.442\left(H - \frac{O}{8}\right) \quad (3.9)$$

โดยค่า C, H และ O นั้นได้มาจากการวิเคราะห์น้ำมันชีวภาพด้วยเครื่อง CHNS analyzer



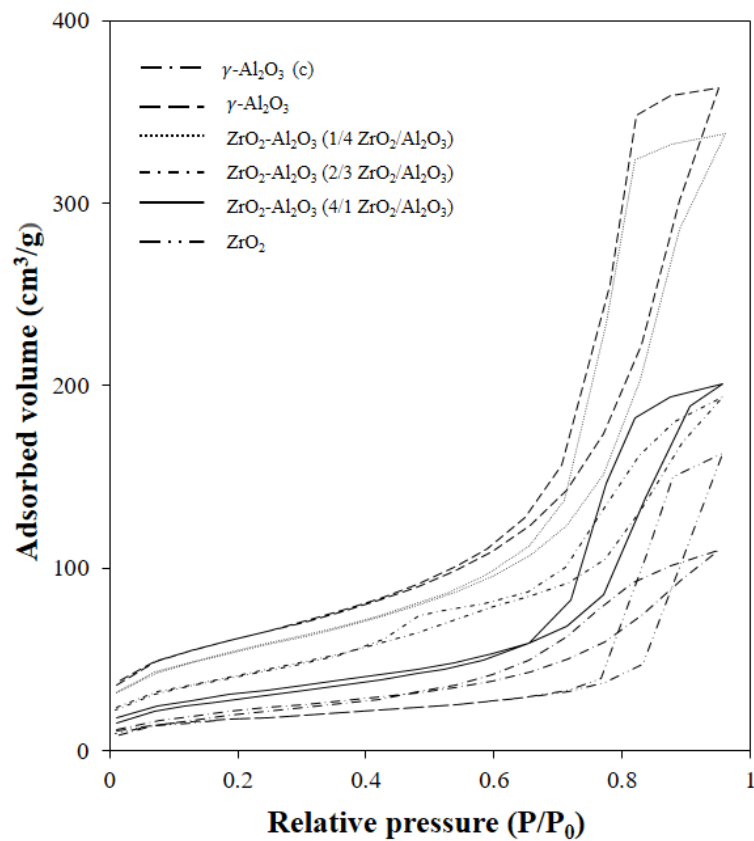
## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

#### 4.1 การวิเคราะห์สมบัติของตัวรองรับ

##### 4.1.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัวรองรับ

เมื่อนำตัวรองรับไปทดสอบสมบัติทางพื้นผิวด้วยเทคนิค  $N_2$  adsorption-desorption ผลการวิเคราะห์แสดงในรูปไอโซเทิร์มการดูดซับและการคาย (adsorption and desorption isotherm) ดังรูปที่ 4.1 พบว่าไอโซเทิร์มของตัวรองรับทั้งหมดเป็นแบบ IV ซึ่งแสดงให้เห็นถึงวงฮีสเทอรีซิส (hysteresis loop) ของรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous size) [12, 35, 36]



รูปที่ 4.1 ไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของตัวรองรับ

และจากข้อมูลที่ได้สามารถนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิวบีอีที (BET surface area) ปริมาตรรูพรุน และการกระจายขนาดรูพรุนตามวิธีของ Barrret-Joyner-Halenda (BJH pore size distribution) ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าตัวรองรับทั้งหมดมีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 7.9-13.5 นาโนเมตร ซึ่งเป็นรูพรุนขนาดกลาง เมื่อเปรียบเทียบกับตัวรองรับแกมมา-อะลูมินา ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) เกรดการค้า (commercial) กับตัวรองรับ  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่เตรียมจากวิธีไฮโดรเทอร์มอลพบว่า ตัวรองรับ  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  เตรียมจากวิธีไฮโดรเทอร์มอลมีพื้นที่ผิว 211 ตร.ม./กรัม และปริมาตรรูพรุนอยู่ที่ 0.57 ลบ.ซม./กรัม ในขณะที่ตัวรองรับ  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  เกรดการค้ามีพื้นที่ผิว 76 ตร.ม./กรัม และปริมาตรรูพรุนอยู่ที่ 0.17 ลบ.ซม./กรัม แสดงให้เห็นว่าตัวรองรับที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลมีสมบัติทางพื้นที่ผิวที่ดีกว่าตัวรองรับเกรดการค้า เนื่องมาจากวิธีการเตรียมที่ต่างกันโดยตัวรองรับ  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  เกรดการค้าส่วนใหญ่เตรียมได้จากวิธีการตกตะกอน สมบัติทางพื้นที่ผิวก็จะขึ้นกับชนิดและปริมาณองค์ประกอบในแร่บอกไซต์รวมถึงภาวะในการเผาของแต่ละบริษัท ส่วนการเตรียมตัวรองรับด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล สมบัติทางพื้นที่ผิวจะขึ้นกับระยะเวลาในการบ่มสาร ยิ่งใช้เวลายาวนานตัวรองรับที่ได้ ก็จะมีพื้นที่ผิวสูง [19, 24, 26] ซึ่งมีผลเหมือนกับงานวิจัยของ Badoga และคณะ [35] ที่พบว่าตัวรองรับ mesoporous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ซึ่งเตรียมด้วยไฮโดรเทอร์มอลจะมีพื้นที่ผิวสูงกว่า  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  เกรดการค้า ซึ่งถือเป็นเรื่องที่ดีเพราะตัวรองรับที่ดีจะต้องมีพื้นที่ผิวมากเพื่อช่วยในเรื่องของการกระจายตัวของวัฏภาคโลหะกัมมันต์ ซึ่งเป็นการเพิ่มโอกาสในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้น

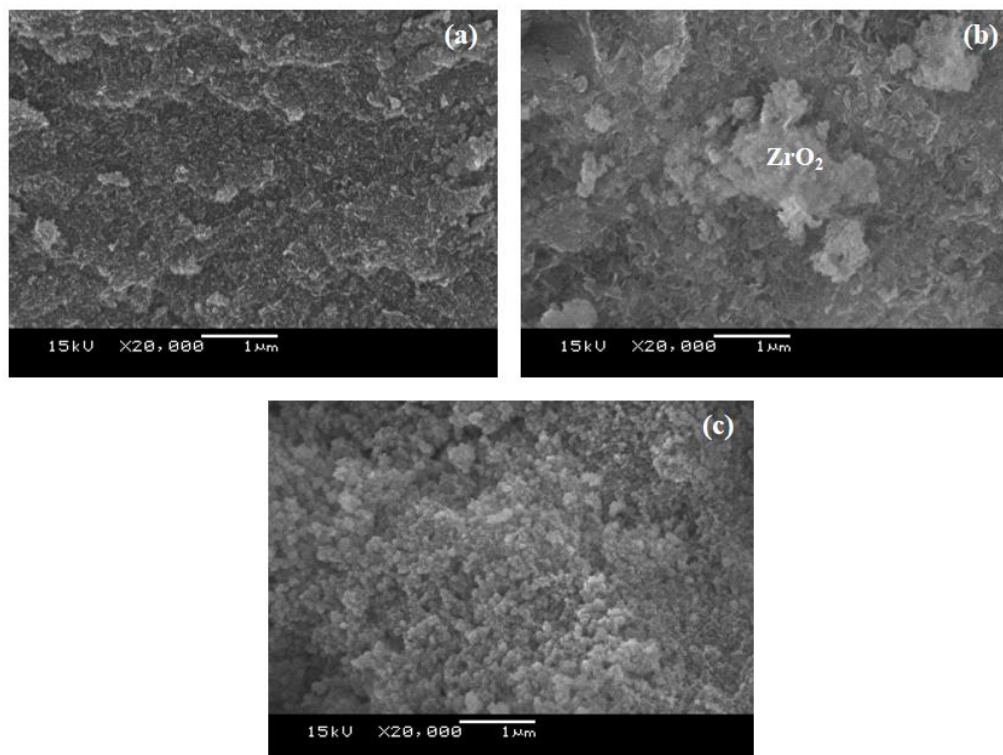
สำหรับตัวรองรับ  $\text{ZrO}_2$  ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลมีพื้นที่ผิว 57 ตร.ม./กรัม และมีปริมาตรรูพรุนอยู่ที่ 0.25 ลบ.ซม./กรัม แสดงให้เห็นว่าตัวรองรับ  $\text{ZrO}_2$  นั้นมีสมบัติทางพื้นที่ผิวที่ดีกว่าตัวรองรับ  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  และเมื่อทำการผสม  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  กับ  $\text{ZrO}_2$  พบว่าการผสม  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  สามารถช่วยปรับปรุงสมบัติทางพื้นที่ผิวของ  $\text{ZrO}_2$  ให้มีสมบัติที่ดีขึ้น(ตารางที่ 4.1) โดยพบว่าตัวรองรับผสม  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนที่สูงเมื่อเทียบกับตัวรองรับ  $\text{ZrO}_2$  แต่ตัวรองรับผสม  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  จะมีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนลดลง ขณะที่รูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออัตราส่วนของ  $\text{ZrO}_2$  ในตัวรองรับผสมเพิ่มขึ้นตามตารางที่ 4.1

จากการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวรองรับด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM) ดังแสดงในรูปที่ 4.2 พบว่าตัวรองรับ  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{ZrO}_2$  มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่แตกต่างกัน (รูปที่ 4.2 a และ 4.2 c) ทำให้เห็นลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวรองรับผสม  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ :2/3 นั้นมีอนุภาคของ  $\text{ZrO}_2$  มาเกาะแทรกอยู่ตามพื้นที่ผิวของตัวรองรับ  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (รูปที่ 4.2b) [36, 37]

ตารางที่ 4.1 สมบัติทางพื้นผิวของตัวรองรับ

ตัวรองรับ	ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (โดยโมล)	สมบัติทางพื้นผิว		
		พื้นที่ผิว (ตร.ม./ กรัม)	ขนาดรูพรุน (นาโนเมตร)	ปริมาตรรูพรุน (ลบ.ซม./กรัม)
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c)	-	76	7.9	0.17
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	211	8.75	0.57
ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1/4	189	8.93	0.53
ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2/3	151	6.95	0.31
ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4/1	107	9.43	0.31
ZrO <sub>2</sub>	-	57	13.5	0.25

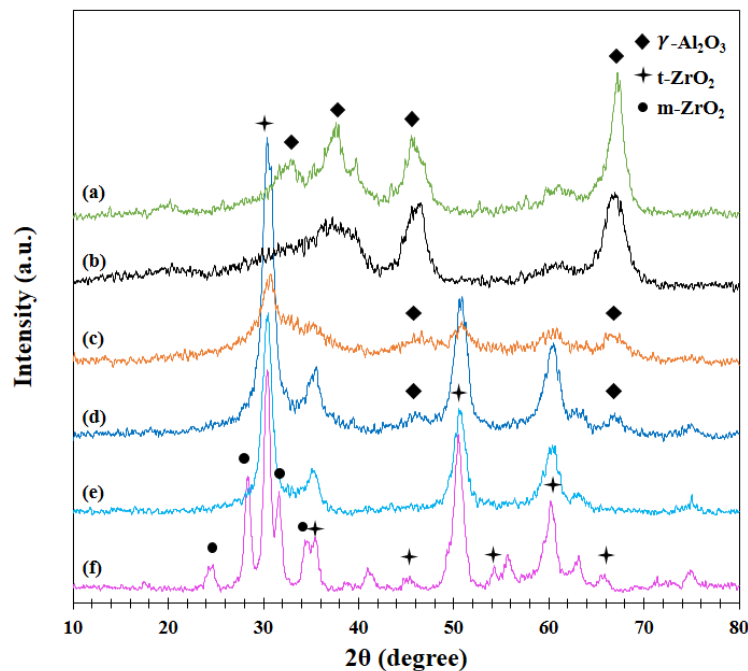
C : เกรดการค้า (commercial)



รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย SEM ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวรองรับ (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2/3 และ (c) ZrO<sub>2</sub>

#### 4.1.2 วัฏภาคของตัวรองรับ

การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) เป็นเทคนิควิเคราะห์ที่นิยมใช้ในการพิสูจน์โครงสร้างหรือวัฏภาคของตัวรองรับ รูปแบบ XRD (XRD pattern) ของตัวรองรับแสดงดังรูปที่ 4.3 เมื่อพิจารณารูปแบบ XRD ของตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เกรดการค้า (รูปที่ 4.3a) และตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (รูปที่ 4.3b) พบว่าตัวรองรับทั้งสองปรากฏสัญญาณ ที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $32.2^\circ$   $37.5^\circ$   $45.6^\circ$  และ  $67.2^\circ$  [12, 36] และสังเกตได้ว่าสัญญาณของตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เกรดการค้ามีความเข้มของสัญญาณที่ปรากฏสูงและแหลมกว่าสัญญาณของตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล แสดงถึงความเป็นผลึกที่มากกว่าและมีขนาดผลึกที่ใหญ่กว่า [38] สำหรับรูปแบบ XRD ของตัวรองรับ ZrO<sub>2</sub> (รูปที่ 4.3f) ปรากฏสัญญาณของวัฏภาคเตตระโกนอล (tetragonal phase, t-ZrO<sub>2</sub>) และโมนอคลินิก (monoclinic phase, m-ZrO<sub>2</sub>) โดยความเข้มของสัญญาณของวัฏภาค t-ZrO<sub>2</sub> มากกว่า m-ZrO<sub>2</sub> ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวรองรับที่  $550^\circ\text{C}$  จะทำให้วัฏภาคส่วนใหญ่ของ ZrO<sub>2</sub> เป็นวัฏภาค t-ZrO<sub>2</sub> [36, 38] โดยมุม  $2\theta$  ของ t-ZrO<sub>2</sub> เท่ากับ  $30.4^\circ$   $35.3^\circ$   $45.9^\circ$   $50.2^\circ$   $60.2^\circ$  และ  $67.2^\circ$  [12] ส่วนมุม  $2\theta$  ของ m-ZrO<sub>2</sub> เท่ากับ  $24.1^\circ$   $28.2^\circ$   $31.5^\circ$   $34.1^\circ$  [36, 38] สำหรับรูปแบบ XRD ของตัวรองรับผสม ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่อัตราส่วนของ ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เท่ากับ 1/4 2/3 และ 4/1 ไม่พบสัญญาณของวัฏภาค m-ZrO<sub>2</sub> อาจเนื่องมาจาก m-ZrO<sub>2</sub> ในตัวรองรับผสมมีปริมาณที่น้อยเกินไปจนเครื่องมือไม่สามารถจับสัญญาณได้ [36]



รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของตัวรองรับ (a) commercial  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c) ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1/4 (d) ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2/3 (e) ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:4/1 และ (f) ZrO<sub>2</sub>

ตัวรองรับผสม  $ZrO_2-Al_2O_3$  ที่อัตราส่วนของ  $ZrO_2/Al_2O_3$  เท่ากับ 1/4 และ 2/3 ปรากฏสัญญาณของวัฏภาค  $\gamma-Al_2O_3$  ที่ตำแหน่งเดียวกันกับตัวรองรับ  $\gamma-Al_2O_3$  แต่มีความเข้มของสัญญาณลดลงตามปริมาณของ  $\gamma-Al_2O_3$  ในตัวรองรับผสมที่ลดลง แต่จะพบสัญญาณของวัฏภาค  $t-ZrO_2$  เพิ่มขึ้น ในขณะที่ตัวรองรับผสม  $ZrO_2-Al_2O_3$  ที่อัตราส่วนของ  $ZrO_2/Al_2O_3$  เท่ากับ 4/1 จะไม่พบสัญญาณของวัฏภาค  $\gamma-Al_2O_3$  [12] จะพบเพียงสัญญาณของวัฏภาค  $t-ZrO_2$  โดยมีความเข้มของสัญญาณลดลงและสัญญาณมีความกว้างมากขึ้น แสดงให้เห็นว่าการผสม  $\gamma-Al_2O_3$  กับ  $ZrO_2$  จะทำให้ความเป็นผลึกของวัฏภาค  $t-ZrO_2$  ลดลง โดย  $\gamma-Al_2O_3$  ที่ผสมเข้าไปสามารถป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาค  $ZrO_2$  ส่งผลให้  $ZrO_2$  และ  $\gamma-Al_2O_3$  มีการกระจายตัวที่ดีในตัวรองรับผสม [36]

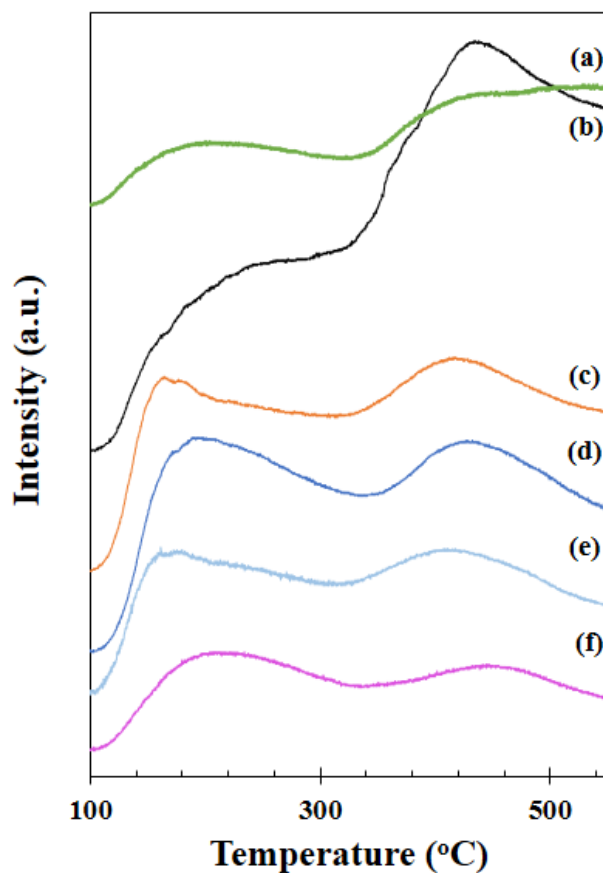
#### 4.1.3 ความเป็นกรดของตัวรองรับ

เทคนิค  $NH_3$ -temperature-programmed desorption ( $NH_3$ -TPD) ถูกนำมาใช้วิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวรองรับ โดยทั่วไปสามารถแบ่งช่วงการวิเคราะห์ความแรงของกรดออกเป็น 3 ช่วงตามอุณหภูมิการคายของแก๊สแอมโมเนียในช่วง  $100-600$  °ซ ได้ดังนี้คือ 1) ตำแหน่งของกรดอนอ่อน (weak acid sites) ที่อุณหภูมิ  $<200$  °ซ 2) ตำแหน่งของกรดปานกลาง (medium acid sites) ที่ช่วงอุณหภูมิ  $200-350$  °ซ และ 3) ตำแหน่งของกรดแก่ (strong acid) ที่ช่วงอุณหภูมิ  $350-600$  °ซ [35, 39] แสดงดังรูปที่ 4.4 และตารางที่ 4.2 เมื่อพิจารณาความเป็นกรดของตัวรองรับ  $\gamma-Al_2O_3$  เกรดการค้ำกับที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (รูปที่ 4.4a) พบว่า ตัวรองรับ  $\gamma-Al_2O_3$  ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลปรากฏสัญญาณของการคายแก๊สแอมโมเนียทั้ง 3 ช่วงอุณหภูมิและมีพื้นที่ใต้กราฟมากกว่าสัญญาณของ  $\gamma-Al_2O_3$  เกรดการค้ำ (รูปที่ 4.4b) อย่างชัดเจน โดยเฉพาะช่วงของความเป็นกรดแก่ แสดงว่า  $\gamma-Al_2O_3$  ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลมีหมู่กรดแบบลิวอิส (Lewis acid site) มากกว่า โดยอ้างอิงจากงานวิจัยของ Damyanova และคณะ [40] ที่ศึกษาชนิดของกรดสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $Mo/Al_2O_3$  โดยเทคนิค FT-IR spectroscopy โดยจะดูการดูดกลืนของโมเลกุลไพรีดีนที่ดูดซับบนตำแหน่งกรดที่ต่างกัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $Mo/Al_2O_3$  พบการดูดซับที่ตำแหน่งกรดลิวอิสเท่านั้น และจากงานวิจัยของ Mortensen และคณะ [41] ได้ศึกษาความแข็งแรงของพันธะโลหะกับออกซิเจน (metal-oxygen bond strength) ของตัวรองรับพบว่า ตัวรองรับโลหะออกไซด์ที่มีพลังงานพันธะระหว่างโลหะกับออกซิเจนน้อย จะสัมพันธ์กับตำแหน่งกรดลิวอิสเนื่องจากส่งผลให้เกิดตำแหน่งที่ว่างในการเกิดพันธะกับออกซิเจนมากตามไปด้วย (oxygen vacancy site) ซึ่งจะเป็นตำแหน่งที่ทำให้ตัวรองรับเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) และจากผลการทดลองพบว่าตัวรองรับ  $Al_2O_3$  มีพลังงานพันธะระหว่างโลหะกับออกซิเจนน้อย แสดงให้

เห็นว่าตัวรองรับ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  มีหมู่กรดแบบลิวอิสอยู่มาก สำหรับพื้นที่ได้สัญญาณจะสัมพันธ์กับปริมาณตำแหน่งกรด โดยจะเห็นว่า  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลมีปริมาณกรดในทุกตำแหน่งมากกว่า  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เกรดการค้า ดังนั้นตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลจะมีค่าความเป็นกรดที่สูงกว่า โดยมีค่าความเป็นกรดรวมอยู่ที่ 1,037 ไมโครโมล/กรัม และมีค่าความเป็นกรดสูงที่สุดในช่วงตำแหน่งของกรดแก่เท่ากับ 739 ไมโครโมล/กรัม ทางด้านของตัวรองรับ  $\text{ZrO}_2$  พบสัญญาณของการคายแก๊สแอมโมเนียทั้ง 3 ช่วงอุณหภูมิเช่นกัน แต่มีพื้นที่ได้สัญญาณน้อยมากเมื่อเทียบกับตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่เตรียมได้โดยวิธีเดียวกัน (รูป 4.4f) ทำให้มีค่าความเป็นกรดรวมเท่ากับ 250 ไมโครโมล/กรัม ซึ่งเป็นผลมาจากธรรมชาติของตัว  $\text{ZrO}_2$  ที่มีสมบัติความเป็นกรดและเบสอยู่ (redox property) ทำให้สามารถแสดงลักษณะของความเป็นทั้งกรดและเบสได้ [12, 42] (ตารางที่ 4.2) สำหรับตัวรองรับผสม  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  พบว่าพื้นที่ได้สัญญาณของการคายแก๊สแอมโมเนียในช่วงตำแหน่งของกรดอ่อนเพิ่มขึ้น สังเกตได้จากพื้นที่ได้สัญญาณที่มากขึ้น ซึ่งตัวรองรับผสม  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่อัตราส่วน  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  เท่ากับ 1/4 (รูปที่ 4.4c) มีค่าความเป็นกรดที่ตำแหน่งของกรดอ่อนสูงที่สุด (93 ไมโครโมล/กรัม) แต่พื้นที่ได้สัญญาณในช่วงตำแหน่งของกรดปานกลางและกรดแก่ลดลง จึงทำให้ค่าความเป็นกรดรวมลดลงตามลำดับ สามารถเรียงค่าความเป็นกรดของตัวรองรับที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลได้ดังนี้  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 1/4} > \text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 2/3} > \text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 4/1} > \text{ZrO}_2$

เมื่อพิจารณาที่ตำแหน่งของกรดอ่อนจะพบว่าตัวรองรับผสม  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  มีค่าความเป็นกรดที่ตำแหน่งของกรดอ่อนสูงกว่าตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{ZrO}_2$  (ตารางที่ 4.2) และพบว่าค่าความเป็นกรดที่ตำแหน่งของกรดอ่อนของตัวรองรับผสม  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  มีค่าลดลงเมื่อปริมาณ  $\text{ZrO}_2$  ในตัวรองรับสูงขึ้น จากงานวิจัยของ Zhang และคณะ [36] รายงานว่าค่าความเป็นกรดที่ตำแหน่งของกรดอ่อนของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  เพิ่มขึ้นเมื่อทำการเจือ  $\text{ZrO}_2$  10 ถึง 30 % โดยน้ำหนักลงในตัวรองรับ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  นอกจากนี้ยังพบหมู่กรดแบบลิวอิส (Lewis acid site) บรอนสเตด (Bronsted acid site) ที่ตำแหน่งกรดอ่อนด้วย โดยที่ตำแหน่งกรดอ่อนจะมีปริมาณของหมู่กรดแบบลิวอิสมากกว่าแบบบรอนสเตด ซึ่งพบว่าหมู่กรดแบบลิวอิสนั้นมีความสำคัญกับปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณหมู่กรดแบบลิวอิสมากจะทำให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันดียิ่งขึ้น





รูปที่ 4.4 รูปแบบ  $\text{NH}_3$ -TPD ของตัวรองรับ (a) commercial  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (b)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (c)  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ :1/4 (d)  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ :2/3 (e)  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ :4/1 และ (f)  $\text{ZrO}_2$

ตารางที่ 4.2 สภาพความเป็นกรดของตัวรองรับ

ตัวรองรับ	$\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (โดยโมล)	ค่าความเป็นกรด (ไมโครโมล/กรัม)			รวม
		กรดอ่อน ( $<200\text{ }^\circ\text{C}$ )	กรดปานกลาง ( $200\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$ )	กรดแก่ ( $350\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ )	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c)	-	28	64	211	303
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	63	235	739	1037
$\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	1/4	93	194	368	655
$\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	2/3	79	192	318	589
$\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	4/1	75	146	239	460
$\text{ZrO}_2$	-	35	90	125	250

C : เกรดการค้า (commercial)

## 4.2 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม (NiMo)

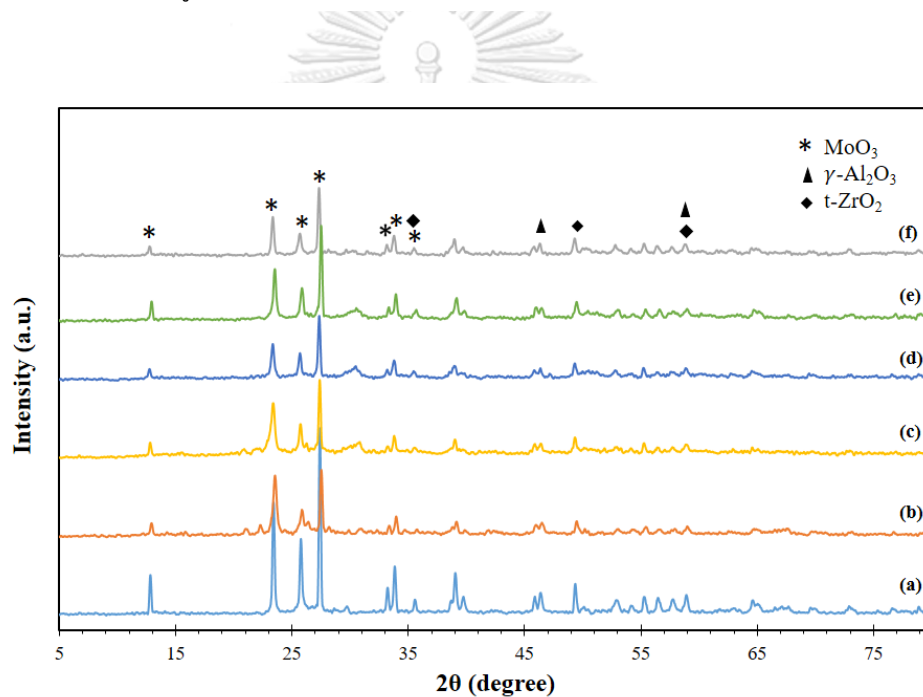
### 4.2.1 วัฏภาคของโลหะกัมมันต์ ขนาดผลึก และปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

วัฏภาคของโลหะกัมมันต์บนตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 4.5 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo บนตัวรองรับทุกชนิดปรากฏสัญญาณของวัฏภาค  $\text{MoO}_3$  ที่  $2\theta$  เท่ากับ  $12.79^\circ$ ,  $23.38^\circ$ ,  $25.75^\circ$ ,  $27.35^\circ$ ,  $29.74^\circ$ ,  $33.8^\circ$ ,  $34.4^\circ$ ,  $35.54^\circ$  [35, 36, 40, 43, 44] และยังพบสัญญาณของวัฏภาค  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $45.66^\circ$ ,  $60.54^\circ$ ) และ  $t\text{-ZrO}_2$  ( $35.59^\circ$ ,  $50.97^\circ$  และ  $59.5^\circ$ ) ซึ่งมีตำแหน่งที่ตรงกันกับตำแหน่งของของวัฏภาค  $\text{MoO}_3$  แต่ไม่พบสัญญาณของวัฏภาค NiO ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่า NiO มีการกระจายตัวที่ดีหรือมีขนาดอนุภาคที่เล็กมากจนเทคนิค XRD ไม่สามารถจับสัญญาณได้ [35, 36] อย่างไรก็ตามสามารถยืนยันผลได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ต่อกับดีเทคเตอร์เสริม energy dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDX) แสดงในรูปที่ 4.6 ซึ่งจะเห็นอนุภาคของ  $\text{MoO}_3$  เกาะกันเป็นกลุ่มก้อนและเห็นอนุภาคของ NiO มีขนาดเล็กและกระจายตัวได้ดีบนพื้นผิวตัวรองรับ ขนาดผลึกของ  $\text{MoO}_3$  สามารถคำนวณได้จากรูปแบบ XRD (รูปที่ 4.5) โดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) แสดงดังตารางที่ 4.3 พบว่าขนาดผลึกของ  $\text{MoO}_3$  ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เกรดการค้ามีขนาดผลึกที่ใหญ่กว่า  $\text{MoO}_3$  ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเล็กน้อย ซึ่งสังเกตได้จากความสูงและความแหลมของสัญญาณโดยสัญญาณของ  $\text{MoO}_3$  ของ NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เกรดการค้า (รูปที่ 4.5a) มีความสูงและความแหลมมากกว่าของ  $\text{MoO}_3$  ของ NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (รูปที่ 4.5b) ซึ่งเป็นไปได้ว่า  $\text{MoO}_3$  น่าจะเกิดการเกาะกลุ่มกันมากกว่าที่จะเกิดพันธะกับตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เกรดการค้าจึงทำให้  $\text{MoO}_3$  กระจายตัวไม่ดีบนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ซึ่งจะสอดคล้องกับผลจากเทคนิค XRF โดยพบว่าปริมาณ Mo ที่พบบนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เกรดการค้าจะมีปริมาณน้อยกว่าบนตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล จึงทำให้ Ni ที่ทำการฝังลงบนตัวรองรับต่อจาก Mo สามารถเกาะอยู่บนตัวรองรับได้ เนื่องจากมีพื้นผิวบางส่วนของตัวรองรับที่ไม่ได้เกิดพันธะกับ  $\text{MoO}_3$  (ตารางที่ 4.3)

เมื่อทำการเจือ  $\text{ZrO}_2$  ลงไปใน  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ในอัตราส่วน  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  1/4 จะทำให้ขนาดผลึก  $\text{MoO}_3$  เพิ่มขึ้นจาก 40 ไปเป็น 42 นาโนเมตร (ตารางที่ 4.3) ซึ่งถ้าดูจากสัญญาณของรูปแบบ XRD (รูปที่ 4.5b-4.5c) พบว่าความสูงของสัญญาณนั้นมีค่าต่างกันไม่มากนัก แต่เมื่อปริมาณ  $\text{ZrO}_2$  ในตัวรองรับผสมเพิ่มขึ้น (2/3 และ 4/1) จะทำให้ขนาดผลึก  $\text{MoO}_3$  เล็กลงเท่ากับ 35 และ 39 นาโนเมตร

ตามลำดับ แต่สามารถบอกได้ว่าขนาดผลึก  $\text{MoO}_3$  บนตัวรองรับทุกชนิดนั้นมีขนาดที่ต่างกันแบบที่ไม่  
มีนัยสำคัญ

ปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถวัดด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรมิเตอร์ (X-ray Fluorescence Spectrometer, XRF) แสดงดังตารางที่ 4.3 พบว่า Mo เกาะอยู่บนพื้นผิวตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลได้ดีกว่าตัวรองรับเกรดการค้า ทำให้มีปริมาณ Ni เกาะอยู่บนพื้นผิวตัวรองรับน้อยเนื่องจากพื้นผิวตัวรองรับส่วนใหญ่เกิดพันธะกับ Mo ไปก่อนแล้วเนื่องจากได้ทำการฝัง Mo ลงบนตัวรองรับก่อนที่จะทำการฝัง Ni ลงในลำดับถัดไป และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo บนตัวรองรับที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลนั้นมีปริมาณ Mo และ Ni อยู่ในช่วง 86.9-92.7% และ 1.3-2.0% โดยน้ำหนักตามลำดับ

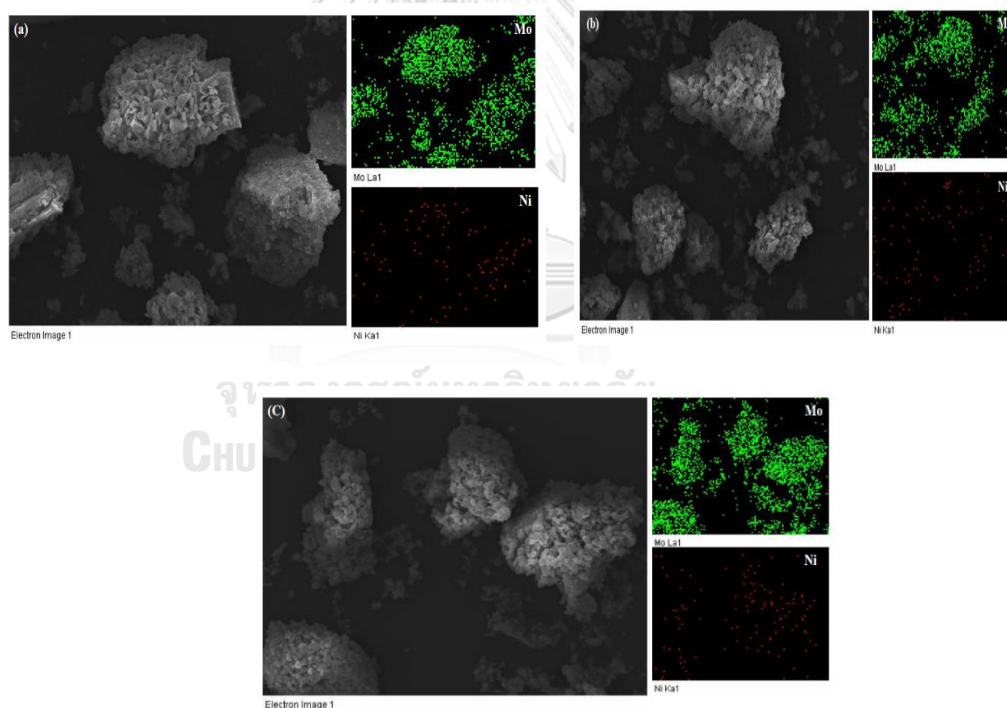


**รูปที่ 4.5** รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) commercial NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (b) NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (c) NiMo/ZrO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1/4), (d) NiMo/ZrO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2/3) (e) NiMo/ZrO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4/1) และ (f) NiMo/ZrO<sub>2</sub>

ตารางที่ 4.3 ปริมาณธาตุองค์ประกอบและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณธาตุองค์ประกอบ (% โดยน้ำหนัก) <sup>a</sup>				ขนาดผลึก <sup>b</sup> (นาโนเมตร)
	Mo	Ni	Zr	Al	MoO <sub>3</sub>
NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C)	84.1	10.1	0.00	5.80	43
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	92.7	2.0	0.00	5.26	40
NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1/4)	91.8	1.3	5.50	1.38	42
NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2/3)	87.5	1.5	9.45	1.61	35
NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4/1)	87.1	1.4	11.03	0.43	39
NiMo/ZrO <sub>2</sub>	86.9	1.3	11.77	0.00	39

<sup>a</sup> ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF <sup>b</sup> คำนวณจากสมการของเซอร์เรอร์

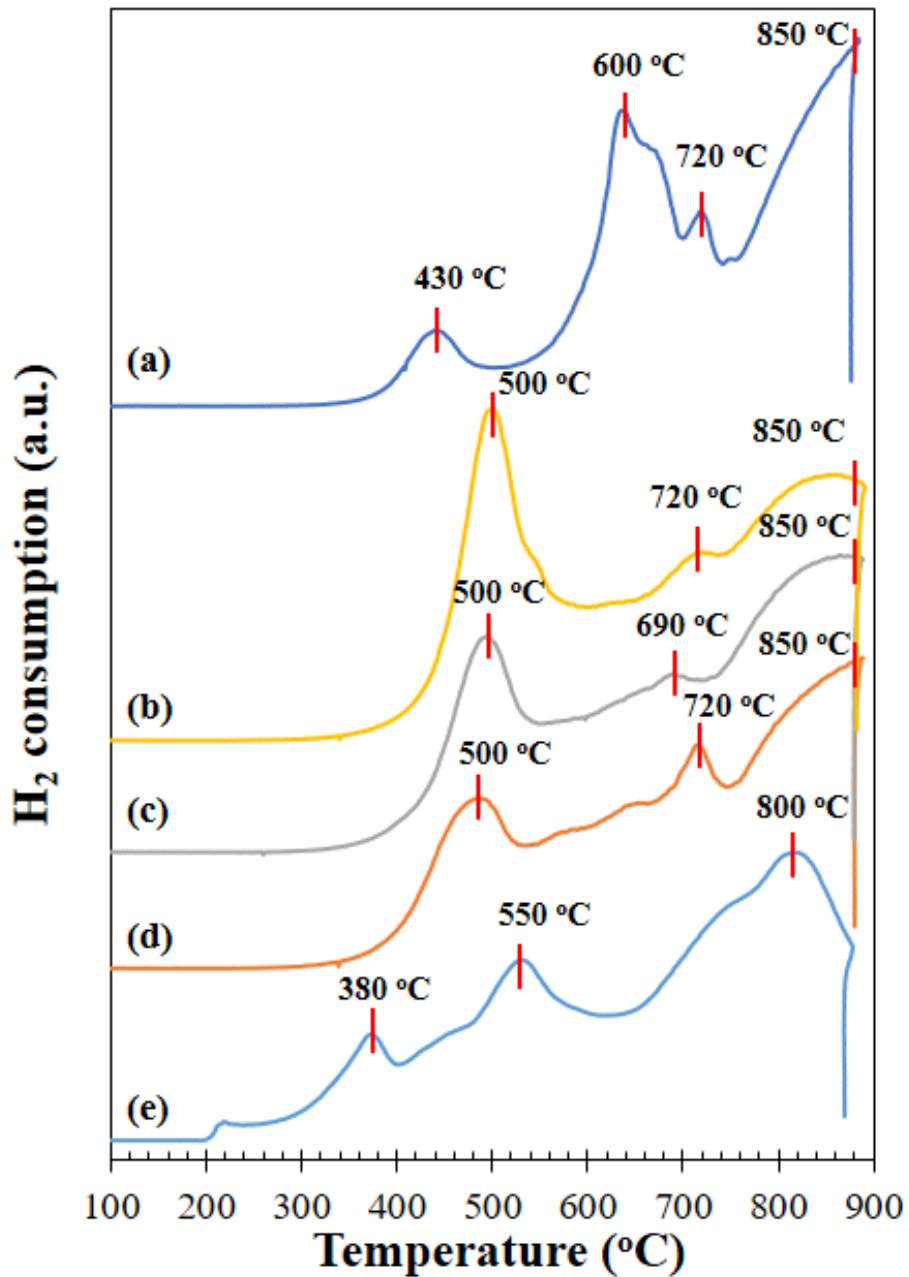


รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย SEM-EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2/3) และ (c) NiMo/ZrO<sub>2</sub>

#### 4.2.2 อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.7 แสดงโปรไฟล์อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชัน (reduction) ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค  $H_2$ -TPR พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปออกไซด์ของ  $NiMo/\gamma-Al_2O_3$  ภายหลังจากการแคลซิเนชัน (calcination) แสดงช่วงของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน 3 ช่วง ซึ่งสอดคล้องกับช่วงอุณหภูมิในการแปรสภาพของโลหะออกไซด์ คือ ช่วงอุณหภูมิ 430 °ซ 600 °ซ และ 850 °ซ (รูปที่ 4.7a) โดยที่อุณหภูมิ 430 °ซ เป็นช่วงของการรีดักชันที่ทับซ้อนกันของ NiO และ  $NiMoO_4$  ส่วนอุณหภูมิ 550 °ซ และ 850 °ซ เป็นช่วงอุณหภูมิของการรีดิวซ์ 2 ขั้นตอนของ  $MoO_3$  ดังนี้  $MoO_3 \rightarrow MoO_2 \rightarrow MoO$  [10, 45] แต่อย่างไรก็ตามสัญญาณของวัฏภาค NiO และ  $NiMoO_4$  ไม่ถูกตรวจพบในเทคนิค XRD ในหัวข้อ 4.2.1 เนื่องจากปริมาณของโลหะ Ni มีปริมาณที่น้อยและเกิดการกระจายตัวได้ดีซึ่งดูได้จากการวิเคราะห์การกระจายตัวของโลหะบนพื้นผิวด้วยเทคนิค SEM-EDX จนทำให้เทคนิค XRD ไม่สามารถตรวจวัดได้ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $NiMo/ZrO_2$  แสดงช่วงของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน 3 ช่วง ดังนี้คือ 1) อุณหภูมิ 380 °ซ เป็นอุณหภูมิของการรีดิวซ์ NiO [38, 43, 44] แสดงให้เห็นว่า NiO ถูกรีดิวซ์ได้ง่ายเพราะสามารถรีดิวซ์ได้ที่อุณหภูมิไม่สูงมากนัก ซึ่งอาจเป็นเพราะ NiO มีอันตรกิริยาที่ไม่แข็งแรงกับ  $ZrO_2$  และที่อุณหภูมิ 220 °ซ ก็แสดงอุณหภูมิของการรีดิวซ์ NiO ที่พื้นผิวดัรรองรับ [43] 2) อุณหภูมิ 550 °ซ เป็นอุณหภูมิของการรีดิวซ์  $Mo^{6+}$  เป็น  $Mo^{4+}$  และ 3) ที่อุณหภูมิ 800 °ซ เป็นอุณหภูมิของการรีดิวซ์  $Mo^{4+}$  เป็น  $Mo^0$  [43] นอกจากนี้ยังพบว่าความเป็นกรดนั้นส่งผลต่อปริมาณ  $NiMoO_4$  และ  $MoO_3$  โดยโลหะออกไซด์ทั้ง 2 ชนิดจะพบมากในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูง ส่วน  $Mo^{4+}$  มีพบในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดน้อยกว่า [46] โดยปริมาณของโลหะออกไซด์แต่ละชนิดสามารถวิเคราะห์ได้จากปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในแต่ละพีค (ตารางที่ 4.4) ในส่วนของรูปแบบ  $H_2$ -TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $NiMo/ZrO_2-Al_2O_3$  (รูปที่ 4.7b และ 4.7d) ไม่พบช่วงของการรีดิวซ์ NiO อาจเป็นไปได้ว่าช่วงอุณหภูมิของการรีดิวซ์ NiO นั้นไปซ้อนทับกับช่วงอุณหภูมิรีดิวซ์ของ  $Mo^{6+}$  เป็น  $Mo^{4+}$  [43] ทำให้พบการเปลี่ยนแปลงของช่วงอุณหภูมิในการรีดิวซ์  $MoO_3$  หรือ  $Mo^{6+}$  ซึ่งเกิดการรีดิวซ์ที่ช่วงอุณหภูมิต่ำลง (490-500 °ซ) และพบว่าช่วงของอุณหภูมิของการเปลี่ยนแปลง  $MoO_2$  หรือ  $Mo^{4+}$  ลดลงมาอยู่ที่อุณหภูมิ 690-725 °ซ และพบว่าพื้นที่ใต้กราฟของช่วงอุณหภูมิการรีดักชันในช่วงที่ 3 ลดลง ส่วนพื้นที่ใต้กราฟในช่วงที่ 2 เพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการรีดักชัน  $MoO_3$  และ  $MoO_2$  ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $NiMo/Al_2O_3$   $NiMo/ZrO_2$  และ  $NiMo/ZrO_2-Al_2O_3$  พบว่าตัวรองรับผสม  $ZrO_2-Al_2O_3$  สามารถลดอุณหภูมิในการรีดักชันของ  $MoO_3$  และ  $MoO_2$  ได้ [12, 13, 36] ซึ่งแสดงความสามารถในการรีดักชันได้ง่ายขึ้นของโลหะกัมมันต์ นอกจากนี้ตารางที่ 4.4 ยังแสดงให้เห็นว่าพื้นที่ใต้สัญญาณของตัวรองรับผสมที่ช่วงอุณหภูมิ 490-500 °ซ นั้นมีค่าลดลงเมื่ออัตราส่วนของ  $ZrO_2$  ในตัวรองรับมีค่าเพิ่มขึ้น อาจมีสาเหตุมาจากการรวมตัวกันของ  $ZrO_2$  ในตัว

รองรับไปลดอันตรกิริยาระหว่างโลหะกัมมันต์กับตัวรองรับผสม ส่งผลให้ปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในช่วงอุณหภูมิ 490-500 °ซ มีค่าลดลง และนอกจากนี้การมี  $ZrO_2$  เพิ่มขึ้นในตัวรองรับอาจเป็นสาเหตุที่ช่วยให้ Mo เกิดการรีดิวซ์ง่ายขึ้น [36]



รูปที่ 4.7 รูปแบบ H<sub>2</sub>-TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1/4), (c) NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2/3) (d) NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4/1) และ (e) NiMo/ZrO<sub>2</sub>

**ตารางที่ 4.4** ปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในการรีดักชันโลหะออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในการรีดักชันโลหะออกไซด์		
	(μmol/g)		
	สัญญาณที่ 1 NiO และ NiMoO <sub>4</sub>	สัญญาณที่ 2 MoO <sub>3</sub>	สัญญาณที่ 3 MoO <sub>2</sub>
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	514	2,014	5,858
NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1/4)	2,425	1,748	3,311
NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2/3)	1,537	2,105	4,436
NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4/1)	1,256	2,493	4,371
NiMo/ZrO <sub>2</sub>	643	2,091	4,793

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> สัญญาณที่ 1 NiO และ NiMoO<sub>4</sub> คิดปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนมาจากช่วงอุณหภูมิ 430 °ซ สัญญาณที่ 2 MoO<sub>3</sub> คิดปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนมาจากช่วงอุณหภูมิ 600 °ซ และสัญญาณที่ 3 MoO<sub>2</sub> คิดปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนมาจากช่วงอุณหภูมิ 720-850 °ซ

ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub> สัญญาณที่ 1 NiO คิดปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนมาจากช่วงอุณหภูมิ 380 °ซ สัญญาณที่ 2 MoO<sub>3</sub> (Mo<sup>6+</sup>) คิดปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนมาจากช่วงอุณหภูมิ 550 °ซ และสัญญาณที่ 3 MoO<sub>2</sub> (Mo<sup>4+</sup>) คิดปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนมาจากช่วงอุณหภูมิ 800 °ซ

และตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> สัญญาณที่ 1 NiMoO<sub>4</sub> และ MoO<sub>3</sub> (Mo<sup>6+</sup>) คิดปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนมาจากช่วงอุณหภูมิ 490-500 °ซ สัญญาณที่ 2 MoO<sub>2</sub> (Mo<sup>4+</sup>) คิดปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนมาจากช่วงอุณหภูมิ 690-725 °ซ และสัญญาณที่ 3 MoO<sub>2</sub> (Mo<sup>4+</sup>) ที่มีอันตรกิริยาที่แข็งแกร่งกับตัวรองรับ คิดปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนมาจากช่วงอุณหภูมิ 725 °ซขึ้นไป

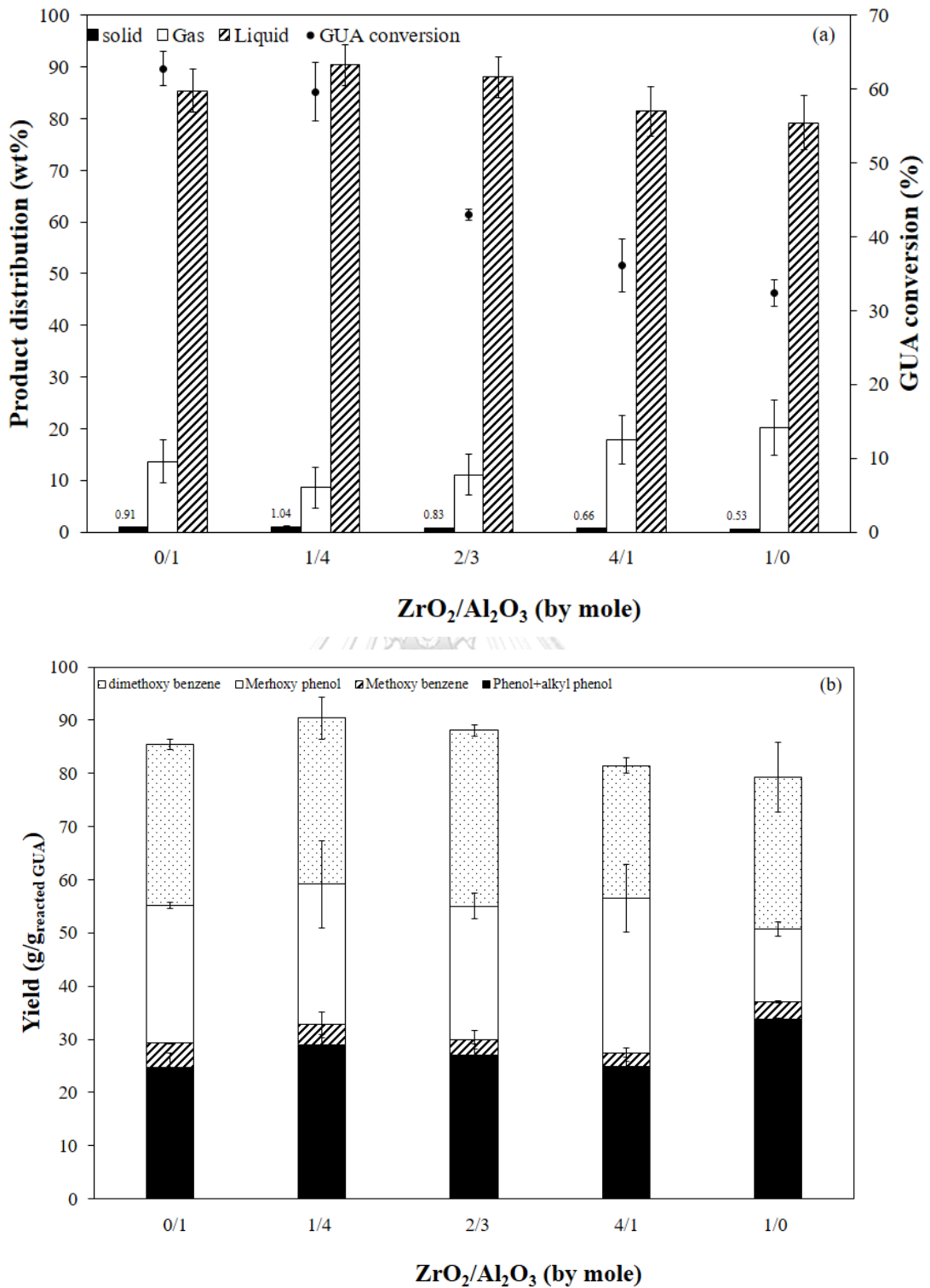
### 4.3 ผลของปัจจัยต่างๆต่อไฮโดรไดออกซิจีเนชันของกัวยอะคอล

#### 4.3.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ $ZrO_2/Al_2O_3$

สำหรับการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของ  $ZrO_2/Al_2O_3$  ของตัวรองรับผสม  $ZrO_2-Al_2O_3$  ต่อการไฮโดรไดออกซิจีเนชันของกัวยอะคอลจะศึกษาที่อัตราส่วน 1/4 2/3 และ 4/1 เทียบกับตัวรองรับ  $\gamma-Al_2O_3$  และ  $ZrO_2$  ที่เตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ภาวะในการทำปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิจีเนชันที่อุณหภูมิ 300 °ซ ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 10 บาร์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ใช้รอบการหมุนของใบพัด 400 รอบ/นาที และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo (Mo = 15 % และ Ni = 3.3 % โดยน้ำหนักของตัวรองรับ) บนตัวรองรับชนิดต่างๆ ปริมาณ 6% โดยน้ำหนักของกัวยอะคอลในการทดลองแต่ละครั้ง ในงานวิจัยนี้ใช้กัวยอะคอล 99.99% ในการศึกษา โดยไม่ใช้ตัวทำละลายเพื่อหลีกเลี่ยงปฏิกิริยาข้างเคียงอันเกิดจากตัวทำละลาย และก่อนจะนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทำปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิจีเนชัน ต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทำรีดักชันแบบอิน-ซิตู (in-situ) ก่อนทุกครั้งที่ภาวะ 400 °ซ ภายใต้ความดันแก๊สไฮโดรเจน 10 บาร์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยภาวะในการรีดักชันก่อนทำปฏิกิริยาจะต่างจากที่ศึกษาด้วยเทคนิค  $H_2$ -TPR (หัวข้อ 4.2.2) เนื่องจากข้อจำกัดของเครื่องปฏิกรณ์ที่สามารถทนความร้อนสูงสุด 500 °ซ ผู้วิจัยจึงทำการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 °ซ เพื่อป้องกันไม่ให้อุณหภูมิเกินขีดจำกัดที่เครื่องจะรับได้ ส่วนอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิจีเนชัน กำหนดไว้ที่ 300 °ซ เนื่องจากผลการทดลองจากงานวิจัยที่ผ่านมาในการศึกษาไฮโดรไดออกซิจีเนชันของไตรกลีเซอไรด์พบว่าที่อุณหภูมิ 300 °ซ ทำให้ไตรกลีเซอไรด์เปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้ 100% และมีระดับการไดออกซิจีเนชัน 100% ซึ่งทำให้เห็นว่าที่อุณหภูมิ 300 °ซ นั้นเหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิจีเนชัน [32]

เมื่อศึกษาผลของตัวรองรับผสมและตัวรองรับเดี่ยว พบว่าชนิดของตัวรองรับและอัตราส่วนโดยโมลของ  $ZrO_2/Al_2O_3$  ของตัวรองรับผสม  $ZrO_2-Al_2O_3$  มีผลต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ ค่าการเปลี่ยนแปลงกัวยอะคอล และผลได้ขององค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลว จากรูปที่ 4.8a และ 4.8b พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma-Al_2O_3$  ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงกัวยอะคอลสูงสุด (63%) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $ZrO_2$  ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงกัวยอะคอลต่ำที่สุด (35%) แสดงให้เห็นว่าความเป็นกรดของอะลูมินามีผลเชิงบวกต่อการเปลี่ยนแปลงกัวยอะคอลในปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิจีเนชัน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $ZrO_2-Al_2O_3$  พบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงกัวยอะคอลมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ  $ZrO_2$  ในตัวรองรับผสมเพิ่มขึ้น มีสาเหตุมาจาก 1) พื้นที่ผิวของตัวรองรับ  $\gamma-Al_2O_3$  มีค่าลดลงเมื่อมีการเจือ  $ZrO_2$  ลงไปจาก 211 ตร.ม./กรัม เป็น 189 151 และ 107 ตร.ม./กรัม เมื่อตัวรองรับผสมมีอัตราส่วนโดยโมลของ  $ZrO_2/Al_2O_3$  เท่ากับ 1/4 2/3 และ 4/1 ตามลำดับ (หัวข้อที่ 4.1.1) ซึ่งการลดลงของพื้นที่ผิวตัวรองรับทำให้พื้นที่ผิวที่มีมันต์ลดลงด้วยจึงเป็นเหตุให้กัวยอะคอล





รูปที่ 4.8 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ของตัวรองรับผสมต่อ (a) การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์และการเปลี่ยนแปลงก๊วยอะคอล และ(b) ผลได้ขององค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลว

เปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆได้น้อยลง 2) ค่าความเป็นกรดของตัวรองรับลดลงเมื่อปริมาณ  $ZrO_2$  ในตัวรองรับผสมมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากค่าความเป็นกรดส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวทางความร้อน (thermal cracking) ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) พอลิคอนเดนเซชัน (polycondensation) ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (isomerization), ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration) และปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน [14, 28, 31, 47] ถ้าความเป็นกรดของตัวรองรับลดลง ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดลดลง ส่งผลให้ปฏิกิริยาที่กล่าวมาข้างต้นนั้นเกิดได้น้อยลง และทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊วยอะคอลนั้นลดลงเช่นกัน ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของงานวิจัยที่ผ่าน โดย Badoga และคณะ [35] พบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงน้ำมันเตา (heavy gas oil) ในปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติง (hydrotreating) ที่อุณหภูมิ 375 °C ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Al-Zr ที่มี  $ZrO_2$  ผสมอยู่ในตัวรองรับ 10 % โดยน้ำหนักมีค่า 79% ซึ่งต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> อยู่เล็กน้อย (81%) และในงานวิจัยของ Dwiatmoko และคณะ [33] ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของก๊วยอะคอลเร่งปฏิกิริยาด้วย Ru บนตัวรองรับทั้งสแตน-เซอร์โคเนีย (WZr) ที่มีอัตราส่วนทั้งสแตน (W) 0-20 % โดยน้ำหนัก พบว่าการผสม W ในตัวรองรับ  $ZrO_2$  จะช่วยทำให้ระดับการเปลี่ยนแปลงก๊วยอะคอลสูงขึ้นจาก 84.2 % ไปเป็น 96.8 % เมื่อตัวรองรับมี W ผสมอยู่ 10% โดยน้ำหนัก แต่เมื่อปริมาณ W ในตัวรองรับเพิ่มขึ้นเป็น 15 และ 20 % โดยน้ำหนักทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊วยอะคอลลดลงเป็น 65.4% และ 48.9% ตามลำดับ นอกจากนี้ความเป็นกรดที่ลดลงยังเกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันที่ลดลงด้วยดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 4.1.3 ว่าตัวรองรับโลหะออกไซด์ที่มีพลังงานพันธะระหว่างโลหะกับออกซิเจนน้อย จะมีตำแหน่งที่ว่างในการเกิดพันธะกับออกซิเจนมาก (oxygen vacancy site) ซึ่งจะเป็นตำแหน่งที่ทำให้ตัวรองรับเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) จากงานวิจัยก่อนหน้า พบว่าตัวรองรับ  $Al_2O_3$  มีพลังงานพันธะระหว่างโลหะกับออกซิเจนน้อย [41] ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  จึงเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันได้ดีที่สุด แต่เมื่อมีการเจือ  $ZrO_2$  ในบนตัวรองรับจะทำให้ความเป็นกรดลดลงส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันน้อยลงเช่นกัน จึงเป็นเหตุให้ค่าการเปลี่ยนแปลงก๊วยอะคอลลดลง

เมื่อพิจารณาผลิตภัณฑ์ของแข็งหรือคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาภายหลังจากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของก๊วยอะคอลด้วยเครื่อง CHNS analyzer ดังแสดงในรูปที่ 4.8a พบว่า ปริมาณคาร์บอนที่เกิดขึ้นสอดคล้องกับค่าความเป็นกรดของตัวรองรับแต่ละชนิด โดยจากหัวข้อ 4.1.3 พบว่าค่าความเป็นกรดของตัวรองรับ  $\gamma$ - $Al_2O_3$  มีค่าลดลงเมื่อทำการเจือตัวรองรับ  $ZrO_2$  ลงไป จึงส่งผลให้ปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เพราะเมื่อความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) และพอลิคอนเดนเซชัน (polycondensation) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดคาร์บอนเกาะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะ

ลดลงด้วยเช่นกัน แสดงให้เห็นว่า  $ZrO_2$  ที่เจือลงไปในตัวรองรับ  $\gamma-Al_2O_3$  นั้นสามารถยับยั้งการเกิดคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ [11, 12, 18] และจากงานวิจัยของ Liu และคณะ [48] รายงานว่าการเกิดคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเป็นผลของสมดุลระหว่างปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน (gasification) และปฏิกิริยาการเกิดคาร์บอนบนพื้นผิว โดยพบว่าถ้าการมี  $ZrO_2$  เกาะอยู่กับโลหะ Ni จะเหนี่ยวนำให้  $CO_2$  เกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน (decarbonylation) ดังแสดงในสมการที่ 4.1



จากนั้นออกซิเจนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา ( $O^*$ ) จะทำปฏิกิริยากับคาร์บอน (C) กลายเป็น CO ดังแสดงในสมการที่ 4.2 ส่งผลให้คาร์บอนที่เกาะบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา 20NiA3Z มีปริมาณน้อยกว่าบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา 20NiA



จากผลของ TPR (หัวข้อที่ 4.2.2) แสดงให้เห็นว่าการเจือ  $ZrO_2$  ใน  $Al_2O_3$  ทำให้มีปริมาณของ  $Mo^{4+}$  มากขึ้น แต่มีปริมาณ NiO  $NiMoO_4$  และ  $MoO_3$  ลดลง ซึ่งการที่ตัวเร่งปฏิกิริยามี  $Mo^{4+}$  อยู่มาก จะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันได้ดี ส่วนการมี  $NiMoO_4$  และ  $MoO_3$  ในปริมาณมากจะทำให้เกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน (decarbonylation) และปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน (decarboxylation) ได้ดี [46] ซึ่งทั้ง 2 ปฏิกิริยานี้จะเป็นปฏิกิริยาเริ่มต้นในการเกิดโค้กต่อไป นอกจากนี้โค้กที่เกิดขึ้นนั้นอาจเกิดผ่านปฏิกิริยาเมทาเนชัน (methanation) ของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ดังแสดงในสมการที่ 4.3 [49] โดย CO เกิดจากปฏิกิริยาข้างเคียงซึ่งเกิดพร้อมกับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน เช่น เกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลเลชัน (decarbonylation) ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน (decarboxylation) [6] และปฏิกิริยาการรีฟอร์มด้วยไอน้ำของมีเทน [50]



โดย  $CH_4$  ที่เกิดขึ้นสามารถเกิดการสลายตัว แล้วกลายเป็นโค้กดังแสดงในสมการที่ 4.4



เมื่อพิจารณาองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลวที่เกิดขึ้นตามรูปที่ 4.8b สามารถแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ ได้แก่ กลุ่มของสารประกอบที่มีออกซิเจน 1 อะตอม และกลุ่มของสารประกอบที่มีออกซิเจน 2 อะตอม โดยกลุ่มแรกยังสามารถแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มย่อยตามเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาที่ต่างกัน คือ กลุ่มของ phenol กับ alkyl phenol และกลุ่มของ methoxy benzene ในส่วนกลุ่มของสารประกอบที่มีออกซิเจน 2 อะตอมก็สามารถแบ่งย่อยเป็นอีก 2 กลุ่มได้เช่นกัน คือ กลุ่มของ methoxy phenol และกลุ่มของ dimethoxy benzene เมื่อเปรียบเทียบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $NiMo/\gamma-Al_2O_3$  และ  $NiMo/ZrO_2$  พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $NiMo/\gamma-Al_2O_3$  ให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์รวม

ในกลุ่มของสารประกอบที่มีออกซิเจน 1 อะตอม (29.24%) น้อยกว่า NiMo/ZrO<sub>2</sub> (37.07%) และมีผลิตภัณฑ์รวมในกลุ่มสารประกอบที่มีออกซิเจน 2 อะตอมก็สูงด้วยเช่นกัน (56.16%) แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub> มีกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันที่ดีกว่า ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่พบสารประกอบที่มีออกซิเจน 2 อะตอมมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub> อาจเนื่องมาจากความเป็นกรดของ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่นอกจากจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันแล้ว ยังทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงด้วย เช่น เกิดปฏิกิริยาเมทอกซิเลชัน (methoxylation) และปฏิกิริยาการแทนที่ของหมู่เมทิล (methyl substitution, Me-substitution) [51] ทำให้กัวอะคอลเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้หลายกลุ่มในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub> มีความเป็นกรดที่น้อยกว่าจึงทำให้กัวอะคอลเลือกที่จะเกิดเป็น phenol ผ่านปฏิกิริยาดีเมทอกซิเลชัน (demethoxylation, DMO) และปฏิกิริยาดีเมทิลเลชัน (demethylation, DME) มากกว่าเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง [46]

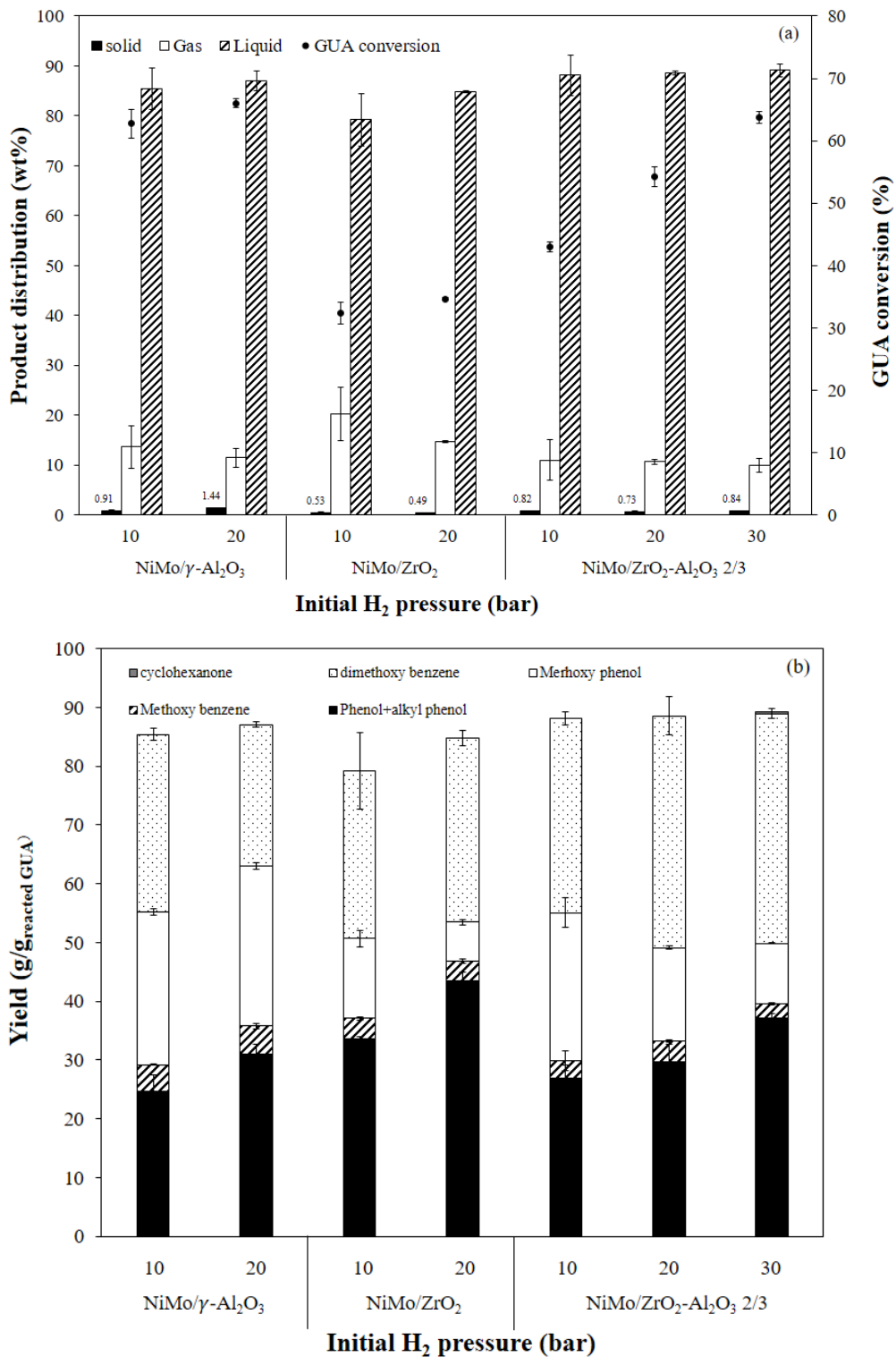
เมื่อทำการเจือ ZrO<sub>2</sub> ลงในตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ 1/4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1/4 จะให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์ในกลุ่มของสารประกอบที่มีออกซิเจน 1 อะตอมมีค่าสูงกว่าผลที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (32.75%) แสดงให้เห็นว่าการเจือ ZrO<sub>2</sub> ลงในตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ลงไปในปริมาณที่น้อย ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo มีกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันที่ดีขึ้น ถึงแม้ว่าพื้นที่ผิวกัมมันต์และค่าความเป็นกรดจะน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในขณะเดียวกันสารประกอบที่มีออกซิเจน 2 อะตอมก็มีปริมาณที่ใกล้เคียงกัน แต่เมื่อทำการเจือ ZrO<sub>2</sub> ลงในตัวรองรับ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เพิ่มขึ้นเป็น 2/3 และ 4/1 โดยโมลของ ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo บนตัวรองรับชนิดดังกล่าวนั้นมีผลได้ของผลิตภัณฑ์ในกลุ่มของสารประกอบที่มีออกซิเจน 1 และ 2 อะตอมลดลงตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผลการเปลี่ยนแปลงของกัวอะคอลที่ลดลงซึ่งเป็นผลมาจากการลดลงของพื้นที่ผิวกับค่าความเป็นกรดของตัวรองรับ

เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo บนตัวรองรับผสมนั้นจะพบว่า NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3 นั้นเป็นอัตราส่วนกลางที่ถึงแม้จะมีค่าการเปลี่ยนแปลงกัวอะคอลและผลได้ของผลิตภัณฑ์ในกลุ่มของสารประกอบที่มีออกซิเจน 1 อะตอมที่น้อยกว่า NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1/4 แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3 มีปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อยกว่า NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ดังนั้น NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3 จึงถูกเลือกเพื่อนำไปศึกษาภาวะในการทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันต่อไป

#### 4.3.2 ผลของความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น

ผลของความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันของ กว๊ยะคอลและการสะสมคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกศึกษาผ่านการเปรียบเทียบผลของ ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด ได้แก่ NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3 และ NiMo/ZrO<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิ 300 °ซ รอบการหมุนของใบพัด 400 รอบ/นาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และความดันแก๊สไฮโดรเจน เริ่มต้นที่ใช้ศึกษา คือ 10-20 บาร์สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ NiMo/ZrO<sub>2</sub> ส่วน ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3 จะศึกษาความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นที่ 10-30 บาร์ ผล การศึกษาแสดงดังรูปที่ 4.9a และ 4.9b จากผลการทดลองพบว่าในระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงกว๊ยะคอลและปริมาณ คาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมีนัยสำคัญ (รูป 4.9a)

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub> ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นไม่ส่งผลต่อการ เปลี่ยนแปลงกว๊ยะคอลและปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นกัน อาจเป็นเพราะ พื้นผิวที่ผิวที่มันต์ที่น้อยทำให้มีตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยาที่จำกัด จึงทำให้เปลี่ยนแปลงกว๊ยะคอลมี ค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่อัตราส่วนโดยโมลของ ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เท่ากับ 2/3 ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นส่งผลต่อทั้งการเปลี่ยนแปลงกว๊ยะคอลอย่าง ชัดเจน พบว่าเมื่อเพิ่มความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นจาก 10 ไปเป็น 30 บาร์ค่าการเปลี่ยนแปลง กว๊ยะคอลเพิ่มขึ้นจาก 43.02% เป็น 63.79% ขณะที่ปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา มีค่าใกล้เคียงกับปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> แสดงว่าการใช้ตัว รองรับผสมสามารถยับยั้งการเกิดคาร์บอนสะสมบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา และยังคงมีกัมมันตภาพที่ดี ในการเปลี่ยนแปลงกว๊ยะคอล



รูปที่ 4.9 ผลของความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/ZrO<sub>2</sub> และ NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3 ต่อ (a) การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์และการเปลี่ยนแปลงกัวอะคอล และ (b) ผลได้ขององค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลว

เมื่อพิจารณาผลได้ขององค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลว พบว่าเมื่อเพิ่มความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นจาก 10 ไปเป็น 20 บาร์ ระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์กลุ่ม phenol กับ alkyl phenol เพิ่มขึ้น ขณะที่ผลิตภัณฑ์ในกลุ่มของ dimethoxy benzene มีค่าลดลง แสดงว่าเมื่อความดันแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น กว๊อะคอลจะเกิดปฏิกิริยาดีเมทิลเลชัน (demethylation) ปฏิกิริยาดีเมทอกซีเลชัน (demethoxylation) และปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (hydrodeoxygenation) ไปเป็น phenol ได้เพิ่มขึ้นในขณะที่ปฏิกิริยาการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลด้วยเมทานอล (ปฏิกิริยาเมทอกซิลเลชัน) เกิดไปเป็นสารประกอบในกลุ่ม dimethoxy benzene เกิดได้น้อยลง

เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub> พบว่าเมื่อเพิ่มความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นจาก 10 เป็น 20 บาร์ ให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์กลุ่ม phenol กับ alkyl phenol เพิ่มขึ้น แต่ผลได้ของผลิตภัณฑ์กลุ่มของ methoxy benzene และผลิตภัณฑ์ในกลุ่มสารประกอบที่มีออกซิเจนอยู่ 2 อะตอม (กลุ่มของ methoxy phenol และกลุ่มของ dimethoxy benzene) มีค่าใกล้เคียงกัน แต่ผลิตภัณฑ์ในกลุ่มนี้ก็ยังมีน้อยกว่าผลิตภัณฑ์กลุ่ม phenol กับ alkyl phenol (รูปที่ 4.9b) ซึ่งเป็นผลมาจากความเป็นกรดที่น้อยของตัวรองรับ ZrO<sub>2</sub> แสดงว่าสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub> ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นที่เพิ่มขึ้นช่วยให้กว๊อะคอลเปลี่ยนแปลงผ่านปฏิกิริยาดีเมทิลเลชัน (demethylation) ปฏิกิริยาดีเมทอกซีเลชัน (demethoxylation) และปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (hydrodeoxygenation) เกิดเป็น phenol ได้มากขึ้น

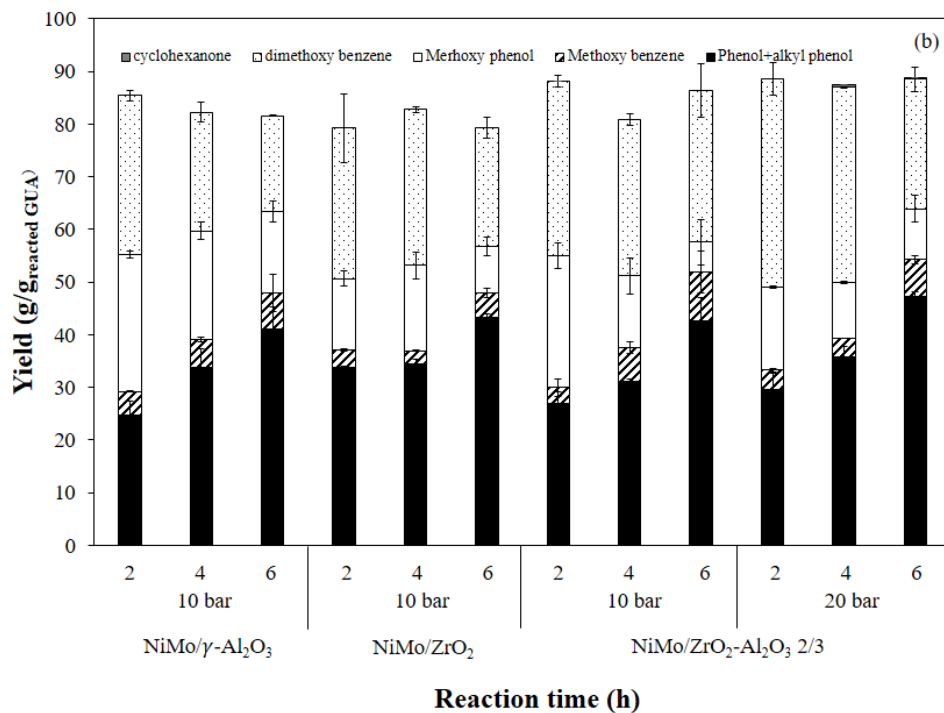
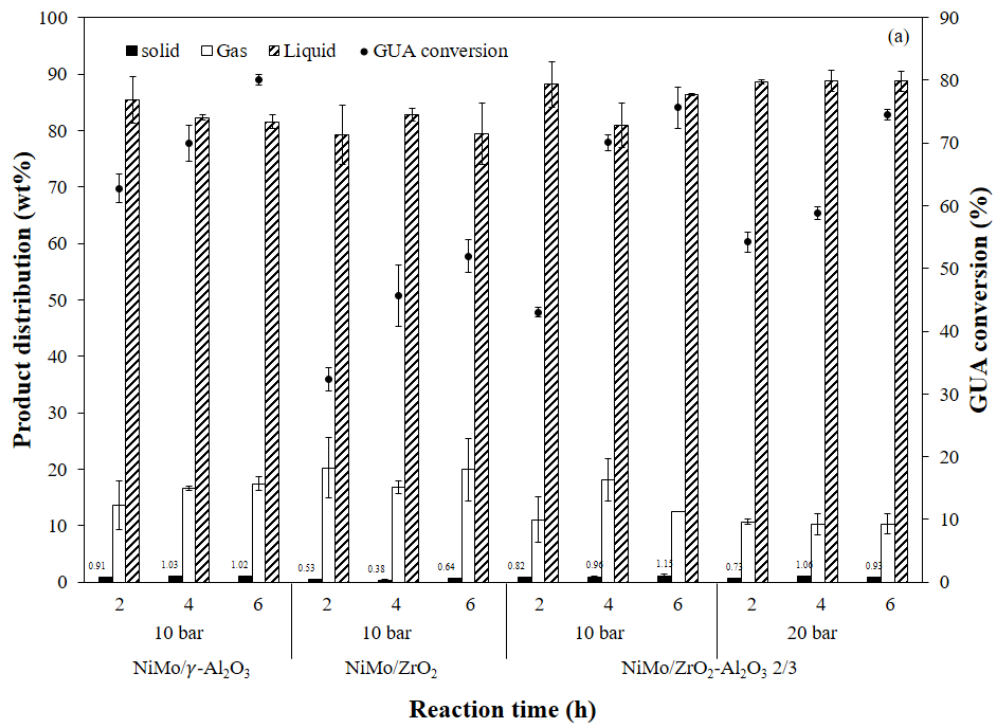
สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของ ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เท่ากับ 2/3 พบว่าการเพิ่มความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์กลุ่ม phenol กับ alkyl phenol เพิ่มขึ้น (รูปที่ 4.9b) แสดงว่าการเพิ่มขึ้นของความดันแก๊สไฮโดรเจนจะส่งผลดีต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเพิ่มความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นเป็น 30 บาร์ จะมี cyclohexanone เกิดขึ้น (รูปที่ 4.9b) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) ของ phenol

### 4.3.3 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา

ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันของกัวอะคอล จะทำการศึกษาที่เวลา 2-6 ชั่วโมง โดยเปรียบเทียบผลของตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด ได้แก่ NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3 และ NiMo/ZrO<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิ 300 °ซ รอบการหมุนของ ใบพัด 400 รอบ/นาที ที่ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 10 บาร์สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด และที่ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 20 บาร์สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3 ผลการศึกษา แสดงดังรูปที่ 4.10a และ 4.10b จากผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> นั้น การเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาทำให้กัวอะคอลสามารถเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้มากขึ้น จาก 62.76% เป็น 80.11% (รูปที่ 4.10a) และพบว่าปริมาณคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นอย่างไม่มีนัยสำคัญ นอกจากนี้ยังพบว่าผลิตภัณฑ์เหลวของสารประกอบที่มีออกซิเจนอยู่ 1 อะตอมมีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่ผลได้ผลิตภัณฑ์กลุ่มของสารประกอบที่มีออกซิเจนอยู่ 2 อะตอมนั้นมีค่าลดลง (รูปที่ 4.10b) แสดงว่าเมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้นจะทำให้กัวอะคอล เกิดปฏิกิริยาดีเมทิลเลชัน, ปฏิกิริยาดีเมทอกซีเลชันและปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันได้มากขึ้นขณะที่ ปฏิกิริยาเมทิลเลชันของ phenol ไปเป็นสารประกอบในกลุ่ม methoxy methylphenol เกิดได้น้อยลง

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub> พบว่าเมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น การเปลี่ยนแปลงกัวอะคอลมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 32.34% เป็น 51.97% ส่วนปริมาณคาร์บอนบนพื้นผิว ตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงอย่างไม่มีนัยสำคัญ แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub> สามารถ ยับยั้งการเกิดโค้กเมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น เมื่อพิจารณาองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ เหลวพบว่ากลุ่มสารประกอบที่มีออกซิเจนอยู่ 1 อะตอม (phenol กับ alkyl phenol และ methoxy benzene) มีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่ผลิตภัณฑ์กลุ่มสารประกอบที่มีออกซิเจนอยู่ 2 อะตอม (methoxy phenol และ dimethoxy benzene) มีค่าใกล้เคียงกัน แสดงว่ากัวอะคอลส่วนใหญ่ถูกเปลี่ยนไป เป็น phenol เป็นหลักและเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาการแทนที่ของหมู่เมทิลไม่มากนักซึ่งก็ เป็นผลเนื่องมาจากความเป็นกรดที่น้อยของตัวรองรับ ZrO<sub>2</sub> [51]





รูปที่ 4.10 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NiMo/ZrO<sub>2</sub> และ NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3 ต่อ (a) การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์และการเปลี่ยนแปลงก๊วยอะคอล และ (b) ผลได้ขององค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลว

เมื่อพิจารณาระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiMo/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  2/3 พบว่าที่ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 10 และ 20 บาร์ จะให้ผลการทดลองไปในทิศทางเดียวกัน คือ เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น การเปลี่ยนแปลงกัวอะคอลก็มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ส่วนปริมาณคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงอย่างไม่มีนัยสำคัญ ในส่วนของผลได้ผลิตภัณฑ์พบว่า ผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงกัวอะคอล คือ phenol มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและพบว่าผลิตภัณฑ์ในกลุ่ม methoxy benzene มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นกัน แสดงว่าเมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น กัวอะคอลสามารถเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีออกซิเจน 1 อะตอมได้มากขึ้น

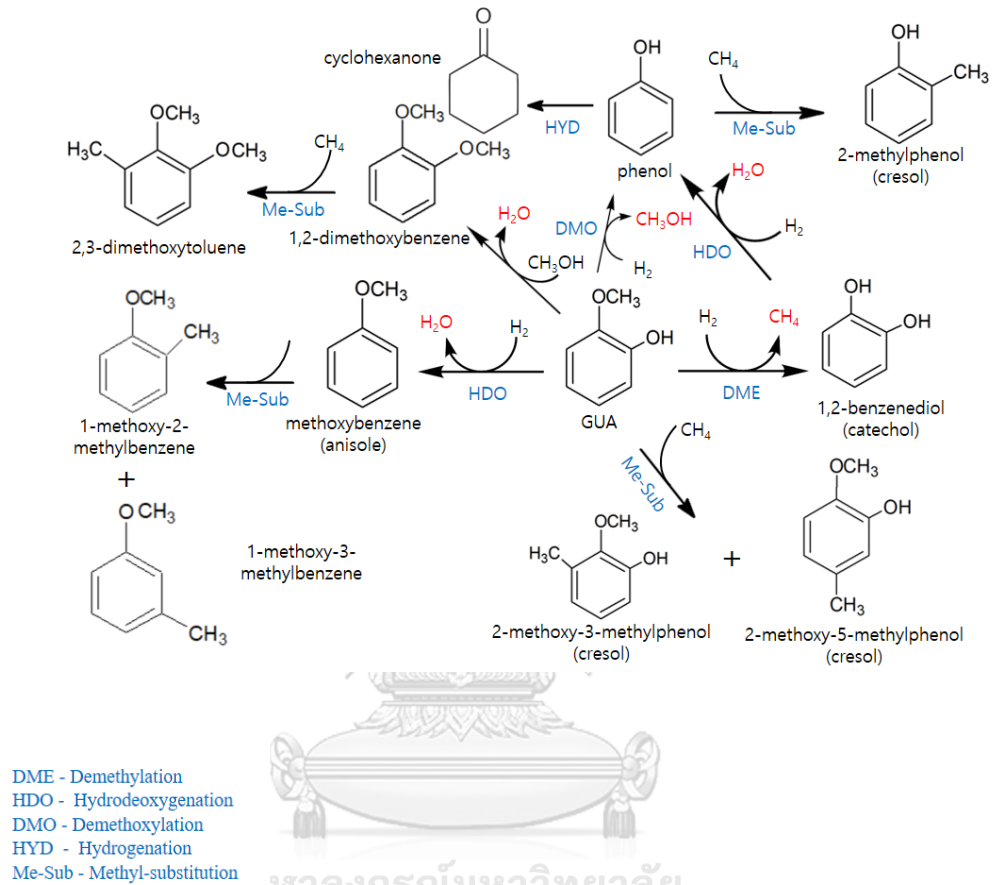
ที่ภาวะความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 20 บาร์เมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้นจาก 2 เป็น 4 และ 6 ชั่วโมงจะพบ cyclohexanone เกิดขึ้น แสดงว่าปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) ของ phenol จะเกิดขึ้นเมื่อมีแก๊สไฮโดรเจนในระบบมากกว่า 10 บาร์และต้องใช้ระยะเวลาานานมากกว่า 2 ชั่วโมงจึงจะทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันเกิดขึ้นได้มากขึ้น

#### 4.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

จากผลของปัจจัยต่างๆต่อไฮโดรดีออกซีจีเนชันของกัวยอะคอลพบว่าเส้นทางการเปลี่ยนแปลงของกัวยอะคอลไปเป็นผลิตภัณฑ์จากการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> สามารถวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้ด้วยเทคนิค GC-MS และจากงานวิจัยก่อนหน้า [4, 7, 47, 52, 53] พบว่าพลังงานพันธะของคาร์บอนกับออกซิเจนในโมเลกุลของกัวยอะคอลมีค่าดังนี้ C<sub>Ar</sub>-OH 414 กิโลจูล/โมล > C<sub>Ar</sub>-OCH<sub>3</sub> 356 กิโลจูล/โมล > C<sub>Ar</sub>-CH<sub>3</sub> 247 กิโลจูล/โมล [53] เมื่อวิเคราะห์ผลตามหลักการทางเทอร์โมไดนามิก (thermodynamic) แล้วจะพบว่าปฏิกิริยาการแตกของพันธะคาร์บอนกับออกซิเจนที่น่าจะเกิดง่ายที่สุดคือ ปฏิกิริยาดีเมทิลเลชัน (demethylation, DME) ของพันธะ C<sub>Ar</sub>-O-CH<sub>3</sub> เกิดเป็น catechol ซึ่งเป็นสารมัธยันต์ ก่อนเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชัน (hydrodeoxygenation, HDO) ไปเป็น phenol ในลำดับต่อไป ส่วนเส้นทางการเกิด phenol จากกัวยอะคอลโดยตรงนั้นจะเกิดจากการแตกพันธะ C<sub>Ar</sub>-OCH<sub>3</sub> ซึ่งเรียกว่าปฏิกิริยาดีเมทอกซีเลชัน (demethoxylation, DMO) [53] จากผลการทดลองในหัวข้อ 4.3 พบว่าผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงกัวยอะคอลคือ phenol โดยจะเกิดผ่าน 2 เส้นทางคือ 1) ปฏิกิริยาดีเมทิลเลชันไปเป็น catechol ก่อนแล้วจึงเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันไปเป็น phenol 2) ปฏิกิริยาดีเมทอกซีเลชัน (demethoxylation, DMO) ไปเป็น phenol โดยตรงดังแสดงในรูปที่ 4.11 ส่วน anisole จะเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันโดยการแตกของพันธะ C<sub>Ar</sub>-OH สำหรับผลิตภัณฑ์ที่มีออกซิเจน 2 อะตอมได้แก่ ผลิตภัณฑ์ในกลุ่ม dimethoxybenzene และ methoxy methylphenol นั้นจะเกิดจากการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลด้วยหมู่เมทอกซิลผ่านปฏิกิริยาเมทอกซิลเลชัน และเกิดจากกัวยอะคอลเกิดปฏิกิริยาเมทิลเลชันตามลำดับ นอกจากนี้และความเป็นกรดของตัวรองรับ [51] จะทำให้เกิดการแทนที่ของหมู่เมทิล (methyl substitution, Me-substitution) หรือทรานส์แอลคิลเลชันได้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆเช่น methyl-phenols methoxy-methylbenzene และ dimethoxytoluene สำหรับ cyclohexanone ที่เกิดขึ้นในภาวะที่ความดันและระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาสูงจะเกิดจาก phenol สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน

การเลือกใช้ตัวรองรับต่างชนิดกัน จะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของกัวยอะคอลโดยการผลการทดลองพบว่า การใช้ ZrO<sub>2</sub> เป็นตัวรองรับจะทำให้กัวยอะคอลเปลี่ยนไปเป็น phenol ผ่านปฏิกิริยาดีเมทิลเลชันไปเป็น catechol ก่อนแล้วจึงเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันไปเป็น phenol ส่วนการใช้ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นตัวรองรับจะทำให้กัวยอะคอลเปลี่ยนไปเป็น phenol ผ่านปฏิกิริยาดีเมทิลเลชันเช่นกัน แต่เนื่องจากความเป็นกรดที่สูงกว่าจึงทำให้เกิดการแทนที่ของหมู่เมทิลเกิดเป็น cresol [54] แสดงให้เห็นว่าการใช้ ZrO<sub>2</sub> เป็นตัวรองรับทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความทนภาพในการเร่งปฏิกิริยา

ไฮโดรดีออกซีจีเนชันชั้นที่ต่ำกว่าการใช้  $\text{Al}_2\text{O}_3$  เป็นตัวรองรับ ดังนั้นเมื่อใช้ตัวรองรับผสม  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  จึงทำให้ได้ phenol เป็นผลิตภัณฑ์หลักและเกิดการแทนที่ของหมู่เมทิลเกิดเป็น cresol ลดลง

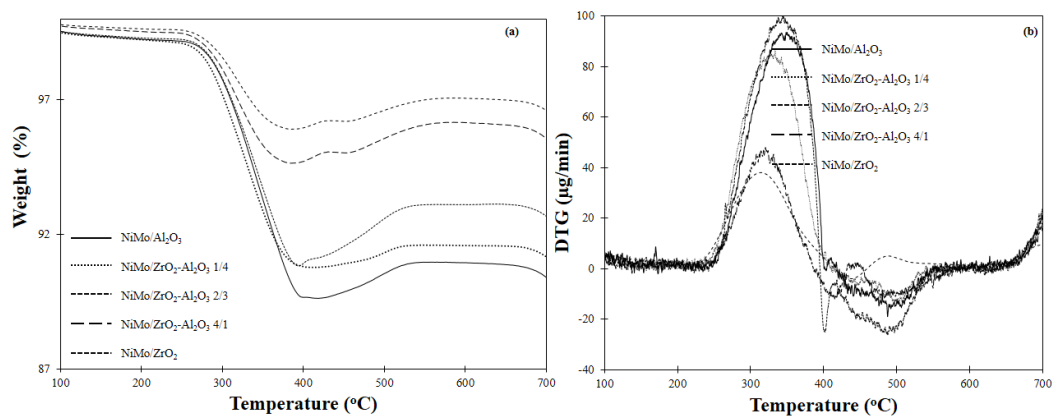


รพาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**

รูปที่ 4.11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันของกัวอะคอลเร่งปฏิกิริยาด้วย  $\text{NiMo/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

#### 4.5 การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของคาร์บอนที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของกัวอะคอล

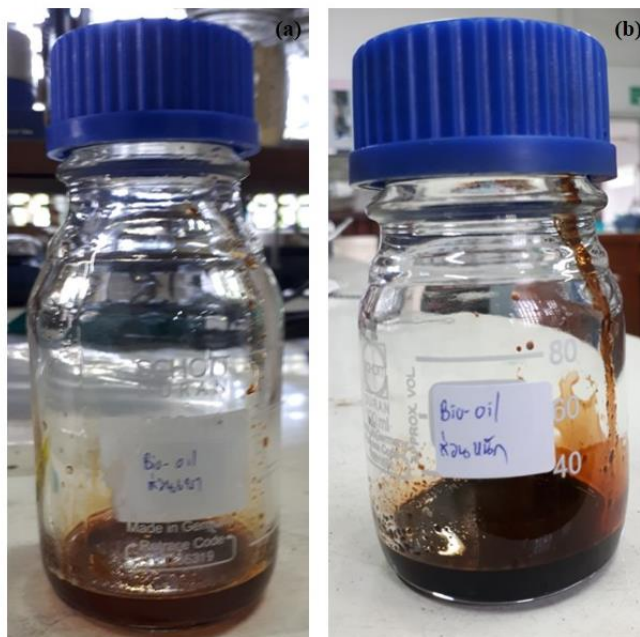
การสลายตัวทางความร้อนของคาร์บอนที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกเพื่อศึกษาชนิดของโค้กที่เกิดขึ้นในระหว่างปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo บนตัวรองรับที่ต่างกัน ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1/4, ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3, ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4/1 และ ZrO<sub>2</sub>) โดยหาปริมาณของแข็งจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างมวลของตัวอย่างที่ลดลงกับอุณหภูมิดังแสดงในรูปที่ 4.12a โดยวิเคราะห์ผลในช่วงอุณหภูมิ 200-700 °ซ [28, 30] พบว่าคาร์บอนที่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดมีอัตราการสลายตัวสูงสุดในช่วงอุณหภูมิ 200-400 °ซ ดังแสดงในรูปที่ 4.12b แสดงว่าคาร์บอนที่เกิดขึ้นเป็นคาร์บอนประเภทโค้กอ่อน (soft coke) ซึ่งเป็นโค้กที่สามารถกำจัดออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้แล้วโดยการออกซิเดชัน (oxidation) ที่อุณหภูมิ 250-450 °ซ [28, 30] นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณของคาร์บอนที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสอดคล้องกับปริมาณคาร์บอนที่วิเคราะห์ได้จากเครื่อง CHNS analyzer โดยเรียงลำดับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคาร์บอนเกาะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจากมากไปน้อยได้ดังนี้ NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1/4 > NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3 > NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4/1 > NiMo/ZrO<sub>2</sub>



**รูปที่ 4.12** การสลายตัวทางความร้อนของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1/4, NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3, NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4/1 และ NiMo/ZrO<sub>2</sub> (a) เทอร์โมแกรมการลดลงของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา และ (b) เทอร์โมแกรมอัตราการลดลงของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 4.6 ไฮโดรต็อกซิกซิเจนชั้นของน้ำมันชีวภาพ

เพื่อให้สอดคล้องกับกวัยอะคอลท์ถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิกซิเจนชั้นในส่วนแรก การเลือกชนิดชีวมวลเพื่อนำมาใช้ในการผลิตน้ำมันชีวภาพจึงต้องเลือกใช้ชีวมวลในกลุ่มของชีวมวลที่มีลิกนินเป็นองค์ประกอบ (woody biomass) เนื่องจากลิกนินที่อยู่ในชีวมวลจะสลายตัวกลายเป็นกวัยอะคอลเมื่อทำการไพโรไลซิส ดังนั้นน้ำมันชีวภาพที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้จึงเตรียมจากการไพโรไลซิสของซีเลื้อยไม้ยางพารา เนื่องจากไม้ยางพาราถูกนำมาใช้มากในอุตสาหกรรมเฟอร์นิเจอร์จึงทำให้มีเศษซีเลื้อยจากไม้ยางพาราเป็นจำนวนมาก โดยน้ำมันชีวภาพนั้นเตรียมได้จากการไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) โดยใช้ซีเลื้อย 50 กรัม/แบตช์ ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตร/นาที ที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 30 นาที พบว่าได้น้ำมันชีวภาพออกมา 2 ส่วน คือ ส่วนที่เกิดจากการควบแน่นไอระเหยจากการไพโรไลซิสโดยตรงซึ่งในส่วนนี้ประกอบไปด้วยส่วนที่เป็นน้ำและน้ำมัน โดยจะถูกเรียกว่าน้ำมันชีวภาพส่วนเบา (light bio-oil) และน้ำมันชีวภาพอีกส่วนจะเกาะอยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์และเกาะอยู่กับถ่านชาร์ถูกเรียกว่าน้ำมันชีวภาพหนัก (heavy bio-oil) แสดงดังรูปที่ 4.13 โดยเมื่อคำนวณผลได้ผลิตภัณฑ์ในแต่ละส่วนพบว่า น้ำมันชีวภาพส่วนเบามีผลได้เท่ากับ 10%โดยน้ำหนักของซีเลื้อย และน้ำมันชีวภาพส่วนหนักให้ผลได้เท่ากับ 1%โดยน้ำหนักของซีเลื้อย ลักษณะทางกายภาพของน้ำมันชีวภาพส่วนเบามีสีน้ำตาลปนแดง มีความหนืดต่ำ สามารถไหลได้ ไม่สามารถแยกน้ำมันกับน้ำออกจากกันได้ ขณะที่น้ำมันชีวภาพส่วนหนักมีสีน้ำตาลปนแดงที่เข้มกว่า มีความหนืดสูง ไหลยาก และเนื่องจากผลได้ของน้ำมันชีวภาพส่วนหนักมีปริมาณน้อย ไม่เพียงพอที่จะนำไปทดลองในปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิกซิเจนชั้น ในการทดลองจึงนำน้ำมันชีวภาพทั้ง 2 ส่วนมาผสมกันเพื่อนำไปเป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิกซิเจนชั้นเร่งปฏิกิริยาด้วย  $\text{NiMo}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  2/3 ต่อไป



รูปที่ 4.13 น้ำมันชีวภาพจากการไพโรไลซิสซีเลื้อยไม้ยางพารา (a) น้ำมันชีวภาพส่วนเบา และ (b) น้ำมันชีวภาพส่วนหนัก

ไฮโดรต็อกซิเจเนชันของน้ำมันชีวภาพถูกทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ที่อุณหภูมิ 300 °C ความดันเริ่มต้นของแก๊สไฮโดรเจน 20 บาร์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพก่อนและหลังการไฮโดรต็อกซิเจเนชันแสดงดังตารางที่ 4.5 พบว่าก่อนการไฮโดรต็อกซิเจเนชัน น้ำมันชีวภาพมีปริมาณของออกซิเจนสูงถึง 55.9%โดยน้ำหนัก และมีปริมาณคาร์บอนเพียง 35.0% โดยน้ำหนัก ทำให้มีอัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจน/คาร์บอน (O/C) สูงถึง 1.20 ส่งผลให้ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพมีค่าเพียง 13.52 เมกะจูล/กิโลกรัม แต่เมื่อนำน้ำมันชีวภาพมาทำปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจเนชันเร่งปฏิกิริยาด้วย  $\text{NiMo/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  2/3 ทำให้น้ำมันที่ได้มีปริมาณออกซิเจนลดลงเหลือ 35.3%โดยน้ำหนัก และมีปริมาณคาร์บอนเพิ่มขึ้นเป็น 57.2%โดยน้ำหนัก ทำให้อัตราส่วนโดยโมลของออกซิเจน/คาร์บอนลดลงเหลือ 0.46 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiMo/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  2/3 มีกัมมันตภาพต่อไฮโดรต็อกซิเจเนชันของน้ำมันชีวภาพในการกำจัดสารประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพ ส่งผลทำให้ค่าความร้อนของน้ำมันชีวภาพสูงขึ้นเป็น 22.8 เมกะจูล/กิโลกรัม โดยรูปที่ 4.14 แสดงลักษณะของน้ำมันชีวภาพก่อนและหลังการไฮโดรต็อกซิเจเนชัน โดยจะเห็นว่าน้ำมันชีวภาพก่อนการไฮโดรต็อกซิเจเนชันนั้นน้ำมันชีวภาพส่วนเบาและหนักสามารถผสมเป็นเนื้อเดียวกัน ไม่สามารถแยกได้ พอผ่านการไฮโดรต็อกซิเจเนชันแล้วพบว่าจะเห็นการแยกวัฏภาคของน้ำมันและน้ำอย่างชัดเจน เมื่อพิจารณาปริมาณโค้กที่เกิดขึ้นพบว่าปริมาณของโค้กที่เกิดขึ้นนั้นเกิดขึ้นไม่มาก ซึ่ง

อาจบอกได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3 สามารถยับยั้งการเกิดโค้กในระหว่างกระบวนการได้

**ตารางที่ 4.5** สมบัติทางกายภาพและความร้อนของน้ำมันชีวภาพก่อนและหลังไฮโดรตี้ออกซีจีเนชันเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3

	ก่อนการ ไฮโดรตี้ออกซีจีเนชัน	หลังการ ไฮโดรตี้ออกซีจีเนชัน
การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ, (% โดยน้ำหนัก)		
คาร์บอน	35.0	57.2
ไฮโดรเจน	8.15	6.77
ไนโตรเจน	0.95	0.71
ออกซิเจน <sup>a</sup>	55.9	35.3
ค่าความร้อน <sup>b</sup> , (เมกะจูล/กิโลกรัม)	13.5	22.8
O/C (โดยโมล)	1.20	0.46
โค้ก (%โดยน้ำหนัก) <sup>c</sup>	-	7.78

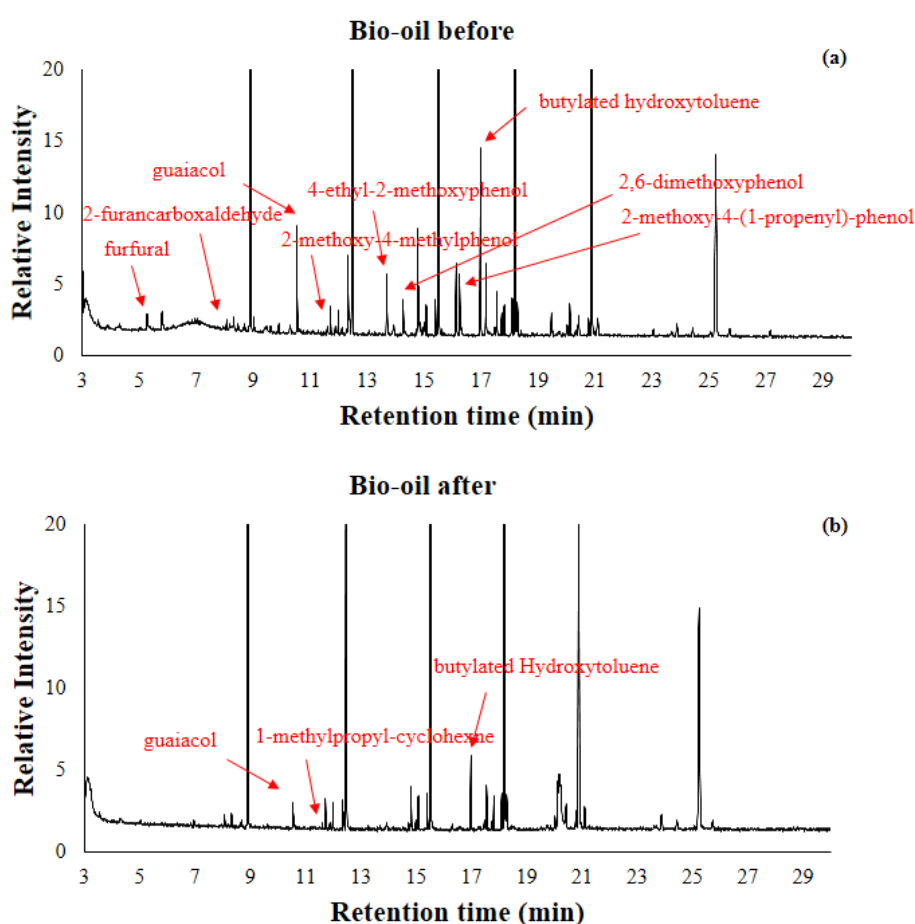
<sup>a</sup> คำนวณจาก 100-(C+H+N), <sup>b</sup> คำนวณจากสมการดุลอง, <sup>c</sup> คิดเทียบกับน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาหลังเกิดปฏิกิริยา



**รูปที่ 4.14** น้ำมันชีวภาพก่อนและหลังการไฮโดรตี้ออกซีจีเนชัน



เมื่อพิจารณาปริมาณองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลวทั้งก่อนและหลังไฮโดรดีออกซีจีเนชันของน้ำมันชีวภาพจริงที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-MS ดังแสดงในรูปที่ 4.15 พบว่าน้ำมันชีวภาพก่อนและหลังการไฮโดรดีออกซีจีเนชันมีองค์ประกอบดังนี้ furfural (5.28 นาที), 5-methyl-2-furancarboxaldehyde (8.17 นาที), guaiacol (10.54 นาที), 2-methoxy-4-methyl-Phenol (12.34 นาที), 4-ethyl-2-methoxy-Phenol (13.69 นาที), 2-Methoxy-4-vinylphenol (14.27 นาที), 2,6-dimethoxy-Phenol (14.78 นาที), 2-methoxy-4-(1-propenyl)-Phenol (16.25 นาที), Butylated Hydroxytoluene (16.98 นาที) ตามลำดับ และหลังจากไฮโดรดีออกซีจีเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3 พบว่า guaiacol (10.54 นาที) และ Butylated Hydroxytoluene (16.98 นาที) มีปริมาณลดลง ส่วน 1-methylpropyl-Cyclohexane (12.39 นาที), มีปริมาณเพิ่มขึ้น แสดงดังตาราง 4.6

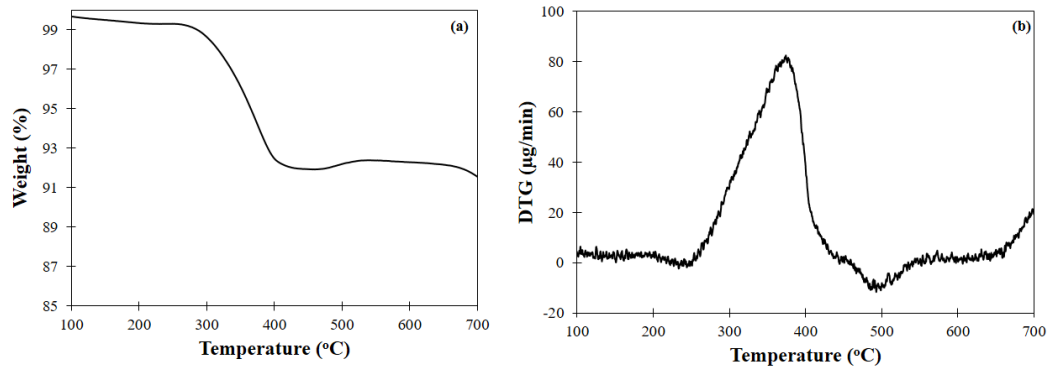


รูปที่ 4.15 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบที่เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์เหลวด้วยเทคนิค GC-MS (a) น้ำมันชีวภาพก่อนการไฮโดรดีออกซีจีเนชัน (b) น้ำมันชีวภาพหลังการไฮโดรดีออกซีจีเนชัน

ตารางที่ 4.6 องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลวก่อนและหลังไฮโดรดีออกซีจีเนชันเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3

สารประกอบ	พื้นที่ใต้กราฟของ bio-oil	
	ก่อน	หลัง
	HDO	HDO
furfural	75,282	-
5-methyl-2-furancarboxaldehyde	75,188	-
guaiacol	383,094	113,330
2-methoxy-4-methyl-Phenol	359,709	-
4-ethyl-2-methoxy-Phenol	221,726	-
2-Methoxy-4-vinylphenol	145,338	-
2,6-dimethoxy-Phenol	614,813	-
2-methoxy-4-(1-propenyl)-Phenol	225,691	-
Butylated Hydroxytoluene	642,972	171,467
1-methylpropyl-Cyclohexane	-	73,941

เมื่อวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของคาร์บอนที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกเพื่อศึกษาชนิดของโค้กที่เกิดขึ้นในระหว่างปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซีจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3 แสดงดังรูป 4.16 พบว่าเกิดการสลายตัวของคาร์บอนสูงสุดในช่วงอุณหภูมิ 200-400 °ซ แสดงดังรูปที่ 4.16b แสดงว่าคาร์บอนที่เกิดขึ้นเป็นคาร์บอนประเภทโค้กอ่อน (soft coke) ซึ่งเป็นโค้กที่สามารถกำจัดออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้แล้วโดยการออกซิเดชัน (oxidation) ที่อุณหภูมิ 250-450 °ซ [28, 30]



รูปที่ 4.16 การสลายตัวทางความร้อนของคาร์บอนที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3 (a) เทอร์โมแกรมการลดลงของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา และ (b) เทอร์โมแกรมอัตราการลดลงของน้ำหนักของตัวเร่ง



## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

##### 5.1.1 สมบัติของตัวรองรับ

ตัวรองรับมีสมบัติที่ต่างกันเมื่อเตรียมด้วยวิธีการที่ต่างกัน โดยในงานวิจัยนี้ได้เปรียบเทียบตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เกรดการค้ากับที่เตรียมจากวิธีไฮโดรเทอร์มอล พบว่าตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เตรียมจากวิธีไฮโดรเทอร์มอลจะมีสมบัติที่ดีกว่าเกรดการค้าทั้งด้านสมบัติทางพื้นผิวและค่าความเป็นกรด และมีความเป็นผลึกที่น้อยกว่า  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เกรดการค้า ส่วนตัวรองรับ  $\text{ZrO}_2$  ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลมีสมบัติทางพื้นผิวด้อยที่สุดคือมีพื้นที่ผิวน้อยและปริมาณรูพรุนต่ำ นอกจากนี้  $\text{ZrO}_2$  ยังมีและค่าความเป็นกรดน้อยที่สุด สำหรับตัวรองรับผสม  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  จะมีพื้นที่ผิว ปริมาณรูพรุน และค่าความเป็นกรดลดลงเมื่อมีปริมาณของ  $\text{ZrO}_2$  เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าตัวรองรับผสม  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ภายหลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 550 °C จะพบ  $\text{ZrO}_2$  ในวัฏภาคเตตระโกนอล (tetragonal phase, t- $\text{ZrO}_2$ )

##### 5.1.2 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo บนตัวรองรับทุกชนิดจะพบสัญญาณของ  $\text{MoO}_3$  แต่ไม่พบสัญญาณของ NiO ซึ่งมีสาเหตุมาจาก NiO อาจมีปริมาณน้อยหรือ NiO มีการกระจายตัวที่ดีหรืออาจมีอนุภาคที่เล็กมากจนเทคนิค XRD ไม่สามารถจับสัญญาณได้ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDS และ XRF นอกจากนี้ยังพบว่าการเจือ  $\text{ZrO}_2$  เข้าไปในวัฏภาคของ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ไม่มีผลต่อขนาดผลึก  $\text{MoO}_3$  ซึ่งมีขนาดใกล้เคียงกันอยู่ที่ 35-42 นาโนเมตร สำหรับอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันของโลหะออกไซด์พบว่า การเติม  $\text{ZrO}_2$  ลงในตัวรองรับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  สามารถช่วยลดอุณหภูมิของการรีดิวซ์  $\text{MoO}_3$  ได้แสดงว่า  $\text{ZrO}_2$  ช่วยลดอันตรกิริยาระหว่าง  $\text{MoO}_3$  กับ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

### 5.1.3 ผลการไฮโดรดีออกซิจีเนชันของก๊วยอะคอล

ในการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo สำหรับไฮโดรดีออกซิจีเนชันของก๊วยอะคอล โดยได้ทำการศึกษาผลของตัวรองรับที่อัตราส่วนโดยโมล  $ZrO_2/Al_2O_3$  ที่ต่างกัน ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ต่อการเปลี่ยนแปลงก๊วยอะคอล, ปริมาณคาร์บอนที่เกาะบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา และองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลว จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $ZrO_2-Al_2O_3$  มีการเปลี่ยนแปลงก๊วยอะคอลและผลได้ phenol น้อยกว่า NiMo/ $\gamma-Al_2O_3$  (62.75% และ 24.73%) โดยมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ  $ZrO_2$  ในตัวรองรับเพิ่มขึ้น และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $ZrO_2$  มีค่าการเปลี่ยนแปลงก๊วยอะคอลน้อยที่สุด (32.34%) แต่จะให้ผลิตภัณฑ์ในกลุ่มของ phenol กับ alkyl phenol สูงที่สุด (33.72%)

สำหรับความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นมีผลกับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $ZrO_2-Al_2O_3$  2/3 อย่างชัดเจนโดยพบว่าเมื่อความดันแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจาก 10 เป็น 30 บาร์ การเปลี่ยนแปลงก๊วยอะคอลและปริมาณ phenol ในผลิตภัณฑ์เหลวมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 43.02% และ 26.95% ไปเป็น 63.79% และ 37.17% ตามลำดับ และพบว่ามี cyclohexanone เกิดขึ้นที่ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ ในขณะที่ปริมาณคาร์บอนที่เกาะบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นอย่างไม่มีนัยสำคัญ (0.82% เป็น 0.84%โดยน้ำหนัก) แสดงว่าการเพิ่มความดันแก๊สไฮโดรเจน สามารถเพิ่มการเปลี่ยนแปลงก๊วยอะคอลและผลิตภัณฑ์กลุ่ม phenol กับ alkyl phenol ได้ นอกจากนี้ยังสามารถยับยั้งการเกิดคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma-Al_2O_3$  และ NiMo/ $ZrO_2$  ความดันแก๊สไฮโดรเจนไม่มีผลมากนักต่อการเปลี่ยนแปลงก๊วยอะคอลและปริมาณคาร์บอนที่เกาะบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมีนัยสำคัญ และสำหรับองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์กลุ่มที่มีออกซิเจน 1 อะตอมจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น

สำหรับระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นจาก 2 เป็น 6 ชั่วโมง นั้นส่งผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดไปในทิศทางเดียวกัน คือ เมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่ม การเปลี่ยนแปลงก๊วยอะคอล ปริมาณคาร์บอนที่เกาะบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณ phenol จะมีค่าสูงขึ้น และพบว่าที่ภาวะความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 20 บาร์ ระยะเวลา 4 และ 6 ชม. มี cyclohexanone เกิดขึ้น

### 5.1.4 ไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันชีวภาพเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo/ $ZrO_2-Al_2O_3$ 2/3

สำหรับการไฮโดรดีออกซิจีเนชันของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสขี้เลื่อยไม้ยางพารา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $ZrO_2-Al_2O_3$  2/3 พบว่าน้ำมันชีวภาพหลังจากไฮโดรดีออกซิจีเนชันแล้วมีปริมาณของออกซิเจนลดลงและมีปริมาณของคาร์บอนเพิ่มขึ้น จึงทำให้มีค่าความร้อนสูงขึ้นจาก 13.5

เป็น 22.8 เมกะจูล/กิโลกรัม และพบว่าปริมาณคาร์บอนที่เกาะบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีปริมาณไม่มาก (7.8%โดยน้ำหนัก) แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiMo/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  2/3 สามารถยับยั้งการเกิดโค้กในระหว่างกระบวนการได้ และเมื่อศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันชีวภาพพบว่าประกอบไปด้วยอนุพันธ์ของฟีนอลและอนุพันธ์ของแอลดีไฮด์

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

- การเตรียมตัวรองรับด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ในขั้นตอนการบ่มสารในขวดเทฟลอน ควรเอาขวดเทฟลอนใส่ไว้ในอโตแคลฟ (autoclave) อีกชั้นหนึ่งเพื่อป้องกันไอของสารรั่วออกมา ซึ่งอาจทำให้พื้นผิวตัวรองรับมีค่าเพิ่มขึ้นและอาจทำให้ตัวรองรับที่เตรียมได้นั้นมีปริมาณมากขึ้น
- ในส่วนของการเปรียบเทียบผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ต่อไฮโดรดีออกซีจีเนชันของกัวอะคอล ควรเพิ่มความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นสูงกว่า 10 บาร์ อาจทำให้เห็นผลการทดลองที่ชัดเจนมากขึ้น



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

## รายการอ้างอิง

- 1] วัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร. October 29, 2016; Available from:  
<https://bppathailand.wordpress.com/2013/10/29/%E0%B8%9E%E0%B8%A5%E0%B8%B1%E0%B8%87%E0%B8%87%E0%B8%B2%E0%B8%99%E0%B8%AA%E0%B8%B0%E0%B8%AD%E0%B8%B2%E0%B8%94-4/>.
- [2] พลังงานชีวมวล. October 29,2016; Available from:  
<http://www.energyvision.co.th/14424507/%E0%B8%9E%E0%B8%A5%E0%B8%B1%E0%B8%87%E0%B8%87%E0%B8%B2%E0%B8%99%E0%B8%8A%E0%B8%B5%E0%B8%A7%E0%B8%A1%E0%B8%A7%E0%B8%A5>.
- [3]. Peter, M, Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. Bioresource Technology, 2002. 83: p.47-54
- [4] He, Z., Wang, X., Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading. Catalysis for Sustainable Energy, 2012. 1.
- [5] Zhang, Q., Jie, C., Tiejun, W., Ying, X., Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. Energy Conversion and Management, 2007. 48(1): p. 87-92.
- [6] Mortensen, P.M., Grunwaldt, J.D., Jensen, P.A., Knudsen, K.G., Jensen, A.D., A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. Applied Catalysis A: General, 2011. 407(1-2): p. 1-19.
- [7] Roldugina, E.A., Naranov, E.R., Maximov, A.L., Karakhanov, E.A., Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of bio-oil in methanol over mesoporous noble metal catalysts. Applied Catalysis A: General, 2018. 553: p. 24-35.
- [8] Bykova, M.V., Bulavchenko, O.A., Ermakov, D.Y., Lebedev, M.Y., Yakovlev, V.A., Parmon, V.N., Guaiacol hydrodeoxygenation in the presence of Ni-containing catalysts. Catalysis in Industry, 2011. 3(1): p. 15-22.
- [9] Kubička, D. Kaluža, L., Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts. Applied Catalysis A: General, 2010. 372(2): p. 199-208.

- [10] Jantaraksa, N., Prasassarakich, P., Reubroycharoen, P., Hinchiranan, N., Cleaner alternative liquid fuels derived from the hydrodesulfurization of waste tire pyrolysis oil. *Energy Conversion and Management*, 2015. 95: p. 424-434.
- [11] Therdthianwong, S., Siangchin, C., Therdthianwong, A., Improvement of coke resistance of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming by ZrO<sub>2</sub> addition. *Fuel Processing Technology*, 2008. 89(2): p. 160-168.
- [12] Zhang, X., Hu, R., Liu, Y., Zhao, J., Hou, L., Yang, D., Hao, Z., Su, H., The performance of Co/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite oxide catalyst for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015. 40(32): p. 10026-10032.
- [13] Jeong G.S, Youn, M.H., Cho, K.M., Park, S., Lee, S.H., Lee, J., Song, I.K., Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> xerogel support on hydrogen production by steam reforming of LNG over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst. *Korean J. Chem. Eng*, 2008. 25(1): p. 41-45.
- [14] Bu, Q., Lei, H., Zacher, A.H., Wang, L., Ren, S., Liang, J., Wei, Y., Liu, Y., Tang, J., Zhang, Q., Ruan, R., A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. *Bioresour Technol*, 2012. 124: p. 470-7.
- [15] Beis, S.H., Onay, O., Kockar, M.O., Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions. *Renewable Energy*, 2002. 26(1): p. 21-32.
- [16] Özçimen, D., Karaosmanoğlu, F., Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake. *Renewable Energy*, 2004. 29(5): p. 779-787.
- [17] Gutierrez, A., Kaila, R.K., Honkela, M.L., Slioor, R., Krause, A.O.I., Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts. *Catalysis Today*, 2009. 147(3-4): p. 239-246.
- [18] Zhang, X., Wang, T., Ma, L., Zhang, Q., Yu, Y., Liu, Q., Characterization and catalytic properties of Ni and NiCu catalysts supported on ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> for guaiacol hydrodeoxygenation. *Catalysis Communications*, 2013. 33: p. 15-19.
- [19] นพิตา ทิณชี่ระนันท์ และ ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย, เทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยา Catalyst Technology, ed. 1. 2556, กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 364.

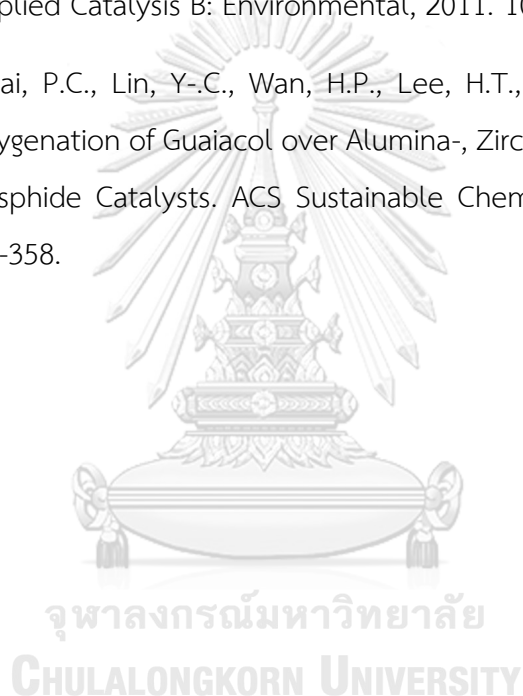


- [20] Bui, V.N., Laurenti, D., Delichere, P., Geantet, C., Hydrodeoxygenation of guaiacol Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011. 101(3-4): p. 246-255.
- [21] Jia, M., Afanasiev, P., Vrinat, M., The influence of preparation method on the properties of NiMo sulfide catalysts supported on ZrO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, 2005. 278(2): p. 213-221.
- [22] Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., The role of surface chemistry in catalysis with carbons. *Catalysis Today*, 2010. 150(1-2): p. 2-7.
- [23] DUCHET, C.J., BEER, V., PRINS, R., Carbon-Supported Laboratory Sulfide Catalysts. *Journal of Catalysis*, 1983. 80: p. 386-402.
- [24] hydrothermal. January 16,2018 Available from: <http://glasswarechemical.com/tag/hydrothermal-synthesis/>.
- [25] hydrothermal method. January 16,2018 Available from: <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article729>.
- [26] Rao, B.G., Mukherjee, D., Reddy, B.M., Novel approaches for preparation of nanoparticles, in *Nanostructures for Novel Therapy*. 2017. p. 1-36.
- [27] Saidi, M., Samimi, F., Karimipourfard, D., Nimmanwudipong, T., Gates, B.C., Rahimpour, R., Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation. *Energy Environ. Sci.*, 2014. 7(1): p. 103-129.
- [28] Li, Y., Zhang, C., Liu, Y., Hou, X., Zhang, R., Tang, X., Coke Deposition on Ni/HZSM-5 in Bio-oil Hydrodeoxygenation Processing. *Energy & Fuels*, 2015. 29(3): p. 1722-1728.
- [29] Zhou, J., Hong, X., Jian, L.X., Xiang, L., Influence of the SiO<sub>2</sub>/S coating and sulfur/phosphorus-containing coking inhibitor on coke formation during thermal cracking of light naphtha. *Fuel Processing Technology*, 2012. 104: p. 198-203.
- [30] Zhang, X., Wang, Y., Xin, F., Coke deposition and characterization on titanium silicalite-1 catalyst in cyclohexanone ammoximation. *Applied Catalysis A: General*, 2006. 307(2): p. 222-230.
- [31] Lee, C.R., Yoon, J.S., Suh, Y.W., Choi, J.W., Ha, J.M., Suh, D.J., Park, Y.K., Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol. *Catalysis Communications*, 2012. 17: p. 54-58.

- [32] Kubička, D., Horacek, J., Setnicka, M., Bulanek, R., Zukal, A., Kubicka, I., Effect of support-active phase interactions on the catalyst activity and selectivity in deoxygenation of triglycerides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014. 145: p. 101-107.
- [33] Dwiatmoko, A.A., Kim, I., Zhou, L., Choi, J.W., Suh, D.J., Jae, J., Ha, J.M., Hydrodeoxygenation of guaiacol on tungstated zirconia supported Ru catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2017. 543: p. 10-16.
- [34] Chen, Y., Yulong, W., Peiling, Z., Derun, H., Mingde, Y., Chun, L., Zhen, C., Ji, L., Direct liquefaction of *Dunaliella tertiolecta* for bio-oil in sub/supercritical ethanol-water. *Bioresour Technol*, 2012. 124: p. 190-8.
- [35] Badoga, S., Sharma, R.V., Dalai, A.K., Adjaye, J., Hydrotreating of Heavy Gas Oil on Mesoporous Mixed Metal Oxides ( $M\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $M = \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{SnO}_2$ ) Supported NiMo Catalysts: Influence of Surface Acidity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014. 53(49): p. 18729-18739.
- [36] Zhang, D., Duan, A., Zhao, Z., Wan, G., Gao, Z., Jiang, G., Chi, K., Chuang, K.H., Preparation, characterization and hydrotreating performances of  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -supported NiMo catalysts. *Catalysis Today*, 2010. 149(1-2): p. 62-68.
- [37] Wang, H., Yao, Z., Zhan, X., Wu, Y., Min, L., Preparation of highly dispersed  $\text{W/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  hydrodesulfurization catalysts at high  $\text{WO}_3$  loading via a microwave hydrothermal method. *Fuel*, 2015. 158: p. 918-926.
- [38] Zhang, X., Zhang, Q., Chen, L., Xu, Y., Wang, T., Ma, L., Effect of calcination temperature of  $\text{Ni/SiO}_2\text{-ZrO}_2$  catalyst on its hydrodeoxygenation of guaiacol. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014. 35(3): p. 302-309.
- [39] Bhavani, A.G., Kim, W.Y., Kim, J.Y., Lee, J.S., Improved activity and coke resistance by promoters of nanosized trimetallic catalysts for autothermal carbon dioxide reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 2013. 450: p. 63-72.
- [40] Damyanova, S., Petrov, L., Centeno, M.A., Grange, P., Characterization of molybdenum hydrodesulfurization catalysts supported on  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  carriers. *Applied Catalysis A: General* 2002. 224: p. 271-284.

- [41] Mortensen, P.M., Grunwaldt, J.D., Jensen, P.A., Jensen, A.D., Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil. *ACS Catalysis*, 2013. 3(8): p. 1774-1785.
- [42] Damyanova, S., Grange, P., Delmon, B., Surface Characterization of Zirconia-Coated Alumina and Silica Carriers. *Journal of Catalysis*, 1997. 168: p. 421-430.
- [43] Duan, Y., Wu, Y., Zhang, Q., Ding, R., Chen, Y., Liu, J., Yang, M., Towards conversion of octanoic acid to liquid hydrocarbon via hydrodeoxygenation over Mo promoter nickel-based catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015. 398: p. 72-78.
- [44] He, Z., Wang, X., Highly selective catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol to cyclohexane over Pt/TiO<sub>2</sub> and NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2014. 8(3): p. 369-377.
- [45] Navarro, R.M., Castano, P., Alvarez, M.C., Pawelwc, B., Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and a SRGO on sulfide Ni(Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Effect of Ru and Pd promotion. *Catalysis Today*, 2009. 143(1-2): p. 108-114.
- [46] Chen, H., Wang, Q., Zhang, X., Wang, L., Effect of support on the NiMo phase and its catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides. *Fuel*, 2015. 159: p. 430-435.
- [47] Zhang, X., Zhang, Q., Wang, T., Ma, L., Yu, Y., Chen, L., Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds to hydrocarbons over Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Bioresour Technol*, 2013. 134: p. 73-80.
- [48] Liu, Q., Gu, F., Gao, J., Li, H., Xu, G., Su, F., Coking-resistant Ni-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO methanation. *Journal of Energy Chemistry*, 2014. 23(6): p. 761-770.
- [49] Aksoylu, A.E., Onsan, Z.I., Interaction between Nickel and Molybdenum in Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: II CO hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 1998. 168: p. 399-407.
- [50] Khzouz, M., Wood, J., Pollet, B., Bujalski, W., Characterization and activity test of commercial Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and prepared Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrogen production from methane and methanol fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. 38(3): p. 1664-1675.

- [51] Mora, I.D., Mendez, E., Duarte, L.J., Giraldo, S.A., Effect of support modifications for CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoMo/ASA catalysts in the hydrodeoxygenation of guaiacol. *Applied Catalysis A: General*, 2014. 474: p. 59-68.
- [52] Mochizuki, T., Chen, S.Y., Toba, M., Yoshimura, Y., Deoxygenation of guaiacol and woody tar over reduced catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014. 146: p. 237-243.
- [53] Bui, V.N., Laurenti, D., Afanasiev, P., Geantet, C., Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011. 101(3-4): p. 239-245.
- [54] Wu, S.K., Lai, P.C., Lin, Y.-C., Wan, H.P., Lee, H.T., Chang, Y.H., Atmospheric Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Alumina-, Zirconia-, and Silica-Supported Nickel Phosphide Catalysts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013. 1(3): p. 349-358.





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**

## ภาคผนวก ก.

## การคำนวณการเตรียมตัวรองรับ

อัตราส่วนโดยโมลเริ่มต้น  $1\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} : 0.5\text{CTAB} : 5.7\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : 600\text{H}_2\text{O}$

ยกตัวอย่างการเตรียมตัวรองรับ  $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  1/4

ต้องมีอัตราส่วนโดยโมลดังนี้ :  $4\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} : 1\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} : 0.5\text{CTAB} : 5.7\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : 600\text{H}_2\text{O}$

โดยมวลโมเลกุลของสารแต่ละชนิดมีค่าดังนี้

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  : 374.9 กรัม/โมล

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  : 322.2 กรัม/โมล

CTAB : 363.9 กรัม/โมล

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  : 35 กรัม/โมล

$\text{H}_2\text{O}$  : 18 กรัม/โมล

ทำการเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลเป็นน้ำหนัก (กรัม) โดยการนำจำนวนโมลคูณด้วยมวลโมเลกุลของสาร เช่น น้ำหนักของ  $\text{H}_2\text{O}$  ที่ต้องเตรียมเท่ากับ  $600 \times 18 = 10800$  กรัม

จะเห็นว่าน้ำหนักที่ต้องเตรียมนั้นมีปริมาณที่มากเกินไป จึงต้องลดทอนอัตราส่วนโดยโมลลง เพื่อให้สารชนิดต่าง ๆ มีน้ำหนักที่เหมาะสมสามารถเตรียมได้ เช่นนำ 25 ทหารจำนวนโมลทั้งหมด ได้ดังนี้

$0.16\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} : 0.04\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} : 0.02\text{CTAB} : 0.23\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : 24\text{H}_2\text{O}$

- ทำการคูณมวลโมเลกุลของสารแต่ละชนิด เพื่อหาน้ำหนักของสารแต่ละชนิดที่ต้องเตรียม

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  :  $0.16 \times 374.9 = 59.98$  กรัม

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  :  $0.04 \times 322.2 = 12.89$  กรัม

CTAB :  $0.02 \times 363.9 = 7.28$  กรัม

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  :  $0.23 \times 35 = 8.05$  กรัม

$\text{H}_2\text{O}$  :  $24 \times 18 = 432$  กรัม

## ภาคผนวก ข.

## การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo บนตัวรองรับ

การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo บนตัวรองรับ โดยมีปริมาณของ Mo และ Ni อยู่ที่ 15% และ 3.3% โดยน้ำหนักของตัวรองรับ ตามลำดับ

Mo ; ตัวรองรับ 100 กรัม มี Mo 15 กรัม

ตัวรองรับ 5 กรัม ต้องมี Mo  $\frac{5 \times 15}{100} = 0.75$  กรัม

Ni ; ตัวรองรับ 100 กรัม มี Ni 3.3 กรัม

ตัวรองรับ 5 กรัม ต้องมี Ni  $\frac{5 \times 3.3}{100} = 0.17$  กรัม

โดย Mo เตรียมจาก  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 1235.86 กรัม และ Mo มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 95.98 กรัม หมายความว่า

ต้องการ Mo 95.98 กรัม ต้องชั่ง  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  เท่ากับ 1235.86 กรัม

ดังนั้น Mo 0.75 กรัม ต้องชั่ง  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  เท่ากับ  $\frac{0.75 \times 1235.86}{95.98}$

CHULALONGKORN UNIVERSITY = 9.66 กรัม

และสำหรับ Ni เตรียมจาก  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 290.79 กรัม และ Ni มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 58.69 กรัม หมายความว่า

ต้องการ Ni 58.69 กรัม ต้องชั่ง  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  เท่ากับ 290.79 กรัม

ดังนั้น Ni 0.17 กรัม ต้องชั่ง  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  เท่ากับ  $\frac{0.17 \times 290.79}{58.69}$

= 0.84 กรัม

และนำ  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  มาละลายน้ำในปริมาตรที่ทำให้ตัวรองรับชุ่มพอดี โดยตัวรองรับแต่ละตัว 5 กรัมต้องใช้ปริมาตรน้ำดังนี้

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 8 มิลลิลิตร

ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1/4 : 8 มิลลิลิตร

ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2/3 : 8 มิลลิลิตร

ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4/1 : 5 มิลลิลิตร

ZrO<sub>2</sub> : 5 มิลลิลิตร





## ภาคผนวก ค.

## การคำนวณ

## การคำนวณ

1. การเปลี่ยนกัวยอะคอล (GUA conversion,  $X_{GUA}$ )

$n_{GUA}^0$  คือ โมลของกัวยอะคอลเริ่มต้น

$n_{GUA}^{final}$  คือ โมลของกัวยอะคอลหลังจากไฮโดรดีออกซีจีเนชัน

$$\%GUA\text{conversion} = \frac{n_{GUA}^0 - n_{GUA}^{final}}{n_{GUA}^0} \cdot 100 = x \cdot 100$$

2. การคำนวณน้ำหนักกัวยอะคอลที่ทำปฏิกิริยา (Reacted GUA)

$$\text{Reacted GUA (g)} = \frac{\text{Feed GUA (g)} \times \text{GUA conversion (\%)}}{100}$$

3. การคำนวณการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นหลังไฮโดรดีออกซีจีเนชัน

## 3.1 ผลิตภัณฑ์แก๊ส

$$\text{Gas (g)} = \text{weight feed before (g)} - \text{weight product after (g)}$$

## 3.2 ผลิตภัณฑ์ของแข็ง

$$\text{Solid (g)} = \frac{\text{Solid TGA (\%)} \times \text{Feed catalyst (g)}}{(100 - \text{solid TGA(\%)})}$$

## 3.3 ผลิตภัณฑ์ของเหลว

$$\text{Liquid (g)} = \text{Reacted GUA (g)} - \text{Solid (g)} - \text{Gas (g)}$$

4. ค่าการเลือกสรรขององค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลว (product selectivity,  $S_i$ )

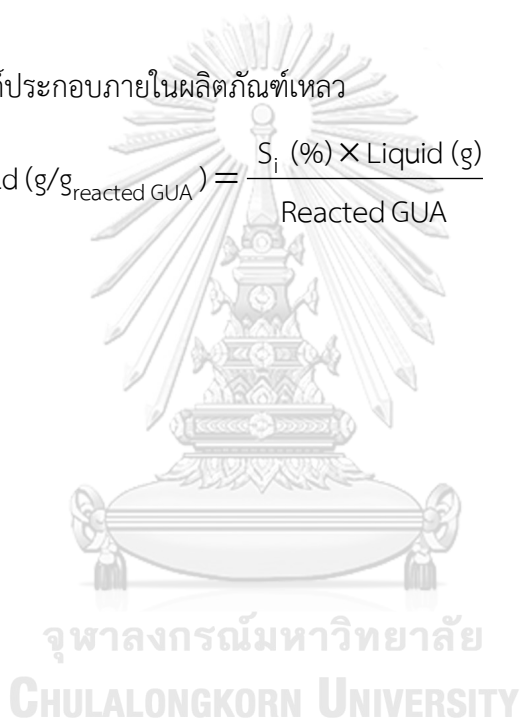
โดยสามารถหาจากพื้นที่ใต้กราฟของสารประกอบชนิดต่างๆ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS แสดงดังตาราง ค.3 ซึ่งคำนวณได้จากสมการ

$$\text{Selectivity } (S_i, \%) = \frac{\text{area product}_i}{\text{area total with out GUA}} \times 100$$

โดย  $\text{area}_{\text{product},i}$  หมายถึง จำนวนพื้นที่ใต้กราฟขององค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลวที่ต้องการ ซึ่งได้จากการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวด้วยเทคนิค GC-MS

5. ผลได้ขององค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลว

$$\text{Yield } (\text{g/g}_{\text{reacted GUA}}) = \frac{S_i (\%) \times \text{Liquid (g)}}{\text{Reacted GUA}}$$



### ยกตัวอย่างการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ตาราง ค.1 ข้อมูลน้ำหนักและปริมาตรของก๊วยอะคอล, ตัวเร่งปฏิกิริยา และน้ำหนักถ่วงทนความร้อนก่อนและหลังไฮโดรดีออกซีจีเนชัน

ก่อนไฮโดรดีออกซีจีเนชัน			หลังไฮโดรดีออกซีจีเนชัน		
น้ำหนักถ่วงทนความร้อน	92.2464	กรัม	น้ำหนักถ่วงทนความร้อน + ก๊วยอะคอล+ตัวเร่งปฏิกิริยา	124.35	กรัม
น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา	2	กรัม	น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา	1.9165	กรัม
ปริมาตรก๊วยอะคอล	30	มม.	ปริมาตรก๊วยอะคอล	22	มม.
น้ำหนักก๊วยอะคอล	33.7297	กรัม	น้ำหนักก๊วยอะคอล	24.3733	กรัม

การเปลี่ยนก๊วยอะคอล (GUA conversion,  $X_{GUA}$ )

$$\text{โดย } n_{GUA}^0 = \frac{\text{น้ำหนักGUAเริ่มต้น}}{\text{มวลโมเลกุลของGUA}} = \frac{33.73}{124.14} = 0.27$$

ส่วน  $n_{GUA}^{final}$  นั้นมาจาก calibration curve ของก๊วยอะคอล 99.99% ซึ่งได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-FID แสดงดังรูป ค.1 และตาราง ค.2 โดยมีค่าความชัน (slope) เท่ากับ  $4 \times 10^6$  ซึ่งนำไปหาโมล GUA จากกราฟได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{โดย } n_{GUA} \text{ จาก calibration curve} \\ = \frac{\text{พื้นที่ใต้กราฟจาก GC - FID}}{\text{ความชันจาก calibration curve}} = \frac{3286.3}{4 \times 10^6} = 8.22 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

โดย  $n_{GUA}^{final}$  สามารถคำนวณได้ตามสมการดังนี้

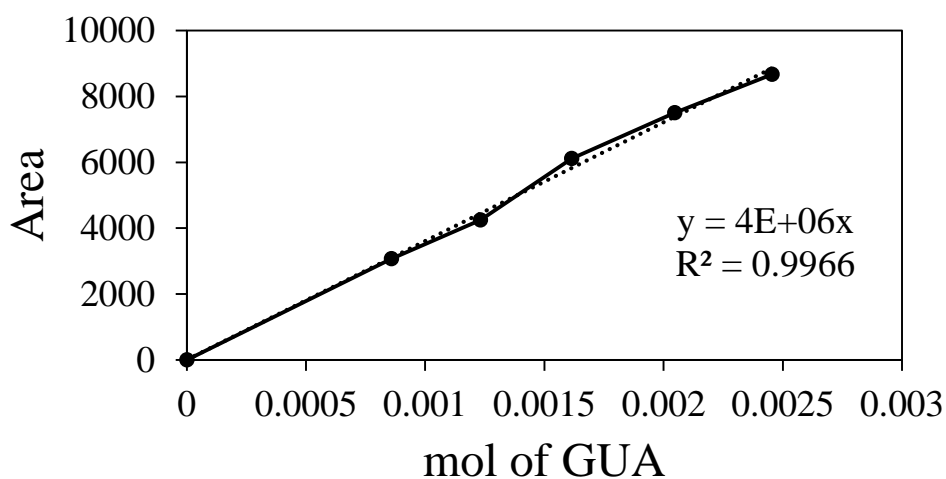
$$\begin{aligned} n_{GUA}^{final} &= \frac{\text{น้ำหนักผลิตภัณฑ์ของเหลวหลังไฮโดรดีออกซีจีเนชัน} \times \text{โมล GUA จากกราฟ}}{\text{น้ำหนักของเหลว ที่จะนำไปฉีด GC - FID}} \\ &= \frac{29.92 \times (8.22 \times 10^{-4})}{0.254} = 0.097 \end{aligned}$$

$$\text{ดังนั้น \%GUAconversion} = \frac{0.27 - 0.097}{0.27} \cdot 100 = 64.39\%$$

ตาราง ค.2 ข้อมูลสำหรับทำ calibration curve ของก้วยอะคอล 99.99%

weight of GUA (g)	retention time	Area	mole of GUA <sub>initial</sub>
0		0	0
0.1066	4.346	3073	0.000858708
0.1529	4.275	4243.9	0.001231674
0.2004	4.351	6110.8	0.001614306
0.254	4.24	7501.9	0.002046077
0.3048	4.011	8673.8	0.002455292

calibration curve



รูปที่ ค.1 culibration curve ของก้วยอะคอล 99.99%

น้ำหนักก้วยอะคอลที่ทำปฏิกิริยา (reacted GUA, g)

$$\text{Reacted GUA (g)} = \frac{\text{Feed GUA (g)} \times \text{GUA conversion (\%)}}{100}$$

$$\text{Reacted GUA (g)} = \frac{33.73 \text{ (g)} \times 64.39 \text{ (\%)}}{100}$$

$$= 21.72 \text{ (g)}$$

ผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊ส

$$\text{Gas (g)} = \text{weight feed before (g)} - \text{weight product after (g)}$$

$$\begin{aligned} \text{Gas (g)} &= (33.73 + 2) - (124.35 - 92.24) \\ &= 3.62 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ผลได้ผลิตภัณฑ์ของแข็ง

$$\text{Solid (g)} = \frac{\text{Solid TGA (\%)} \times \text{Feed catalyst (g)}}{(100 - \text{solid TGA(\%)})}$$

ดังนั้น

$$\text{Solid (g)} = \frac{8.6 \times 2}{91.4} = 0.19 \text{ กรัม}$$

ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลว

$$\text{Liquid (g)} = \text{Reacted GUA (g)} - \text{Solid (g)} - \text{Gas (g)}$$

$$\begin{aligned} \text{liquid yield (g)} &= 21.72 - 0.19 - 3.63 \\ &= 17.90 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ตาราง ค.3 การคำนวณองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลวจากเทคนิค GC-MS

องค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลว	พื้นที่ใต้กราฟ
Anisole	639766
Phenol	2997152
1-methoxy-2-methylbenzene	172669
1-methoxy-3-methylbenzene	217666
2-methylphenol	990901
3-methylphenol	977055
2,6-dimethylphenol	174741
2-methoxy-5-methylphenol	583481
1,2-dimethoxybenzene	6438515
2,3-Dimethoxytoluene	216592
2-methoxy-3-methylphenol	3007987
2-methoxy-4-methylphenol	861368
2-methoxy-4-methylphenol	1304068
รวม	18581961

การคำนวณค่าการเลือกเกิดขององค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลว

กลุ่มของ phenol กับ alkyl phenol ได้แก่ phenol, 2-methylphenol, 3-methylphenol และ 2,6-dimethylphenol

กลุ่มของ methoxybenzene ได้แก่ anisole, 1-methoxy-2-methylbenzene และ 1-methoxy-3-methylbenzene

กลุ่มของ methoxyphenol ได้แก่ 2-methoxy-3-methylphenol, 2-methoxy-4-methylphenol และ 2-methoxy-5-methylphenol

กลุ่มของ dimethoxybenzene ได้แก่ 1,2-dimethoxybenzene และ 2,3-dimethoxytoluene

ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์กลุ่ม phenol กับ alkyl phenol

$$\text{Selectivity } (S_i, \%) = \frac{5139849}{18581961} \times 100$$

$$= 27.66$$

การคำนวณผลได้ขององค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลว

$$\text{Yield } (\text{g/g}_{\text{reacted GUA}}) = \frac{S_i (\%) \times \text{Liquid (g)}}{\text{Reacted GUA}}$$

$$= \frac{27.66 \times 17.9}{21.72}$$

$$= 22.80\%$$

**ตาราง ง.1** ข้อมูลการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1/4), NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2/3), NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4/1) และ NiMo/ZrO<sub>2</sub>

catalysts	Initial H <sub>2</sub> pressure	Feed		นน. (G+C)ก่อน (g)	นน. (G+C)หลัง (g)	%GUA conversion	Reac. GUA	Solid product (g)			product (%)			
		GUA (g)	Cat. (g)					Solid	Gas	Liquid	Solid	Gas	Liquid	
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	33.73	2.00	35.73	32.10	64.39	21.72	8.60	0.19	3.63	17.90	0.87	16.70	82.44
	10	33.66	2.00	35.66	33.47	61.12	20.57	8.93	0.20	2.19	18.18	0.95	10.66	88.38
NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1/4	10	33.11	2.01	35.12	32.76	62.44	20.68	8.95	0.20	2.36	18.12	0.95	11.41	87.64
	10	33.81	2.01	35.82	34.73	56.82	19.21	9.73	0.22	1.10	17.90	1.13	5.70	93.17
NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2/3	10	33.62	2.00	35.62	33.59	43.55	14.64	5.60	0.12	2.03	12.49	0.81	13.87	85.31
	10	33.45	2.02	35.47	34.29	42.48	14.21	5.56	0.12	1.18	12.91	0.84	8.33	90.83
NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4/1	10	33.11	2.01	35.12	32.76	33.63	11.14	3.91	0.08	2.36	8.70	0.73	21.18	78.08
	10	33.76	2.01	35.77	33.88	38.62	13.04	3.62	0.08	1.90	11.07	0.58	14.56	84.87
NiMo/ZrO <sub>2</sub>	10	33.39	2.00	35.39	33.69	31.08	10.38	2.80	0.06	1.71	8.61	0.56	16.46	82.98
	10	33.77	2.01	35.78	33.05	33.60	11.35	2.73	0.06	2.73	8.56	0.50	24.02	75.48

ภาคผนวก ง.  
ข้อมูลการทดลอง



**ตาราง ง.2** พื้นที่ใต้กราฟขององค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์ผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1/4), NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2/3), NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4/1) และ NiMo/ZrO<sub>2</sub>

catalysts	Peak area from GC-MS							Total
	phenol+ alkyl phenol	methoxy benzene	methoxy phenol	dimethoxy benzene	GUA			
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5139849	1030101	5756904	6655107	36075679		18581961	
	5562349	930141	5510055	6438515	39995679		18441060	
NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1/4	6218912	1219648	4625735	7653645	40722616		19717940	
	10123586	682923	10736272	9503026	41605181		31045807	
NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2/3	4732721	781754	4357169	6021985	40422462		15893629	
	6952721	432509	6554120	8254817	47808598		22194167	
NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4/1	5270492	423872	5064888	5367575	48009220		16126827	
	5980699	804439	8321516	5941141	40535183		21047795	
NiMo/ZrO <sub>2</sub>	7678402	727878	2863148	7503374	43836665		18772802	
	5011306	522352	2179044	3582392	44635143		11295094	

**ตาราง ง.3** ข้อมูลองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1/4), NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2/3), NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4/1) และ NiMo/ZrO<sub>2</sub>

catalysts	%Selectivity						% yield					
	phenol+ alkyl phenol	methoxy benzene	methoxy phenol	dimethoxy benzene	phenol+ alkyl phenol	methoxy benzene	methoxy phenol	dimethoxy benzene	phenol+ alkyl phenol	methoxy benzene	methoxy phenol	dimethoxy benzene
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.66	5.54	30.98	35.81	22.80	4.57	25.54	29.52	22.80	4.57	25.54	29.52
	30.16	5.04	29.88	34.91	26.66	4.46	26.41	30.86	26.66	4.46	26.41	30.86
NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1/4	31.54	6.19	23.46	38.82	27.64	5.42	20.56	34.02	27.64	5.42	20.56	34.02
	32.61	2.20	34.58	30.61	30.38	2.05	32.22	28.52	30.38	2.05	32.22	28.52
NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2/3	29.78	4.92	27.41	37.89	25.40	4.20	23.39	32.32	25.40	4.20	23.39	32.32
	31.33	1.95	29.53	37.19	28.46	1.77	26.82	33.78	28.46	1.77	26.82	33.78
NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4/1	32.68	2.63	31.41	33.28	25.52	2.05	24.52	25.99	25.52	2.05	24.52	25.99
	28.41	3.82	39.54	28.23	24.11	3.24	33.55	23.95	24.11	3.24	33.55	23.95
NiMo/ZrO <sub>2</sub>	40.90	3.88	15.25	39.97	33.94	3.22	12.66	33.17	33.94	3.22	12.66	33.17
	44.37	4.62	19.29	31.72	33.49	3.49	14.56	23.94	33.49	3.49	14.56	23.94

**ตาราง 4.4** ข้อมูลการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2/3) และ NiMo/ZrO<sub>2</sub> ที่ความดัน 10-30 บาร์

catalysts	Initial H <sub>2</sub> pressure	Feed GUA (g)	Feed Cat. (g)	นน. (G+C)		%GUA conversion	Reac. GUA (g)	Solid TGA (%)	product (g)			product (%)			
				ก่อน	หลัง				Solid	Liquid	Gas	Solid	Liquid	Gas	Liquid
				(g)	(g)										
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	33.73	2.00	35.73	32.10	64.39	21.72	8.60	0.19	3.63	17.90	0.87	16.70	82.44	
	10	33.66	2.00	35.66	33.47	61.12	20.57	8.93	0.20	2.19	18.18	0.95	10.66	88.38	
	20	33.12	2.02	35.14	32.93	65.48	21.69	13.00	0.30	2.20	19.18	1.39	10.17	88.44	
	20	33.43	2.00	35.44	32.58	66.49	22.23	14.20	0.33	2.85	19.05	1.49	12.83	85.68	
NiMo/ZrO <sub>2</sub>	10	33.39	2.00	35.39	33.69	31.08	10.38	2.80	0.06	1.71	8.61	0.56	16.46	82.98	
	10	33.77	2.01	35.78	33.05	33.60	11.35	2.73	0.06	2.73	8.56	0.50	24.02	75.48	
	20	33.49	2.02	35.51	33.77	34.87	11.68	2.70	0.06	1.74	9.88	0.48	14.87	84.65	
	20	33.49	2.02	35.51	33.84	34.45	11.54	2.80	0.06	1.67	9.81	0.50	14.49	85.00	
NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2/3	10	33.62	2.00	35.62	33.59	43.55	14.64	5.60	0.12	2.03	12.49	0.81	13.87	85.31	
	10	33.45	2.00	35.45	34.29	42.48	14.21	5.56	0.12	1.16	12.93	0.83	8.19	90.98	
	20	33.53	2.01	35.54	33.69	53.08	17.80	6.31	0.14	1.84	15.82	0.76	10.36	88.88	
	20	33.78	2.00	35.78	33.72	55.30	18.68	6.14	0.13	2.06	16.49	0.70	11.02	88.28	
	30	33.97	2.00	35.97	33.63	63.14	21.45	8.06	0.18	2.34	18.93	0.82	10.92	88.27	
	30	33.57	2.00	35.57	33.61	64.44	21.63	8.50	0.19	1.96	19.49	0.86	9.04	90.10	

**ตาราง ๓.5** พื้นที่ใต้กราฟขององค์ประกอบภายใต้การผลิตมันทีเหลวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2/3) และ NiMo/ZrO<sub>2</sub> ที่ความดัน 10-30 บาร์

catalysts	Initial H <sub>2</sub> pressure	GC-MS							Total
		phenol+ alkyl phenol	methoxy benzene	methoxy phenol	dimethoxy benzene	GUA	cyclohexanone		
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	5139849	1030101	5756904	6655107	36075679	-	18581961	
	10	5562349	930141	5510055	6438515	39995679	-	18441060	
	20	12278119	1911222	10239400	9301229	38541279	-	33729970	
	20	10992789	1575703	10096350	8701929	44541302	-	31366771	
NiMo/ZrO <sub>2</sub>	10	7678402	727878	2863148	7503374	43836665	-	18772802	
	10	5011306	522352	2179044	3582392	44635143	-	11295094	
	20	7885895	688673	1176160	6013639	40555736	-	15764367	
	20	8785668	608641	1379160	6013639	44655731	-	16787108	
NiMo/ZrO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2/3	10	4732721	781754	4357169	6021985	40422462	-	15893629	
	10	6952721	432509	6554120	8254817	47808598	-	22194167	
	20	8004618	946772	4034923	9374601	39911422	-	22360914	
	20	8358521	1041507	4755412	12700592	47911422	-	26856032	
	30	9369367	655997	2617687	9835716	5655958	94487	22573254	
	30	9460666	585803	2585888	9934428	50649490	42697	22609482	

**ตาราง ๖.๖** ข้อมูลองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2/3) และ NiMo/ZrO<sub>2</sub> ที่ความดัน 10-30 บาร์

catalysts	Initial H <sub>2</sub> pressure	%Selectivity										% yield			
		phenol+ alkyl phenol	methoxy benzene	methoxy phenol	dimethoxy benzene	Cyclohexa- none	phenol+ alkyl phenol	methoxy benzene	methoxy phenol	dimethoxy benzene	Cyclohexa- none	methoxy phenol	dimethoxy benzene	Cyclohexa- none	
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	27.66	5.54	30.98	35.81	-	22.80	4.57	25.54	29.52	-				
	10	30.16	5.04	29.88	34.91	-	26.66	4.46	26.41	30.86	-				
	20	36.40	5.67	30.36	27.58	-	32.19	5.01	26.85	24.39	-				
	20	35.05	5.02	32.19	27.74	-	30.03	4.30	27.58	23.77	-				
NiMo/ZrO <sub>2</sub>	10	40.90	3.88	15.25	39.97	-	33.94	3.22	12.66	33.17	-				
	10	44.37	4.62	19.29	31.72	-	33.49	3.49	14.56	23.94	-				
	20	50.02	4.37	7.46	38.15	-	42.34	3.70	6.32	32.29	-				
	20	52.34	3.63	8.22	35.82	-	44.49	3.08	6.98	30.45	-				
NiMo/ZrO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2/3	10	29.78	4.92	27.41	37.89	-	25.40	4.20	23.39	32.32	-				
	10	31.33	1.95	29.53	37.19	-	28.50	1.77	26.87	33.84	-				
	20	35.80	4.23	18.04	41.92	-	31.82	3.76	16.04	37.26	-				
	20	31.12	3.88	17.71	47.29	-	27.47	3.42	15.63	41.75	-				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2/3	30	41.51	2.91	11.60	43.57	0.42	36.64	2.57	10.24	38.46	0.37				
	30	41.84	2.59	11.44	43.94	0.19	37.70	2.33	10.30	39.59	0.17				

ตาราง ๖.7 ข้อมูลการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/ZrO<sub>2</sub> ที่เวลา 2-4 ชม.

catalysts	Reaction		Feed		น้ำหนัก		%GUA conversion	Reac. GUA	Solid TGA (%)	product (g)			product (%)		
	GUA	Cat.	(G+C)ก่อน	(G+C)หลัง	(G+C)ก่อน	(G+C)หลัง				Solid	Gas	Liquid	Solid	Gas	Liquid
	time (h)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(%)	Solid	Gas	Liquid	Solid	Gas	Liquid
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	33.73	2.00	35.73	32.10	32.10	64.39	21.72	8.60	0.19	3.63	17.90	0.87	16.70	82.44
	2	33.66	2.00	35.66	33.47	33.47	61.12	20.57	8.93	0.20	2.19	18.18	0.95	10.66	88.38
	4	33.73	2.00	35.74	31.74	31.74	72.05	24.31	10.50	0.24	4.00	20.07	0.97	16.45	82.58
	4	33.06	2.00	35.06	31.26	31.26	67.99	22.48	11.00	0.25	3.80	18.43	1.10	16.92	81.98
	6	33.46	2.02	35.48	31.08	31.08	79.49	26.60	11.80	0.27	4.40	21.93	1.01	16.55	82.43
	6	33.22	2.00	35.22	30.32	30.32	80.73	26.82	12.00	0.27	4.90	21.64	1.02	18.27	80.71
NiMo/ZrO <sub>2</sub>	2	33.39	2.00	35.39	33.69	33.69	31.08	10.38	2.80	0.06	1.71	8.61	0.56	16.46	82.98
	2	33.77	2.01	35.78	33.05	33.05	33.6	11.35	2.73	0.06	2.73	8.56	0.50	24.02	75.48
	4	33.97	2.01	35.98	33.46	33.46	42.16	14.32	2.90	0.06	2.52	11.74	0.42	17.59	81.99
	4	33.65	2.01	35.66	33.00	33.00	49.07	16.51	2.70	0.06	2.66	13.80	0.34	16.09	83.58
	6	33.97	2.01	35.98	33.24	33.24	50.09	17.02	5.50	0.12	2.74	14.16	0.69	16.08	83.23
	6	33.97	2.01	35.98	31.61	31.61	53.85	18.29	5.20	0.11	4.37	13.81	0.60	23.89	75.51

ตาราง ๓.8 ข้อมูลการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2/3) ที่เวลา 2-6 ชม.

catalysts	Reaction time (h)	Feed		Feed Cat. (g)	นน. (G+C)ก่อน (g)	นน. (G+C)หลัง (g)	%GUA conversion	Reac. GUA (g)	Solid TGA (%)			product (g)			product (%)	
		GUA (g)							Solid	Gas	Liquid	Solid	Gas	Liquid	Solid	Gas
NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2/3 (10 bar)	2	33.62	2.00	35.62	33.59	33.59	43.55	14.64	0.12	5.60	0.12	2.03	12.49	0.81	13.87	85.31
	2	33.45	2.00	35.45	34.29	34.29	42.48	14.21	0.12	5.56	0.12	1.16	12.93	0.83	8.19	90.98
	4	34.00	2.05	36.05	32.32	32.32	70.92	24.11	0.22	9.60	0.22	3.73	20.17	0.90	15.46	83.63
	4	34.00	2.05	36.05	31.14	31.14	69.19	23.52	0.24	10.40	0.24	4.91	18.38	1.01	20.86	78.13
	6	33.15	2.02	35.17	32.14	32.14	73.31	24.30	0.32	13.60	0.32	3.04	20.95	1.31	12.49	86.20
	6	33.64	2.02	35.67	32.39	32.39	77.92	26.21	0.26	11.30	0.26	3.27	22.69	0.98	12.48	86.54
NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2/3 (20 bar)	2	33.53	2.01	35.54	33.69	33.69	53.08	17.80	0.14	6.31	0.14	1.84	15.82	0.76	10.36	88.88
	2	33.78	2.00	35.78	33.72	33.72	55.3	18.68	0.13	6.14	0.13	2.06	16.49	0.70	11.02	88.28
	4	33.93	2.00	35.93	33.39	33.39	58.19	19.74	0.22	9.73	0.22	2.54	16.99	1.09	12.85	86.06
	4	33.78	2.04	35.82	33.76	33.76	59.61	20.13	0.21	9.43	0.21	2.06	17.86	1.06	10.22	88.73
	6	33.45	2.01	35.46	32.54	32.54	75.13	25.13	0.23	10.16	0.23	2.92	21.98	0.90	11.62	87.48
	6	33.77	2.00	35.77	33.52	33.52	73.85	24.94	0.24	10.70	0.24	2.26	22.45	0.96	9.04	89.99

ตาราง ๓.9 พื้นที่ได้กราฟขององค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลวของตัวเร่งปฏิกิริยา

NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/ZrO<sub>2</sub> ที่เวลา 2-6 ชม.

catalysts	Reaction		GC-MS						Total
	time (h)	phenol+ alkyl phenol	methoxy		methoxy		GUA		
			benzene	phenol	benzene	dimethoxy benzene			
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	5139849	1030101	5756904	6655107	36075679	18581961		
	2	5562349	930141	5510055	6438515	39995679	18441060		
	4	9434546	1671716	6575867	7168994	41260858	24851123		
	4	5552193	759078	2968669	3258559	11221405	12538499		
	6	8414028	2031108	3708268	3988421	22242945	18141825		
	6	10430961	990011	3340314	4320356	20304955	19081642		
NiMo/ZrO <sub>2</sub>	2	7678402	727878	2863148	7503374	43836665	18772802		
	2	5011306	522352	2179044	3582392	44635143	11295094		
	4	7841856	573411	3209529	6702235	36729544	18327031		
	4	7542016	523414	4009529	6502235	36729544	18577194		
	6	21751389	2675933	4945587	11951931	46094640	41324840		
	6	21442571	2063180	3761175	10719033	30630148	37985959		



ตาราง ๑.10 พื้นที่ใต้กราฟขององค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2/3) ที่เวลา 2-6 ชม.

Reaction		GC-MS								
catalysts	time (h)	phenol+		methoxy		methoxy		GUA		Total
		alkyl	phenol	benzene	phenol	dimethoxy	benzene	cyclohexanone		
NiMo/ZrO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2/3 (10 bar)	2	4732721	781754	4357169	6021985	40422462	-	-	15893629	
	2	6952721	432509	6554120	8254817	47808598	-	-	22194167	
	4	4933355	1153446	2503019	4560939	23772270	-	-	13150759	
	4	3874737	716350	1406257	3833545	21810370	-	-	9830889	
	6	9427740	1330806	1790965	5194274	27642882	-	-	17743785	
	6	2265419	685514	145043	1853586	8523720	-	-	4949562	
NiMo/ZrO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2/3 (20 bar)	2	8004618	946772	4034923	9374601	39911422	-	-	22360914	
	2	8358521	1041507	4755412	12700592	47911422	-	-	26856032	
	4	11811816	1245105	3704913	12775364	54409298	163627	-	29700825	
	4	8481990	811623	2397904	8481384	37659741	83584	-	20256485	
	6	21276280	2931698	3605825	11929399	30806026	107636	-	39850838	
	6	15549780	2406448	3722432	7438832	24866863	86288	-	29203780	

**ตาราง ง.11** ข้อมูลองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/ZrO<sub>2</sub> ที่เวลา 2-6 ชม.

Reaction	%Selectivity										% yield	
	phenol+					phenol+					phenol	dimethoxy
catalysts	time (h)	alkyl	phenol	methoxy benzene	methoxy phenol	dimethoxy benzene	alkyl phenol	methoxy benzene	methoxy phenol	dimethoxy benzene	phenol	dimethoxy benzene
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	27.66	5.54	30.98	35.81	22.80	4.57	25.54	29.52			
	2	30.16	5.04	29.88	34.91	26.66	4.46	26.41	30.86			
	4	37.96	6.73	26.46	28.85	31.35	5.56	21.85	23.82			
	4	44.28	6.05	23.68	25.99	36.30	4.96	19.41	21.30			
	6	46.38	11.20	20.44	21.98	38.23	9.23	16.85	18.12			
	6	54.66	5.19	17.51	22.64	44.12	4.19	14.13	18.27			
NiMo/ZrO <sub>2</sub>	2	40.90	3.88	15.25	39.97	33.94	3.22	12.66	33.17			
	2	44.37	4.62	19.29	31.72	33.49	3.49	14.56	23.94			
	4	42.79	3.13	17.51	36.57	35.08	2.57	14.36	29.98			
	4	40.60	2.82	21.58	35.00	33.93	2.35	18.04	29.25			
	6	52.64	6.48	11.97	28.92	43.81	5.39	9.96	24.07			
	6	56.45	5.43	9.90	28.22	42.62	4.10	7.48	21.31			

**ตาราง ง.12** ข้อมูลองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลวของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2/3) ที่เวลา 2-6 ชม.

catalysts	Reaction time (h)	%Selectivity										% yield		
		phenol+ alkyl phenol	methoxy benzene	methoxy phenol	dimethoxy benzene	Cyclohexa- none	phenol+ alkyl phenol	methoxy benzene	methoxy phenol	dimethoxy benzene	Cyclohexa- none	methoxy phenol	dimethoxy benzene	Cyclohexa- none
NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2/3 (10 bar)	2	29.78	4.92	27.41	37.89	-	25.40	4.20	23.39	32.32	-			
	2	31.33	1.95	29.53	37.19	-	28.50	1.77	26.87	33.84	-			
	4	37.51	8.77	19.03	34.68	-	31.37	7.34	15.92	29.01	-			
	4	39.41	7.29	14.30	38.99	-	30.80	5.69	11.18	30.47	-			
	6	53.13	7.50	10.09	29.27	-	45.80	6.46	8.70	25.23	-			
	6	45.77	13.85	2.93	37.45	-	39.61	11.99	2.54	32.41	-			
NiMo/ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2/3 (20 bar)	2	35.80	4.23	18.04	41.92	-	31.82	3.76	16.04	37.26	-			
	2	31.12	3.88	17.71	47.29	-	27.47	3.42	15.63	41.75	-			
	4	39.77	4.19	12.47	43.01	0.55	34.22	3.61	10.73	37.02	0.47			
	4	41.87	4.01	11.84	41.87	0.41	37.15	3.55	10.50	37.15	0.37			
	6	53.39	7.36	9.05	29.94	0.27	46.70	6.44	7.92	26.19	0.24			
	6	53.25	8.24	12.75	25.47	0.30	47.92	7.42	11.47	22.92	0.27			

### ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวชนิสรา แผ่นผา เกิดเมื่อวันที่ 27 กรกฎาคม พ.ศ. 2536 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ในปีการศึกษา 2557 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2558 และได้เข้าร่วมเสนอผลงานในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ ได้แก่

- The 6th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN 2017) ในวันที่ 12-14 ตุลาคม พ.ศ. 2560 ณ โรงแรมตะวันนา กรุงเทพมหานคร
- The 24th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers and The 9th Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology ในวันที่ 5 มิถุนายน พ.ศ. 2561 ณ โรงแรมแมนดาริน กรุงเทพมหานคร