

รีพอร์มิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำมันตัวเร่งปฏิกิริยา
นิกเกิลบนตัวรองรับในเครื่องปฏิกรณ์แบบนิ่ง

นายนาถพงศ์ จีรวรากุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2554
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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 Graduate School.

AQUEOUS PHASE REFORMING OF GLYCEROL OVER SUPPORTED NICKEL
CATALYSTS IN FIXED BED REACTOR

Mr.Nattapong Jirawaragul

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 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	รีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง
โดย	นายนาถพงศ์ จีรวรากุล
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สิทธิพงษ์ เพ็งพานิช

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวดี พฤษชาทร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.มะลิ หุ่นสม)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สิทธิพงษ์ เพ็งพานิช)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คุชฌารา)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.ศิริพงษ์ ใจจันลีอชัย)

นายนาถพงศ์ จีรวรากุล : รีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง (AQUEOUS PHASE REFORMING OF GLYCEROL OVER SUPPORTED NICKEL CATALYSTS IN FIXED BED REACTOR)

อาจารย์ที่ปรึกษา : รศ. ดร.มะลิ หุ่นสม, อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม : ผศ. ดร.สิทธิพงษ์ เพ็งพานิช ,
59 หน้า

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของตัวรองรับโลหะนิกเกิล ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, MgO และ TiO_2) อุณหภูมิ (227 ถึง 247 องศาเซลเซียส) และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไอน้ำอิมิตัว (1.1 ถึง 1.5) ต่อกัมมันตภาพและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง จากการทดลองพบว่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ขึ้นกับชนิดของตัวรองรับและอุณหภูมิ โดย $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลสูงที่สุด รองลงมาคือ $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MgO และ Ni/TiO_2 มีค่าต่ำมาก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ มีการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลสูง พื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยาที่มากกว่า และไม่เกิดเป็นสารละลายของแข็งระหว่างโลหะนิกเกิลกับตัวรองรับ ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากปฏิกิริยา คือ CO_2 , H_2 , CH_4 และ CO โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ให้อัตราการเกิด H_2 , CO_2 และ CH_4 สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ เนื่องจาก CeO_2 ในสารละลายของแข็ง $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ช่วยสนับสนุนปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ร่วมกับปฏิกิริยาเมทาเนชันของ CO และ/หรือ CO_2 ได้เป็น CH_4 นอกจากนี้ยังพบ 1,2-โพรเพนไดออลในผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ อีกด้วย เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นพบว่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลและ อัตราการเกิด H_2 , CO_2 และ CH_4 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ และ $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ มีค่าเพิ่มขึ้น แต่ในขณะที่ยังคงเกิดการเลือกเกิด 1,2-โพรเพนไดออลมีค่าลดลง ส่วนอัตราการเกิดของ CO ไม่เปลี่ยนแปลง ถึงแม้ว่าการเพิ่มความดันของระบบไม่ส่งผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล แต่ส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์แก๊สลดลงและเกิดผลิตภัณฑ์ของเหลวสูงขึ้น

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ.....
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
ปีการศึกษา.....2554.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

5172338523 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: AQUEOUS PHASE REFORMING / GLYCEROL / NICKEL / SUPPORT

NATTAPONG JIRAWARAGUL : AQUEOUS PHASE REFORMING OF GLYCEROL OVER SUPPORTED NICKEL CATALYSTS IN FIXED BED REACTOR

ADVISOR : ASSOC. PROF. MALI HUNSOM, Ph.D., CO-ADVISOR : ASST. PROF.

SITTHIPHONG PENG PANICH, Ph.D., 59 pp.

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

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

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

Academic Year : 2011..... Co-advisor's Signature.....

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบคุณ กองสนับสนุนงานวิจัย (สกว.) ที่มอบทุนสนับสนุนงานวิจัยนี้
วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีเนื่องด้วยได้รับความเอาใจใส่ดูแล ความ
ช่วยเหลือ ความเมตตากรุณาให้คำแนะนำและข้อคิดแนวทางอันเป็นประโยชน์จาก
รองศาสตราจารย์ ดร.มะลิ ทุ่งสม และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สิทธิพงษ์ เพ็งพานิช จึงขอกราบ
ขอบพระคุณท่านทั้งสองเป็นอย่างสูง

ขอขอบคุณ ศูนย์วิจัยทางด้านวัสดุประยุกต์และสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี
มหานครที่กรุณาอนุเคราะห์สถานที่ เครื่องมือและอุปกรณ์ตลอดระยะเวลาที่ทำงานวิจัย
ขอขอบคุณทุกๆ ท่านที่ไม่ได้เอ่ยนาม ณ ที่นี้ ที่มีส่วนช่วยเหลือให้งานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จลงได้
ด้วยดี

ท้ายที่สุดนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และทุกๆ คนในครอบครัว ตลอดจน พี่ เพื่อน
และน้องทุกคนที่คอยถามข่าวคราว ให้กำลังใจในการทำงานและช่วยเหลือตลอดระยะเวลาที่
ทำงานวิจัย จึงขอขอบคุณทุกท่านมา ณ ที่นี้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	3
1.3 ขั้นตอนการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ปรัชญาของกรรม.....	5
2.1 ไบโอดีเซล.....	5
2.2 การนำกลีเซอรอลไปใช้ประโยชน์.....	6
2.2.1 การใช้กลีเซอรอลเป็นองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ต่างๆ.....	6
2.2.2 การใช้กลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้นเพื่อผลิตสารมีมูลค่า.....	6
2.3 ปฏิกริยารีฟอร์มมิง.....	6
2.3.1 ปฏิกริยารีฟอร์มมิงในเฟสของแก๊ส.....	7
2.3.2 ปฏิกริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ.....	8
2.3.2.1 ประวัติและการค้นพบปฏิกริยารีฟอร์มมิง.....	8
2.3.2.2 แนวทางการเกิดปฏิกริยา.....	9
2.3.2.3 เทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ.....	10
2.3.2.4 จลนพลศาสตร์ของปฏิกริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ.....	12
2.3.3 องค์ประกอบที่เกี่ยวข้องกับปฏิกริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ.....	14

	หน้า
2.3.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	14
(ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะ.....	14
(ข) ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
(ค) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิดที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติ.....	18
2.3.3.2 ภาวะของปฏิกิริยา.....	18
2.3.3.3 ชนิดของสารป้อน.....	19
บทที่ 3 การทดลอง.....	21
3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิดบนตัวรองรับ.....	21
3.1.1 สารเคมี.....	21
3.1.2 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	21
(ก) การเตรียมตัวรองรับ	21
.....	23
(ข) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิดบนตัวรองรับชนิดต่างๆ.....	23
3.2 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	23
3.2.1 การวิเคราะห์โดยวิธี X-ray Diffraction (XRD).....	24
3.2.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว (BET surface area).....	24
3.2.3 การศึกษาสมบัติการรีดักชัน.....	25
3.2.4 การวิเคราะห์การกระจายตัวของโลหะนิกเกิด	25
.....	25
3.3 การทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยากับปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของ	25
กลีเซอรอลในเฟสน้ำ.....	25
3.3.1 แก๊สที่ใช้.....	25
3.3.2 สารป้อน.....	25
3.3.3 การทดสอบกัมมันตภาพของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟส	25
ของน้ำ.....	25
3.3.4 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊ส.....	27
3.3.5 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว.....	27

3.3.6 ตัวแปรที่ศึกษา.....	28
3.3.6.1 ตัวรองรับโลหะ निकเกิด.....	28
3.3.6.2 อุณหภูมิและความดัน.....	28
	หน้า
บทที่ 4 ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	29
4.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	29
4.1.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวที่ผิวปฏิกิริยาและร้อยละการกระจายตัวของโลหะ निकเกิด..	29
4.1.2 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึก.....	29
4.1.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติรีดักชัน.....	31
4.2 การศึกษาปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำ.....	33
4.2.1 ผลของตัวรองรับโลหะ निकเกิด.....	33
4.2.1.1 ผลของตัวรองรับโลหะ निकเกิดต่อร้อยละการเปลี่ยนของ กลีเซอรอล.....	33
4.2.1.2 ผลของตัวรองรับโลหะ निकเกิดต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สและ การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของเหลว.....	34
4.2.2 ผลของอุณหภูมิ.....	38
4.2.2.1 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล.....	38
4.2.2.2 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สและการเลือกเกิด ผลิตภัณฑ์ของเหลว.....	39
4.2.3 ผลของความดัน.....	43
4.2.3.1 ผลของความดันต่อร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล.....	43
4.2.3.2 ผลของความดันต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สและการเลือกเกิด ผลิตภัณฑ์ของเหลว.....	44
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	50
รายการอ้างอิง.....	52
ภาคผนวก.....	57
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	59

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
4.1	ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวปื้ที่และร้อยละการกระจายตัวของโลหะนิกเกิล.....	29

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1.1	ปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชัน.....	2
2.1	แนวทางการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของเอทิลีนไกลคอลลในเฟสของน้ำ.....	10
2.2	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\Delta G^\circ/RT$ กับอุณหภูมิต (เคลวิน) ของการสังเคราะห์ CO และ H ₂ จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของแก๊สของ CH ₄ C ₂ H ₆ C ₃ H ₈ C ₆ H ₁₄ CH ₃ (OH) C ₂ H ₄ (OH) ₂ C ₃ H ₅ (OH) ₃ และ C ₆ H ₈ (OH) ₆ และปฏิกิริยา วอเตอร์แก๊สชิฟต์.....	11
2.3	อัตราของปฏิกิริยาการแตกพันธะระหว่าง C-C ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ และ ปฏิกิริยาเมทาเนชัน.....	14
2.4	การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของเอทิลีนไกลคอลลใน เฟสของน้ำ ที่อุณหภูมิต 483 เคลวิน ความดัน 22 บาร์.....	15
2.5	อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำของร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของเอทิลีนไกลคอลลที่อุณหภูมิต 483 เคลวิน.....	17
2.6	ความสัมพันธ์ระหว่างการเลือกเกิด H ₂ และการเลือกเกิดอัลเคน จาก ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำของร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของสารประกอบ ไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของ Pt/Al ₂ O ₃ ที่อุณหภูมิต 498 เคลวิน.....	20
3.1	ขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับชนิด Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ โดยใช้วิธียูเรียไฮโดรไลซิส....	22
3.2	ชุดอุปกรณ์และเครื่องมือการทดลองปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำของ กดีเซอรอล.....	26
4.1	แบบรูป XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ.....	31
4.2	H ₂ -TPR profile ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับชนิดต่างๆ.....	32
4.3	ร้อยละการเปลี่ยนของกดีเซอรอลจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกดีเซอรอลในเฟส ของน้ำโดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ที่ภาวะอุณหภูมิต 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิ่มตัวของ ไอน้ำเท่ากับ 1.1 (29 บาร์).....	34

ภาพที่	หน้า	
4.4	อัตราการผลิตผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของ น้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/\alpha-Al_2O_3$ และ $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไออิ่มตัวของไอน้ำ เท่ากับ 1.1 (29 บาร์).....	36
4.5	ร้อยละการเลือกเกิด ผลิตภัณฑ์ ของเหลว จากปฏิกิริยารีดอกซ์ของ กลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/\alpha-Al_2O_3$ และ $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดัน ระบบต่อความดันไออิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 (29 บาร์).....	37
4.6	ปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็น 1,2-โพรเพนไดออล.....	37
4.7	ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลที่ภาวะอุณหภูมิ 227 ถึง 247 องศา เซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไออิ่มตัวของไอน้ำ เท่ากับ 1.1 จากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่ง ปฏิกิริยา $Ni/\alpha-Al_2O_3$ และ $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$	38
4.8	อัตราการผลิตผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของ น้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/\alpha-Al_2O_3$ ที่อุณหภูมิ 227 237 และ 247 องศา เซลเซียสและอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไออิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1	40
4.9	อัตราการผลิตผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของ น้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ที่อุณหภูมิ 227 237 และ 247 องศา เซลเซียสและอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไออิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1	41
4.10	ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ของเหลว จากปฏิกิริยารีดอกซ์ของ กลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/\alpha-Al_2O_3$ และ $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ที่อุณหภูมิ 227 237 และ 247 องศาเซลเซียส และ อัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไออิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1	42

ภาพที่	หน้า
4.11	44
<p>ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลที่ภาวะอุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิมิตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5 จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/\alpha-Al_2O_3$ และ $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$.....</p>	44
4.12	46
<p>อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/\alpha-Al_2O_3$ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิมิตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5.....</p>	46
4.13	47
<p>อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิมิตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5</p>	47
4.14	48
<p>ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ของเหลว จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/\alpha-Al_2O_3$ และ $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิมิตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5</p>	48

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ

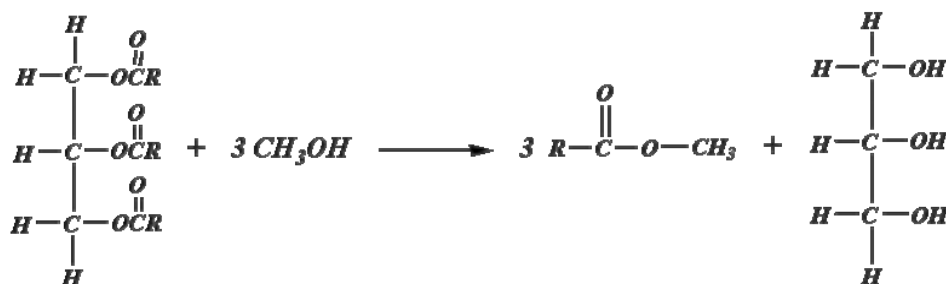
ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงดีเซลที่ผลิตจากทรัพยากรหมุนเวียน เช่น น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ หรือสาหร่าย โดยมีคุณสมบัติการเผาไหม้เหมือนกับน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียมมาก ข้อดีของการใช้ไบโอดีเซลในเครื่องยนต์คือประสิทธิภาพในการเผาไหม้และดัชนีการหล่อลื่นสูง ไบโอดีเซลจึงเป็นเชื้อเพลิงดีเซลทางเลือกนอกเหนือจากน้ำมันดีเซลที่ผลิตจากปิโตรเลียม นอกจากนี้ไบโอดีเซลยังสามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติจึงไม่เป็นพิษต่อมนุษย์และสิ่งมีชีวิต ไบโอดีเซลเป็นสารประกอบเอสเทอร์ (อาภาณี 2549) ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล หรือ เอทานอล โดยมีกรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่ใช้เพื่อให้ได้มาซึ่งสารเอสเทอร์ดังกล่าวคือ ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Transesterification reaction) หรือปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิส (Alcoholysis reaction) ปฏิกิริยาดังกล่าวจะเปลี่ยนโครงสร้างของน้ำมันจากไตรกลีเซอไรด์ให้เป็นมอนออัลคิลเอสเทอร์ (Mono alkyl ester) ได้แก่ เมทิลเอสเทอร์ (Methyl ester) หรือเอทิลเอสเทอร์ (Ethyl ester) หรือไบโอดีเซล ดังแสดงในภาพที่ 1.1 และมีผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่สำคัญคือกลีเซอรอล โดยพบว่าในการผลิตไบโอดีเซล 100 ลิตร จะเกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้คือกลีเซอรอลดิบประมาณ 10 ลิตร (Valliyappan 2004) ทำให้มีปริมาณของกลีเซอรอลเพิ่มมากขึ้นในท้องตลาด

ปัจจุบันมีงานวิจัยจำนวนมากที่ศึกษาเกี่ยวกับการนำกลีเซอรอลกลับมาใช้ประโยชน์ แนวทางหนึ่งที่น่าสนใจคือการเปลี่ยนกลีเซอรอลให้เป็นแหล่งพลังงานหรือเป็นสารตั้งต้นปิโตรเคมี เพื่อทดแทนพลังงานและสารตั้งต้นปิโตรเคมีจากแหล่งปิโตรเลียมและเชื้อเพลิงฟอสซิล โดยการเปลี่ยนกลีเซอรอลสามารถทำได้ 2 วิธี คือ (Johnson และ Taconi 2007)

1. การเปลี่ยนกลีเซอรอลด้วยกระบวนการชีวภาพ (Biological conversion) ซึ่งสามารถดำเนินการโดยใช้เชื้อจุลินทรีย์ที่ไม่ใช้ออกซิเจนในการย่อยสลาย โดยจุลินทรีย์ดังกล่าวจะใช้กลีเซอรอลเป็นแหล่งคาร์บอน (Carbon source) เกิดปฏิกิริยาการสร้างกรด (Acidogenesis reaction) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาเริ่มต้นของกระบวนการชีวภาพแบบไม่ใช้ออกซิเจน จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาการสร้างมีเทน (Methanogenesis reaction) ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการดังกล่าวจะเป็นแก๊สชีวภาพ (Biogas) ซึ่งมีมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก อย่างไรก็ตามกระบวนการเปลี่ยนกลีเซอรอลด้วยเชื้อจุลินทรีย์นี้จะต้องใช้กลีเซอรอลที่ค่อนข้างเจือ

จางและได้แก๊สชีวภาพที่มีค่าความร้อนต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้กลีเซอรอลเป็นเชื้อเพลิงร่วม เพื่อผลิตพลังงานความร้อน

2. การเปลี่ยนกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic conversion) คือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของกลีเซอรอลเป็นสารชนิดอื่นที่มีคาร์บอน 3 ตัว หรือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเร่งปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและสารชนิดอื่นเพื่อให้ได้สารชนิดใหม่เป็นผลิตภัณฑ์ เช่น การออกซิเดชันกลีเซอรอลด้วยกรดไนตริกจะได้กรดกลีเซอริกเป็นผลิตภัณฑ์ การออกซิเดชันกลีเซอรอลด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตจะได้กรดทาร์ทาริกเป็นผลิตภัณฑ์ การรีดักชันของกลีเซอรอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นอะโครลีนและโพรเพนไดออล เป็นต้น



ไตรกลีเซอไรด์

เมทานอล

เมทิลเอสเทอร์

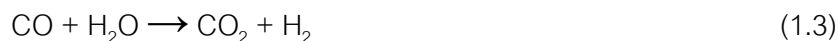
กลีเซอรอล

ภาพที่ 1.1 ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน

นอกจากนี้ยังมีการนำกลีเซอรอลมาทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเพื่อให้ได้ H_2 และสารมีค่าอื่นๆ อีกด้วย โดยทั่วไปปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะดำเนินการในเฟสของแก๊ส แต่เนื่องจากกลีเซอรอลมีสมบัติที่ทำให้กลายเป็นไอได้ยาก โดยภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลเพื่อให้ได้ H_2 ต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า 900 เคลวิน (Adhikari และคณะ 2008) และกลีเซอรอลยังมีเสถียรภาพทางความร้อน (Thermal stability) ต่ำ จึงทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงสูง ส่งผลให้ H_2 ที่ได้มีความบริสุทธิ์ลดลง อย่างไรก็ตามกลีเซอรอลสามารถละลายน้ำได้ดี และปกติกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมักมีการเจือปนของน้ำ ประมาณร้อยละ 1-11 โดยน้ำหนัก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจการเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็นสารมีค่าในเฟสของน้ำด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ (Aqueous phase reforming) โดยปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำเกิดขึ้นตามสมการเคมี คือ



ปฏิกิริยาข้างเคียงที่อาจจะเกิดขึ้นได้ระหว่างการเกิดปฏิกิริยาหลักคือ



นอกจากนั้นยังสามารถเกิดปฏิกิริยาเมทาเนชัน (Methanation reaction) หรือ ฟิชเชอร์ทรอปป์ (Fischer-Tropsch reaction) ระหว่าง CO และ/หรือ CO_2 กับ H_2 และการเกิดอัลเคนอาจเป็นเหตุให้ความจำเพาะของการเกิด H_2 ลดลงได้อีกด้วย ซึ่งขึ้นกับคุณสมบัติของชนิดโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่าแพลทินัมมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยามากที่สุด รองลงมาคือ ทองแดง นิกเกิล และ โคบอลต์ ตามลำดับ (Wen และคณะ 2008) ขณะเดียวกัน สมบัติความเป็นกรดและเบสของตัวรองรับก็มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นเดียวกัน จากข้อมูลข้างต้นชี้ให้เห็นว่าเมื่อนำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำมาประยุกต์ใช้กับสารไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบไม่เพียงแต่จะได้ CO_2 และ H_2 จะเป็นผลิตภัณฑ์เท่านั้น ยังได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ ร่วมด้วย แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีความซับซ้อนมากกว่าปฏิกิริยารีฟอร์มมิงตามที่แสดงในสมการที่ (1.1) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำเนื่องจากมีความว่องไวใกล้เคียงกับแพลทินัมและมีราคาที่ถูกกว่า แต่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลเสื่อมสภาพได้ง่าย ในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการปรับปรุงสมบัติของนิกเกิลด้วยตัวรองรับชนิดต่างๆ เช่น $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ MgO และ TiO_2 เพื่อเป็นองค์ความรู้พื้นฐานในการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสมกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการและเข้าใจถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยา

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาผลของตัวรองรับโลหะนิกเกิลต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำ
2. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ

1.3 ขั้นตอนการวิจัย

1. ค้นคว้าเอกสารและข้อมูลที่เกี่ยวข้องทั้งในและต่างประเทศ
2. จัดเตรียมเครื่องมืออุปกรณ์การทดลองแบบเบตนิ่งและสารเคมี

3. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนรองรับชนิดต่างๆ เช่น $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ MgO และ TiO_2 และศึกษาพื้นฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ เช่น พื้นที่ผิว ลักษณะการจัดโครงสร้างผลึก สมบัติการรีดออกซ์ และการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

4. ศึกษาการเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำ โดยตัวแปรที่ศึกษาคือ อุณหภูมิ ความดัน และชนิดของตัวรองรับ

5. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบผลของตัวรองรับโลหะนิกเกิลต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำ

2. ได้ภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ

บทที่ 2

ปรีทัศน์วรรณกรรม

2.1 ไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลคือผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการนำน้ำมันจากพืชชนิดต่างๆ เช่น ปาล์ม มะพร้าว ถั่วเหลือง ทานตะวัน เมล็ดเรพ สบู่ดำ หรือน้ำมันจากสัตว์มาสกัดเอายางเหนียวและสิ่งสกปรกออก และนำไปผ่านปฏิกิริยาเคมีที่เรียกว่าปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Transesterification reaction) โดยการเติมแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล หรือเอทานอล และตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ ภายใต้ภาวะที่มีอุณหภูมิสูงเพื่อเปลี่ยนโครงสร้างของน้ำมันจากไตรกลีเซอไรด์ ให้เป็นเอสเทอร์ของกรดอินทรีย์ (Organic acid esters) หรือไบโอดีเซล และได้กลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ ไบโอดีเซลสามารถแบ่งตามประเภทของน้ำมันที่ใช้เป็นสารตั้งต้นได้เป็น 3 ประเภท ดังนี้

1. น้ำมันพืชหรือน้ำมันสัตว์

ไบโอดีเซลประเภทนี้เป็นการนำน้ำมันพืชแท้ๆ เช่น น้ำมันปาล์ม น้ำมันมะพร้าว น้ำมันถั่วเหลือง หรือน้ำมันจากไขมันสัตว์ เช่น น้ำมันหมู มาใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลโดยไม่ต้องเติมหรือผสมสารเคมี หรือไม่ต้องนำมาปรับปรุงสมบัติของน้ำมัน

2. ไบโอดีเซลแบบผสม

ไบโอดีเซลแบบผสมเป็นการผสมระหว่างน้ำมันจากพืชหรือไขมันจากสัตว์กับน้ำมันดีเซลหรือน้ำมันก๊าด ทำให้ได้ไบโอดีเซลที่มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมากขึ้น

3. ไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์

ไบโอดีเซลประเภทนี้ต้องผ่านปฏิกิริยาเคมีที่เรียกว่าปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน ดังภาพที่ 1.1 เพื่อให้ได้เอสเทอร์ โดยจะเรียกชนิดของไบโอดีเซลตามชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ เช่น ถ้าใช้เมทานอลในปฏิกิริยา จะเรียกไบโอดีเซลที่ได้ว่าเมทิลเอสเทอร์ หรือถ้าใช้เอทานอลในปฏิกิริยาจะเรียกไบโอดีเซลที่ได้ว่าเอทิลเอสเทอร์ ไบโอดีเซลที่ได้จะมีสมบัติที่ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลที่ได้จากการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม โดยสามารถใช้ผสมกับน้ำมันดีเซล และใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลโดยไม่ต้องดัดแปลงเครื่องยนต์ ไบโอดีเซลประเภทนี้จึงนิยมใช้กันโดยทั่วไป

เนื่องจากการขยายตัวของชุมชนและอุตสาหกรรมในปัจจุบันส่งผลให้มีการใช้พลังงานสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ประกอบกับเชื้อเพลิงสำรองที่เกิดจากฟอสซิลก็มีอยู่อย่างจำกัดและคาดว่าจะหมดไปในอนาคต ไบโอดีเซลจึงเป็นพลังงานทดแทนที่กำลังได้รับการยอมรับและการสนับสนุนจาก

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

2.2 การนำกลีเซอรอลไปใช้ประโยชน์

2.2.1 การนำกลีเซอรอลเป็นองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ต่างๆ

การผลิตไบโอดีเซล 9 กิโลกรัมจะเกิดกลีเซอรอล 1 กิโลกรัมเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (Dasari และคณะ 2002) กลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมีความไม่บริสุทธิ์สูงจึงไม่สามารถนำไปใช้ได้ทันที ดังนั้นหากสามารถปรับปรุงสมบัติของกลีเซอรอลดิบเพื่อที่สามารถนำไปเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าก็จะช่วยลดต้นทุนการผลิตไบโอดีเซลได้อีกทางหนึ่ง โดยกลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์สูงจะถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตอาหาร ยา เครื่องสำอางค์ และ อุตสาหกรรมยาสูบ เป็นต้น (Pachauri และ He 2000)

2.2.2 การนำกลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้นเพื่อผลิตสารมีมูลค่า

งานวิจัยจำนวนมากสนใจศึกษาการเปลี่ยนรูปกลีเซอรอลไปเป็นสารมีมูลค่า เช่น แก๊สไฮโดรเจนและเอทานอล (Ito และคณะ 2005) 1,3-ไดไฮดรอกซีแอซีโตน (Ciriminna และคณะ 2006) เอทิลีนไกลคอล โพรพิลีนไกลคอลและแก๊สมีเทน (Maris และ Davis 2007) แอโครเลอิน (Ning และคณะ 2008) แอซีทอล (1-hydroxypropan-2-one) (Kinage และคณะ 2010) กรดอะคริลิก (Deleplanque และคณะ 2010) โดยใช้ทั้งกระบวนการชีวภาพและกระบวนการทางเคมี

2.3 ปฏิกริยารีฟอร์มมิง

ปฏิกริยารีฟอร์มมิงเป็นปฏิกริยาการเปลี่ยนรูปสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในภาวะที่อุณหภูมิและความดันสูงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยา โดยทั่วไปปฏิกริยารีฟอร์มมิงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสามารถทำได้ใน 2 เฟส คือ เฟสของแก๊สและเฟสของน้ำ

2.3.1 ปฏิกริยารีฟอร์มมิงในเฟสของแก๊ส

ปฏิกริยารีฟอร์มมิงในเฟสของแก๊สสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 ประเภทตามสารที่ใช้ในปฏิกริยารีฟอร์มมิง ได้แก่

(ก) ปฏิกริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming) เป็นกระบวนการที่ใช้ในการผลิต H_2 และถูกนำมาใช้ในทางการค้าแล้วในปัจจุบันเนื่องจากมีราคาถูก หลักการของกระบวนการนี้คือการป้อนไอน้ำเข้าสู่ระบบเพื่อทำปฏิกริยากับสารไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในสถานะแก๊ส เช่น แก๊สธรรมชาติ แก๊สชีวภาพ และเอทานอล ได้ H_2 และ CO เป็นผลิตภัณฑ์

(ข) ปฏิกริยารีฟอร์มมิงด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide reforming หรือ Dryreforming) เป็นกระบวนการที่คล้ายคลึงกับกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ แต่จะต่างกันตรงที่ใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เป็นวัตถุดิบ ข้อดีของกระบวนการนี้คือ ช่วยลดแก๊ส CO_2 ซึ่งเป็นแก๊สเรือนกระจกในบรรยากาศ อีกทั้งยังควบคุมระบบการทำงานได้ง่ายกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ แต่ข้อเสียคือสัดส่วนของ H_2 ที่ได้จากกระบวนการนี้จะต่ำกว่ากระบวนการแรกและตัวเร่งปฏิกริยาจะเสื่อมสภาพเร็วกว่า เนื่องจากจะมี CO_2 ไปเกาะที่อยู่บริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกริยา

(ค) ปฏิกริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) ซึ่งเป็นกระบวนการระหว่างสารไฮโดรคาร์บอนกับออกซิเจนกระบวนการนี้มีข้อได้เปรียบกว่าสองกระบวนการแรก ตรงที่ไม่จำเป็นต้องป้อนพลังงานจากภายนอก เนื่องจากปฏิกริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบคายความร้อนทำให้เกิดพลังงานขึ้นภายในระบบ แต่ข้อจำกัดของกระบวนการนี้คือปริมาณออกซิเจนที่ป้อนเข้าสู่ระบบต้องไม่สูงจนเกินไป เนื่องจากออกซิเจนที่เหลือจากกระบวนการจะกลับมาทำปฏิกริยากับ H_2 ที่ผลิตได้กลายเป็น H_2O ทำให้สูญเสีย H_2 ข้อจำกัดที่สำคัญอีกประการของการใช้กระบวนการนี้ในเชิงพาณิชย์ คือ ค่าใช้จ่ายในการดำเนินการจะสูงกว่ากระบวนการรีฟอร์มมิงแบบปกติ เนื่องจากต้องมีระบบแยกออกซิเจนจากอากาศก่อนป้อนเข้าสู่ระบบ เพราะหากไม่แยกออกซิเจนออกก่อนจะทำให้ปริมาณความเข้มข้นของ H_2 ที่ผลิตได้ลดลง เนื่องจากอากาศมีปริมาณไนโตรเจนสูง

(ง) ปฏิกริยาร่วมระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำกับออกซิเดชันบางส่วนหรือที่เรียกกันว่า ออโตเทอร์มัลรีฟอร์มมิง (Autothermal reforming) ซึ่งเป็นกระบวนการใหม่ที่น่าสนใจของกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำและกระบวนการออกซิเดชันบางส่วนมารวมกัน โดยการป้อนทั้ง H_2O และ O_2 เพื่อทำปฏิกริยากับสารไฮโดรคาร์บอน ข้อดีของกระบวนการนี้คือสามารถผลิต H_2 ได้ในอัตราส่วนที่มากกว่ากระบวนการออกซิเดชันบางส่วน และใช้พลังงานน้อยกว่ากระบวนการ

รีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ ในปัจจุบันกระบวนการดังกล่าวกำลังเป็นที่นิยมและเริ่มมีการใช้งานจริงในเชิงพาณิชย์อย่างแพร่หลาย

อย่างไรก็ตามปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของแก๊สใช้ภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่ค่อนข้างรุนแรง กล่าวคืออุณหภูมิและความดันที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงค่อนข้างสูง และเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงมากทำให้การเลือกเกิด H_2 ลดลง (Huber และคณะ 2006; Adhikari และคณะ 2008)

2.3.2 ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ

2.3.2.1 ประวัติและการค้นพบปฏิกิริยารีฟอร์มมิง

Davda และคณะ (2005) พบว่าสามารถเปลี่ยนรูปคาร์โบไฮเดรตหรือสารไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบเช่น น้ำตาลกลูโคสและพอลิแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล เอทิลีนไกลคอล กลีเซอรอล และซอบิทอล เป็น H_2 และ CO_2 ด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิประมาณ 500 เคลวิน

กระบวนการแปรรูปคาร์โบไฮเดรตหรือสารไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำมีข้อดีดังต่อไปนี้

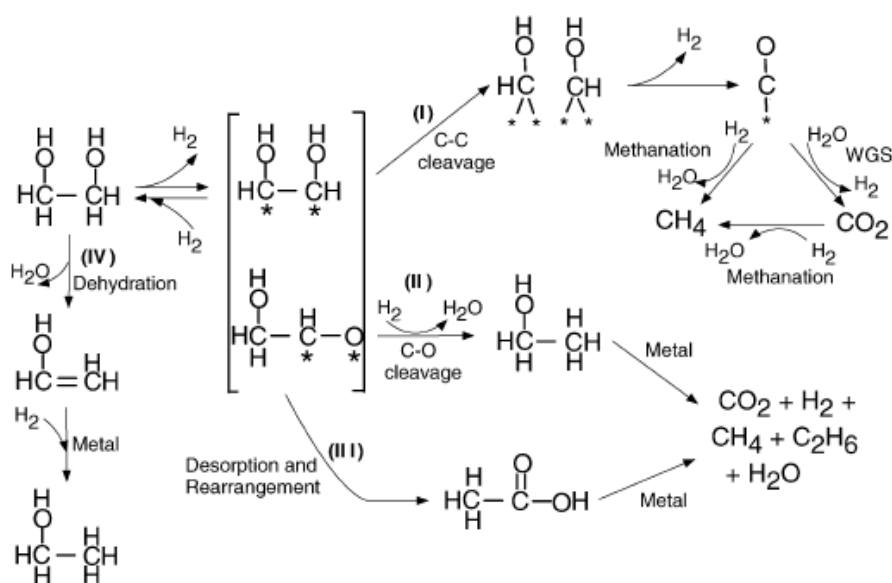
- ประหยัดพลังงานในการระเหยน้ำออกจากสารไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ เนื่องจากสามารถทำปฏิกิริยาได้ในเฟสของน้ำ
- สารประกอบที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบมีสมบัติไม่ติดไฟและไม่เป็นพิษ ทำให้สะดวกในการเคลื่อนย้ายและการจัดเก็บ
- ภาวะของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำเหมาะกับการเกิดปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ทำให้สามารถลดปริมาณ CO และสังเคราะห์ H_2 ได้ในขั้นตอนเดียว
- ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำเกิดในช่วงความดัน 15 ถึง 50 บาร์ ซึ่งเป็นช่วงของความดันที่เหมาะสมที่จะทำ H_2 ให้บริสุทธิ์ด้วยกระบวนการ Pressure-swing adsorption หรือเทคโนโลยีเมมเบรน และสามารถแยก CO_2 ได้อย่างมีประสิทธิภาพ
- ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำทำให้สามารถช่วยลดการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่ต้องการได้ เช่น ปฏิกิริยาการแตกสลายด้วยอุณหภูมิซึ่งมักเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง
- การสังเคราะห์ H_2 และ CO_2 จากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบนี้สามารถเกิดขึ้นภายในขั้นตอนเดียวในเครื่องปฏิกรณ์ที่ไม่ซับซ้อน อีกทั้งภาวะที่ไม่รุนแรงเมื่อเปรียบเทียบกับ การสังเคราะห์ H_2 หรือสารไฮโดรคาร์บอนโดยทั่วไป

อย่างไรก็ตาม การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (Product selectivity) จากปฏิกิริยารีดอกซ์ในเฟสของน้ำยังเป็นเรื่องสำคัญ เนื่องจาก H_2 และ CO_2 ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยามีความไม่เสถียรในที่สุด โดยสามารถทำปฏิกิริยาร่วมกันแล้วเกิดเป็นสารประกอบพวกอัลเคน ดังนั้นจึงต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมในเรื่องของตัวเร่งปฏิกิริยาและการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสูงที่สุดและเกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการจากปฏิกิริยาต่อเนื่องหรือปฏิกิริยาข้างเคียงน้อยที่สุด

2.3.2.2 แนวทางการเกิดปฏิกิริยา

ภาพที่ 2.1 แสดงแนวทางการเกิด H_2 และอัลเคนจากปฏิกิริยารีดอกซ์ในเฟสของน้ำของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น เอทิลีนไกลคอลและกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยาเริ่มต้นจากการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน (Dehydrogenation reaction) ของเอทิลีนไกลคอลเกิดเป็นสารมัธยันต์ ก่อนที่จะเกิดการแตกพันธะระหว่าง C-C หรือ C-O ต่อไป จากนั้นจึงเกิดปฏิกิริยาบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อสร้างพันธะระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะกับคาร์บอน และ/หรือ เกิดพันธะระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะกับออกซิเจน บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแพลทินัม (Pt) จะเกิดเป็นพันธะ Pt-C ซึ่งค่อนข้างมีความเสถียรมากกว่าการเกิดพันธะระหว่าง Pt-O อย่างไรก็ตาม พันธะ Pt-O อาจเกิดขึ้นได้เนื่องจากค่าพลังงานกระตุ้นของการแตกพันธะระหว่าง O-H และ C-H มีค่าใกล้เคียงกันบน Pt ทำให้เกิดการสร้างพันธะระหว่าง Pt-C หรือ Pt-O ขึ้นเพื่อให้เกิดเป็นสารมัธยันต์บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา จากรูปที่ 2.1 แนวทางที่ I แสดงให้เห็นว่าเกิดการแตกพันธะระหว่าง C-C ทำให้ได้ CO และ H_2 แล้วตามด้วยการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง CO กับ H_2O ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็น CO_2 และ H_2O ตามปฏิกิริยาอเวอสเตอร์แก๊สซิฟต์ (Grenoble D.C. และคณะ 1981; Hilaire S. และคณะ 2001) นอกจากนี้ปฏิกิริยาระหว่าง H_2 กับ CO หรือ H_2 กับ CO_2 (บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น Ni Rh และ Ru) ทำให้เกิดสารประกอบพวกอัลเคนและน้ำจากปฏิกิริยาเมทาเนชัน และปฏิกิริยาฟิสเชอร์ทรอปช์ (Vannice M.A. 1977) ซึ่งเป็นการใช้ H_2 ที่เกิดขึ้นในระบบส่งผลให้การเลือกเกิด H_2 (Hydrogen selectivity) มีค่าลดลง ส่วนแนวทางที่ II เป็นแนวทางการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นแอลกอฮอล์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเกิดการแตกพันธะระหว่าง C-O แล้วตามด้วยการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน และเกิดผลิตภัณฑ์เป็นแอลกอฮอล์ โดยแอลกอฮอล์สามารถดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการแตกพันธะระหว่าง C-O และ C-C ได้เช่นกันและเกิดเป็นสารประกอบพวกอัลเคน (CH_4 , C_2H_6) H_2 และ H_2O ได้ต่อไป

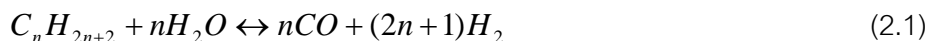
ตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีผลต่อการเลือกเกิด H_2 เช่นกัน โดยปฏิกิริยาดีไฮเดรชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาคู่ขนานกับปฏิกิริยาริฟอร์มมิงจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์พวกอัลเคน จากการศึกษาของ Davda และคณะ (2002 และ 2003) พบว่า ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ที่เป็นซิลิกา (Pt/SiO_2) ให้ค่าการเลือกเกิด H_2 น้อยกว่าตัวรองรับที่เป็นอะลูมินา (Pt/Al_2O_3) ในปฏิกิริยาริฟอร์มมิงของเอทิลีนไกลคอลในเฟสของน้ำ เนื่องจากซิลิกามีความเป็นกรดมากกว่าอะลูมินา จุดไอโซอิเล็กทริก (Isoelectric point) ของซิลิกาจึงมีค่าน้อยกว่า ส่งผลให้ซิลิกาเกิดดีไฮเดรชันบนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดได้ดีกว่าซึ่งมีวิถีการเกิดปฏิกิริยาตามแนวทางที่ IV แล้วตามด้วยการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันเป็นผลิตภัณฑ์จำพวกแอลกอฮอล์ และแอลกอฮอล์ยังสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปดังแนวทางที่ II เกิดเป็นผลิตภัณฑ์พวกอัลเคน (CH_4 C_2H_6) โดยมี CO_2 และ H_2O ที่เกิดจากปฏิกิริยาควคูระหว่างดีไฮเดรชันและไฮโดรจีเนชัน ส่วนไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในระบบจะส่งผลให้การเลือกเกิด H_2 ลดลง แต่ช่วยเพิ่มการเลือกเกิดอัลเคนสูงขึ้น



ภาพที่ 2.1 แนวทางการเกิดปฏิกิริยาริฟอร์มมิงของเอทิลีนไกลคอลในเฟสของน้ำ
(* หมายถึงปฏิกิริยาที่เกิดบนผิวโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา) (Davda และคณะ 2002)

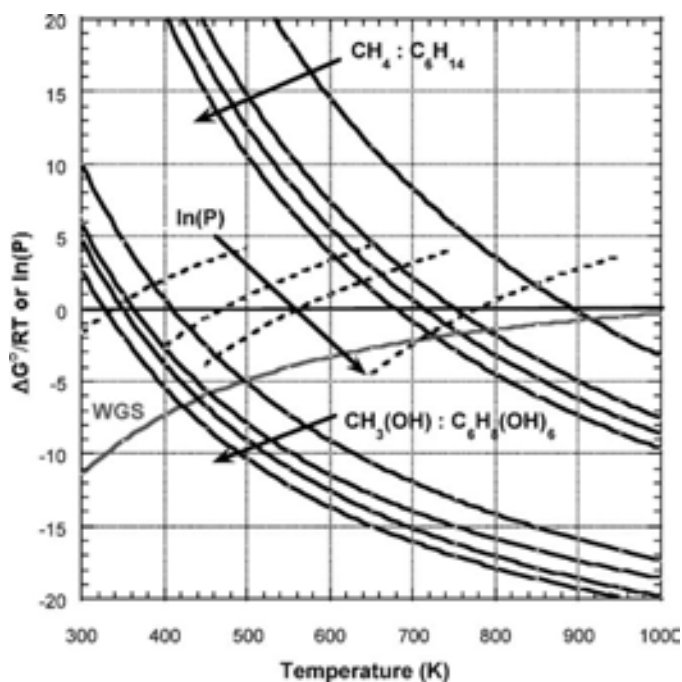
2.3.2.3 เทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยาริฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ

ภาวะของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ H_2 จากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยปฏิกิริยาริฟอร์มมิงในเฟสของน้ำถูกควบคุมด้วยสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของการเปลี่ยนแปลงสารประกอบอัลเคนไปเป็น CO และ H_2 (ปฏิกิริยาที่ 2.1) และปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ของการเปลี่ยนแปลงจาก CO ไปเป็น CO_2 และ H_2 (ปฏิกิริยาที่ 2.2)



ภาพที่ 2.2 แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ (Gibbs free energy; $\Delta G^\circ/RT$) ต่อโมลของ CO ที่เกิดตามสมการที่ (2.1) ของการเปลี่ยนรูปสารประกอบอัลเคน (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_6H_{14}) ไปเป็น CO และ H_2 จากกราฟพบว่าการรีฟอร์มสารประกอบอัลเคนสามารถเกิดขึ้นได้เมื่ออุณหภูมิมีค่าสูงกว่า 675 เคลวิน และการรีฟอร์มของ CH_4 จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิมากกว่า 900 เคลวิน โดยพิจารณาจากค่า $-\Delta G^\circ/RT$

ส่วนคาร์โบไฮเดรตหรือสารไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบและมีอัตราส่วนระหว่างอะตอมของคาร์บอนต่อออกซิเจนเท่ากับ 1:1 เช่น เมทานอล (CH_3OH) เอทิลีนไกลคอล ($C_2H_4(OH)_2$) กลีเซอรอล ($C_3H_5(OH)_3$) และซอร์บิทอล ($C_6H_8(OH)_6$) สามารถนำมาสังเคราะห์ CO และ H_2 ได้ดังสมการที่ (2.3)



ภาพที่ 2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\Delta G^\circ/RT$ กับอุณหภูมิ (เคลวิน) ของการสังเคราะห์ CO และ H_2 จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของแก๊สของ CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_6H_{14} , $CH_3(OH)$, $C_2H_4(OH)_2$, $C_3H_5(OH)_3$ และ $C_6H_8(OH)_6$ และปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สชิฟต์ โดยที่เส้นประแสดงค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln(P)$ ของค่าความดันไอกับอุณหภูมิ (เคลวิน) ของ $CH_3(OH)$, $C_2H_4(OH)_2$, $C_3H_5(OH)_3$ และ $C_6H_8(OH)_6$ (ความดันในหน่วยของ atm) (Davda และคณะ 2005)

จากภาพที่ 2.2 พบว่าสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของการสังเคราะห์ CO และ H₂ จากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบเหล่านี้สามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำ และเมื่อเปรียบเทียบอุณหภูมิของการรีฟอร์มสารไฮโดรคาร์บอนจำพวกอัลเคนที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนเท่ากับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ พบว่าการรีฟอร์มสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบใช้อุณหภูมิจากการเกิดปฏิกิริยาต่ำกว่า สารไฮโดรคาร์บอนจำพวกอัลเคนอีกด้วย นอกจากนี้ภาพที่ 2.2 ยังแสดงค่า $\Delta G^\circ/RT$ ของปฏิกิริยา วอเตอร์แก๊สชิฟต์ของ CO เกิดเป็น CO₂ และ H₂ ที่ภาวะเดียวกันซึ่งเป็นการสนับสนุนการรีฟอร์มสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อุณหภูมิต่ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์ H₂ ได้ด้วยขั้นตอนเดียว

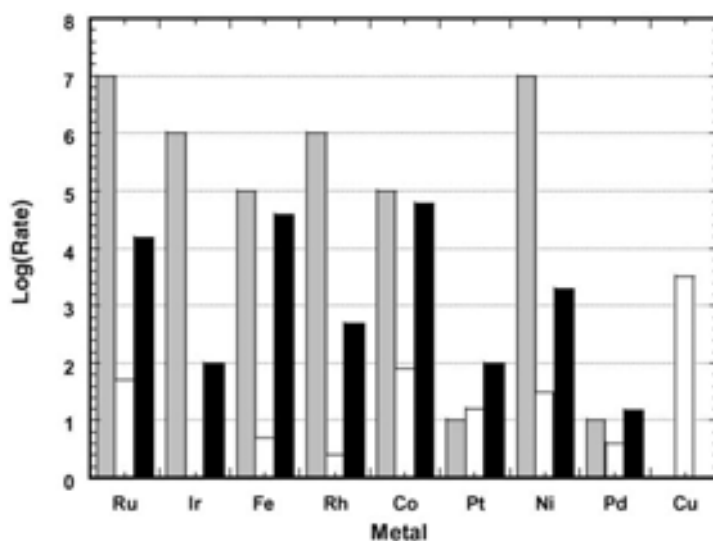
โดยทั่วไปปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเกิดขึ้นในเฟสของแก๊ส แต่ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของแก๊สของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ อาจจะถูกยับยั้งด้วยความดันไอของสารตั้งต้นหรือความสามารถในการระเหย เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ของลอการิทึมของค่าความดันไอ (atm) กับอุณหภูมิ (เคลวิน) ของ CH₃(OH) C₂H₄(OH)₂ C₃H₅(OH)₃ และ C₆H₈(OH)₆ ในภาพที่ 2.2 พบว่าค่า $\Delta G^\circ/RT$ ของการรีฟอร์มในเฟสของแก๊สของเมทานอล เอทานอล และกลีเซอรอลสามารถเกิดขึ้นได้โดยที่ต้องใช้อุณหภูมิจนถึงประมาณ 550 เคลวิน และอีกทั้งเมื่อใช้ซอบิทอลเป็นสารตั้งต้นในการรีฟอร์มในเฟสของแก๊ส จะต้องใช้อุณหภูมิจนถึง 750 เคลวิน ดังนั้นหากจะรีฟอร์มซอบิทอลหรือกลีเซอรอลในเฟสของแก๊สเพื่อสังเคราะห์ H₂ จึงมีข้อจำกัดในเรื่องของความสามารถในการระเหย ซึ่งหากรีฟอร์มในเฟสของน้ำแล้วจะมีข้อได้เปรียบในเรื่องของการลดอุณหภูมิที่ใช้และยังสามารถเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงควบคู่ไปกับปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ภายในขั้นตอนเดียว

2.3.2.4 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ

เนื่องจาก H₂ และ CO₂ ที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงที่อุณหภูมิต่ำมีความไม่เสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ และสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปเป็นสารประกอบอัลเคน เช่น CH₄ และ H₂O โดยปฏิกิริยาเมทานเนชันและปฏิกิริยาฟิสเชอร์ทรอปช์ (Fischer-Tropsch) (Vannice 1977) ทำให้ค่าการเลือกเกิดของ H₂ จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูงต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิง กล่าวคือต้องมีความว่องไวต่อการแตกพันธะระหว่าง C-C และปฏิกิริยาวอเตอร์

แก๊สซิฟต์ และต้องมีสมบัติในการยับยั้งปฏิกิริยาการเกิดอัลเคนจากการเกิดการแตกพันธะระหว่าง C-O และการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน

Sinfelt และคณะ (1967) ได้ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแตกพันธะระหว่าง C-C ของปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของ C_2H_4 ดังแสดงภาพที่ 2.3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม (Pt) มีความว่องไวต่อการแตกพันธะระหว่าง C-C มากที่สุด ถึงแม้ว่าแพลทินัมจะมีความว่องไวต่อการแตกพันธะระหว่าง C-C ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา รูทีเนียม (Ru) นิกเกิล (Ni) อิริเดียม (Ir) และ โรเดียม (Rh) อย่างไรก็ตามแพลทินัมมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพต้องไม่เพียงแต่มีความว่องไวต่อการแตกพันธะระหว่าง C-C แต่ยังต้องว่องไวต่อปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์เพื่อกำจัด CO ออกจากพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยา รีฟอร์มมิงที่อุณหภูมิต่ำ โดย Grenoble และคณะ (1981) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับอะลูมินาที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์คือ ทองแดง (Cu) แต่ทองแดงไม่ว่องไวต่อการแตกพันธะระหว่าง C-C ในขณะที่แพลทินัม รูทีเนียม และนิกเกิลมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ ดังนั้นหากต้องการให้ได้ค่าการเลือกเกิด H_2 สูงแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาจำเป็นต้องไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาเมทานะชันของ CO และปฏิกิริยาฟิชเชอร์ทรอปซ์ ภาพที่ 2.3 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเมทานะชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดบนตัวรองรับซิลิกา พบว่า รูทีเนียม นิกเกิล และโรเดียมมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเมทานะชัน ในขณะที่แพลทินัม อิริเดียม และแพลเลเดียม (Pd) มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเมทานะชันน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมและแพลเลเดียมจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิงสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ เพราะมีความว่องไวและมีค่าการเลือกเกิด H_2 สูง โดยมีคุณสมบัติที่ว่องไวต่อการแตกพันธะระหว่าง C-C และว่องไวต่อปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ แต่ไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเมทานะชัน



ภาพที่ 2.3 อัตราของปฏิกิริยาการแตกพันธะระหว่าง C-C โดย Sinfelt (สีเทา), ปฏิกิริยาออกเตอรส์แก๊ส ซิฟต์ โดย Grenoble และคณะ (สีดำ), ปฏิกิริยาเมทานเนชัน โดย Vannice (สีเทา) (Davda และคณะ 2002)

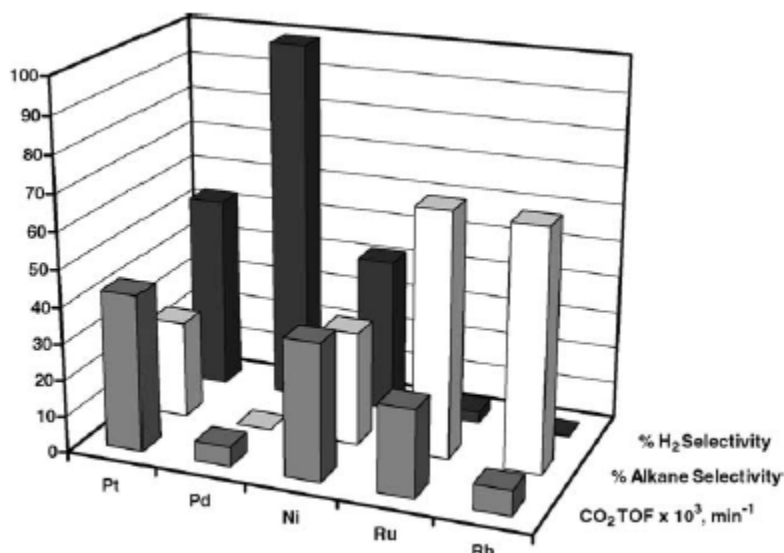
2.3.3 องค์ประกอบที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ

2.3.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา

(ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะ

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกนำมาศึกษามีทั้งกลุ่มของโลหะมีค่า (Sinfelt และ Yates 1967) เช่น Pt Pd Rh Ir และกลุ่มของโลหะทรานซิชัน เช่น Cu Ni และ Co เป็นต้น งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการสังเคราะห์ไฮโดรเจนจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับที่อุณหภูมิประมาณ 550 เคลวิน (Lindstrom และ Pettersson 2001) แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนตัวรองรับนี้ไม่ไวต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำของสารไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบที่มีอะตอมของคาร์บอนมากกว่าหนึ่งอะตอม เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้แสดงสมบัติที่ไม่ไวต่อการแตกพันธะระหว่าง C-C ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสำหรับการรีฟอร์มมิงสารไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบทั่วไปควรเป็นโลหะในกลุ่มของแพลทินัมเพราะว่าโลหะในกลุ่มนี้มีสมบัติที่ไวต่อการแตกของพันธะระหว่าง C-C (Sinfelt และ Yates 1967) ตัวอย่างเช่น การศึกษาการรีฟอร์มมิงของเอทิลีนไกลคอลในเฟสของน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มของแพลทินัมบนตัวรองรับซิลิกา (Pt/SiO₂) โดยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor) (Davda และคณะ 2002; Davda และคณะ 2003) พบว่าที่อุณหภูมิ 483 ถึง 498 เคลวิน ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้แสดงแนวโน้มใกล้เคียงกันดังแสดงในภาพที่ 2.4 ซึ่งเห็นได้ว่าอัตราของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของ

เอทิลีนไกลคอล (วัดจากอัตราการเกิด CO_2) บนโลหะต่างๆตามลำดับจากมากไปน้อยดังนี้ Pt~Ni > Ru > Rh~Pd > Ir ตามลำดับ



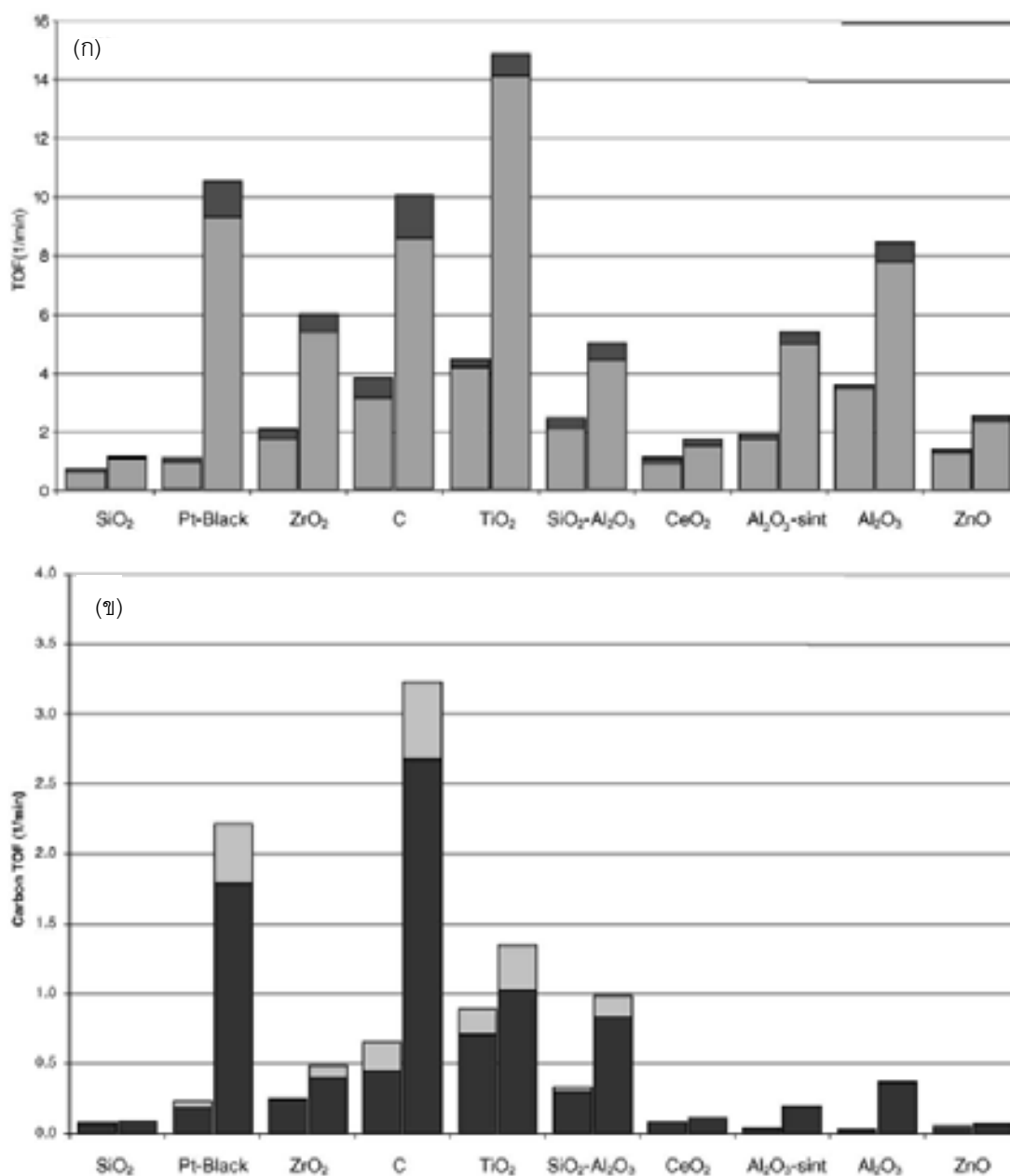
ภาพที่ 2.4 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาฟอर्मิงของเอทิลีนไกลคอลในเฟสของน้ำ ที่อุณหภูมิ 483 เคลวิน ความดัน 22 บาร์ (แผนภูมิแท่งสีเทาแสดงค่า $\text{CO}_2 \text{ TOF} \times 10^3$ (นาที่⁻¹) แผนภูมิแท่งสีขาวแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดของการเกิดอัลเคน แผนภูมิแท่งสีดำแสดงค่าร้อยละการเลือกเกิดของการเกิดไฮโดรเจน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

เมื่อเปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเลือกเกิด H_2 โดยคำนวณจากผลคูณระหว่างอัตราส่วนจำนวนโมลของ H_2 ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาต่อจำนวนโมลของ H_2 ที่เกิดได้ตามทฤษฎี กับอัตราส่วนโดยโมลของ H_2 ที่เกิดขึ้นตามสมการเคมีต่อจำนวนอะตอมของคาร์บอนของสารป้อน เช่น สำหรับปฏิกิริยาฟอर्मิงของเอทิลีนไกลคอลมีค่าอัตราส่วนโดยโมลของ H_2 ที่เกิดขึ้นตามสมการเคมีต่อจำนวนอะตอมของคาร์บอนของสารป้อน คือ $5/2$ และการเลือกเกิดอัลเคน (Alkane selectivity) ซึ่งนิยามโดยโมลของคาร์บอนของผลิตภัณฑ์แก๊สที่เป็นอัลเคนต่อโมลของคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สทั้งหมด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Rh Ru และ Ni บนตัวรองรับซิลิกาแสดงค่าการเลือกเกิด H_2 ค่อนข้างต่ำ แต่แสดงค่าการเลือกเกิดอัลเคนสูง แต่อย่างไรก็ตาม Ni/SiO₂ จะเกิดการเสื่อมสภาพได้ง่ายภายใต้ภาวะการทดลองที่อุณหภูมิ 498 เคลวิน แม้ว่า Pt Ni และ Ru มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาฟอर्मิงสูง แต่เฉพาะ Pt และ Pd แสดงค่าการเลือกเกิด H_2 ค่อนข้างสูง แสดงให้เห็นว่าสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาฟอर्मิงในเฟสของน้ำ ต้องมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ และปฏิกิริยาการแตกพันธะระหว่าง C-C ยิ่งไป

กว่านั้น Pt และ Pd ต้องไม่ไวต่อการแตกพันธะระหว่าง C-O และการเกิดปฏิกิริยาเมทานะชัน และปฏิกิริยาฟิสเซอร์ทอซประหว่างผลิตภัณฑ์จากการรีฟอร์มที่เป็น CO และ/หรือ CO₂ กับ H₂ ดังนั้น Pt จึงนิยมใช้เป็นองค์ประกอบหลักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษาปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ แต่ Pt มีราคาแพงและต้องนำเข้าจากต่างประเทศจึงมีการศึกษาพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นที่มีราคาถูกกว่า นิกเกิลจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกชนิดหนึ่งที่ได้รับความสะดวกถึงแม้จะมีแนวโน้มในการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นพอกอัลเคนแต่มีราคาถูกและมีความว่องไวสูง

(ข) ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวรองรับหลายชนิดถูกนำมาใช้รับรองโลหะแพลทินัมและทำการทดสอบผลของตัวรองรับต่อความว่องไวและการเลือกเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ เช่น อะลูมินา (Al₂O₃) ซิลิกา (SiO₂) ไททาเนียม (TiO₂) คาร์บอน (Carbon) เป็นต้น จากการทดสอบความว่องไวและการเลือกเกิด H₂ จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของเอทิลีนไกลคอลในเฟสของน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับหลายชนิด (Shabaker และคณะ 2003) จากภาพที่ 2.5 พบว่าค่า Turnover frequencies มีค่าสูงสุดเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-black และ Pt บนตัวรองรับไททาเนียม คาร์บอน และอะลูมินา ตามลำดับ (รูปที่ 2.5 (ก)) คือประมาณ 8-15 วินาที⁻¹ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับซิลิกาอะลูมินา (SiO₂-Al₂O₃) และเซอโคเนียม (ZrO₂) มีความว่องไวรองลงมา คือประมาณ 5 นาที⁻¹ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับซีเรีย (CeO₂) ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และซิลิกา (SiO₂) ให้ค่า Turnover frequencies ต่ำที่สุด หรือประมาณน้อยกว่า 2 นาที⁻¹ ซึ่งมีสาเหตุมาจากตัวรองรับเหล่านี้มีการเสื่อมสภาพ (Deactivation) ด้วยความร้อนจากน้ำ (Hydrothermal degradation) และจากภาพที่ 2.5 (ข) จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอน TiO₂ SiO₂-Al₂O₃ และ Pt-black ยังสามารถทำให้เกิดผลิตภัณฑ์แก๊สจำพวกอัลเคน (ประมาณ 1-2 นาที⁻¹) และเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวจำพวกเอทานอล กรดแอสติก และแอสिटัลดีไฮด์ ดังนั้นจึงสรุปว่า Pt/Al₂O₃ Pt/ZrO₂ และ Pt/TiO₂ มีความว่องไวต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของเอทิลีนไกลคอลในเฟสของน้ำและมีการเลือกเกิด H₂ และจากการทดลองยังพบว่า ชนิดของตัวรองรับมีผลต่อความว่องไวและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์มากกว่าผลของการกระจายตัวของโลหะ (Metal dispersion)



ภาพที่ 2.5 อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำของเอทิลีนไกลคอลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 483 เคลวิน (กราฟแท่งทางซ้าย) และที่อุณหภูมิ 498 เคลวิน (กราฟแท่งทางขวา) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับ รูป (ก) แสดงอัตราการเกิด H₂ (สีเทา) และปริมาณ H₂ ที่สามารถเกิดขึ้นจากการรีฟอร์มเมทานอลทั้งหมด รูป (ข) แสดงอัตราการเกิดอัลเคน (มีเทน และ อีเทน) (สีเทา) และอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากอัลเคน (แอสีตัลดีไฮด์ เอทานอล และกรดแอสิติก) (สีดำ) (Shabaker และคณะ 2003)

(ค) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติ

นอกจากการใช้โลหะแพลทินัมแล้วยังมีการศึกษาปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำกับโลหะนิกเกิลด้วย Huber และคณะ 2006 พบว่า Raney Ni ที่ปรับปรุงคุณสมบัติด้วยการเติม Sn สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของความว่องไวและการเลือกเกิด อีกทั้งยังเพิ่มความเสถียร (Stability) ของการสังเคราะห์ H_2 จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบที่เป็นอนุพันธ์ของชีวมวล (Biomass-derived oxygenated hydrocarbons) ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับนิกเกิลที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3 พบว่า Sn-Raney Ni มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ H_2 จากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น เอทิลีนไกลคอล กลีเซอรอล และซอบิทอล ได้ใกล้เคียงกับโลหะแพลทินัม โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Sn ที่มีอัตราส่วนอะตอม (Atomic ratio) เท่ากับ 14:1 แสดงอัตราการเกิด H_2 จากเอทิลีนไกลคอลได้เท่ากับ Pt/Al_2O_3 ที่มีโลหะแพลทินัมร้อยละ 3 โดยน้ำหนักพบว่า Ni-Sn ให้อัตราการเกิด H_2 ที่สูงกว่า อีกทั้งยังพบว่าการเติม Sn บน Raney-Ni ยังช่วยลดอัตราการเกิด CH_4 จาก CO หรือ CO_2 กับ H_2 ได้อีกด้วย ในขณะที่ยังคงแสดงอัตราการแตกพันธะระหว่าง C-C เพื่อให้ได้ H_2 ดีเช่นเดิม นอกจากนี้ยังพบว่าการเลือกเกิด H_2 เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Raney Ni-Sn จะมีค่าสูงเมื่อทำการทดลองที่ความดันใกล้เคียงกับจุดเกิดฟอง (Bubble point) ของสารป้อนและเวลาสามมิติ (Space time) ปานกลาง แต่อย่างไรก็ตามจะไม่พบปรากฏการณ์นี้กับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงสมบัติ

2.3.3.2 ภาวะของปฏิกิริยา

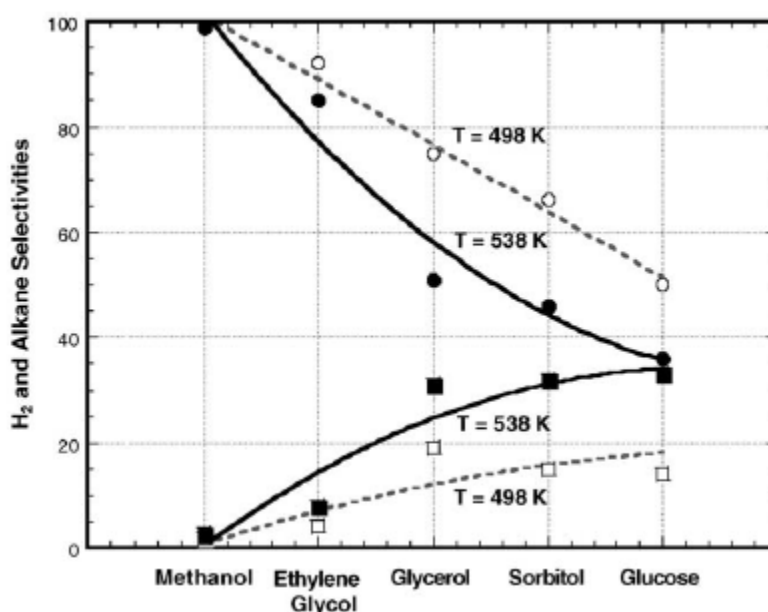
มีการนำวิธีทางจลนพลศาสตร์ (Kinetics) มาใช้ศึกษาผลของภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของเมทานอลและเอทิลีนไกลคอลในเฟสของน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3 (Shabaker และคณะ 2003) พบว่าค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy) ที่อุณหภูมิ 483 และ 498 เคลวิน มีค่า 100 และ 140 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 498 เคลวิน และสารประกอบที่มีออกซิเจนเหล่านี้มีการเกิดปฏิกิริยาบน Pt/Al_2O_3 ที่คล้ายคลึงกัน คือ ปฏิกิริยาการแตกพันธะระหว่าง C-C ไม่ได้เป็นขั้นกำหนดอัตราสำหรับเอทิลีนไกลคอล นอกจากนั้นอัตราการเกิด H_2 ของเมทานอล (0.8) มีค่ามากกว่าเอทิลีนไกลคอล (0.3-0.5) ซึ่งแสดงให้เห็นว่า เมทานอลสามารถที่จะเข้าทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่า นอกจากนั้นจากการทดลองยังพบอีกว่า ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำจะถูกระงับยังด้วยความดันของระบบ เมื่อสมมุติว่าฟองอากาศ (Bubbles) ภายในเครื่องปฏิกรณ์ประกอบด้วยไอน้ำและไอของสารป้อน ดังนั้นการเพิ่มความดันของระบบจะทำให้ความดันย่อยของผลิตภัณฑ์ (H_2 และ CO_2) เพิ่มขึ้น และสามารถคำนวณค่า

ความดันย่อยของ H_2 ในระบบได้โดย H_2 ที่เกิดขึ้นมีส่วนในการยับยั้งอัตราการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของทั้งเมทานอลและเอทิลีนไกลคอล (-0.5 order) โดยการเข้าไปเกาะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้การเพิ่มความดันย่อยของ H_2 และ CO_2 จะช่วยเพิ่มการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ทำให้ปริมาณ CO เพิ่มขึ้นในระบบ ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ำลงเนื่องจาก CO ไปปกคลุมพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้จากการทดสอบปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของเมทานอลและเอทิลีนไกลคอลในเฟสของน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3 พบว่าธรรมชาติของภาวะของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำแล้วเป็นภาวะที่เอื้อหนุนต่อการเกิดปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ทำให้สามารถลดปริมาณ CO ได้ (< 300 พีพีเอ็ม) และยังให้การเลือกเกิด H_2 เกือบร้อยละ 100 เมื่อเปรียบเทียบกับทางเลือกเกิดอัลเคน และเนื่องจากการเลือกเกิด H_2 จากการรีฟอร์มมิงเมทานอลและเอทิลีนไกลคอลไม่ขึ้นกับค่าการเปลี่ยน (Conversion) แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3 จะไม่เอื้อต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation reaction) ของ CO หรือ CO_2 ไปเป็นอัลเคน

2.3.3.3 ชนิดของสารป้อน

ภาพที่ 2.6 แสดงการทดสอบการเปรียบเทียบการเลือกเกิด H_2 ระหว่างสารป้อนแต่ละชนิดด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินาที่อุณหภูมิ 498 และ 538 เคลวิน โดยใช้สารป้อนคือ กลูโคส ซอบิทอล กลีเซอรอล เอทิลีนไกลคอล และเมทานอล พบว่าค่าการเลือกเกิด H_2 เพิ่มขึ้นตามลำดับดังนี้ กลูโคส < ซอบิทอล < กลีเซอรอล < เอทิลีนไกลคอล < เมทานอล (Cortright และคณะ 2002) และจากภาพที่ 2.6 ยังแสดงให้เห็นอีกว่าอุณหภูมิต่ำมีผลให้ค่าการเลือกเกิด H_2 สูงขึ้น ถึงแม้ว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของสารป้อนจะต่ำกว่าที่อุณหภูมิสูง ในขณะที่ค่าการเลือกเกิดอัลเคนมีแนวโน้มที่ตรงกันข้ามกับค่าการเลือกเกิด H_2 นอกจากนั้นสารป้อนชนิด ซอบิทอล กลีเซอรอล และเอทิลีนไกลคอลมีค่าร้อยละผลได้ของ H_2 สูงที่สุด และยังพบอีกว่าถึงแม้ว่าโมเลกุลของสารป้อนเหล่านี้แม้จะเป็นอนุพันธ์ที่เกิดจากแหล่งพลังงานหมุนเวียนและมีโมเลกุลหน้อยเล็กที่สุดคือกลูโคสเป็นองค์ประกอบ แต่เมื่อนำกลูโคสมาใช้ในการสังเคราะห์ไฮโดรเจนจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำก็ยังให้ผลที่ดีกว่าสารป้อนชนิดอื่นๆ และยังพบอีกว่า เมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของสารละลายกลูโคสจากร้อยละ 1 ถึง 10 โดยน้ำหนักจะทำให้ค่าร้อยละผลได้ของไฮโดรเจนลดลง อีกทั้งค่าการเลือกเกิด H_2 ของกลูโคสยังมีค่าน้อยกว่าสารป้อนชนิดอื่นๆ อีกด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าปฏิกิริยาการแตกสลาย (Decomposition reaction) ของกลูโคสเป็นปฏิกิริยาอันดับที่ 1 อัตราการแตกสลายของกลูโคสมี

ค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มค่าความเข้มข้นจากร้อยละ 1 ถึง 10 โดยน้ำหนัก ซึ่งสัมพันธ์กับข้อมูลในภาพที่ 2.7 โดยที่ใช้ค่าความเข้มข้นของสารป้อนร้อยละ 1 โดยน้ำหนักเพื่อที่จะลดอิทธิพลของปฏิกิริยาการแตกสลายเพื่อที่จะใช้เปรียบเทียบค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ทั้งนี้นอกจากจะเป็นการช่วยลดปริมาณของสารป้อนที่ใช้แล้วยังจะทำให้ได้ค่าร้อยละผลได้ของ H_2 ที่สูงอีกด้วย อีกทั้งยังพบว่าการใช้กลูโคสเป็นสารป้อนมีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่ไม่ต้องการให้เกิดมากกว่าการใช้สารป้อนชนิดอื่นๆ เช่น ซอบิทอล กลีเซอรอล เอทิลีนไกลคอล และเมทานอล



ภาพที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างการเลือกเกิด H_2 (วงกลม) และการเลือกเกิดอัลเคน (สี่เหลี่ยม) จากปฏิกิริยารีดอร์มิงในเฟสของน้ำของร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของ $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิ 498 เคลวิน (สัญลักษณ์ไม่ระบายสีและเส้นปะ) และที่อุณหภูมิ 538 เคลวิน (สัญลักษณ์ระบายสีและเส้นตรง) (Cortright และคณะ 2002)

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ

3.1.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ประกอบด้วย

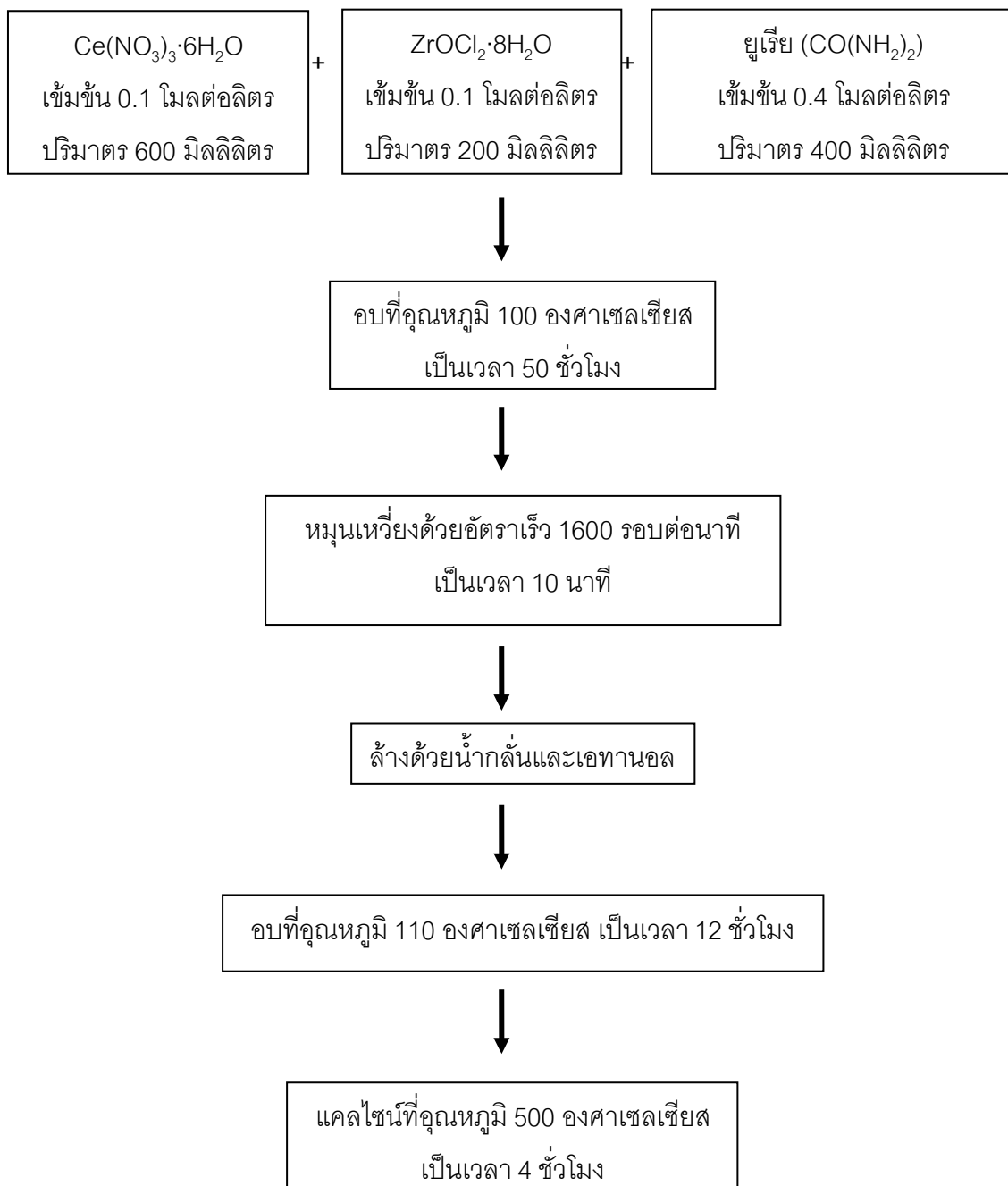
1. นิกเกิลไนเตรต ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, purum p.a. ($\geq 95\%$), Fluka Chemie A.G.)
2. อะลูมินาแบบอัลฟา ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Aldrich Chemical Company, Inc)
3. แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO , Aldrich Chemical Company, Inc)
4. ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2 , Degussa P25)
5. ซีเรียมไนเตรต (Cerous (III) nitrate ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) AR grade ($\geq 99\%$), Aldrich Chemical Company, Inc)
6. เซอร์โคเนียมคลอไรด์ (Zirconyl chloride octahydrate ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) AR grade ($\geq 99\%$), Fluka Chemie A.G.)
7. ยูเรีย ($(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ AR grade ($\geq 99\%$, Fluka Chemie A.G.)
8. เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), (96%, RCI Labscan]
9. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water, RCI Labscan)

3.1.2 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

(ก) การเตรียมตัวรองรับ

ตัวรองรับ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ MgO และ TiO_2 ทางการค้าสามารถนำมาใช้ได้ทันที ส่วนตัวรองรับ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ จะเตรียมโดยวิธียูเรียไฮโดรไลซิส (Pengpanich และคณะ 2002) โดยมีขั้นตอนการเตรียมแสดงดังภาพที่ 3.1 โดยมีรายละเอียดดังนี้

1. เตรียมสารละลายผสมระหว่าง $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ให้มีความเข้มข้นรวม 0.1 โมลต่อลิตร โดยมีอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Ce/Zr เท่ากับ 3
2. เตรียมสารละลายยูเรียให้มีความเข้มข้น 0.4 โมลต่อลิตร



ภาพที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับชนิด $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ โดยใช้วิธียูเรียไฮโดรไลซิส

- นำสารละลายที่ได้จากข้อ 1 และ 2 เทผสมกันใน Glass Schott Bottle ให้ได้อัตราส่วนระหว่างสารละลายเกลือโลหะกับยูเรียเท่ากับ 2:1 โดยปริมาตร โดยยูเรียทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

4. ออบ Glass Schott Bottle ที่บรรจุสารละลายในข้อ 3 ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาควบแน่น ในระหว่างนี้ สารละลายจะเกิดการรีฟลักซ์และเกิดเจล
5. เมื่อครบเวลาในการรีฟลักซ์ 50 ชั่วโมง แล้วนำสารละลายทิ้งไว้ให้เย็นที่ อุณหภูมิห้องแล้วจึงนำไปหมุนเหวี่ยง (Centrifuge) ด้วยอัตราเร็ว 1600 รอบ ต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที เพื่อแยกระหว่างเจลกับสารละลาย
6. นำเจลที่ได้ล้างด้วยน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร 2 ครั้ง แล้วจึงนำไปล้างตามด้วย เอทานอล 10 มิลลิลิตร อีกครั้ง
7. นำไปอบแห้งเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส แล้วจึงนำ ผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้ไปแคลไซน์ในบรรยากาศของอากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

(ข) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับชนิดต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, MgO และ TiO_2 เตรียมโดยวิธีการฝังเปียก (Impregnation) โดยละลายโลหะนิกเกิลความเข้มข้นร้อยละ 15 โดย น้ำหนักในน้ำปราศจากไอออน จากนั้นนำไปหยดบนตัวรองรับที่ต้องการ จากนั้นนำไปอบที่ อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

3.2 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.1 การวิเคราะห์โดยวิธี X-ray Diffraction (XRD)

การวิเคราะห์แบบรูป XRD (XRD pattern) เพื่อศึกษาการจัดโครงสร้างผลึกของสาร ตัวอย่าง ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Rigaku X-ray diffractometer ประกอบด้วย RINT 2000 wide angle goniometer และทองแดงเพื่อกำเนิดรังสี $\text{CuK}\alpha$ radiation (1.5406 Å) ใช้เครื่องกำเนิด ความต่างศักย์ (Generator voltage) 40 กิโลโวลต์ (kv) และเครื่องกำเนิดกระแส (Generator current) 30 มิลลิแอมป์ (mA) และใช้ตัวกรองนิกเกิลสำหรับกรอง $\text{K}\beta$ ค่าพารามิเตอร์สำหรับ goniometer คือ divergence slit = 1° (2θ) scattering slit = 1° (2θ) และ receiving slit = 0.3 มิลลิเมตร สแกนด้วยอัตราเร็ว 5° (2θ) ต่อนาที โดยสแกนขั้นละ 0.02° (2θ) จากช่วง 5° ถึง 90° (2θ)

3.2.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว (BET surface area)

พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไว้วิเคราะห์โดยวิธีบีตี่แบบ 5 จุด (Five-point BET method) โดยใช้เครื่อง Quantachrome Corporation Autosorb ก่อนการวิเคราะห์พื้นที่ผิวนำสารตัวอย่างไปให้ความร้อนภายใต้สุญญากาศที่อุณหภูมิ 523 เคลวิน นาน 4 ชั่วโมง จากนั้นนำมาวัดปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับบนพื้นที่ผิวที่ค่าความดันไอ ณ จุดสมดุล (P/P_0) จำนวน 5 ค่า คือ 0.1115 0.1615 0.2115 0.2615 และ 0.3115 โดยใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัวดูดซับที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน

ข้อมูลการดูดซับจะถูกนำมาคำนวณหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ดังสมการที่ (3.1)

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

โดย W = น้ำหนักของแก๊สที่ใช้ดูดซับ ณ ความดันสัมพัทธ์ P_0
 W_m = น้ำหนักของแก๊สที่ถูกดูดซับแบบชั้นเดียว
 C = ค่าคงที่

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

โดย A_{nitrogen} = พื้นที่ภาคตัดของโมเลกุลไนโตรเจนที่ 77 เคลวิน (0.162 ตารางนาโนเมตร)

$$MW_{\text{nitrogen}} = \text{น้ำหนักโมเลกุลของไนโตรเจน (28 กรัม/โมล)}$$

3.2.3 การศึกษาสมบัติการรีดักชัน

การศึกษาสมบัติการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้วิธี Temperature Programmed Reduction (TPR) โดยดูความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อทำปฏิกิริยากับแก๊สรีดิวซ์ โดยในงานวิจัยนี้ใช้แก๊ส H_2 เป็นแก๊สรีดิวซ์ การทดลองนี้ใช้เครื่องมือที่ประกอบขึ้น ปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นโดยใช้แก๊ส H_2 ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยปริมาตร มีแก๊สอาร์กอนเป็นตัวเฉื่อยจาก (Praxair (Thailand) Co., Ltd.) อัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่ออนาที อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่ออนาที จนถึงอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เมื่อเริ่มให้ความร้อนสารตัวอย่างถูก

รีดิวซ์ ปริมาณแก๊ส H_2 ที่ถูกใช้จะถูกวิเคราะห์โดย Thermal Conductivity Detector (TCD) โดยเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ

3.2.4 การวิเคราะห์การกระจายตัวของโลหะนิกเกิล

การวิเคราะห์การกระจายตัวของโลหะนิกเกิลดำเนินการโดยใช้เทคนิค H_2 Pulse Chemisorption ด้วยเครื่องที่ประกอบขึ้นเช่นเดียวกันกับการวิเคราะห์ในหัวข้อ 3.2.3 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 250 มิลลิกรัม ก่อนทำการวิเคราะห์ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ภายใต้บรรยากาศ H_2 ด้วยอัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และทำให้เย็นลงภายใต้บรรยากาศอาร์กอน ด้วยอัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที จนถึงอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส จากนั้นทำการวิเคราะห์โดยการปล่อยแก๊ส H_2 70 ไมโครลิตร ทุกๆ 5 นาที จำนวน 10 ครั้ง และทำการวิเคราะห์ปริมาณแก๊ส H_2 ที่ถูกใช้ไป ค่าการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลคำนวณจากปริมาณอะตอมไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับต่ออะตอมของโลหะนิกเกิลเท่ากับ 1:1

3.3 การทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยากับปฏิกิริยารีดิวซ์ของกลีเซอรอลในเฟสน้ำ

3.3.1 แก๊สที่ใช้

1. แก๊ส H_2 ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยปริมาตร โดยมีแก๊สไนโตรเจนเป็นตัวเจือจาง (N_2 95% + H_2 5% , Praxair (Thailand) Co., Ltd.) ใช้เป็นแก๊สรีดิวซ์
2. แก๊สไนโตรเจน (N_2 99.99% , Praxair (Thailand) Co., Ltd.) ใช้เป็นแก๊สทำความสะอาดของระบบ
3. แก๊สอาร์กอน (Ar 99.99%) (Praxair (Thailand) Co., Ltd.) ใช้เป็น carrier gas ที่ใช้ในเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี

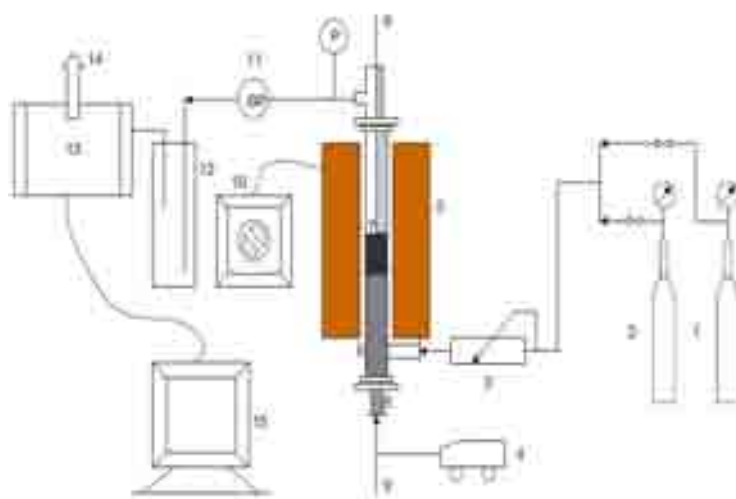
3.3.2 สารป้อน

สารละลายกลีเซอรอล (Glycerol 99%, puriss, Riedel-de Haën) ความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ในน้ำปราศจากไอออน

3.3.3 การทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีดิวซ์ของกลีเซอรอลในเฟสน้ำ

การทดสอบกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดิวซ์ในเฟสน้ำจะดำเนินการที่อุณหภูมิ 227 ถึง 247 องศาเซลเซียส ความดัน 29 ถึง 40 บาร์ ในเครื่องมือดังแสดงในภาพที่ 3.2 โดยระบบ

ประกอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่ทำด้วยท่อเหล็กไร้สนิมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกเท่ากับ 3/8 นิ้วภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 1 กรัม ของเหลวถูกป้อนเข้าสู่ระบบด้วยปั๊มแบบ HPLC (Teledyne 260D) เพื่อให้มีความเร็วสามมิติ (Space velocity) ของของเหลวเท่ากับ $0.36 \text{ ชั่วโมง}^{-1}$ กระแสป้อนเข้าประกอบด้วยสารละลายกลีเซอรอลร้อยละ 10 โดยน้ำหนักและแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาทีโดยใช้เครื่องควบคุมการไหล (Brooks instrument) ความดันของระบบถูกควบคุมโดยใช้ตัวควบคุมความดันต้านกลับ (Back pressure regulator) อุณหภูมิเครื่องปฏิกรณ์ของระบบใช้เตาเผาที่มีเครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Shinko) และวัดอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์โดยใช้ Thermocouple ชนิด K



ภาพที่ 3.2 ชุดอุปกรณ์และเครื่องมือการทดลองปฏิกิริยาฟิชเชอร์มิงในเฟสของน้ำของกลีเซอรอล (1) แก๊สไนโตรเจน (2) แก๊สไฮโดรเจน (3) ชุดควบคุมอัตราการไหลเข้าของแก๊สไนโตรเจน (4) ปั๊ม HPLC (5) เตาเผา (6) เครื่องปฏิกรณ์ (7) ตัวเร่งปฏิกิริยา (8) หัวฉีดสารป้อน (9) เครื่องมือวัดอุณหภูมิ (10) เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (11) เครื่องควบคุมความดัน (12) เครื่องควบคุมแน่น (13) เครื่องวิเคราะห์แก๊ส (14) ช่องระบาย (15) คอมพิวเตอร์

ก่อนทำการทดสอบปฏิกิริยาฟิชเชอร์มิงตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุในเครื่องปฏิกรณ์ จะถูกทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊ส H_2 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อัตราการไหล 60 มิลลิลิตรต่อนาที และทำให้ระบบเย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้อง ภายใต้บรรยากาศ N_2 ที่อัตราการไหล 60 มิลลิลิตรต่อนาที เมื่อทำการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา แก๊ส N_2 จะถูกป้อนเข้าสู่ระบบเพื่อทำความดันระบบให้อยู่ในระดับที่ต้องการ และให้ความร้อนระบบด้วยเตาเผา

จนได้คุณสมบัติที่ต้องการ จากนั้น ป้อนสารละลายกลีเซอรอลเข้มข้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักด้วยปั๊ม HPLC โดยที่กระแสขาออกจะผ่านเครื่องควบคุมแรงดันเพื่อแยกแยะระหว่างเฟสของเหลวและแก๊ส โดยชนิดและปริมาณของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ในของเหลวจะถูกวิเคราะห์โดยเครื่อง HPLC และชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์แก๊สขาออกจะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

3.3.4 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊ส

แก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะผ่านเข้าสู่คอลัมน์ซิลิกาเจลเพื่อจับน้ำแล้วจึงผ่านเข้าสู่เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีเพื่อวิเคราะห์ปริมาณแก๊ส H_2 , CO_2 , CO และ CH_4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้คือ เครื่องโครมาโทกราฟี Varian 3380 ฉีดแก๊สเข้าสู่คอลัมน์ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส คอลัมน์ที่ใช้เป็นของ J&W Scientific Incorporated แบบบรรจุ ขนาด $\frac{1}{4}$ นิ้ว ความยาว 3 ฟุต ชนิด CTR I อุณหภูมิของคอลัมน์ที่ใช้ 40 องศาเซลเซียส และใช้ตัวตรวจวัดแบบ Thermal conductivity detector (TCD) ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส

3.3.5 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว

การวิเคราะห์ปริมาณของเหลวถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) เครื่อง HPLC ที่ใช้คือเครื่อง HPLC ของ Waters 600E โดยภาวะในการวิเคราะห์คือ วัฏภาคหนึ่ง ได้แก่ คอลัมน์ C18 ชนิดวัฏภาคผันกลับ (C18 Reverse phase) ของ Phenomenix ขนาด 4.6×250 มิลลิเมตร บรรจุซิลิกาขนาดอนุภาค 5 ไมโครเมตร รุ่น Synergi วัฏภาคเคลื่อนที่ ได้แก่ สารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 5 มิลลิโมลต่อลิตร อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที และตัวตรวจวัดสัญญาณ ได้แก่ ตัวตรวจวัดสัญญาณความแตกต่างของดรรชนีหักเห (Refractive index, RI)

ค่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล ค่าการเลือกเกิด 1,2-โพรเพนไดออล และค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของเหลว สามารถคำนวณดังสมการที่ (3.2) (3.3) และ (3.4) ตามลำดับ

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล} = \left(\frac{C_{Gi} - C_{Gt}}{C_{Gi}} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

$$\text{ร้อยละการเลือกเกิด 1,2-โพรเพนไดออล} = \left(\frac{C_{Pt}}{C_{Gi} - C_{Gt}} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

$$\text{ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของเหลว} = 100 - \text{ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์แก๊ส} \quad (3.4)$$

$$\text{โดยที่ ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์แก๊ส} = \left(\frac{C_{CO_2} + C_{CH_4} + C_{CO}}{(C_{Gi} - C_{Gt}) \times 3} \right) \times 100 \quad (3.5)$$

- เมื่อ C_{Gt} คือ ความเข้มข้นของกลีเซอรอลเริ่มต้น (โมลต่อลิตร)
 C_{Gt} คือ ความเข้มข้นของกลีเซอรอล ณ เวลา t (โมลต่อลิตร)
 C_{Pt} คือ ความเข้มข้นของ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้น ณ เวลา t (โมลต่อลิตร)
 C_{H_2} คือ ความเข้มข้นของไฮโดรเจน (โมลต่อลิตร)
 C_{CO_2} คือ ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ (โมลต่อลิตร)
 C_{CH_4} คือ ความเข้มข้นของมีเทน (โมลต่อลิตร)
 C_{CO} คือ ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ (โมลต่อลิตร)

และอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สสามารถคำนวณได้ดังสมการที่ (3.6)

$$\text{อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊ส} = \frac{Y_i \times F_{out} \times P}{R \times T} \quad (3.6)$$

- เมื่อ Y_i คือ เศษส่วนโมลของผลิตภัณฑ์แก๊สขาออก
 F_{out} คือ อัตราการไหลของกระแสขาออก (มิลลิเมตรต่อนาที)
 P คือ ความดันบรรยากาศ (1 บรรยากาศ)
 T คือ อุณหภูมิห้อง (298 เคลวิน)
 R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (82 บรรยากาศ \times มิลลิเมตร \times โมล⁻¹ \times เคลวิน⁻¹)

3.3.6 ตัวแปรที่ศึกษา

การศึกษาผลของตัวแปรต่างๆของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสน้ำของกลีเซอรอลประกอบด้วย

3.3.6.1 ตัวรองรับโลหะนิกเกิล

เพื่อศึกษาผลของตัวรองรับโลหะนิกเกิลต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสน้ำของกลีเซอรอลที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันของระบบต่อความดันไอน้ำอิ่มตัว ($P_{ระบบ}/P_{ไอน้ำอิ่มตัว}$) เท่ากับ 1.1 (29 บาร์) โดยตัวรองรับที่ศึกษาได้แก่ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, MgO และ TiO_2

3.3.6.2 อุณหภูมิและความดัน

เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิและความดันต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสน้ำของกลีเซอรอล โดยอุณหภูมิและความดันที่ศึกษาอยู่ในช่วง 227 ถึง 247 องศาเซลเซียส และ 29 ถึง 40 บาร์ ตามลำดับ โดยให้มีความดันของระบบต่อความดันไอน้ำอิ่มตัวของไอน้ำ ($P_{ระบบ}/P_{ไอน้ำอิ่มตัว}$) เท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5

บทที่ 4

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวบีเอทีและร้อยละการกระจายตัวของโลหะนิกเกิล

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

ตารางที่ 4.1 ร้อยละการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลและพื้นที่ผิวบีเอทีของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ

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

4.1.2 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึก

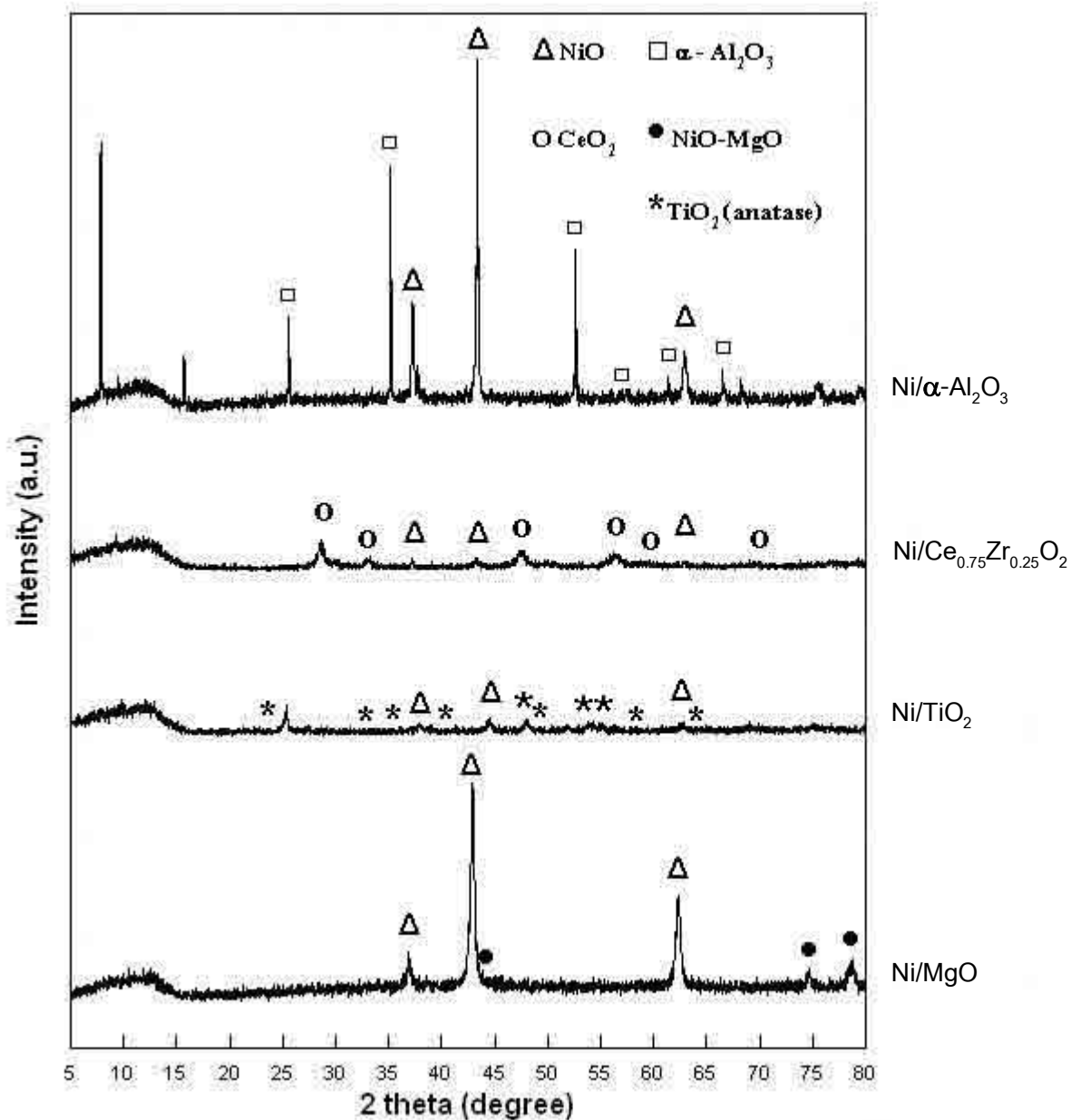
ลักษณะโครงสร้างผลึกแสดงดังภาพที่ 4.1 เมื่อพิจารณาแบบรูป XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, MgO และ TiO_2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดปรากฏพีคที่ 2θ ประมาณ 37° , 43° และ 63° ซึ่งตรงกับพีคของ NiO (JCPDS 78-0643) อย่างไรก็ตามลักษณะแบบรูป XRD ของ NiO บนตัวรองรับแต่ละชนิดมีความแตกต่างกัน เมื่อพิจารณาแบบรูป XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ พบว่าพีค NiO ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 37° , 43° และ 53° มี

ขนาดพีกที่ชัดเจนแสดงให้เห็นว่าขนาดอนุภาคของโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับนี้มีขนาดใหญ่และการกระจายตัวของโลหะต่ำซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของโลหะ นอกจากนี้ยังพบพีกที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25° 35° 52.5° 57° 61° และ 67° ซึ่งเป็นลักษณะแบบรูป XRD ของ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ แสดงให้เห็นว่าโลหะนิกเกิลที่เติมลงไปไม่มีผลต่อโครงสร้างผลึกของตัวรองรับ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

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

แบบรูป XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/TiO₂ ปรากฏพีก 2θ ที่ประมาณ 37° 43° และ 63° ของ NiO เช่นเดียวกันแต่มีขนาดพีกที่เล็กกว่า และปรากฏพีกที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25.3° 38° 48° 55° และ 78.8° ซึ่งแสดงลักษณะโครงสร้างของ TiO₂ ที่มีการจัดโครงสร้างผลึกในเฟสอนาเทส (Yan และคณะ 2003) แสดงให้เห็นว่าโลหะนิกเกิลกระจายตัวบนตัวรองรับ TiO₂ ได้ดี

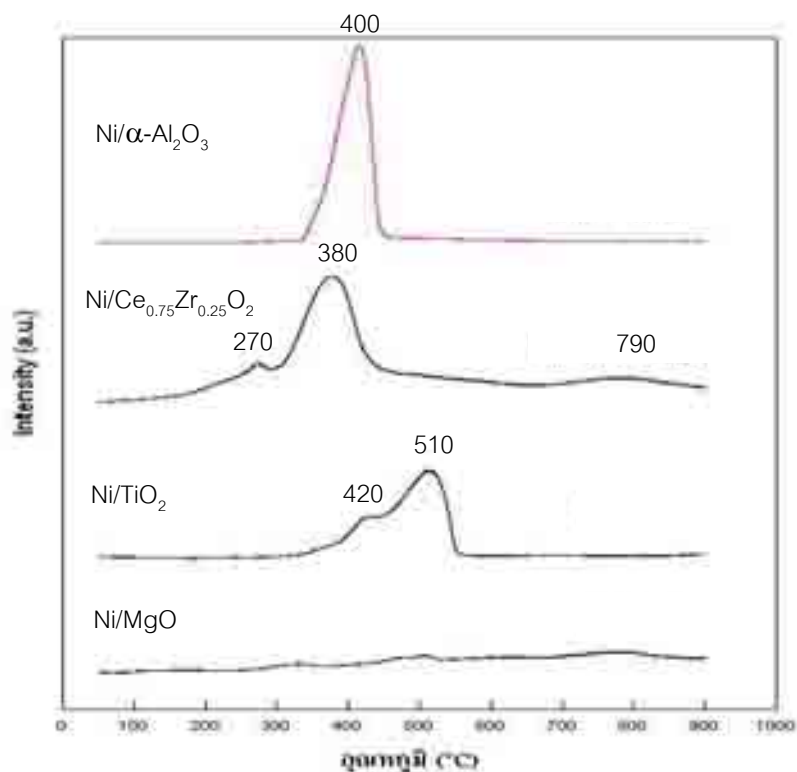
เมื่อพิจารณาแบบรูป XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ พบพีกของซีเรียมออกไซด์ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 29° 33° 48° 56° 60° และ 70° แสดงระนาบ (111) (200) (220) (311) (222) และ (400) ของอะตอมซีเรียมตามลำดับ ซึ่งเป็นระนาบหลักที่แสดงถึงการจัดโครงสร้างผลึกแบบฟลูออไรต์ และเป็นรูปแบบหนึ่งของการจัดผลึกแบบ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



ภาพที่ 4.1 แบบรูป XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ

4.1.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติรีดักชัน

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



ภาพที่ 4.2 H_2 -TPR profile ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ

รองรับ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ปรากฏพีก 3 พีกที่อุณหภูมิ 270 380 และ 790 องศาเซลเซียส โดยพีกที่ตำแหน่งอุณหภูมิ 270 และ 380 องศาเซลเซียส แสดงการรีดิวซ์ของ NiO บนพื้นผิวตัวรองรับ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ และ NiO ที่เกิดอันตรกิริยากับตัวรองรับ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ตามลำดับ และพีกที่ตำแหน่งอุณหภูมิประมาณ 790 องศาเซลเซียส แสดงถึงการรีดิวซ์ของออกซิเจนในมวลรวม (Bulk oxygen) ของตัวรองรับ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (Fornasiero และคณะ 1996; และ Trovarelli 1996) อย่างไรก็ตามพบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ของ NiO บนตัวรองรับ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ต่ำกว่าของสารมาตรฐาน NiO แสดงให้เห็นว่า NiO ที่เกิดอันตรกิริยากับตัวรองรับ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ทำให้เกิดการรีดิวซ์ของ NiO เป็น Ni อย่างสมบูรณ์ได้ง่ายขึ้น เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MgO พบว่าเกิดพีกที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าอุณหภูมิของการรีดิวซ์ของสารมาตรฐาน NiO ทั้งนี้เนื่องจากการเกิดโลหะผสมระหว่าง NiO-MgO ซึ่งสอดคล้องกับผลของแบบแผน XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MgO จึงทำให้เกิดการรีดิวซ์ยากขึ้น และเมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/TiO₂ พบพีกที่ตำแหน่งอุณหภูมิประมาณ 420 และ 510 องศาเซลเซียส โดยที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส สันนิษฐานว่าเป็นพีกแสดงการรีดิวซ์ของ NiO ในขณะที่พีกที่อุณหภูมิ 510 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าอุณหภูมิของการรีดิวซ์ NiO แสดงถึงการเกิด

อันตรกิริยาระหว่าง NiO และ TiO₂ จึงทำให้การรีดิวซ์ของนิกเกิลยากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาของ (Adhikari และคณะ 2008) แสดงให้เห็นว่าโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับ TiO₂ จะแสดงอันตรกิริยาสูง

4.2 การศึกษาปฏิกิริยารีดิวซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำ

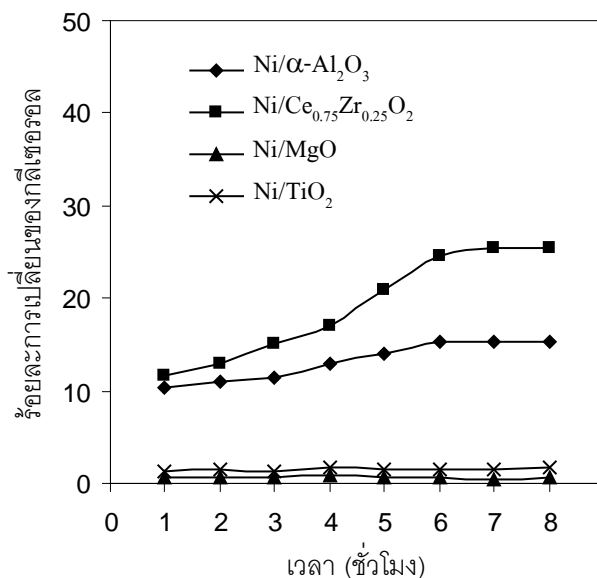
4.2.1 ผลของตัวรองรับโลหะนิกเกิล

4.2.1.1 ผลของตัวรองรับโลหะนิกเกิลต่อร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล

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

เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ กับ Ni/α-Al₂O₃ พบว่า Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลสูงกว่า Ni/α-Al₂O₃ กล่าวคือร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลมีค่าประมาณ 25 เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ที่เวลา 6 ชั่วโมง ในขณะที่ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลมีค่าประมาณ 15 เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/α-Al₂O₃ ที่เวลาเดียวกัน ทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ มีการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลสูง และพื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยาที่มากกว่า นอกจากนี้ยังเป็นผลมาจากสมบัติรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/α-Al₂O₃ กล่าวคือกลีเซอรอลเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลอาศัยการสร้างพันธะระหว่างโลหะนิกเกิลกับคาร์บอน และ / หรือ โลหะนิกเกิลกับออกซิเจน การที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ แสดงสมบัติรีดักชันดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/α-Al₂O₃ ทำให้โลหะนิกเกิลบนตัวรองรับ Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ อยู่ในรูปที่ว่องไว (Ni⁰)

ได้ง่ายขึ้น ส่งผลให้โอกาสที่กลีเซอรอลจะเข้าทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวของโลหะนิกเกิลเกิดมากขึ้น จึงแสดง กัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้มากกว่า



ภาพที่ 4.3 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำ โดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ที่ภาวะอุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และ อัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิมิตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 (29 บาร์)

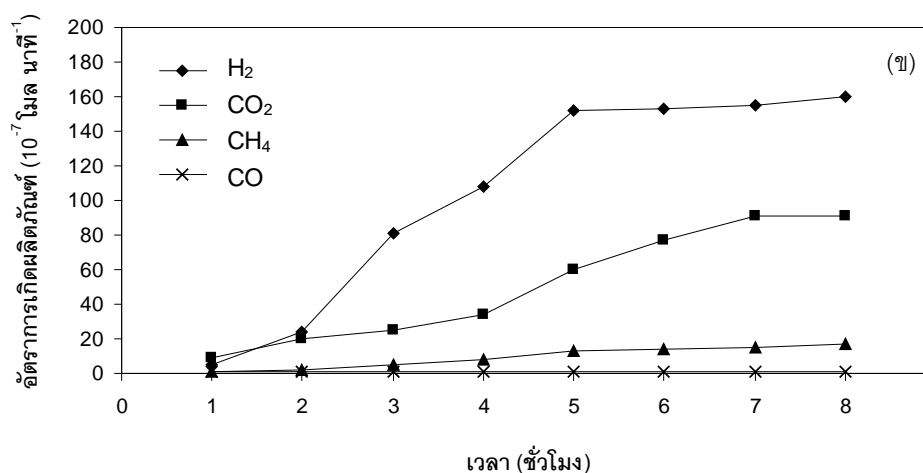
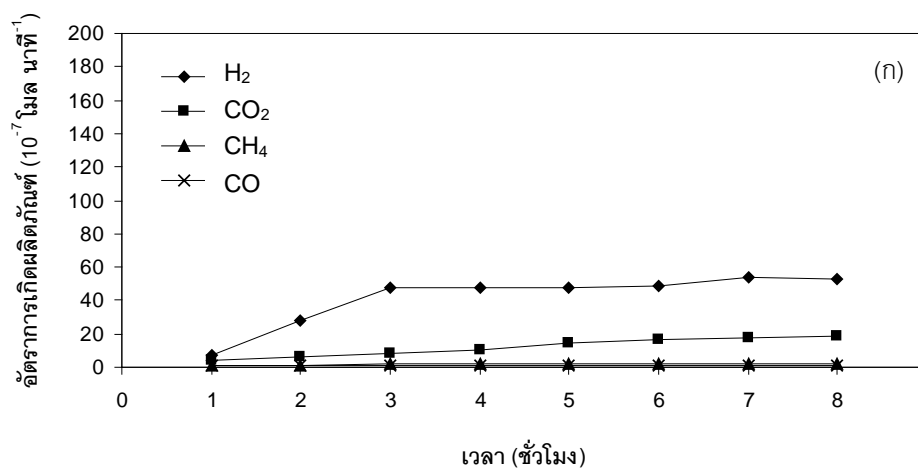
4.2.1.2 ผลของตัวรองรับโลหะนิกเกิลต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊ส และการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของเหลว

ภาพที่ 4.4 แสดงอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำ บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียสและ อัตราส่วนของความดันระบบคือ ความดันอิมิตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 (29 บาร์) พบว่า ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/α-Al₂O₃ และ Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ มีผลิตภัณฑ์แก๊สเกิดขึ้นคือ H₂, CO₂, CH₄ และ CO และเมื่อพิจารณาอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/α-Al₂O₃ พบว่าอัตราการเกิด H₂, CO₂, CH₄ และ CO มีค่าเฉลี่ยในชั่วโมงที่ 6 ถึง 8 คือ 5.2, 2.8, 0.2 และ 0.1 ไมโครโมล นาที⁻¹ ตามลำดับ และบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ มีค่าเฉลี่ยในชั่วโมงที่ 6 ถึง 8 คือ 15.6, 8.6, 1.5 และ 0.1 ไมโครโมล นาที⁻¹ ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาอัตราส่วนของ H₂/CO₂ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/α-Al₂O₃ และ Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ พบว่ามีค่าแตกต่างจากค่าอัตราส่วนของ H₂/CO₂ ตามสมการรีฟอร์มมิงของ กลีเซอรอล คือ 7/3 (ประมาณ

2.3) โดยที่อัตราส่วนของ H_2/CO_2 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/\alpha-Al_2O_3$ และ $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ คือ 2.9 และ 1.8 ตามลำดับ แสดงว่าไม่เพียงแต่เกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำเท่านั้น แต่ยังสามารถเกิดปฏิกิริยาอื่น ๆ ร่วมอีกด้วย โดยกลีเซอรอลสามารถเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันและ / หรือ ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันหรือดีไฮโดรจีเนชันเกิดผลิตภัณฑ์เป็น H_2 และของเหลว เช่น เมทานอล เอทานอล อะซิโตน กรดแอซิติค โพรพิลีนไกลคอล และ ไดกลีเซอรอล เป็นต้น (Luo และคณะ 2008) และสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wawrzetz และคณะ (2010) ซึ่งพบว่า H_2 ที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาจะถูกใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของสารมัธยันต์ที่เกิดจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของกลีเซอรอลแล้วเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลว เช่น ไฮดรอกซีอะซีโตน (Hydroxyacetone) หรือ 3-ไฮดรอกซีโพรพานาล (3-Hydroxypropanal) เป็นต้น

นอกจากนี้ยังพบว่าอัตราการเกิด CO จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/\alpha-Al_2O_3$ และ $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ มีค่าน้อยมาก ทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลไม่ได้มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ แม้ว่าทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำซึ่งเป็นภาวะที่สนับสนุนการเกิดปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเมทานเนชันของ CO และ/หรือ CO_2 กับ H_2 จึงทำให้อัตราการเกิด CO ต่ำและเกิด CH_4 เป็นผลิตภัณฑ์แก๊สร่วมด้วย (Cortright และคณะ 2002)

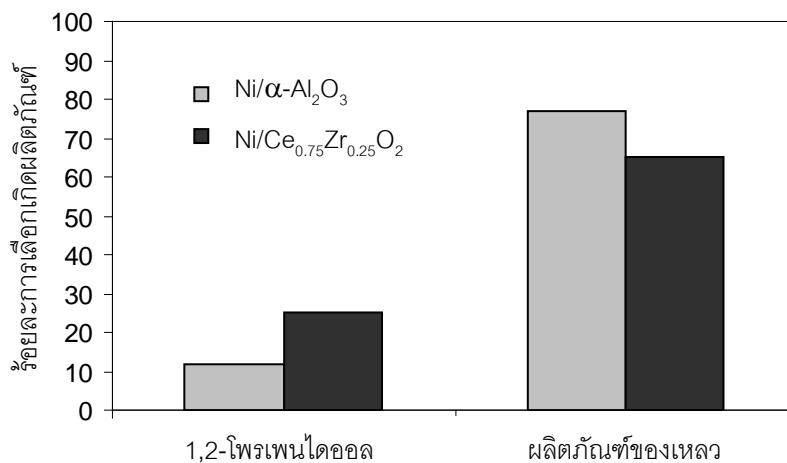
เมื่อเปรียบเทียบ อัตราการเกิด ผลิตภัณฑ์แก๊สระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/\alpha-Al_2O_3$ และ $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/\alpha-Al_2O_3$ ให้อัตราการเกิด H_2 CO_2 และ CH_4 ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ทั้งนี้เนื่องจาก CeO_2 ในสารละลายของแข็ง $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ช่วยสนับสนุนปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ร่วมกับปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ (Formasiero และคณะ 1996) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ได้ผลิตภัณฑ์แก๊สหลักคือ H_2 และ CO_2 อีกทั้ง H_2 ส่วนหนึ่งที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ สามารถทำปฏิกิริยากับ CO และ/หรือ CO_2 ได้เป็น CH_4 (Trovarelli 1996) เป็นผลทำให้อัตราการเกิด CH_4 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ สูงกว่า $Ni/\alpha-Al_2O_3$ และเนื่องจากภาวะของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสน้ำเหมาะกับการเกิดปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ทำให้สามารถลดปริมาณ CO เป็นผลให้อัตราการเกิด CO ของทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/\alpha-Al_2O_3$ และ $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ มีปริมาณน้อย



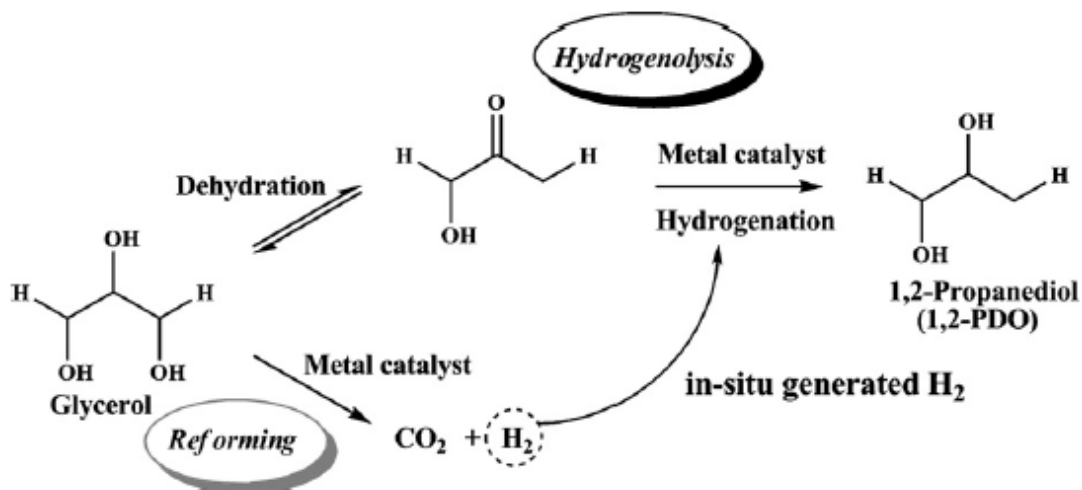
ภาพที่ 4.4 อัตราการเกิด ผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Ni/ α -Al₂O₃ และ (ข) Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิมตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 (29 บาร์)

ผลของร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ของเหลวจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส ความดัน 29 บาร์ แสดงดังภาพที่ 4.5 พบว่าร้อยละการเลือกเกิด 1,2-โพรเพนไดออลจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ α -Al₂O₃ คือร้อยละ 12 ซึ่งมีค่าต่ำกว่าที่ได้จากปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ คือ ร้อยละ 25 ดังนั้นการที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ให้อัตราการเกิดของ H₂ CO₂ และ CH₄ สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ α -Al₂O₃ แสดง

ว่านอกจาก H₂ ส่วนหนึ่งที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ สามารถทำปฏิกิริยากับ CO และ/หรือ CO₂ ได้เป็น CH₄ แล้ว ยังสามารถใช้ร่วมกับปฏิกิริยาการเกิด 1,2 โพรเพนไดออลได้อีกด้วย (Roy และคณะ 2010) ซึ่งแนวทางการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังภาพที่ 4.6



ภาพที่ 4.5 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของเหลวจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/α-Al₂O₃ และ Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิมิตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 (29 บาร์)

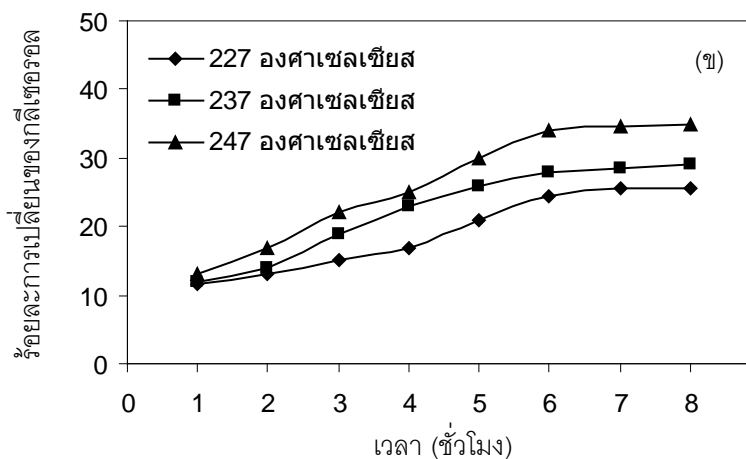
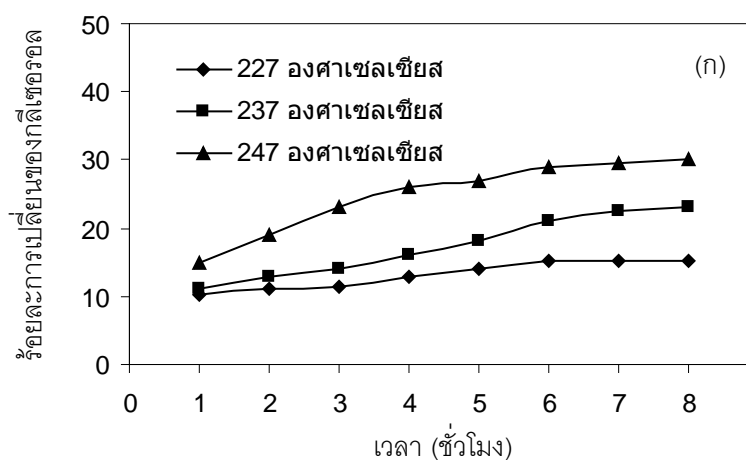


ภาพที่ 4.6 ปฏิกิริยาการเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็น 1,2-โพรเพนไดออล (Roy และคณะ 2010)

4.2.2 ผลของอุณหภูมิ

4.2.2.1 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล

ภาพที่ 4.7 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลที่อุณหภูมิ 227 ถึง 247 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ในช่วงเวลา 1 ถึง 8 ชั่วโมง



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

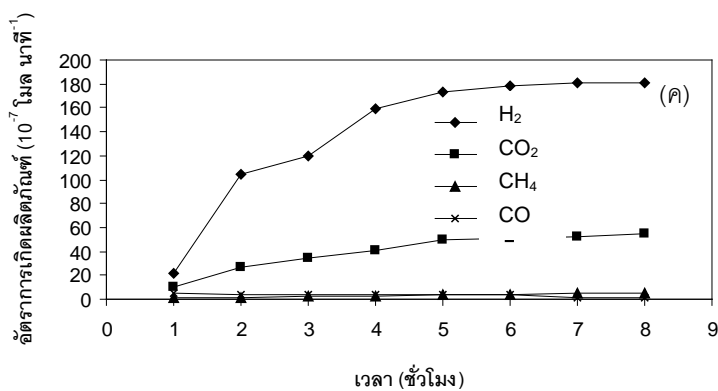
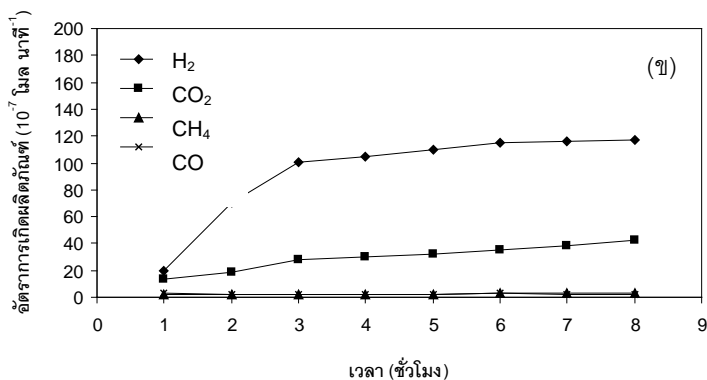
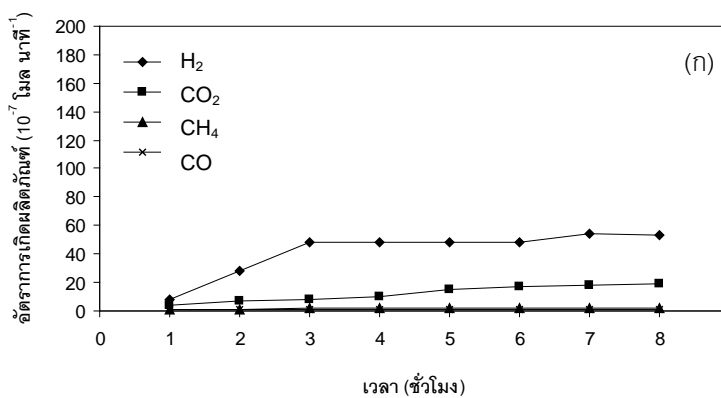
พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำเป็นปฏิกิริยาชนิดดูดความร้อน (Luo และคณะ 2007) ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิของระบบสูงขึ้นทำให้ปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดได้ดีขึ้น

4.2.2.2 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของเหลว

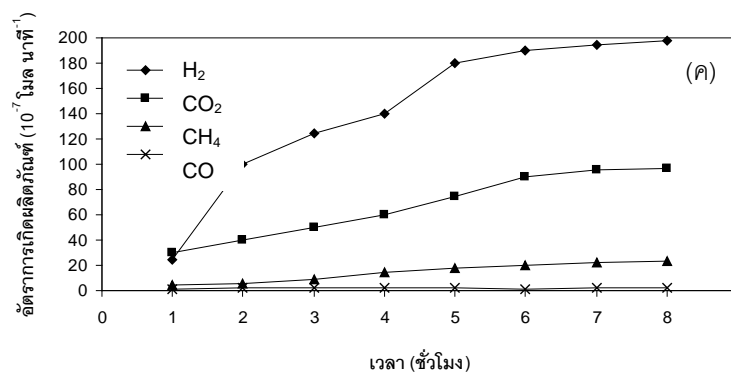
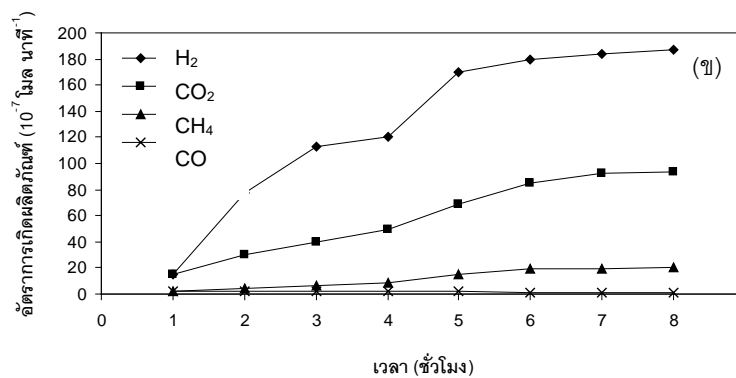
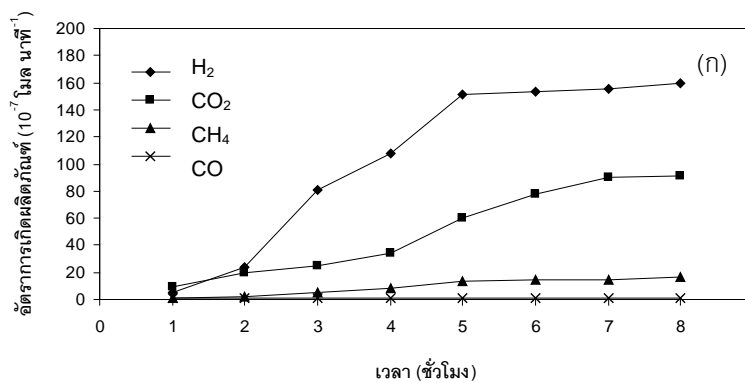
ภาพที่ 4.8 และ 4.9 แสดงผลของอุณหภูมิต่อ อัตราการเกิด ผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ตามลำดับ โดยศึกษาอุณหภูมิในช่วง 227 ถึง 247 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิมพัชของไอน้ำเท่ากับ 1.1 พบว่าผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิ 227 237 และ 247 องศาเซลเซียส คือ H_2 CO_2 CH_4 และ CO โดยที่อัตราการเกิด H_2 CO_2 CH_4 และ CO จากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ มีค่าเฉลี่ยในช่วงเวลา 6 ถึง 8 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส เท่ากับ 5.2 1.8 0.2 และ 0.1 ไมโครโมล นาที⁻¹ ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 237 องศาเซลเซียส เท่ากับ 11.6 3.9 0.3 และ 0.2 ไมโครโมล นาที⁻¹ ตามลำดับ และที่อุณหภูมิ 247 องศาเซลเซียส เท่ากับ 18.0 5.3 0.5 และ 0.2 ไมโครโมล นาที⁻¹ ตามลำดับ

ในขณะที่ อัตราการเกิด H_2 CO_2 CH_4 และ CO จากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ มีค่าเฉลี่ยในช่วงเวลา 6 ถึง 8 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส เท่ากับ 15.6 8.6 1.5 และ 0.1 ไมโครโมล นาที⁻¹ ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 237 องศาเซลเซียส เท่ากับ 18.4 9.0 1.9 และ 0.1 ไมโครโมล นาที⁻¹ ตามลำดับ และที่อุณหภูมิ 247 องศาเซลเซียส เท่ากับ 19.4 9.4 2.2 และ 0.1 ไมโครโมล นาที⁻¹ ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิต่อ อัตราการเกิด ของผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น อัตราการเกิด H_2 CO_2 และ CH_4 มีค่าเพิ่มขึ้น และ อัตราการเกิด ของ CO มีค่าประมาณ 0.1 ไมโครโมล นาที⁻¹ เนื่องจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำเป็นปฏิกิริยาชนิดดูดความร้อน ดังนั้นตามสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์เมื่ออุณหภูมิของระบบสูงขึ้นจึงทำให้ปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดได้ดีขึ้นทำให้ได้ผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้น

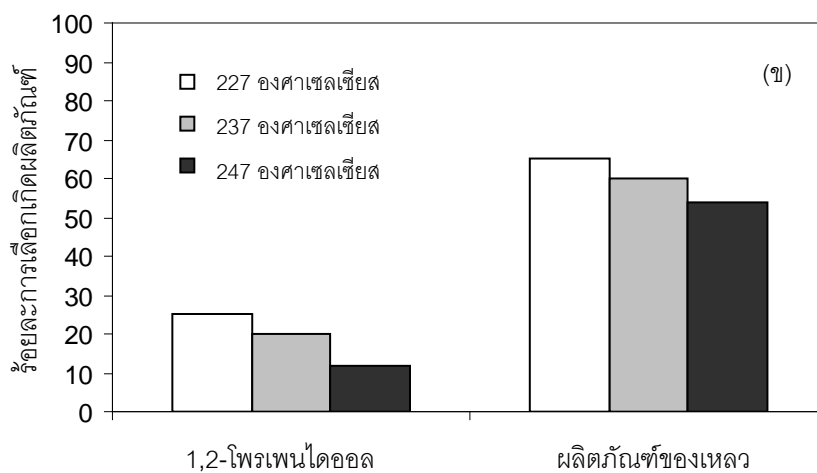
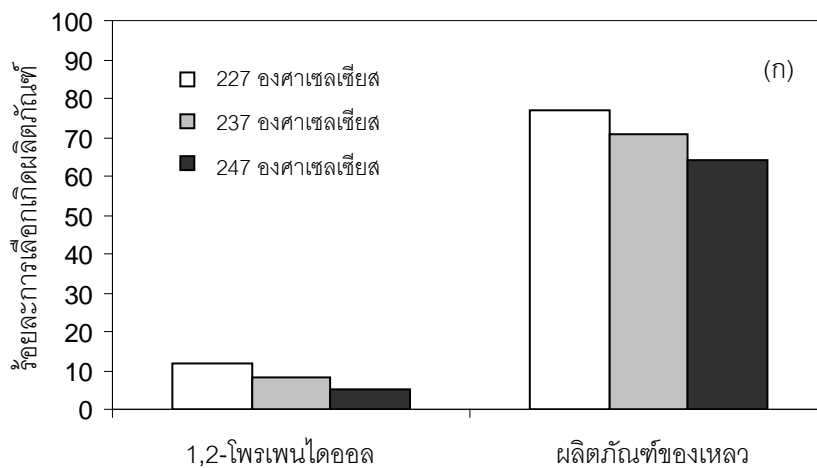


ภาพที่ 4.8 อัตราการเกิด ผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบน ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ α -Al₂O₃ ที่อุณหภูมิ (ก) 227 (ข) 237 และ (ค) 247 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไออิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1



ภาพที่ 4.9 อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิ (ก) 227 (ข) 237 และ (ค) 247 องศาเซลเซียสตามลำดับ และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไออิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1

จากภาพที่ 4.10 แสดงร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของเหลวจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิ 227 237 และ 247 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนความดันระบบต่อความดันอิมิตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 ของค่าเฉลี่ยในช่วงเวลาที่ 6 ถึง 8



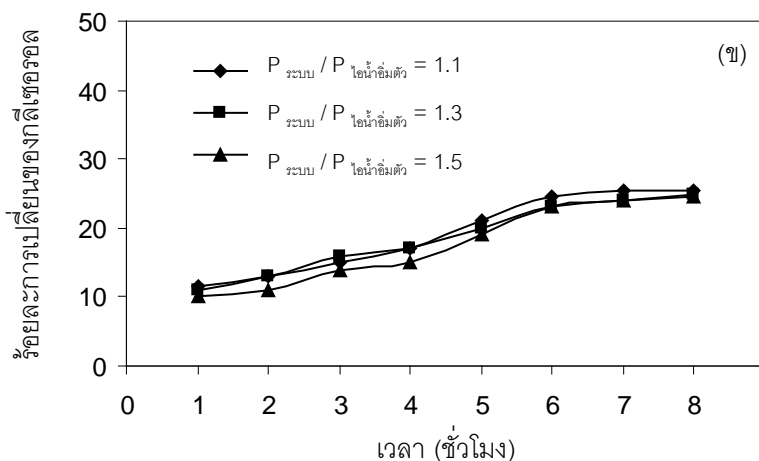
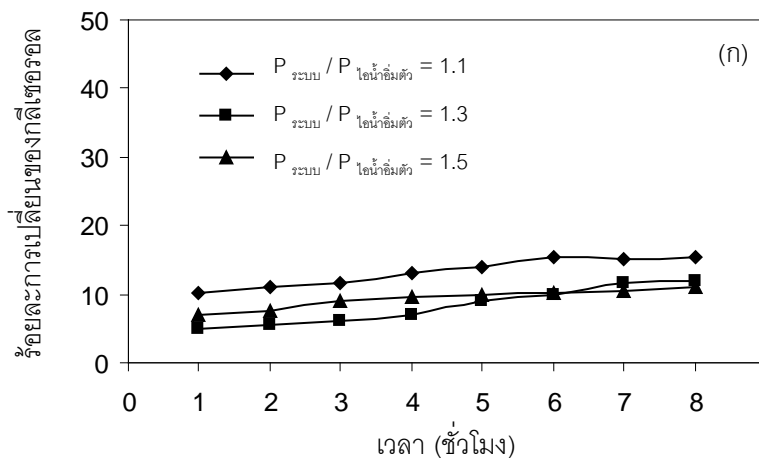
ภาพที่ 4.10 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของเหลว จากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ (ข) $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิ 227 237 และ 247 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิมิตัวของไอน้ำเท่ากับ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

พบว่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ 1,2-โพรเพนไดออลจากปฏิกิริยารีดอร์มิงของ กลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ มีค่า 12.8 และ 5 ที่อุณหภูมิ 227, 237 และ 247 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ในขณะที่ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ 1,2-โพรเพนไดออลจากปฏิกิริยารีดอร์มิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ มีค่า 25.20 และ 12 ที่อุณหภูมิ 227, 237 และ 247 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าค่าร้อยละความจำเพาะของการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ 1,2-โพรเพนไดออลมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปของผลิตภัณฑ์ 1,2-โพรเพนไดออลที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสลดลง ทำให้การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็น 1,2-โพรเพนไดออลลดลง อีกทั้งยังสังเกตว่าอัตราการเกิดของ CH_4 เพิ่มมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งแสดงว่าปฏิกิริยามาแทนชันมีความว่องไวมากขึ้น ทำให้สันนิษฐานได้ว่า H_2 ที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยารีดอร์มิงถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาร่วมกับ CO และ/หรือ CO_2 เกิดผลิตภัณฑ์เป็น CH_4 มากกว่าที่จะถูกใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสเพื่อเกิดผลิตภัณฑ์เป็น 1,2-โพรเพนไดออล (Roy และคณะ 2010)

4.2.3 ผลของความดัน

4.2.3.1 ผลของความดันต่อร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล

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

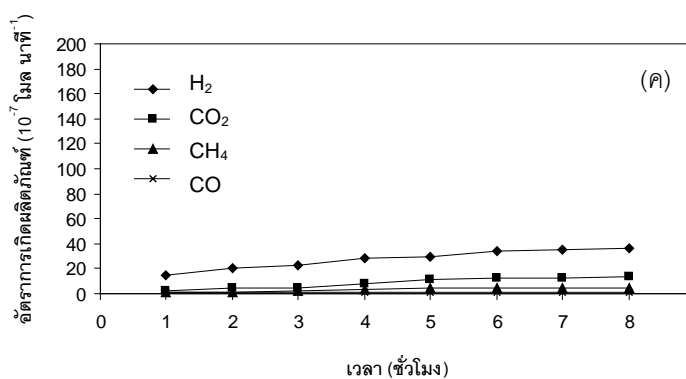
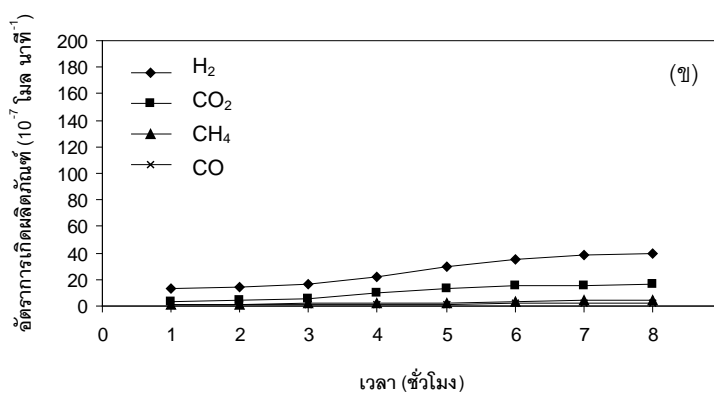
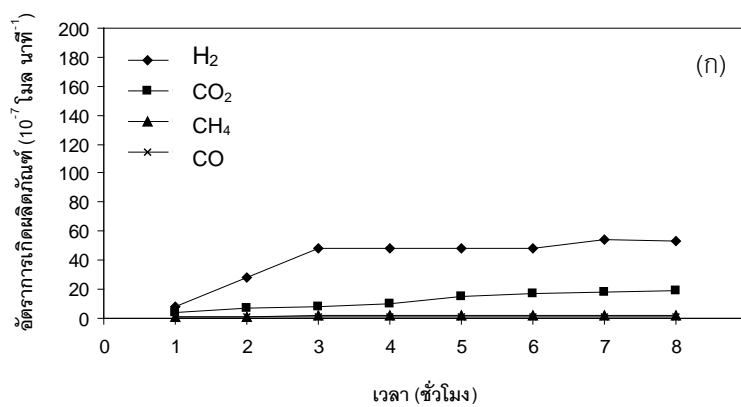


ภาพที่ 4.11 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลที่ภาวะอุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิมตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5 จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ (ข) $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$

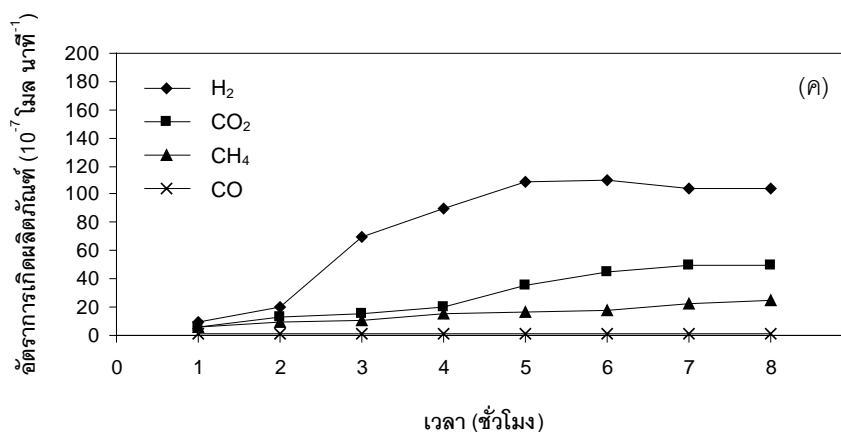
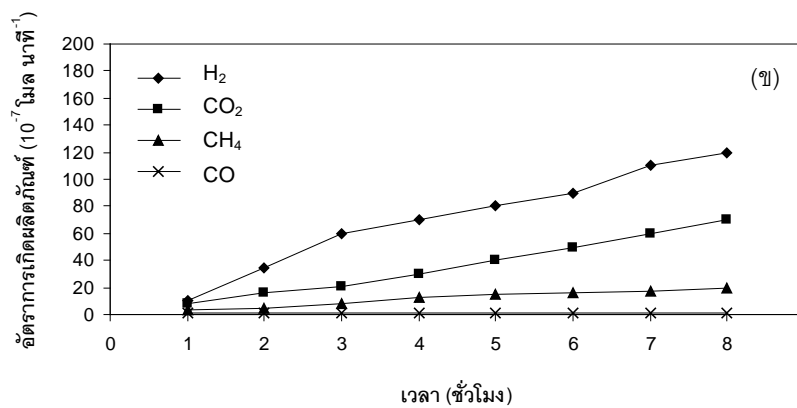
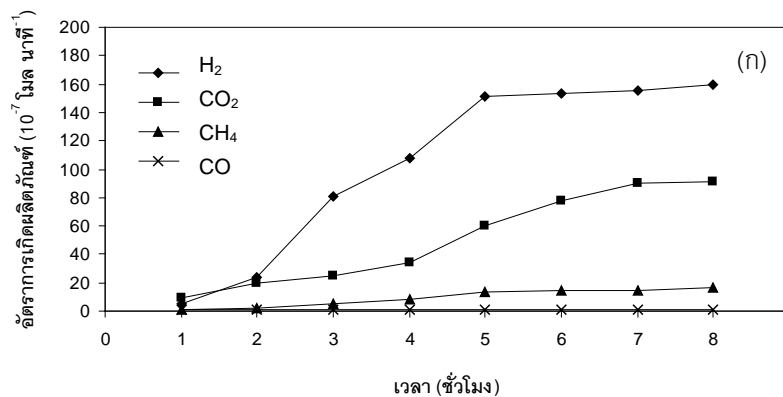
4.2.3.2 ผลของความดันต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของเหลว

ภาพที่ 4.12 และ 4.13 แสดงผลของความดันต่อการอัตราการเกิด ของผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ตามลำดับ โดยศึกษาความดันในช่วงอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิมตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 ถึง 1.5 ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส พบว่าผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ

$\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ที่อัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไอเริ่มต้นของไอน้ำเท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5 คือ H_2 CO_2 CH_4 และ CO โดยค่าเฉลี่ยของ อัตราการเกิด H_2 ในช่วงเวลา 6 ถึง 8 ชั่วโมงจาก ปฏิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 5.2 3.8 และ 3.5 ไมโครโมล นาที่⁻¹ ตามลำดับ ค่าเฉลี่ย ของอัตราการเกิด CO_2 เท่ากับ 1.8 1.5 และ 1.3 ไมโครโมล นาที่⁻¹ ค่าเฉลี่ยของอัตราการเกิด CH_4 เท่ากับ 0.1 0.4 และ 0.5 ไมโครโมล นาที่⁻¹ ที่อัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไอเริ่มต้นเท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5 ตามลำดับ ค่าเฉลี่ย อัตราการเกิด CO มีค่าประมาณ 0.1 ไมโครโมล นาที่⁻¹ ทุกอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไอน้ำเริ่มต้น ในขณะที่ค่าเฉลี่ยของ อัตราการเกิด H_2 ในช่วงเวลา 6 ถึง 8 ชั่วโมงจากปฏิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิริยา $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ เท่ากับ 15.6 10.7 และ 10.6 ไมโครโมล นาที่⁻¹ ตามลำดับ ค่าเฉลี่ยของอัตราการเกิด CO_2 เท่ากับ 8.6 6.0 และ 4.8 ไมโครโมล นาที่⁻¹ ค่าเฉลี่ยของอัตราการเกิด CH_4 เท่ากับ 1.5 1.8 และ 2.2 ไมโครโมล นาที่⁻¹ ที่อัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไอน้ำเริ่มต้นเท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5 ตามลำดับ ในขณะที่ค่าเฉลี่ย ของอัตราการเกิด CO มีค่าประมาณ 0.1 ไมโครโมล นาที่⁻¹ ทุกอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไอน้ำเริ่มต้น จากผลดังกล่าวพบว่า เมื่อความดันของระบบสูงขึ้น อัตราการเกิด H_2 และ CO_2 มีค่าลดลง ในขณะที่ อัตราการเกิด CH_4 เพิ่มขึ้น เนื่องจากปฏิริยาเมทาเนชันของ H_2 และ CO_2 ($4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) เป็นปฏิริยาที่มีปริมาตรหรือโมลรวมของสารตั้งต้นมากกว่าผลิตภัณฑ์ ดังนั้นจากสมมติทางเทอร์โมไดนามิกส์ เมื่อเพิ่มความดันของระบบจึงส่งผลให้ปฏิริยาเมทาเนชันเกิดได้ดีขึ้น ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์แก๊ส CH_4 เพิ่มขึ้น และได้ผลิตภัณฑ์แก๊สลดลง

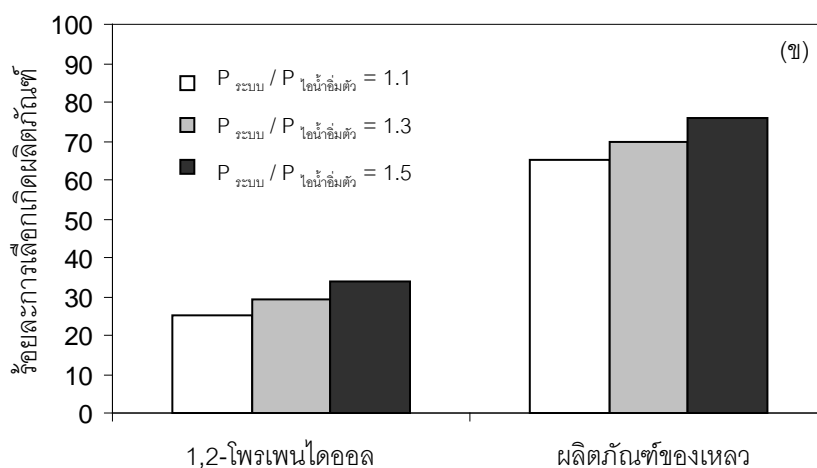
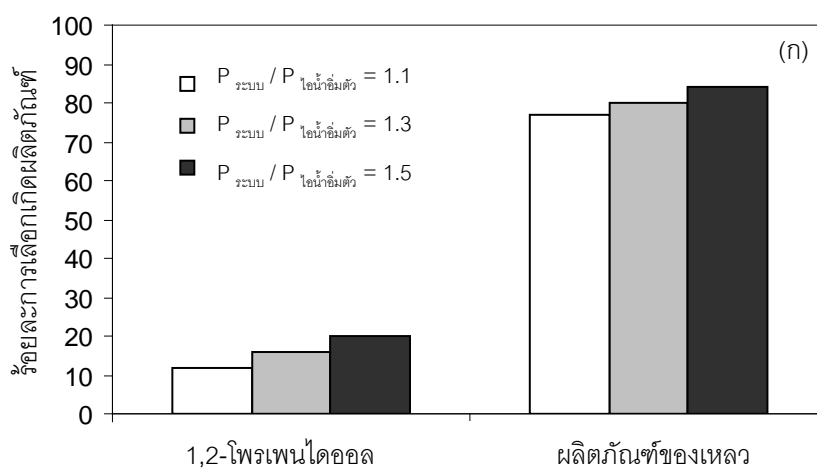


ภาพที่ 4.12 อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สจากปฏิกิริยารีดอร์มิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ α -Al₂O₃ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไออิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ (ก) 1.1 (ข) 1.3 และ (ค) 1.5 ตามลำดับ



ภาพที่ 4.13 อัตราการเกิด ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ (ก) 1.1 (ข) 1.3 และ (ค) 1.5 ตามลำดับ

ภาพที่ 4.14 แสดงร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของเหลวจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5 ของค่าเฉลี่ยในช่วงเวลาที่ 6 ถึง 8 พบว่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ 1,2-โพรเพนไดออลจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่อัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5 เท่ากับร้อยละ 12 16 และ 20 ตามลำดับ



ภาพที่ 4.14 ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของเหลว จากปฏิกิริยารีดอกซ์ของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ (ข) $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิ่มตัวของไอน้ำเท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5 ตามลำดับ

ในขณะที่ร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ที่อัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันอิมพัลส์ของไอน้ำเท่ากับ 1.1 1.3 และ 1.5 เท่ากับร้อยละ 25 29 และ 34 ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าเมื่อความดันของระบบสูงขึ้นร้อยละการเลือกเกิดของ 1,2-โพรเพนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิง ของกลีเซอรอล ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 7\text{H}_2$) เป็นปฏิกิริยาที่มีปริมาตรหรือโมลรวมของสารผลิตภัณฑ์มากกว่าสารตั้งต้น (Volumetric expansion) ดังนั้นจากสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ เมื่อเพิ่มความดันของระบบจึงส่งผลให้ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลเกิดได้น้อยลงส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สลดลงและได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เป็น 1,2-โพรเพนไดออกไซด์มากขึ้น

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของตัวรองรับโลหะนิกเกิล อุดหนุน และความดันต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยตัวรองรับโลหะนิกเกิลที่ศึกษาคือ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, MgO และ TiO_2 และศึกษาผลของอุณหภูมิและความดันในช่วง 227 ถึง 247 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไอน้ำอิ่มตัวในช่วง 1.1 ถึง 1.5 ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MgO และ Ni/TiO_2 มีค่าต่ำ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MgO และ Ni/TiO_2 เกิดเป็นสารละลายของแข็งระหว่าง NiO-MgO และการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง NiO และ TiO_2 ตามลำดับ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ให้การเปลี่ยนของกลีเซอรอล สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ มีการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลสูง และพื้นที่ผิวของการเกิดปฏิกิริยาที่มากกว่า นอกจากนี้ยังเป็นผลมาจากสมบัติรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ แต่อย่างไรก็ตามพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ให้อัตราการเกิด H_2 , CO_2 และ CH_4 ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ทั้งนี้เนื่องจาก CeO_2 ในสารละลายของแข็ง $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ช่วยสนับสนุนปฏิกิริยาออกเตอรแกสซิฟต์ร่วมกับปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ และ H_2 ส่วนหนึ่งที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ สามารถทำปฏิกิริยากับ CO และ/หรือ CO_2 ได้เป็นแก๊ส CH_4 และ 1,2-โพรเพนไดออล จากการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลและร้อยละการกระจายตัวของ H_2 , CO_2 และ CH_4 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ และ $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ มีค่าเพิ่มขึ้น และการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของเหลว 1,2-โพรเพนไดออล มีค่าลดลง และการกระจายตัวของ CO ไม่เปลี่ยนแปลง และพบว่าการเพิ่มความดันของระบบไม่ส่งผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล แต่ทำให้อัตราการเกิด H_2 และ CO_2 มีค่าลดลง ในขณะที่ อัตราการเกิด CH_4 เพิ่มขึ้น อีกทั้งได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สลดลงและได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เป็น 1,2-โพรเพนไดออล มากขึ้น

ข้อเสนอแนะ

ควรพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาฟรีฟอร์มิงของกลีเซอรอลในเฟสของน้ำที่สามารถลดการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงทั้งการเกิดผลิตภัณฑ์ของเหลวและการเกิดปฏิกิริยาเมทานอลัน

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

- วิชาการปาล์มน้ำมัน .2551. วารสารนโยบายพลังงาน การกำหนดราคาไบโอดีเซล [ออนไลน์].
แหล่งที่มา : <http://it.doa.go.th/palm/linkTechnical/biodiesel.html> [2551, มกราคม
มีนาคม]
- อภาณี เหลืองนฤมิตชัย. 2549 เรื่องราวของไบโอดีเซลนับตั้งแต่มีการเริ่มใช้กับเครื่องยนต์ครั้งแรก
ตั้งแต่ 10 สิงหาคม ค.ศ.1893 และกระบวนการทางเคมีที่อยู่เบื้องหลังการผลิต

ภาษาอังกฤษ

- Adhikari S., Fernando S.D., Haranto A., 2008. Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts. *Renewable Energy* 33 : 1097-1100.
- Choudhary V.R., Mamman A.S., 2000. Energy efficient conversion of methane to syngas over NiO-MgO solid solution. *Applied Energy* 66 : 161-175.
- Ciriminna R., Palmisano G., Pina C.D., Rossi M., Pagliaro M., 2006. One-pot electrocatalytic oxidation of glycerol to DHA. *Tetrahedron Letters* 47 : 6993-6995.
- Cortright R.D., Davda R.R., Dumesic J.A., 2002. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature* 418 : 964-967.
- Dasari M.A., Kiatsimkul P.P., Sutterlin W.R., Suppes G.J., 2002. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A: General* 281 : 225-231.
- Davda R.R., Alcalá R., Shabaker J., Huber G, Cortright R.D., Mavrikakis M., Dumesic J.A., 2003. 11 DFT and experimental studies of C-C and C-O bond cleavage in ethanol and ethylene glycol on Pt catalysts. *Studies in surface science and catalysis* 145 : 79-84.
- Davda R.R., Shabaker J.W., Huber G.W., Cortright R.D., Dumesic J.A., 2003. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 43 : 13-26.

- Davda R.R., Shabaker J.W., Huber G.W., Cortright R.D., Dumesic J.A., 2005. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 56 : 171-186.
- Deleplanque J., Dubois J.L., Devaux J.F., Ueda W., 2010. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts. *Cat. Today* 157 : 351-358.
- Fornasiero P., Balducci G., Di Monte R., Kaspar J., Sergio V., Gubitosa G., Ferrero A., Graziani M., 1996. Modification of redox behaviour of CeO₂ induced by structural doping with ZrO₂. *Journal of Catalysis* 164 : 173-183.
- Gates S.M., Russel J.J., Yates J.J., 1986. Bond activation sequence observed in the chemisorption and surface reaction of ethanol on Ni(111). *Surf. Sci.* 171 : 111–134.
- Grenoble D.C., Estadt M.M., Ollis D.F., 1981. The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction: 1. The kinetics over supported metal catalysts. *Journal of Catalysis* 67 : 90-102.
- Hilaire S., Wang X., Luo T., Gorte R.J., Wagner J., 2001. Appl. A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria supported metallic catalysts. *Applied Catalysis A: General* 215 : 271–278.
- Huber, G.W., Dumesic J.A., 2006. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. *Catalysis Today* 111 : 119-132.
- Ito T., Nakashimada Y., Senba K., Matsui T., Nishio N., 2005. Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process. *J. Biosci. Bioeng* : 260-265.
- Johnson D.T., Taconi K.A., 2007. The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. *Environmental progress* 26 : 338-348.

- Kinage A.K., Upare P., Kasinathan P., Hwang Y.K., Chang J.S., 2010. Selective conversion of glycerol to acetol over sodium-doped metal oxide catalysts. *Cat. Com.* 11 : 620-623.
- Lindstrom B., Pettersson L.J., 2001. Hydrogen generation by steam reforming of methanol over copper-based catalysts for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 26 : 923–933.
- Luo N., Cao F., Zhao X., Xiao T., Fang D., 2007. Thermodynamic analysis of aqueous-reforming of polyols for hydrogen generation. *Fuel* 86 : 1727-1736.
- Luo N., Fu X., Cao F., Xiao T., Edwards P.P., 2008. Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst — effect of catalyst composition and reaction conditions. *Fuel* 87 : 3483–3489.
- Maris E.P., Davis R.J., 2007. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts. *J. Catal.* 249 : 328-337.
- Ning L., Ding Y., Chen W., Gong L., Lin R., Yuan L., Xin L., 2008. Glycerol dehydration to acrolein over activated carbon-supported silicotungstic acids. *Chin. J. Catal.* 29 : 212-214.
- Otsuka K., Wang Y., Nakamura M., 1999. Direct conversion of methane to synthesis gas through gas-solid reaction using $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solution at moderate temperature. *Applied Catalysis A: General* 183 : 317-324.
- Pachauri N., and He B., 2000. Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: A survey of current research activities. An ASABE Meeting Presentation, paper number : 066223.
- Pengpanich S., Meeyoo V., Rirksomboon T., and Bunyakiat K., 2002. Catalytic oxidation of methane over $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxide solid solution catalysts prepared via urea hydrolysis. *Appl. Catal. A* 234 : 221-233.
- Rossignol S., Madier Y., Duprez D., 1999. Preparation of zirconia-ceria materials by soft chemistry. *Catalysis Today* 50 : 261-270.
- Roy D., Subramaniam B., Chaudhari R.V., 2010. Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition. *Catalysis Today*.

- Ruckenstein E., and Hang Y., 1999. Methane partial oxidation over NiO/MgO solid solution catalysts. *Applied Catalysis A: General* 183 : 85-92.
- Shabaker J.W., Huber G.W., Davda R.R., Cortright R.D., Dumesic J.A., 2003. Aqueous-phase reforming of methanol and ethylene glycol over alumina-supported platinum catalysts. *Journal of Catalysis* 215 : 344–352.
- Sinfelt J.H., and Yates D.J.C., 1967. Catalytic hydrogenolysis of ethane over the noble metals of Group VIII. *Journal of Catalysis* 8 : 82-90.
- Tanksale A., Wong Y., Beltramini J.N., Lu, G.Q., 2007. Hydrogen generation from liquid phase catalytic reforming of sugar solutions using metal-supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 : 717-724.
- Terribile D., Trovarelli A., Liorca J., Leitenburg C., Dolcetti G. 1998. The preparation of high surface area CeO₂-ZrO₂ mixed oxides by a surfactant-assisted approach. *Catalysis Today* 43 : 79-88.
- Trovarelli A., 1996. Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials. *Catalysis Reviews Science and Engineering* 38 : 439-519.
- Valliyappan T. 2004. Hydrogen or syn gas production from glycerol using pyrolysis and steam gasification processes. Master of Science. Saskatchewan. Department of Chemical Engineering University of Saskatchewan : 1-64.
- Vannice M.A., 1977. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂CO mixtures over the Group VIII metals: V. The catalytic behavior of silica-supported metals. *Journal of Catalysis* 50 : 228-236.
- Wawrzetz A., Peng B., Hrabar A., Jentys A., Lemonidou A.A., Lercher J.A., 2010. Towards understanding the bifunctional hydrodeoxygenation and aqueous phase reforming of glycerol. *J. Catal.* 269 : 411–420.
- Wen G., Xu Y., Ma H., Xu Z., Tian Z., 2008. Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol. *International journal of hydrogen energy* 33 : 657-666.
- Yan Q.G., Weng W.Z., Wan H.L., Toghiani H., Toghiani R.K., Pittman C.U., 2003. Activation of methane to syngas over a Ni/TiO₂ catalyst. *Applied Catalysis A: General* 239 : 43–58.

ภาคผนวก

ภาคผนวก

ตัวอย่างการคำนวณ

การคำนวณร้อยละเปลี่ยนของกลีเซอรอล

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

เมื่อ C_{Gi} คือ ความเข้มข้นของกลีเซอรอลเริ่มต้น

C_{G0} คือ ความเข้มข้นของกลีเซอรอลที่เหลือ

ความเข้มข้นของกลีเซอรอลจะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง HPLC โดยสามารถคำนวณความเข้มข้นของกลีเซอรอลได้จากพื้นที่ใต้กราฟ ดังนี้

ตัวอย่างข้อมูลการคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิ 227 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของความดันระบบต่อความดันไอน้ำอิ่มตัวเท่ากับ 1.1 (29 บาร์)

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

พื้นที่ใต้กราฟของกลีเซอรอลที่เหลือ (P_{G0}) = 2,310,776

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

พื้นที่ใต้กราฟของ 1,2-โพรเพนไดออลที่เกิดขึ้น (P_{P0}) = 9,300

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอล} &= \left(\frac{P_{Gi} - P_{G0}}{P_{Gi}} \right) \times 100 \\ &= \left(\frac{2,682,108 - 2,310,776}{2,682,108} \right) \times 100 \\ &= 16.07 \end{aligned}$$

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายนาถพงศ์ จิรวรากุล เกิดเมื่อวันที่ 30 เมษายน พ.ศ. 2528 สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนคณะราษฎรบำรุงจังหวัดยะลา เมื่อ พ.ศ. 2546 สำเร็จการศึกษาปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิตสาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค จากคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย พ.ศ. 2550 และศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2551