

ไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของสารประกอบฟีนอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS และ CoWO  
แบบไม่มีตัวรองรับ

นางสาวอรุณี วิชญมาศ

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.

HYDRODEOXYGENATION OF PHENOLIC COMPOUNDS OVER UNSUPPORTED  
CoWS AND CoWO CATALYSTS

Miss Arunee Wichayamas

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	ไฮโดรดีออกซิจีเนชันของสารประกอบฟีนอลบนตัวเร่ง
	ปฏิกิริยา CoWS และ CoWO แบบไม่มีตัวรองรับ
โดย	นางสาวอรุณี วิชญูมาศ
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.บุญญาวัฒน์ อยู่สุข

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

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

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

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

..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ดร.ขจรศักดิ์ เฟื่องนวกิจ)

อรุณี วิชญมาศ: ไฮโดรดีออกซิจีเนชันของสารประกอบฟีนอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS และ CoWO แบบไม่มีตัวรองรับ. (HYDRODEOXYGENATION OF PHENOLIC COMPOUNDS OVER UNSUPPORTED CoWS AND CoWO CATALYSTS)

อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ศ.ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ดร.บุญญาวัฒน์ อยู่สุข, 87 หน้า.

น้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสและลิกวิแฟกชันนั้นประกอบด้วยสารประกอบฟีนอลซึ่งมีปริมาณออกซิเจนอยู่เป็นจำนวนมากประมาณ 10-50 เปอร์เซ็นต์โดยมวล โดยปฏิกิริยาที่สำคัญในการกำจัดออกซิเจนออกจากรูปของน้ำ คือปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน คือ  $\text{MoS}_2$  และ  $\text{WS}_2$  โดยมีการเติมตัวส่งเสริม (โคบอลต์) ในงานวิจัยนี้เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา WS และ WO แบบไม่มีตัวรองรับจากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอทังสเตต แอมโมเนียมทังสเตต โคบอลต์ในเตรด โดยใช้สารละลายอินทรีย์ น้ำ และแก๊สไฮโดรเจนร่วมด้วย ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ทดสอบในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของสารประกอบฟีนอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักในน้ำมันชีวภาพ ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ พบว่า กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอลนั้นต้องผ่าน 2 ปฏิกิริยาหลัก คือ ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสและปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน และได้ผลิตภัณฑ์ดังนี้ เบนซีน ไสโคลเฮกซะโนน ไสโคลเฮกซีน และ ไสโคลเฮกเซน นอกจากนี้ ร้อยละการเปลี่ยนไปของฟีนอลและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ขึ้นกับชนิดของตัวส่งเสริมและภาวะในการทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS และ CoWO ที่อัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{Co}/(\text{W}+\text{Co}) = 0.50$  แสดงการเปลี่ยนของฟีนอลสูงสุด และแสดงการเลือกเกิดของไซโคลเฮกเซนสูงที่สุด บอกเป็นนัยว่าปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอลเกิดผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเป็นส่วนใหญ่

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....

สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....

ปีการศึกษา.....2554.....

ลายมือชื่อ.....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

## 5272622823: MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: Hydrodeoxygenation / Phenol / WS / WO / CoWS / CoWO /  
Unsupported catalyst

ARUNEE WICHAYAMAS: HYDRODEOXYGENATION OF PHENOLIC  
COMPOUNDS OVER UNSUPPORTED CoWS AND CoWO CATALYSTS.  
ADVISOR: PROF. PATTARAPAN PRASASSARAKICH, Ph.D., CO-ADVISOR:  
BOONYAWAN YOOSUK, Ph.D., 87 pp.

Bio-oil from biomass fast pyrolysis or liquefaction usually consists of phenolic compounds which have high oxygen content compounds (10-50 wt%). Therefore, the oxygen in oil could be removed in the form of water via hydrodeoxygenation (HDO). Catalysts containing W as an active element and Co as a promoter have been used intensively for HDO process. In this present study, unsupported W based sulfide and oxide catalysts were prepared from ammonium tetrathiotungstate (ATTW), ammonium tungstate (ATT) and cobalt nitrate by using a hydrothermal synthesis method involving water, organic solvent and hydrogen. The activity of these catalysts was investigated for hydrodeoxygenation (HDO) of phenolic compounds as the major portion of oxygenated species in bio-oil. In this work, the HDO of phenol was carried out in a batch reactor. The results revealed that HDO of phenol proceeded through two major pathways (hydrogenolysis and hydrogenation) and their products were benzene, cyclohexanone, cyclohexene and cyclohexane. Phenol conversion and product selectivity were strongly dependent on type of promoter and HDO reaction conditions. The CoWS and CoWO catalyst with Co/(W+Co) ratio of 0.50 displayed the highest phenol conversion and the highest selectivity toward cyclohexane, suggesting that the HDO of phenol proceeded through the major pathway of hydrogenation.

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

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

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

## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรธน์ ประศาสน์สารกิจ และดร.บุญญาวัฒน์ อยู่สุข ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำการทำวิจัย ตลอดจนให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ยิ่ง รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำ

งานวิจัยเรื่อง “ไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของสารประกอบพีนอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS และ CoWO แบบไม่มีตัวรองรับ” สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนจากศูนย์วิจัยเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง (Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advance Materials) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่สนับสนุนทุนวิจัยตลอดการศึกษา

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

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ดร.ขจรศักดิ์ เพื่อองนวกิจ กรรมการจากภายนอกมหาวิทยาลัย ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ พี่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่อยู่เบื้องหลังที่ได้ให้กำลังใจ ให้คำปรึกษา คำแนะนำ และการสนับสนุนด้านต่างๆ เสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	3
2 ทฤษฎีและวารสารปริทรรศน์.....	4
2.1 ชีวมวล.....	4
2.2 น้ำมันชีวภาพ.....	8
2.3 ปฏิกริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน.....	10
2.4 การเร่งปฏิกริยาวิวิธพันธุ์.....	12
2.5 ตัวเร่งปฏิกริยาสำหรับกระบวนการไฮโดรทรีตติง.....	17
2.6 ตัวเร่งปฏิกริยาสำหรับปฏิกริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน.....	22
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	25
3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	32
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง.....	32
3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี.....	33
3.3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย.....	34
4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	39
4.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของโคบอลต์ต่อทั้งสเตนในตัวเร่งปฏิกริยา CoWS....	39
4.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของโคบอลต์ต่อทั้งสเตนในตัวเร่งปฏิกริยา CoWO...	43

บทที่	หน้า
4.3 ผลของการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนซัลไฟด์และออกไซด์ แบบไม่มีตัวส่งเสริม และแบบมีตัวส่งเสริม.....	46
4.4 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา.....	49
4.5 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้าและที่เตรียมได้.....	52
4.6 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ที่เตรียมโดยวิธีไฮทอร์มัล.....	55
4.7 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	57
5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ.....	66
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	66
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	69
รายการอ้างอิง.....	70
ภาคผนวก.....	75
ภาคผนวก ก การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว.....	76
ภาคผนวก ข การคำนวณและข้อมูลการทดลอง.....	80
ภาคผนวก ค ข้อมูลดิบจากแก๊สโครมาโทกราฟี.....	81
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	87



## สารบัญญัตินำ

ตาราง	หน้า
2.1 การประเมินศักยภาพชีวมวลเชิงพื้นที่ของประเทศไทยปี 2552.....	6
2.2 สมบัติของน้ำมันชีวภาพจากการไพโรไลซิสไม้และน้ำมันเชื้อเพลิงหนัก.....	9
2.3 องค์ประกอบของสารที่ป้อนสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน.....	10
2.4 สมบัติของน้ำมันชีวภาพและน้ำมันชีวภาพที่ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน.....	12
2.5 ตัวอย่างสารร่องไวและปฏิกิริยาที่เร่ง.....	14
2.6 ตัวอย่างของตัวรองรับและตัวส่งเสริม.....	14
2.7 การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพด้วย GC/MS จากการแปรรูปกะลา ปาล์มน้ำมันที่ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล.....	28
2.8 การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพด้วย GC/MS จากการแปรรูปกะลา ปาล์มน้ำมันที่ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.13 เมกะพาสคัล.....	29
4.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(W+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS.....	41
4.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(W+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoWO.....	44
4.3 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา WS และ WO แบบมีตัวส่งเสริม และแบบไม่มีตัวส่งเสริม ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอล.....	47
4.4 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS (Co/(W+Co) = 0.50) ต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอล.....	50
4.5 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้าและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอล.....	54
4.6 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์แบบต่างๆที่เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล.....	56
4.7 พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตน แบบต่างๆ จากการวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที.....	61

## สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
2.1 แหล่งพลังงานหมุนเวียนของชีวมวล.....	4
2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของฟีนอล.....	12
2.3 โครงสร้างของ MoS <sub>2</sub> แบบแซนวิชระหว่าง S-Mo-S และช่องว่างระหว่างชั้น.....	18
2.4 โมเดลของโมเลกุลแสดงตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์ใน Stack ของโมลิบดีนัมซัลไฟด์และการดูดซับไดเบนโซไทโอฟิน.....	18
2.5 โมเดล Rim-Edge ของอนุภาค MoS <sub>2</sub> .....	19
2.6 โครงสร้างของ WS <sub>2</sub> และ WO <sub>3</sub> และช่องว่างระหว่างชั้น.....	20
2.7 โมเดลของโมเลกุลแสดงตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์ใน Stack ของทังสเตนซัลไฟด์.....	20
2.8 การอธิบายผลของตัวส่งเสริมของโคบอลต์ใน Co-Mo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	22
3.1 เครื่องปฏิกรณ์ Parr Reactor Model 4843.....	32
4.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของฟีนอล.....	39
4.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(W+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS.....	42
4.3 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(W+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoWO.....	45
4.4 การเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยา WS และ WO ในปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของฟีนอล.....	48
4.5 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS (Co/(W+Co) = 0.50).....	51
4.6 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้าและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชั้นของฟีนอล.....	54
4.7 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา WS, CoWS, CoS และ MoS <sub>2</sub> ต่อร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอลและการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์.....	56
4.8 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเตนโดยเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโคบอลต์.....	58
4.9 เปรียบเทียบรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ.....	59
4.10 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเตนซัลไฟด์และออกไซด์.....	60
4.11 ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายของไนโตรเจนและการกระจายตัวขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเตน.....	62
4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการใช้ไฮโดรเจนต่ออุณหภูมิที่เวลาต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเตน.....	64

ภาพประกอบ	หน้า
4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการใช้ไฮโดรเจนต่ออุณหภูมิที่เวลาต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนแบบมีโคบอลต์เป็นตัวส่งเสริม.....	65
ก.1 ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอล.....	76
ก.2 เส้นเทียบมาตรฐานของไซโคลเฮกเซน.....	77
ก.3 เส้นเทียบมาตรฐานของไซโคลเฮกซีน.....	77
ก.4 เส้นเทียบมาตรฐานของเบนซีน.....	78
ก.5 เส้นเทียบมาตรฐานของไซโคลเฮกซีน.....	78
ก.6 เส้นเทียบมาตรฐานของฟีนอล.....	79

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียน (Renewable sources) ภายในประเทศที่ได้รับความนิยมอย่างมาก น้ำมันชีวภาพได้มาจากการสลายตัวขององค์ประกอบภายในชีวมวล ทำให้น้ำมันชีวภาพประกอบด้วยสารประกอบฟีนอลซึ่งมีปริมาณออกซิเจนอยู่เป็นจำนวนมาก ส่งผลต่อคุณภาพน้ำมันทำให้สมบัติของน้ำมันเปลี่ยนไป ได้แก่ ความหนืด เสถียรภาพต่ออนุมูลอิสระและความร้อน เป็นต้น จึงไม่สามารถนำน้ำมันชีวภาพมาผสมกับเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนที่ใช้อยู่ในปัจจุบันได้ การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ คือ การกำจัดออกซิเจนออกจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ซึ่งเป็นการกำจัดออกซิเจนในองค์ประกอบของน้ำมันออกมาในรูปของน้ำ โดยมีการใช้แก๊สไฮโดรเจนและตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าร่วมทำปฏิกิริยาด้วย สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือโมลิบดีนัมและทังสเทนในรูปของซัลไฟด์ และออกไซด์เพราะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาและการเลือกเกิดที่ดี

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมลงไปในปฏิกิริยาเพื่อให้ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันเกิดเร็วขึ้น หรือทำให้อัตราปฏิกิริยาเร็วขึ้น ในงานวิจัยอื่น ๆ มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัม และทังสเทนที่ไม่มีตัวรองรับมาเป็นโมเดลในการศึกษาแบบจำลองของกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน และไฮโดรจีเนชัน อีกทั้งได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยานี้ไปใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมด้วย ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเทนในรูปของซัลไฟด์และออกไซด์แบบไม่มีตัวรองรับต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของสารประกอบฟีนอล ซึ่งเป็นสารโมเดลของน้ำมันชีวภาพ โดยพิจารณาจากร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอล นอกจากนี้ยังมีการศึกษาผลของตัวส่งเสริม (Promoter) คือ โคบอลต์ โดยศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของโคบอลต์ต่อทังสเทนที่เหมาะสมในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน เนื่องจากตัวส่งเสริมนั้นมีส่วนช่วยในการเพิ่มอัตราปฏิกิริยาด้วย

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา WS และ WO แบบไม่มีตัวรองรับด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล
2. ศึกษาผลของโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยา WS และ WO และตัวส่งเสริมโคบอลต์ต่อไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอล

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS และ CoWO และวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์
2. ศึกษาผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา และอัตราส่วน Co/(W+Co) ต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน พร้อมทั้งเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของซัลไฟด์และออกไซด์กับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้า คือร้อยละการเปลี่ยน (conversion) และสัดส่วนการเลือกเกิดปฏิกิริยา (selectivity)
3. วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS และ CoWO

## 1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ค้นคว้าเอกสารและข้อมูลที่เกี่ยวข้องทั้งในและต่างประเทศ
2. จัดเตรียมเครื่องมืออุปกรณ์การทดลองและสารเคมี
3. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS และ CoWO แบบไม่มีตัวรองรับจากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอสเตต (Ammonium tetrathiotungstate: ATTW) และ แอมโมเนียมไทโอสเตต (Ammonium tungstate: ATT) ตามลำดับ
4. ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาและวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography : GC)

5. ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน คือร้อยละการเปลี่ยนแปลงและการเลือกเกิดปฏิกิริยา (Selectivity)
  - อัตราส่วนโดยโมลของตัวส่งเสริม (Promoter) คือโคบอลต์ต่อทั้งสเตนในตัวเร่งปฏิกิริยา
  - ตัวส่งเสริมของตัวเร่งปฏิกิริยา
  - ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา
6. เปรียบเทียบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของซัลไฟด์และออกไซด์ กับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้าสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน
7. วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา
  - เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction: XRD)
  - การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (Brunauer Emmett Teller: BET)
  - การรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Program Reduction: TPR)
8. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

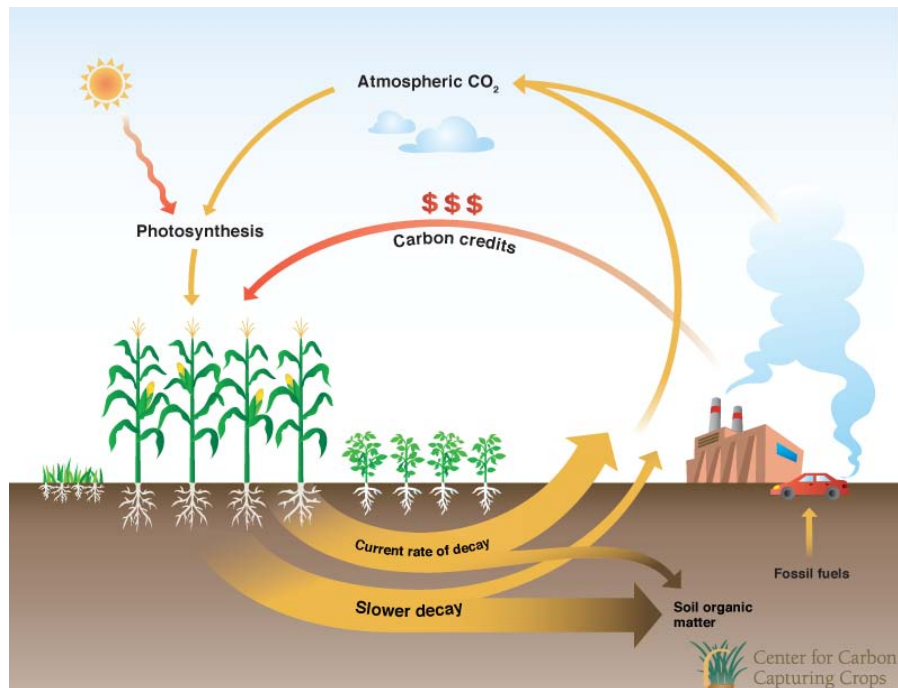
ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดออกซิเจนออกจากสารประกอบฟีนอลได้ เพื่อประยุกต์และพัฒนาน้ำมันชีวภาพให้สามารถนำมาใช้เป็นพลังงานทางเลือกในอนาคตได้

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและวารสารปริทรรศน์

#### 2.1 ชีวมวล (Biomass)

ชีวมวล (Biomass) คือสารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ โดยส่วนใหญ่มาจากของเหลือใช้ทางกระบวนการผลิตทางการเกษตรหรือจากกิจกรรมการผลิตในอุตสาหกรรมเกษตร เช่น แกลบ ชานอ้อย เศษไม้ กากปาล์ม ทลายปาล์ม กากมันสำปะหลัง ชังข้าวโพด กะลามะพร้าว น้ำมันมะพร้าว และสำเหล้า รวมถึงสิ่งปฏิกูลของสัตว์ ชีวมวลสามารถเปลี่ยนเป็นพลังงานได้โดยในขั้นตอนของการเจริญเติบโตนั้นพืชใช้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำและเปลี่ยนพลังงานจากแสงอาทิตย์โดยผ่าน กระบวนการสังเคราะห์แสงได้ออกมาเป็นแป้งและน้ำตาล แล้วกักเก็บไว้ตามส่วนต่างๆของพืช การนำพืชมาเป็นเชื้อเพลิงจึงได้พลังงานดังกล่าวออกมา และปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กลับคืนสู่บรรยากาศ วนเวียนเป็นวัฏจักร นั่นคือชีวมวลสามารถเปลี่ยนรูปเป็นพลังงานเป็นเชื้อเพลิงได้ ซึ่งการใช้ประโยชน์จากพลังงานชีวมวล สามารถใช้ได้ทั้งในรูปแบบของพลังงานความร้อน ไอน้ำ หรือผลิตเป็นกระแสไฟฟ้าหรือเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสังเคราะห์สารเคมีหรือน้ำมันสังเคราะห์ [1]



ภาพที่ 2.1 แหล่งพลังงานหมุนเวียนของชีวมวล [2]

ชีวมวล มีอยู่ทั่วไปในประเทศไทย การนำชีวมวลมาใช้จึงช่วยลดการสูญเสียเงินตราต่างประเทศในการนำเข้าเชื้อเพลิงและสร้างรายได้ให้กับคนท้องถิ่น นอกจากนี้การผลิตพลังงานจากเชื้อเพลิงชีวมวลด้วยเทคโนโลยีที่เหมาะสม จะไม่ก่อให้เกิดมลภาวะและไม่สร้างสภาวะเรือนกระจก เนื่องจากการปลูกทดแทนทำให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เกิดการหมุนเวียนและไม่มี การปลดปล่อยเพิ่มเติม ในปัจจุบันหลายประเทศทั่วโลกได้ให้ความสนใจชีวมวลเพื่อนำมาใช้เป็นแหล่งพลังงานทางเลือกใหม่ด้วยเหตุผลต่างๆ ดังนี้ [3]

1. ชีวมวลเป็นพลังงานหมุนเวียนที่ไม่มีวันหมดไป เพราะวงจรการผลิตชีวมวลคือวงจรของพืชที่มีระยะเวลาสั้น ต่างจากน้ำมันหรือถ่านหินที่ต้องอาศัยการทับถมกันเป็นเวลาหลายล้านปี

2. ชีวมวลสามารถผลิตได้ภายในประเทศ เกษตรกรจะมีรายได้เพิ่มขึ้นจากการจำหน่ายชีวมวลสู่ผู้ใช้ และยังช่วยลดการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศได้อีกด้วย

3. ชีวมวลมีปริมาณกำมะถัน ไนโตรเจน และโลหะต่ำกว่าเชื้อเพลิงฟอสซิลมาก

4. การใช้ชีวมวลในการผลิตความร้อนหรือไฟฟ้าจะไม่เพิ่มปริมาณสุทธิของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศโลก ในกรณีที่มีการผลิตชีวมวลขึ้นมาเพื่อทดแทนชีวมวลที่ได้ใช้ไป เพราะทำให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ถูกหมุนเวียนมาใช้ในชีวมวลที่ผลิตใหม่เท่ากับปริมาณก๊าซที่ถูกผลิตจากการเผาไหม้ชีวมวลนั้นๆ เนื่องจากพืชต้องหายใจเพื่อเอาก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปใช้ในการเจริญเติบโต

จากเหตุผลดังกล่าวชีวมวลจึงได้รับการยอมรับอย่างกว้างขวางและนำมาใช้เป็นพลังงานทางเลือกเพื่อนำมาผลิตพลังงานต่อไป กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน (พพ.) เป็นหน่วยงานของรัฐที่จัดตั้งขึ้นเพื่อปฏิบัติการกิจการในการจัดหา พัฒนาและบริหารจัดการพลังงานอย่างเหมาะสมและมีประสิทธิภาพเพื่อการพัฒนาเศรษฐกิจและสังคมอย่างยั่งยืน ซึ่งเป็นหน่วยงานหลักของประเทศไทยในด้านพลังงานหมุนเวียน ได้ทำการสำรวจศักยภาพของวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรของพืช 8 ชนิดหลักของประเทศ ดังตารางที่ 2.1 โดยได้พิจารณาถึงความเป็นไปได้ในการเก็บหรือนำวัสดุเหล่านั้นกลับมาใช้ตามสภาพความเป็นจริง พบว่า ในปี 2552 ประเทศไทยมีปริมาณวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรรวม 145 ล้านตัน มีการนำไปใช้งานเป็นเชื้อเพลิงและอื่นๆ ซึ่งส่วนที่ยังไม่ได้ถูกนำมาใช้และมีศักยภาพในการให้พลังงานนั้นมีสูงถึง 59 ล้านตัน พบว่าในปี 2552 เพียงปีเดียว ประเทศไทยมีศักยภาพของพลังงานชีวมวลสูงถึง  $504 \times 10^9$  เมกะจูล เทียบเท่ากับพลังงานความร้อนที่ได้จากน้ำมันดีเซลหมุนเร็วปริมาณ 13,840 ล้านลิตร (ในปี 2552 ประเทศไทยใช้น้ำมันดีเซลทั้งปีรวม 18,114 ล้านลิตร) [4]

โดยส่วนเหลือจากอ้อย เช่น ชานอ้อย ยอดและใบอ้อย แกลบและฟางข้าว และส่วนลำต้น และเหง้าของมันสำปะหลัง จัดเป็นกลุ่มชีวมวลที่มีสัดส่วนสูงที่สุด คิดเป็น 88% ของศักยภาพชีวมวลทั้งหมดของประเทศ ปัจจุบันในประเทศไทยมีผู้ผลิตไฟฟ้าจากชีวมวลแล้วไม่ต่ำกว่า 20 ราย



ซึ่งจะพบในภาคอุตสาหกรรมประเภทที่ใช้กากอ้อยและแกลบเป็นเชื้อเพลิงหลัก เช่น โรงงานน้ำตาล และโรงสีข้าว [5]

ตารางที่ 2.1 การประเมินศักยภาพชีวมวลเชิงพื้นที่ของประเทศไทยปี 2552 [6-10]

ชนิด	ชีวมวล	ผลผลิต	ปริมาณชีวมวล	ค่าความร้อน	ศักยภาพพลังงาน	
		( $\times 10^3$ กิโลกรัม)	เหลือใช้ ( $\times 10^3$ กิโลกรัม)	(เมกะจูล/ กิโลกรัม)	( $\times 10^6$ เมกะจูล)	( $4.22 \times 10^7$ เมกะจูล)
1. อ้อย	ชานอ้อย	66,816,446	4,190,794	14.4	60,347.4	1,428.5
	ยอดและใบ		13,439,727	17.39	233,716.9	5,532.5
2. ข้าว	แกลบ	31,508,364	3,510,598	14.27	50,096.3	1,185.9
	ฟางข้าว		25,646,547	10.24	262,620.7	6,216.7
3. ถั่วเหลือง	ต้น/เปลือก/ ใบ	190,480	170,383	19.44	3,312.4	78.4
4. ข้าวโพด	ชัง	4,616,119	584,539	18.04	10,545.1	249.6
	ลำต้น		2,758,777	18.04	49,768.3	1,178.1
5. ปาล์มน้ำมัน	ทะลายเปล่า	8,162,379	1,024,868	17.86	18,304.2	433.3
	ใบ		162,970	17.62	2,871.5	68.0
	กะลา		38,959	18.46	719.2	17.0
	ก้าน		2,203,740	9.83	21,824.2	516.6
6. มันสำปะหลัง	ลำต้น	30,088,025	2,439,236	18.42	44,930.7	1,063.6
	เหง้า		1,834,466	18.42	33,790.9	799.9
7. มะพร้าว	ก้าน	1,380,980	628,990	15.4	9,686.5	229.3
	กาบ		464,250	16.23	7,534.8	178.4
	กะลา		128,936	17.93	2,311.8	54.7
8. ไม้ยางพารา	กิ่ง/ก้าน	3,090,280	312,118	14.98	4,675.5	110.7
<b>รวมทั้งหมด</b>		<b>145,853,073</b>	<b>59,539,905</b>		<b>504,339.4</b>	<b>11,938.7</b>

ที่มา : กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน กระทรวงพลังงาน [www.dede.go.th](http://www.dede.go.th)

พลังงานชีวมวล (Bio-energy) หมายถึง พลังงานที่ได้จากชีวมวลชนิดต่างๆ ดังที่กล่าวแล้วข้างต้น โดยกระบวนการแปรรูปชีวมวลไปเป็นพลังงานรูปแบบต่างๆ มีดังนี้คือ [7]

1. การเผาไหม้โดยตรง (Combustion) เมื่อชีวมวลมาเผา จะได้รับความร้อนออกมาตามค่าความร้อนของชนิดชีวมวล ความร้อนที่ได้จากการเผาสามารถนำไปใช้ในการผลิตไอน้ำที่มีอุณหภูมิและความดันสูง ไอน้ำนี้จะถูกนำไปขับเคลื่อนกังหันไอน้ำเพื่อผลิตไฟฟ้าต่อไป ตัวอย่างชีวมวลประเภทนี้คือ เศษวัสดุทางการเกษตร และเศษไม้

2. การผลิตก๊าซ (Gasification) เป็นกระบวนการเปลี่ยนเชื้อเพลิงแข็งหรือชีวมวลให้เป็นแก๊สเชื้อเพลิง เรียกว่าแก๊สชีวภาพ (Biogas) มีองค์ประกอบของแก๊สมีเทน แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ สามารถนำไปใช้สำหรับกังหันแก๊ส (Gas turbine)

3. การหมัก (Fermentation) เป็นการนำชีวมวลมาหมักด้วยแบคทีเรียในสภาวะไร้อากาศ ชีวมวลจะถูกย่อยสลายและแตกตัว เกิดแก๊สชีวภาพ (Biogas) ที่มีองค์ประกอบของแก๊สมีเทนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทนใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์สำหรับผลิตไฟฟ้า นอกจากนี้สามารถใช้ขยะอินทรีย์ชุมชน มูลสัตว์ น้ำเสียจากชุมชนหรืออุตสาหกรรมเกษตร เป็นแหล่งวัตถุดิบชีวมวลได้

4. การผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากพืช มีกระบวนการที่ใช้ผลิตดังนี้

ก) กระบวนการทางชีวภาพ ทำการย่อยสลายแป้ง น้ำตาล และเซลลูโลสจากพืชทางการเกษตร เช่น อ้อย มันสำปะหลัง ข้าวโพด ข้าวฟ่างหวาน กากน้ำตาล และเศษลำต้นอ้อย ให้เป็นเอทานอล เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงเหลวในเครื่องยนต์เบนซิน

ข) กระบวนการทางฟิสิกส์และเคมี โดยสกัดน้ำมันออกจากพืชน้ำมัน จากนั้นนำน้ำมันที่ได้ไปผ่านกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (transesterification) เพื่อผลิตเป็นไบโอดีเซล

ค) กระบวนการใช้ความร้อนสูง เช่นกระบวนการไพโรไลซิส เมื่อวัสดุทางการเกษตรได้รับความร้อนสูงในสภาพไร้ออกซิเจน จะเกิดการสลายตัว เกิดเป็นเชื้อเพลิงในรูปของเหลวและแก๊สผสมกัน

สำหรับเทคโนโลยีในการแปรรูปชีวมวลให้เป็นแหล่งพลังงานกระทำได้ 2 รูปแบบคือ [8-10]

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

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

ก) กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) คือการย่อยสลายโมเลกุลด้วยความร้อนในบรรยากาศที่ปราศจากออกซิเจนเพื่อผลิตก๊าซและน้ำมัน

ข) กระบวนการทำให้เป็นของเหลว (Liquefaction) คือการย่อยสลายโมเลกุลด้วยความร้อนร่วมกับการใช้ตัวทำละลายเพื่อผลิตน้ำมันเป็นผลิตภัณฑ์หลัก

ค) กระบวนการแก๊ซิฟิเคชัน (Gasification) คือการย่อยสลายโมเลกุลด้วยความร้อนเพื่อผลิตก๊าซสังเคราะห์คือ ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

ง) กระบวนการเผาไหม้ (Combustion) คือการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างรวดเร็วของเชื้อเพลิงประกอบด้วย การเกิดความร้อนหรือความร้อนและแสงสว่าง การเผา

ใหม่ของเชื้อเพลิงที่สมบูรณ์จะเป็นไปได้ก็ต่อเมื่อมีปริมาณออกซิเจนเติมให้อย่างเพียงพอ

ลักษณะความแตกต่างของแต่ละกระบวนการนั้นขึ้นอยู่กับภาวะที่ใช้ในการดำเนินการและวัตถุประสงค์หรือผลิตภัณฑ์หลักที่ต้องการ กระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางชีวเคมีเป็นกระบวนการที่ใช้ภาวะในการดำเนินงานที่รุนแรงน้อยกว่าเมื่อเทียบกับกระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้ความร้อน แต่วิธีการนี้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่แน่นอน ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล ทำให้กระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้พลังงานความร้อนมีความน่าสนใจมากกว่าทั้งในแง่ของปริมาณและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ซึ่งจะทำได้ผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่มีความหลากหลายกว่ากระบวนการเปลี่ยนองค์ประกอบทางชีวเคมี

## 2.2 น้ำมันชีวภาพ (Bio-oil) [11-14, 18-20]

น้ำมันชีวภาพเป็นเชื้อเพลิงที่สามารถใช้ระบบการจัดเก็บ การนำมาใช้ และการขนส่งเช่นเดียวกับผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมทั่วไป และสามารถนำมาใช้ได้กับเครื่องกังหันก๊าซ เครื่องยนต์ดีเซล และหม้อไอน้ำ นอกจากนี้ในการเผาไหม้น้ำมันชีวภาพยังไม่ก่อให้เกิดก๊าซเรือนกระจก เนื่องจากไม่มีการปล่อยก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ส่วนการปล่อยก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ มีปริมาณที่น้อยกว่าน้ำมันดีเซล จึงนับได้น้ำมันชีวภาพเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาด น้ำมันชีวภาพเป็นของผสมที่ประกอบด้วยโมเลกุลหลายขนาดซึ่งมาจากการสลายตัวขององค์ประกอบภายในชีวมวล ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน จึงทำให้ส่วนประกอบของน้ำมันชีวภาพคล้ายกับน้ำมันปิโตรเลียมทั่วไป มีลักษณะเป็นของเหลวสีน้ำตาลเข้มและมีกลิ่นฉุนเหมือนควีน ประกอบด้วยสารเคมีหลายชนิดและสารประกอบออกซิเจน โดยสมบัติของน้ำมันชีวภาพนั้นค่อนข้างแตกต่างจากน้ำมันปิโตรเลียม เพราะองค์ประกอบทางกายภาพที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.2 และสามารถอธิบาย ดังนี้

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

ปริมาณของสารประกอบออกซิเจนนั้น ขึ้นอยู่กับแหล่งกำเนิดของสารที่ป้อนเข้า ดังแสดงในตารางที่ 2.3 โดยสารที่ป้อนเข้าคือ น้ำมันดิบ แนฟทาจากถ่านหิน หินน้ำมัน และน้ำมันชีวภาพ

พบว่าในน้ำมันชีวภาพนั้นมีปริมาณของออกซิเจนที่สูงอย่างชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับสารที่ป้อนเข้าตัวอื่นๆ

**ตารางที่ 2.2** สมบัติของน้ำมันชีวภาพจากไพโรไลซิสไม้และน้ำมันเชื้อเพลิงหนัก [11]

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

2. **ปริมาณน้ำ** น้ำในน้ำมันชีวภาพมีประมาณร้อยละ 20–25 โดยมวล มาจากชีวมวลที่ป้อนเข้าไปและผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการกำจัดน้ำออกระหว่างกระบวนการผลิต ดังนั้นปริมาณน้ำขึ้นกับชนิดชีวมวลและภาวะที่ใช้ ปริมาณน้ำที่เกิดขึ้นนั้น มีทั้งข้อดีและข้อเสียต่อสมบัติน้ำมันชีวภาพ ข้อดีคือน้ำทำให้ค่าความร้อนและอุณหภูมิในการลุกไหม้ของน้ำมันชีวภาพต่ำลง แต่มีส่วนช่วยในการเพิ่มความล่าช้าในการจุดติดไฟและบางกรณีช่วยลดอัตราการเผาไหม้เมื่อเทียบกับน้ำมันดีเซล ส่วนข้อเสียคือน้ำช่วยลดความหนืดของน้ำมันลงซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการเผาไหม้ในเครื่องยนต์ดีเซลและทำให้ลดปริมาณการปล่อยไนโตรเจนออกไซด์อีกด้วย

3. **ความหนืดและอายุการใช้งาน** ความหนืดของน้ำมันชีวภาพอยู่ในช่วงกว้างขึ้นกับชนิดชีวมวลและภาวะการผลิต โดยเฉพาะประสิทธิภาพของสารประกอบที่มีจุดเดือดต่ำภายในน้ำมันชีวภาพนั้นช่วยลดอุณหภูมิที่สูงลงได้เร็วกว่าน้ำมันปิโตรเลียม เมื่อทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิปานกลางจะสามารถสูบออกได้ง่าย แต่ข้อเสียของน้ำมันชีวภาพนั้น เมื่อเก็บไว้หรือใช้ที่อุณหภูมิสูง ค่าความหนืดจะสูงขึ้นตามเวลา เป็นผลมาจากสารประกอบของน้ำมันชีวภาพเกิดปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างกันเกิดการรวมตัวเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ นอกจากนี้ยังทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศด้วย

4. **การกักกรอง** น้ำมันชีวภาพประกอบด้วยกรดอินทรีย์มากมาย โดยเฉพาะกรดอะซิติก และฟอร์มิก ดังแสดงในตารางที่ 2.2 ค่าความเป็นกรด 2-3 ซึ่งสารประกอบเหล่านี้จะหลอมละลายในอุณหภูมิต่ำ และจะติดอยู่ในระบบท่อ ทำให้เกิดการกักกรองวัสดุภายในเครื่องยนต์ เช่น ท่อคาร์บอน และอะลูมิเนียม เป็นต้น

ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบของสารที่ปนเปื้อนสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชัน [12]

	น้ำมันดิบ	แนฟทา จากถ่านหิน	หินน้ำมัน	น้ำมันชีวภาพ	
				ลิกวิแฟกชัน	ไพโรไลซิส
คาร์บอน	85.2	85.2	85.9	74.8	45.3
ไฮโดรเจน	12.8	9.6	11.0	8	7.5
ไฮโดรเจน/คาร์บอน	1.8	1.4	1.5	1.3	2.0
ซัลเฟอร์	1.8	0.1	0.5	<0.1	<0.1
ไนโตรเจน	0.1	0.5	1.4	<0.1	<0.1
ออกซิเจน	0.1	4.7	1.2	16.6	46.9

จากข้อมูลดังกล่าวจะพบว่า น้ำมันชีวภาพมีทั้งข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันไปขึ้นกับการนำไปใช้ ถ้าพิจารณาข้อเสียของน้ำมันชีวภาพนั้น ส่วนสำคัญคือปริมาณออกซิเจนที่มากส่งผลต่อคุณภาพน้ำมันชีวภาพ ค่าความหนืดที่สูง ค่าความร้อนและความเสถียรทางเคมีต่ำ มีฤทธิ์กัดกร่อน และไม่สามารถนำมาผสมกับเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนได้ ดังนั้นการกำจัดออกซิเจนออกจากน้ำมันชีวภาพนั้นจึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน

นอกจากนี้ งานวิจัยต่างๆ [13-14, 18-20] ได้กล่าวถึงการเกิดสารประกอบของฟีนอลซึ่งมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบในน้ำมันชีวภาพที่ค่อนข้างมากและการสกัดแยกสารประกอบ ฟีนอลออกมานั้นทำได้ค่อนข้างยากมาก จึงทำให้มีการนำสารประกอบฟีนอลเป็นโมเดลน้ำมัน (Oil model) ในการศึกษาเพื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน โดยปฏิกิริยาเป็นที่สนใจในการกำจัดออกซิเจนออกจากน้ำมันชีวภาพคือ ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ใช้อยู่ในอุตสาหกรรม

## 2.3 ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชัน (Hydrodeoxygenation)

กระบวนการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไฮโดรเจนร่วม (Catalytic hydroprocessing) ถูกนำมาใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมเพื่อกำจัดกำมะถันและไนโตรเจนในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลไฟไรเซชันและปฏิกิริยาไฮโดรดีไนโตรจีเนชันในเชื้อเพลิงมากกว่าการกำจัดออกซิเจนในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชัน เพราะกำมะถันและไนโตรเจนส่งผลเสียต่อตัวเร่งปฏิกิริยามาก อย่างไรก็ตาม เชื้อเพลิงในปัจจุบันโดยเฉพาะน้ำมันชีวภาพนั้นมีปริมาณออกซิเจนที่

ค่อนข้างสูง ดังนั้นการนำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันมาลดปริมาณออกซิเจนนั้นเป็นสิ่งสำคัญ สำหรับการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพ [15-16] ตารางที่ 2.4 แสดงการเปรียบเทียบน้ำมันชีวภาพก่อนและหลังปรับปรุงคุณภาพ

**ตารางที่ 2.4** สมบัติของน้ำมันชีวภาพและน้ำมันชีวภาพที่ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน [17]

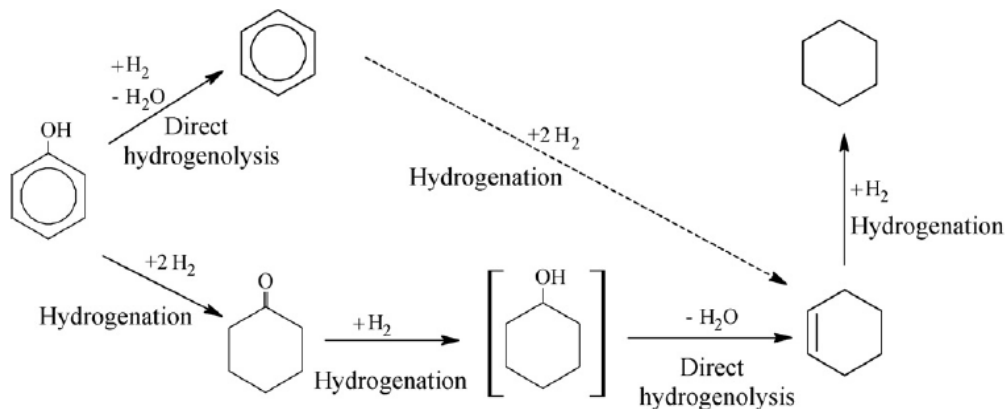
	ลิกวิแฟกชันแบบ ความดันสูง	ไพโรไลซิสแบบ เร็ว	น้ำมันชีวภาพที่ผ่านปฏิกิริยา ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน
การวิเคราะห์ธาตุ			
คาร์บอน (ร้อยละโดยมวล)	72.6	43.5	85.3-89.2
ไฮโดรเจน (ร้อยละโดยมวล)	8.0	7.3	10.5-14.1
ออกซิเจน (ร้อยละโดยมวล)	16.3	49.2	0.0-0.7
กำมะถัน (ร้อยละโดยมวล)	<45	29.0	0.005
อัตราส่วนไฮโดรเจน/ คาร์บอน(แห้ง)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

ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันต้องทำที่ภาวะอุณหภูมิและความดันสูงและมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย [17-18] หลักการทำงานของปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันคือ การใช้แก๊สไฮโดรเจนร่วมด้วย เพื่อให้ไฮโดรเจนไปรวมตัวกับออกซิเจนหลุดออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาในรูปของน้ำ ปฏิกิริยานี้มักเกิดขึ้นพร้อมกับปฏิกิริยาอื่นด้วย คือ ไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน (HDS) ไฮโดรดีไนโตรจีเนชัน (HDN) และไฮโดรจีเนชัน (HYD) ในการผลิตเชื้อเพลิงทั่วไป โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของสารประกอบพีนอลนั้นเกิดจากสองปฏิกิริยาหลัก [20-23] ดังนี้

1. ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของวงอะโรมาติกทำให้เกิดสารมัธยันต์ (Intermediate) และเกิดการกำจัดออกซิเจนออกไปตามลำดับ

2. ปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสเป็นการกำจัดออกซิเจนออกโดยตรง ด้วยการเติมไฮโดรเจนที่พันธะระหว่างคาร์บอนตำแหน่งอะโรมาติกและออกซิเจน

กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟินอลดังภาพที่ 2.2 พบว่าในครั้งแรกฟินอลเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสโดยตรงได้ผลิตภัณฑ์เป็นเบนซีน ส่วนที่สองนั้นฟินอลเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันภายในวงอะโรมาติกเกิดสารมัธยันต์คือ ไฮโคลเฮกซานอล หลังจากนั้นเกิดการกำจัดออกซิเจนออกจากโมเลกุลอย่างรวดเร็วได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโคลเฮกซีนและไฮโคลเฮกเซน ตามลำดับ นอกจากนี้ สารประกอบฟินอลแต่ละตัวนั้นมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาโดยอาศัยปฏิกิริยาหลักเหมือนกัน แต่ให้ผลิตภัณฑ์หลักที่แตกต่างกันขึ้นกับหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบฟินอลเอง ถ้าสารประกอบฟินอลมีหมู่ฟังก์ชันที่หลากหลายก็จะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้หลากหลายด้วยเช่นกัน



ภาพที่ 2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟินอล [19]

#### 2.4 การเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์ [24]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันมากในอุตสาหกรรมคือ ตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์ โดยทั่วไปมีสถานะเป็นของแข็ง ใช้เร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นเป็นของเหลวหรือแก๊ส ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งนั้นมีความแข็งแรงเชิงกล ทนทานต่อความดันและอุณหภูมิสูงสามารถแยกสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้ง่าย

### ก) องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือสารรองรับเพื่อช่วยให้ทำปฏิกิริยา (Active component) และตัวรองรับ (Support) หรือตัวพา (Carrier) มักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงเพื่อให้เกิดการถ่ายโอนการกระจายตัวของสารรองรับในการทำปฏิกิริยามากขึ้น แต่บางตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีเพียงสารรองรับเพียงอย่างเดียว ตัวอย่างสารรองรับและปฏิกิริยาที่เร่งแสดงดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 ตัวอย่างสารรองรับและปฏิกิริยาที่เร่ง [24]

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

ตารางที่ 2.6 ตัวอย่างของตัวรองรับและตัวส่งเสริม [24]

องค์ประกอบ	ชนิดของวัสดุ	ตัวอย่าง
ตัวรองรับ	metal oxides	Transition metal and Group IIIA ( $Al_2O_3$ , $SiO_2$ , $MgO$ , $TiO_2$ )
	metal oxides	Alkali or alkaline earth ( $K_2O$ , $PbO$ )
	stable, high surface area	Group IIIA, alkaline earth and transition metal oxides
	metal oxides, carbons	( $Al_2O_3$ , $SiO_2$ , $MgO$ ) zeolites and activated carbon, transition metal oxides ( $MoO_3$ , $CuO$ )
ตัวส่งเสริม	metal sulfides	Transition metal sulfides ( $MoS_2$ , $Ni_3S_2$ )

ตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวอาจมีองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้นเรียกว่าตัวส่งเสริม (Promoter) ซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารที่ใส่ลงไปปริมาณน้อยเพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติเคมีหรือกายภาพของสารรองรับหรือตัวรองรับ ซึ่งอาจเพิ่มแอกทิวิตี (Activity) การเลือกเกิดปฏิกิริยา (Selectivity) และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวอย่างของตัวรองรับและตัวส่งเสริมแสดงดังตารางที่ 2.6



1. **สารว่องไว** นอกจากตัวอย่างในตารางที่ 2.5 สารว่องไวยังสามารถแบ่งออกเป็น 4 กลุ่มตามหน้าที่หลัก ได้แก่

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

## 2. ตัวรองรับหรือตัวพา

ความคิดเริ่มต้นของตัวรองรับ คือ เป็นสารเฉื่อยที่ใช้สำหรับการกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพง เช่น โลหะแพลทินัม สำหรับการใช้ประโยชน์สูงสุด คือ ปรับปรุงสมบัติด้านเชิงกลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อ่อน แต่อย่างไรก็ตามตัวรองรับอาจแสดงความว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยาอีกด้วยขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา และภาวะของปฏิกิริยา และอาจทำให้ปฏิกิริยาบางส่วนกับสารประกอบอื่นๆของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างกระบวนการผลิต เช่นเดียวกับตัวรองรับสามารถทำให้โครงสร้างที่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยามีความเฉื่อย

การเลือกตัวรองรับพิจารณาจากการมีลักษณะที่ต้องการของตัวรองรับ รวมถึงผลทางด้านเคมี และสมบัติกายภาพก็มีความสำคัญ ซึ่งประกอบไปด้วย

- เชื้อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ
- มีสมบัติเชิงกลที่ต้องการ ทนต่อแรงกด มีความแข็ง ทนต่อการขัดสี
- เสถียรภายใต้ภาวะของปฏิกิริยา และภาวะที่ใช้ในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่
- พื้นผิวสูงและมีความพรุน แต่ขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งานด้วย การมีความพรุน รวมถึงขนาดของรูพรุนและการกระจายของรูพรุนเหมาะสม การมีพื้นที่ผิวสูงหมายถึงมีรูพรุนที่มีขนาดเล็ก แต่ถ้ารูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้
- ราคาถูก ซึ่งช่วยให้ต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ นำไปสู่การประยุกต์เป็นกระบวนการที่ไม่แพง

### ข) ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ [25]

กลไกการถ่ายเทมวลสารซึ่งเข้าทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยามี 7 ขั้นตอน ได้แก่

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

กระบวนการทั้ง 7 จะเกิดขึ้นสมบูรณ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นรูพรุน แต่เมื่อใดก็ตามที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุนขนาดใหญ่หรือมีรูพรุนน้อยมาก จนนับไม่ได้ว่ามีรูพรุนปรากฏอยู่ ทำให้การแพร่หรือการถ่ายโอนมวลเกิดได้อย่างรวดเร็วจนถึงได้ว่ากระบวนการโดยรวมไม่มีขั้นตอน 2. และ 6.

### ค) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [26]

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นส่วนสำคัญในการศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมต้องมีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยา ต้องอยู่ตัวและสามารถไม่ให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ ซึ่งสิ่งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในทางอุตสาหกรรม องค์ประกอบทางเคมีมักจะเป็นส่วนสำคัญในการพิจารณามากที่สุด แต่ปัจจัยอย่างอื่นทางด้านกายภาพก็มีความสำคัญเช่นเดียวกัน คือ

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

2. ความคงทน (Stability) มีความทนทานต่อความร้อน สารพิษ และภาวะที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ได้ใหม่

3. สมบัติเชิงกล (Mechanical properties) ทนต่อการขัดสี มีความแข็งแรงทนต่อแรงกระแทกและแรงดัน

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปมี 2 แบบ คือ

#### 1. วิธีการตกตะกอน (Precipitation method)

เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ใน ทางอุตสาหกรรมน้อยกว่าวิธีแบบฝังตัว แต่มีข้อได้เปรียบคือสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีเปอร์เซ็นต์สูงขึ้นได้ โดยวิธีการตกตะกอนมี 2 วิธีคือ

ก. การตกตะกอน เพื่อให้ได้โลหะออกไซด์เพียงอย่างเดียว โดยเติมสารละลายที่เป็นเกลือของโลหะลงในสารละลายพวกแอลคาไลน์ไฮดรอกไซด์

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

#### 2. วิธีการแบบฝังตัว (Impregnation method)

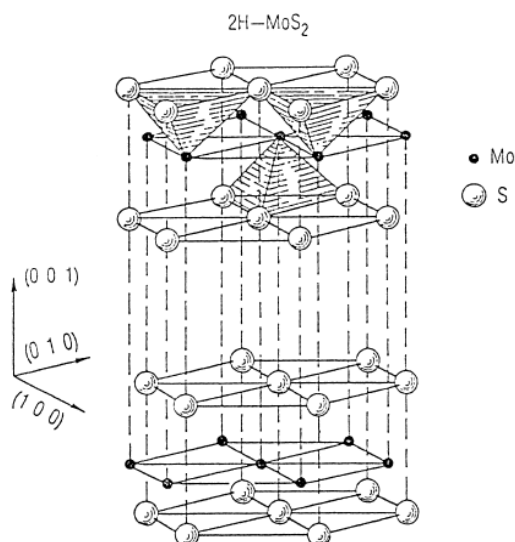
เป็นวิธีที่ง่ายและใช้กันมากที่สุด ทำได้โดยการเติมตัวรองรับลงในสารละลายเกลือของโลหะ เกลือโลหะจะแพร่เข้าสู่ตัวรองรับ จากนั้นทำให้เกลือของโลหะร้อน เพื่อให้เกลือของโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัวให้ออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ ซึ่งการเตรียมสามารถแบ่งได้ 2 วิธี คือ

- ก. การฝังตัวแบบเปียก (Wet impregnation) วิธีนี้เติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินไป ดังนั้นปริมาณเกลือโลหะที่เกาะอยู่บนตัวรองรับจะทราบก็ต่อเมื่อทราบปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียม ซึ่งเป็นวิธีที่ไม่สะดวกนัก
- ข. การฝังตัวแบบแห้ง (Dry impregnation หรือ Impregnation to incipient wetness) นิยมใช้ในทางอุตสาหกรรม ตัวรองรับจะถูกทำให้กระจายตัว และพ่นด้วยสารละลายที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสม โดยปริมาตรของสารละลายที่ต้องใช้ต้องมีปริมาณเท่ากับปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของตัวรองรับ หรือน้อยกว่าเล็กน้อย ซึ่งเป็นการควบคุมปริมาณองค์ประกอบที่วางไว้ที่เกาะบนตัวรองรับได้อย่างถูกต้อง แต่ปริมาณสูงสุดของการเกาะแต่ละครั้งถูกจำกัดด้วยความสามารถในการละลายของสาร หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะถูกทำให้แห้ง และนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง ปริมาณและการแจกแจงของเกลือโลหะบนพื้นผิวภายในของตัวรองรับมีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นซึ่งปริมาณและการแลกเปลี่ยนขึ้นอยู่กับลักษณะการดูดซับของเกลือที่เข้าไปอยู่ในรูพรุนของตัวรองรับ

## 2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการไฮโดรทรีตติง

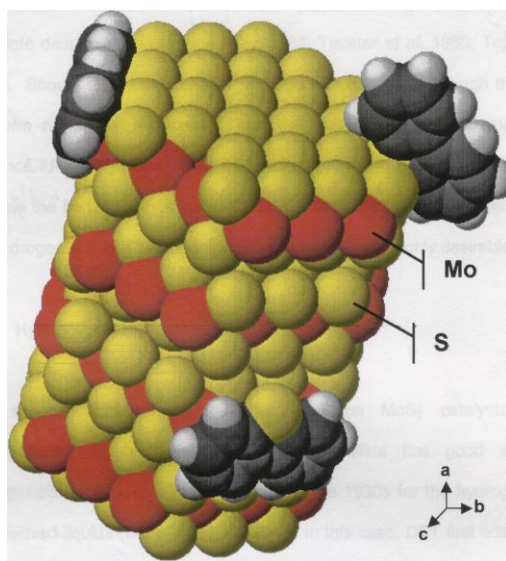
### 2.5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัม

ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์ ( $\text{MoS}_2$ ) เป็นเฟสหลักในการเข้าทำปฏิกิริยาในกระบวนการ Hydrotreating มีโครงสร้างเป็นชั้นและลักษณะเหมือนแซนวิช โดยมีโลหะแทรกอยู่ระหว่างชั้นของซัลเฟอร์สองชั้น ส่วนประกอบของแต่ละชั้นประกอบด้วย Stack ซึ่งเป็น Slab ของ S-Mo-S ยึดอยู่ด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ ส่วนประกอบของแต่ละ Slab ประกอบด้วยระนาบหกเหลี่ยม (Hexagonal plane) ของอะตอมซัลเฟอร์ 2 ระนาบ และระนาบหกเหลี่ยมของอะตอมโมลิบดีนัมแทรกอยู่ตรงกลาง ซึ่งแต่ละส่วนประกอบกันในลักษณะเป็นแท่งปริซึมเชื่อมต่อกันที่อะตอมซัลเฟอร์ แสดงดังภาพที่ 2.3 รูปแบบและโครงสร้างของกลุ่มโมลิบดีนัมซัลไฟด์กำหนดโดย Edge termination สองชนิด คือ S-edge และ Mo-edge โมลิบดีนัมแคตไอออนอยู่ที่มุมและ Edge termination ของชั้นโมลิบดีนัมซัลไฟด์แสดงเอกทิวติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าเชื่อถือ [27-28]



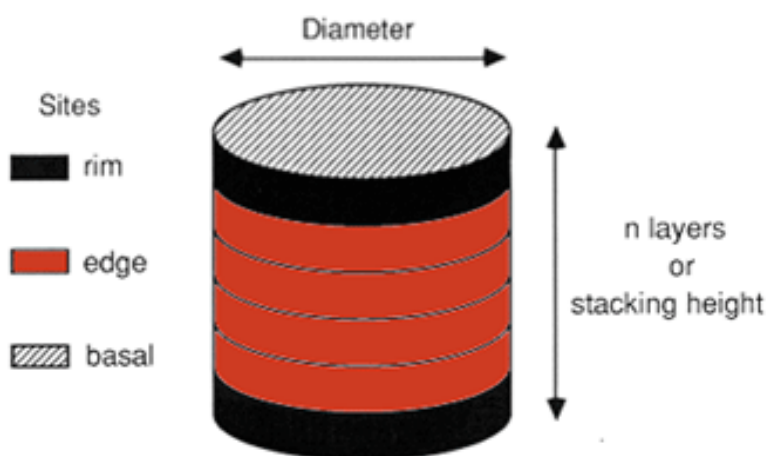
ภาพที่ 2.3 โครงสร้างของ MoS<sub>2</sub> แบบแซนวิชระหว่าง S-Mo-S และช่องว่างระหว่างชั้น [26]

ความสำคัญของ Edge และมุมของโมลิบดีนัมซัลไฟด์มีการรายงานครั้งแรกโดย Voorhoeve [29] และ Farragher [30] ว่าซัลเฟอร์ไอออนในระนาบฐาน (Basal plane) ของ MoS<sub>2</sub> ถูกกำจัดได้ยากกว่าส่วน Edge และมุม เพราะ Edge และมุมนั้นมี Degree of coordination ต่ำ ดังนั้นที่บริเวณ Edge และมุมของโครงสร้าง MoS<sub>2</sub> แบบแซนวิชจึงมีตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์ และโมลิบดีนัมไอออนที่เปิดออกอยู่ ตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์เหล่านี้เป็นส่วน Active site สำคัญเพื่อกระตุ้นสารประกอบซัลเฟอร์ในปฏิกิริยาดีซัลเฟอร์ไรเซชัน ภาพที่ 2.4 แสดงโมเดลของโมเลกุลให้เห็นตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์ใน Stack ของโมลิบดีนัมซัลไฟด์และการดูดซับไดเบนโซไทโอฟีน [31]



ภาพที่ 2.4 โมเดลของโมเลกุลแสดงตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์ใน Stack ของโมลิบดีนัมซัลไฟด์และการดูดซับไดเบนโซไทโอฟีน [31]

ในปี ค.ศ. 1994 Daage และ Chianelli [32] ได้เสนอโมเดลแรกและได้รับความนิยมแสดงความสัมพันธ์ของโครงสร้าง  $\text{MoS}_2$  กับ Reactivity ในสารประกอบโพลิอะโรมาติกซัลเฟอร์ขนาดใหญ่ (PASCs) เรียกว่า Rim-Edge-Model โมเดลนี้อธิบายพื้นฐานเพื่อให้เข้าใจปฏิกิริยาดีซัลเฟอไรเซชันของน้ำมันดีเซล โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoS}_2$  มีลักษณะเหมือนแผ่นดิสก์เรียงซ้อนกันเป็น Stack ด้านบนและด้านล่างของแผ่นดิสก์เปรียบเสมือน Rim site แผ่นดิสก์ที่อยู่ระหว่างด้านบนและด้านล่างของแผ่นดิสก์เปรียบเสมือน Edge site แสดงดังภาพที่ 2.5 จากโมเดลนี้มีเพียง Rim layer (ด้านบนและด้านล่างของ Slab) ที่ Active site เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ซึ่งปฏิกิริยานี้ไม่เกิดขึ้นบริเวณ Edge plane เพราะวงอะโรมาติกไม่สามารถดูดซับผ่าน  $\pi$  coordination เนื่องจากการขัดขวางของขนาด ส่วนปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของซัลไฟด์เกิดได้ทั้ง Rim และ Edge site ดังนั้น โมเดล Rim-Edge ทำนายว่า Rim site มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและการเลือกเกิดของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ Rim และ Edge site นอกจากนี้โมเดลทำให้เข้าใจถึงการเข้าทำปฏิกิริยาของโมลิบดีนัมซัลไฟด์กับ PASCs และสังเกตว่าไม่มีการกล่าวถึงตัวส่งเสริมที่เติมในตัวเร่งปฏิกิริยา

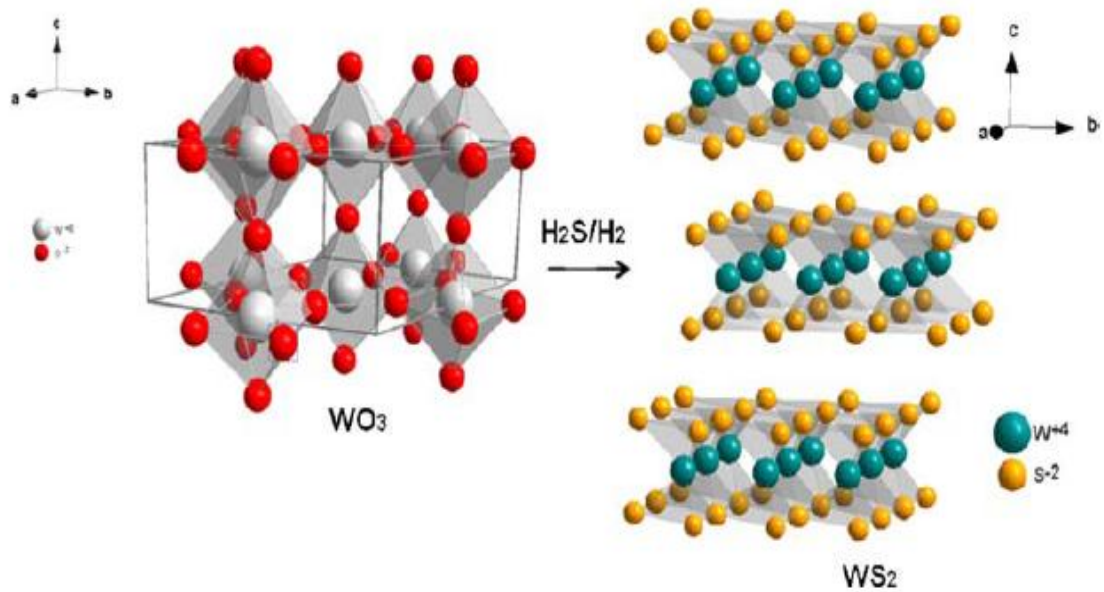


ภาพที่ 2.5 โมเดล Rim-Edge ของอนุภาค  $\text{MoS}_2$  [32]

### 2.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตค

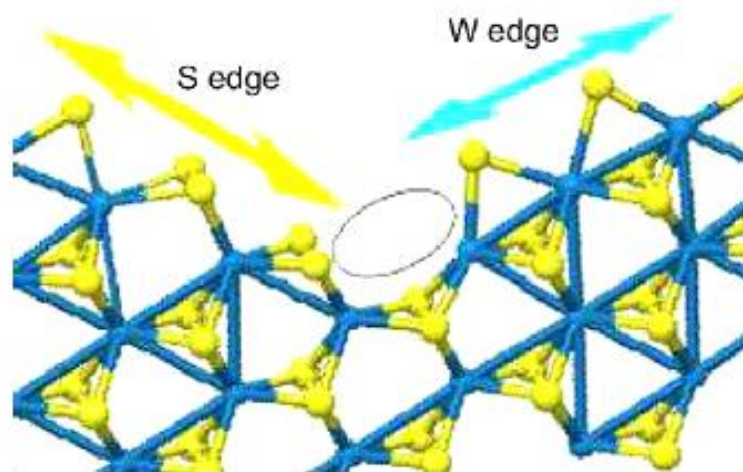
ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตคได้มาจากการสลายตัวของสารตั้งต้นไทโอทังสเตต โดยตัวส่งเสริมที่มีความเหมาะสมคือ โคบอลต์และนิกเกิล จากภาพพบว่าโครงสร้างของทั้งสแตคซัลไฟด์ และทั้งสแตคออกไซด์มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่คล้ายกันมาก และมีลักษณะคล้ายกับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัม คือมีลักษณะเป็นชั้นๆ มีชั้นของโลหะ (ทั้งสแตค) แทรกอยู่ระหว่างชั้นของซัลไฟด์และออกไซด์ การทำปฏิกิริยาจะเกิดการ Hydrogenation ที่บริเวณบนสุดและล่างสุดของ edge planes (rim sites) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น แสดงดังภาพที่ 2.6 ซึ่งเป็นบริเวณที่มีแรง

ดึงดูดระหว่างพันธะต่ำ ทำให้เกิดช่องว่างในบริเวณนี้มากกว่าส่วนอื่นจึงเกิดปฏิกิริยาได้ง่าย ซึ่ง แอวกทิตีของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนนั้นจะมีความรุนแรงขึ้นกับชนิดของ crystalline planes (sites) ที่อยู่ใกล้กับพื้นผิว คือ ระนาบที่เป็นเหลี่ยมมุมมากจะทำให้มีความแรงของแอวกทิตีมากขึ้น [35]



ภาพที่ 2.6 โครงสร้างของ  $WS_2$  และ  $WO_3$  และช่องว่างระหว่างชั้น [35]

ซัลเฟอร์ไอออนในระนาบฐานของ WS จะถูกกำจัดได้ยากกว่าส่วน Edge และมุม เช่นเดียวกับ  $MoS_2$  โดยภาพที่ 2.7 แสดงการเชื่อมต่อของโมเลกุลและตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์ใน Stack ภายในโครงสร้างทั้งสแตนซัลไฟด์



ภาพที่ 2.7 โมเดลของโมเลกุลแสดงตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์ใน Stack ของทั้งสแตนซัลไฟด์ [27]

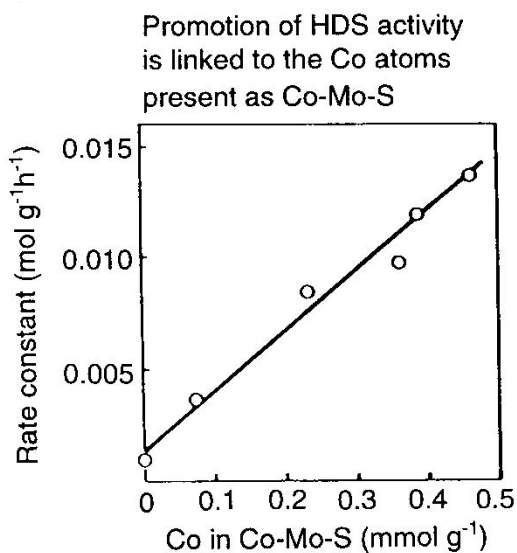
### 2.5.3 บทบาทของตัวส่งเสริม (Promoter)

การส่งเสริมแยกที่วดีของปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันเกิดขึ้น เมื่อมีการเติมโคบอลต์ และนิกเกิลลงในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโมลิบดีนัมและทังสเตนเป็นตัวหลัก ได้รับความนิยมนมากในการนำมาศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน ภาพที่ 2.8 แสดงกราฟระหว่างค่าคงที่ของอัตราปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันกับการเพิ่มปริมาณโคบอลต์ การค้นคว้าเกิดขึ้นอย่างกว้างขวาง และกล่าวถึงบทบาทของตัวส่งเสริมใน Active phase ของปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน เพื่ออธิบายพฤติกรรมของตัวส่งเสริมจากการศึกษาทั้งโมเดลและข้อเสนอต่างๆ สามารถสรุปได้ดังนี้

- การรวมตัวของโคบอลต์ในอะลูมินา
- การรวมตัวเป็นโครงสร้าง Intercalation
- การรวมตัวเป็นโครงสร้าง Pseudo intercalation
- การรวมตัวเป็นโครงสร้าง Co-Mo/W-S และ site ต่างๆ
- ความเสถียร/การกระจายตัวเพิ่มขึ้นของเฟสโมลิบดีนัม (ทังสเตน)
- ลดการเสื่อมสภาพลงเนื่องจากเกิดโค้ก
- เพิ่มความเป็นกรด
- การเสริมกัน;  $\text{Co}_9\text{S}_8$  ช่วยจัดหาไฮโดรเจนมากเกินพอให้โมลิบดีนัม (ทังสเตน) ซัลไฟด์
- การรวมตัวของ  $\text{Co}_9\text{S}_8$  เป็นโครงสร้างที่ไม่มีโมลิบดีนัม (ทังสเตน) ซัลไฟด์
- การรวมตัวของโคบอลต์ซัลไฟด์แบบอื่น
- การขัดขวางจากการรวมตัวเป็น  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$
- ตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์เพิ่มขึ้น
- ตำแหน่งว่างของซัลเฟอร์ลดลง
- การเปิดของระนาบฐาน (Basal plane) เพิ่มขึ้น
- อิทธิพลจากโครงสร้างของโมลิบดีนัม (ทังสเตน) ซัลไฟด์
- การเปลี่ยนความสามารถในการรีดิวซ์ของโมลิบดีนัม (ทังสเตน) ซัลไฟด์
- เพิ่มการนำไฟฟ้า p-type
- การถ่ายโอนอิเล็กตรอน
- ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของซัลเฟอร์เพิ่มขึ้น
- การอยู่ร่วมกันของโครงสร้างโคบอลต์แบบเตตระฮีดรอล (Tetrahedral) และออกตะฮีดรอล (Octahedral)
- การปรับปรุงการดูดซับทางเคมีของไฮโดรเจนให้ดีขึ้น
- การแก้ไข Vibrational frequencies ของสารที่ถูกดูดซับ
- การเกิดโมลิบดีนัม (ทังสเตน) ซัลไฟด์แบบ Non-stoichiometry



- ค่าความร้อนการรวมตัวโดยเฉลี่ยของ  $\text{Co}_9\text{S}_8$  และโมลิบดีนัม (ทั้งสแตน) ซัลไฟด์
- การเปลี่ยนปฏิกิริยาระหว่างซัลเฟอร์กับซัลเฟอร์
- พลังงานพันธะของโลหะและซัลเฟอร์ลดลง
- Activation ของไทโอพีนต่อตัวส่งเสริมใน Co-Mo-S และการถ่ายโอนไฮโดรเจนจากโมลิบดีนัม Site ข้างเคียง



ภาพที่ 2.8 การอธิบายผลของตัวส่งเสริมของโคบอลต์ใน Co-Mo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [28]

จากภาพที่ 2.8 การเปลี่ยนปริมาณโคบอลต์ (นิกเกิล) มีบทบาทเชิงพื้นผิวทางอ้อมนำไปสู่ผลทางจลนพลศาสตร์หรือโครงสร้างเฉพาะ มุมมองที่แตกต่างเหล่านี้ทำให้ยากต่อการสรุปความสัมพันธ์ของโครงสร้างและแอกทีวิตี

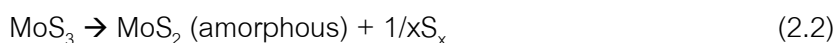
## 2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน [13-14, 17, 19-20, 29-32, 35]

### 2.6.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoS}_2$

กระบวนการแตกโมเลกุลโดยใช้ไฮโดรเจนร่วมเพื่อใช้ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพโดยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันมักใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo และ NiMo ในรูปซัลไฟด์แบบมีตัวรองรับ ซึ่งมองไว้กว่าในรูปออกไซด์ ด้วยเหตุผลที่ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวแสดงภาพรวมที่ดีที่สุดของแอกทีวิตี (Activity) การเลือกเกิดปฏิกิริยา (Selectivity) ความเสถียร และราคาถูก ทำให้มีความน่าสนใจในการนำมาใช้ในงานวิจัยต่างๆ และนอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ยังมีการใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมโดยใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลไฟไรเซชัน และปฏิกิริยาไฮโดรดีไนโตรจีเนชันอีกด้วย

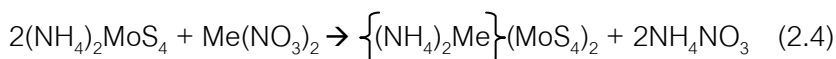
ปัจจุบันมีการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันอย่างกว้างขวาง การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoS}_2$  แบบไม่มีตัวรองรับนั้นค่อนข้างมีประสิทธิภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ ในส่วนนี้จะกล่าวถึงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับ

เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoS}_2$  แบบไม่มีตัวรองรับนั้นมีการเตรียมที่แตกต่างกันส่งผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเปรียบเทียบการตกตะกอนของ Homogeneous sulfide และการสลายตัวของไทโอซอลแล้ว พบว่าการสลายตัวของไทโอซอล เป็นการเตรียมที่น่าสนใจเพราะไม่ยุ่งยากและสามารถทำซ้ำได้สะดวก ยิ่งไปกว่านั้น กำมะถันและอะตอมของโลหะในไทโอซอลเกาะกันในลักษณะโคออดิเนชันแบบเตตระฮีดรอล [47] การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoS}_2$  จากการสลายตัวของแอมโมเนียมเตตระไทโอโมลิบเดต (ATTM:  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ ) เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพซึ่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการต่อไปนี้ [33-34]

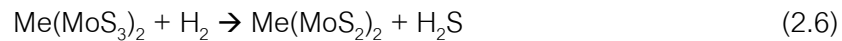
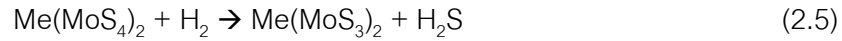


$\text{MoS}_3$  เกิดขึ้นและเปลี่ยนไปอยู่ในรูปโมลิบดินัมซัลไฟด์ซึ่งไม่เป็นระเบียบอย่างมาก (ความเป็นผลึกต่ำ) กับการหลุดออกมาของซัลเฟอร์ (หรือไฮโดรเจนซัลไฟด์ ถ้ามีไฮโดรเจนเพียงพอ) สุดท้ายการเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของโมลิบดินัมซัลไฟด์ที่เป็นผลึกเกิดขึ้น

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



มีการสร้างพันธะระหว่างไทโอไฮออนและตัวส่งเสริมแคตไอออนในขั้นตอนนี้ สำหรับการเติมแก๊สไฮโดรเจนตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Bimetallic เกิดการรวมตัวดังสมการต่อไปนี้

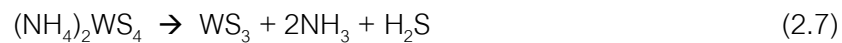


อันตรกิริยาเคมีระหว่างตัวส่งเสริมและอะตอมโมลิบดีนัมแสดงถึงการกระจายตัวที่ดีของตัวส่งเสริมในโมลิบดีนัมซัลไฟด์ส่งผลให้เกิด CoMo และ NiMo site เป็นจำนวนมาก

## 2.6.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา WS และ WO

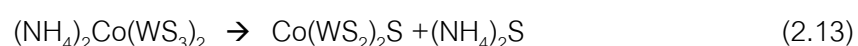
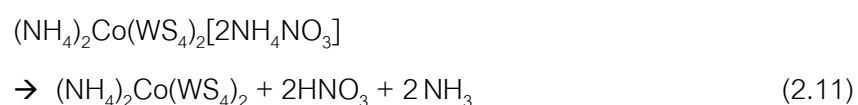
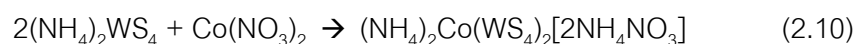
ตัวเร่งปฏิกิริยา CoW ในรูปซัลไฟด์แบบมีตัวรองรับ มักถูกใช้ในกระบวนการแตกโมเลกุลโดยใช้ไฮโดรเจนร่วมเพื่อใช้ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพโดยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน ซึ่งว่องไวกว่าในรูปออกไซด์

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา WS แบบไม่มีตัวรองรับนั้นค่อนข้างมีประสิทธิภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันส่งผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา WS จากการสลายตัวของแอมโมเนียมเตตระไทโอทังสเตต (ATTW:  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ ) เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพและเหมาะสม ซึ่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการต่อไปนี้ [31, 35]



$\text{WS}_3$  เปลี่ยนไปอยู่ในรูปทังสเตนซัลไฟด์ซึ่งมีความเป็นผลึกต่ำ กับการหลุดออกมาของซัลเฟอร์ สุดท้ายเกิดการการจัดเรียงตัวใหม่ของทังสเตนซัลไฟด์ที่เป็นผลึกเกิดขึ้น

สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแอมโมเนียมเตตระไทโอทังสเตตทำปฏิกิริยากับตัวส่งเสริม (โคบอลต์) ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนเพื่อให้รวมตัวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Bimetallic ดังสมการที่ (2.10-2.14)



สำหรับการเติมแก๊สไฮโดรเจนในตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ของ Bimetallic เกิดการรวมตัวดังสมการต่อไปนี้



การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา WO จากการสลายตัวของแอมโมเนียมทังสเตต (ATT:  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ ) ปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการต่อไปนี้



สำหรับการเติมแก๊สไฮโดรเจนในตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์เกิดการรวมตัวดังสมการต่อไปนี้



กล่าวโดยรวมได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนซัลไฟด์และออกไซด์นั้นมีประสิทธิภาพสำหรับใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและไฮโดรจิโนไลซิส ซึ่งเป็นปฏิกิริยาย่อยในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน ได้ดีเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์ นอกจากนี้เมื่อมีการเติมตัวส่งเสริม (โคบอลต์) ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับซึ่งเตรียมจากการสลายตัวของไทโอซอลอนั้น ช่วยทำให้มีความว่องไวกว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอื่น [32]

## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Chumpoo และ Prasassarakich [33] ศึกษาการแปรรูปขาน้อยให้เป็นของเหลวด้วยเอทานอลและตัวทำละลายผสมเอทานอลและน้ำที่ภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ งานวิจัยนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิ ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา (ไอร์ออน (III) ซัลไฟด์บนถ่านกัมมันต์ ไอร์ออน (II) ซัลไฟด์ และไอร์ออน (II) ซัลเฟต) รั้อยละน้ำโดยปริมาตรในเอทานอลต่อรั้อยละการเปลี่ยนขาน้อย และรั้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์น้ำมัน กรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (II) ซัลเฟตในการแปรรูปขาน้อยให้เป็นของเหลวที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล ให้รั้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์น้ำมัน 73.8 (daf) และรั้อยละการเปลี่ยน 99.9 ผลิตภัณฑ์น้ำมัน (26.8 MJ/kg) มีค่าความร้อนสูงกว่าขาน้อย (14.8 MJ/kg)

จากการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพด้วย GC/MS ทำให้ทราบว่าองค์ประกอบน้ำมันมีสารประกอบฟีนอล แอลดีไฮด์ และ เอสเตอร์ มีลักษณะเด่นเฉพาะตัวเช่น ฟีนอลและอนุพันธ์ และอนุพันธ์ของฟูราน แสดงดังตารางที่ 2.7

จิราพัชร คำพิเดช [34] ศึกษาการแปรรูปกะลาปาล์มน้ำมันให้เป็นของเหลวในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ศึกษาผลของอุณหภูมิ ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น เวลา ชนิดของตัวทำละลาย และร้อยละของน้ำในเอทานอลต่อการเปลี่ยนกะลาปาล์มน้ำมัน ผลได้ของเหลวและองค์ประกอบของของเหลว ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาไฮดรอน(II)ซัลไฟด์ ไฮดรอน(II)ซัลเฟต ไฮดรอน(III) ซัลไฟด์บนถ่านกัมมันต์ และแคลเซียมออกไซด์ สำหรับการทำให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.13 เมกะพาสคัล ให้ผลได้ของเหลวร้อยละ 63.6 (daf) ซึ่งประกอบด้วยสารประกอบฟีนอลร้อยละ 41.6 เอสเทอร์ร้อยละ 27.3 อีเทอร์ร้อยละ 10.3 และแอลกอฮอล์ร้อยละ 5.4 สำหรับการวิเคราะห์ด้วย GC-MS สารประกอบฟีนอลเป็นองค์ประกอบหลักในน้ำมันแสดงดังตารางที่ 2.8

R. H. Acuna และคณะ [35] ศึกษาการสังเคราะห์ และลักษณะโครงสร้างแบบนาโนของตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3$  และ  $WS_2$  แบบไม่มีตัวรองรับ และทดสอบแยกทิวติสำหรับไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันของไดเบนโซไทโอเฟน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3$  นั้นเตรียมด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล ด้วยการนำสารละลายแอมโมเนียมเมตาซิงเกต มาทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา  $WS_2$  สามารถเตรียมได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3$  ภายใต้การ flow ของ  $H_2S/H_2$  โดยในช่วงนี้จะมีการเลือกใช้อุณหภูมิในการเตรียม 3 ช่วงด้วยกันคือที่ 673, 773 และ 1,073 K พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $WS_2$  ที่เตรียมที่อุณหภูมิ 773 เคลวิน ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล 2 ขั้นตอนจากโครงสร้างแบบนาโนของ  $WO_3$  มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงสุด และยังพบว่าค่าอัตราการเลือกเกิด (hydrogenative pathway (HYD)/desulfurization pathway (DDS)) จะมีค่าลดลงเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีการเตรียมที่อุณหภูมิสูงขึ้น

L. Zhang และคณะ [36] ศึกษาความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันและการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-W-S แบบไม่มีตัวรองรับด้วยวิธีที่แตกต่างกัน 3 วิธี ได้แก่ วิธีการเตรียมจากสารละลายทั้งสแตนและสารละลายนิกเกิล เตรียมจากสารละลายทั้งสแตนและนิกเกิลที่เป็นของแข็ง และเตรียมจากสารละลายนิกเกิลและทั้งสแตนที่เป็นของแข็ง โดยทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันของไทโอเฟน และทดสอบด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของโทลูอีน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารละลายทั้งสแตนและสารละลายนิกเกิลนั้นมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงสุดทั้งการทดสอบด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันและปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

**ตารางที่ 2.7** การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพด้วย GC/MS จากการแปรรูปชานอ้อยด้วยภาวะเหนือวิกฤตโดยเปลี่ยนความเข้มข้น (ร้อยละโดยปริมาตร) ของเอทานอลในน้ำที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.93 เมกะพาสคัล [33]

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

ตารางที่ 2.8 การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพด้วย GC/MS จากการแปรรูปกะลาปาล์มน้ำมันด้วยภาวะเหนือวิกฤตในสารละลายเอทานอล ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 4.13 เมกะพาสคัล [34]

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

E. Rodriguez และคณะ [37] ศึกษาความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันของไดเบนโซไทโอพีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตน และโมลิบดีนัมซัลไฟด์ที่มีการเติมนิเกิลและโคบอลต์เป็นตัวส่งเสริม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมมีทั้งสแตนและโมลิบดีนัมอยู่ร้อยละ 20 และ 11 โดยน้ำหนักตามลำดับ โดยเติมโคบอลต์และนิเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก มี  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  เป็นตัวรองรับปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันกระทำภายใต้ความดัน 3 เมกะพาสคัล และ  $\text{WHSV} = 28$  ชั่วโมง<sup>-1</sup> พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวมีประสิทธิภาพดีเมื่อทำปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 300-340°C โดยค่าการเปลี่ยนของไดเบนโซไทโอพีนอยู่ระหว่างร้อยละ 49.0-92.6 โดยตัวส่งเสริมนิเกิลมีประสิทธิภาพมากกว่าโคบอลต์ ซึ่งตัวส่งเสริมทั้งสองนั้นให้ค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันต่างกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีนิเกิลเป็นตัวส่งเสริมจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโคบอลต์เป็นตัวส่งเสริม

Senol และคณะ [19] ศึกษาผลของการเติมแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิ จิเนชันของน้ำมันชีวภาพ โดยสารประกอบอะโรมาติกนั้นเป็นองค์ประกอบหลักในน้ำมันชีวภาพที่ผลิตมาจากไม้ ในการทดลองนี้ใช้ฟินอลเป็นโมเดลของสารประกอบอะโรมาติก และมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปซัลไฟด์ของ  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ปฏิกิริยาหลักของปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจิเนชันของฟินอล คือปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสโดยตรงและปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน พบว่าแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ไปยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจิเนชันของฟินอลที่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากเกิดการแข่งขันกันระหว่างฟินอลและแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ในการดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiMo}$  มีความว่องไวต่ำกว่า  $\text{CoMo}$  ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจิเนชัน

Yang และคณะ [38] ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจิเนชันของสารประกอบฟินอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoS}_2$  โครงสร้างต่างๆ โดยมีการเตรียมจากการสลายตัวของ Ammonium heptamolybdate (AHM) และ Molybdenum naphthenate (MoNaph) และ Exfoliated  $\text{MoS}_2$  (TDM) เมื่อวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์ด้วย X-ray diffraction (XRD), พื้นที่ผิว BET, Energy dispersive X-ray emission analysis (EDX) และ Transmission electron microscopy (TEM) การวิเคราะห์ดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoS}_2$  ขึ้นกับกรรมวิธีในการเตรียม ศึกษาเปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจิเนชันของฟินอล, 4-เมทิลฟินอล และ 4-เมทอกซีฟินอลที่ความดันแก๊สไฮโดรเจน 2.8 เมกะพาสคัล และช่วงอุณหภูมิ 320-370 องศาเซลเซียส จากการเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนไปของสารตั้งต้น ลำดับ Reactivity ของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นดังนี้  $\text{AHM} > \text{TDM-D} > \text{MoNaph} > \text{thermal} > \text{MoS}_2 \text{ powder} > \text{TDM-W}$  ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนของปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจิเนชันซึ่งแสดงในรูปของจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาผันกลับได้ จาก GC/MS



ของผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของสารประกอบฟีนอลแสดงการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์และการเลือกเกิดของปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันสัมพันธ์กับอุณหภูมิ นอกจากนี้ยังพบว่าปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันนั้นเกิดจาก 2 ปฏิกิริยาที่ขนานกัน คือ ไฮโดรจีโนไลซิสโดยตรงและไฮโดรจีเนชันร่วมกับไฮโดรจีโนไลซิส ซึ่งยืนยันได้จากการวิเคราะห์การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิสูงนั้น ไฮโดรจีโนไลซิสเกิดได้ดีกว่าไฮโดรจีเนชันสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอลและ 4-เมทอกซีฟีนอล ขณะที่ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของ 4-เมทิลฟีนอลนั้นได้ผลตรงข้าม

Yoosuk และคณะ [39] ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของสารประกอบฟีนอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoMoS}_2$  และ  $\text{NiMoS}_2$  แบบไม่มีตัวรองรับ งานวิจัยนี้ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของตัวส่งเสริม (Promoter) คือโคบอลต์และนิกเกิลต่อโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยา พร้อมทั้งเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของซัลไฟด์และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้า คือร้อยละการเปลี่ยนและสัดส่วนการเลือกเกิดปฏิกิริยา วิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วย GC และ GC/MS และวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD, BET และ TEM โดยพบว่าการเติมโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoMoS}_2$  ช่วยเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอลให้สูงขึ้น และให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอลค่อนข้างสูงในช่วงร้อยละ 97-99 ที่อัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{Co}/(\text{Mo}+\text{Co}) = 0.10-0.60$  สำหรับร้อยละการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเป็นดังนี้ เบนซีน > ไฮโคลเฮกเซน > ไฮโคลเฮกซีน ~ ไฮโคลเฮกซอิน โดยอัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{Co}/(\text{Mo}+\text{Co})$  มีผลต่อการเลือกเกิดเล็กน้อย และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoMoS}_2$  ค่า  $\text{HGL}/(\text{HYD}+\text{HGL}) = 3.1-6.7$  แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoMoS}_2$  ช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสได้ดีขึ้น และจากการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าเมื่อเติมนิกเกิลลงในตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoS}_2$  ในปริมาณที่มากขึ้นส่งผลให้พื้นที่ผิวและเส้นผ่านศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดลดลง ซึ่งอัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{Ni}) = 0.30$  มีขนาดของรูพรุนสูงที่สุด

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่นำเสนอข้างต้นสามารถสรุปประเด็นสำคัญได้ว่าน้ำมันชีวภาพจากการแปรรูปชีวมวลนั้น มีสารประกอบของฟีนอลเป็นองค์ประกอบหลักซึ่งส่งผลเสียต่อคุณภาพน้ำมันโดยตรง จึงมีการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันในการกำจัดออกซิเจนออกจากน้ำมันชีวภาพ โดยศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันด้วย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของสารประกอบฟีนอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoWS}$  และ  $\text{CoWO}$  แบบไม่มีตัวรองรับที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอทังสเตตและแอมโมเนียมทังสเตต ตามลำดับ เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยา พร้อมศึกษาร้อยละการเปลี่ยนของสารประกอบฟีนอลและการเลือกเกิดทำปฏิกิริยา

ของผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้ยังมีการศึกษาตัวส่งเสริม (Promoter) คือ โคบอลต์ โดยศึกษาผลของปัจจัย คือ อัตราส่วนโดยโมลของตัวส่งเสริมต่อทั้งสแตนท์ที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ( $\text{Co}/(\text{W}+\text{Co})$ ) ในตัวเร่งปฏิกิริยา เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนท์ซัลไฟด์และออกไซด์ทั้งแบบมีและไม่มีตัวส่งเสริม ชนิดของตัวส่งเสริม เนื่องจากตัวส่งเสริมนั้นมีส่วนช่วยในการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้า

## บทที่ 3

### เครื่องมือและวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของสารประกอบฟีนอลและผลของตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS และ CoWO แบบไม่มีตัวรองรับต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นเพื่อหาอัตราส่วนโดยโมลของตัวส่งเสริมต่อทั้งสแตนท์ที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS และ CoWO แบบไม่มีตัวรองรับเตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอทังสเตต  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  และแอมโมเนียมทังสเตต  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$  ตามลำดับ แล้วนำผลิตภัณฑ์ของเหลวและตัวเร่งปฏิกิริยามาทำการวิเคราะห์

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

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



ภาพที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ Parr Reactor Model 4843

3. ตู้อบสูญญากาศ (Vacuum Oven) รุ่น Binder VD-23
4. อุปกรณ์ดูดความชื้น บรรจุด้วยซิลิกาเจล (Silica gel)
5. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแบบแมสสเปกโทรสโกปี (Gas Chromatograph - Mass Spectroscopy) รุ่น 5975C ยี่ห้อ Agilent Technologies
6. แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph:GC) รุ่น GC2010 ยี่ห้อ Shimadzu
7. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer: XRD) รุ่น D8 Discover ยี่ห้อ Bruker
8. เครื่องวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (Brunauer Emmett Teller: BET) รุ่น Autosorb-1 ยี่ห้อ Quantachrome
9. เครื่องรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Programmed Reduction: TPR) รุ่น TPR/D/O 1100 ยี่ห้อ Thermo Scientific

### 3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี

1. แก๊สไฮโดรเจน 99.99% จาก บริษัทไทยอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด (มหาชน)
2. เดคะไฮโดรแนฟทาไลน์ จาก บริษัท Carlo Erba
3. แอมโมเนียมเตตระไทโอทังสเตต จาก บริษัท Aldrich
4. แอมโมเนียมทังสเตต จาก บริษัท Aldrich
5. โคบอลต์ไนเตรต จาก บริษัท Rankem
6. คาร์บอนไดซัลไฟด์ จาก บริษัท Merck
7. ทังสเตน (IV) ซัลไฟด์แบบผง 99% จาก บริษัท Aldrich
8. ทังสเตน (IV) ออกไซด์แบบผง 99% จาก บริษัท Aldrich
9. โมลิบดีนัม (IV) ซัลไฟด์แบบผง 99% จาก บริษัท Aldrich
10. โมลิบดีนัม (IV) ออกไซด์แบบผง 99% จาก บริษัท Aldrich
11. นอร์มัลเดกเคน จาก บริษัท Fluka
12. ฟีนอล จาก บริษัท Fisher Scientific
13. เบนซีน จาก บริษัท Panreac Quimica
14. ไฮโคลเฮกเซน จาก บริษัท Fisher Scientific
15. ไฮโคลเฮกซีน จาก บริษัท Ajax Finechem
16. ไฮโคลเฮกซิโนน จาก บริษัท Carlo Erba
17. 1,2,3,4-เตตระไฮโดรแนฟทาไลน์ จาก บริษัท Fluka

### 3.3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

#### 3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองคือ WS และ WO แบบไม่มีตัวรองรับโดยเตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อน อีกทั้งมีการเติมตัวส่งเสริม ได้แก่ โคบอลต์

##### ก. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนซัลไฟด์แบบไม่มีตัวรองรับ

1. ชั่งแอมโมเนียมเตตระไทโอซัลเฟต 0.53 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน 60 กรัม ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์และเติมสารละลายเดคะไฮโดรแนฟทาซีน 6 มิลลิลิตร
2. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับทดสอบรอยรั่วและอัดความดันแก๊สไฮโดร เจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัลในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นตั้งค่าอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส โดยระบบของเครื่องควบคุมอุณหภูมิมีอัตราการให้ความร้อนประมาณ 6 องศาเซลเซียสต่อนาที ตั้งค่าความเร็วรอบของใบกวน 150 รอบต่อนาที เวลาของปฏิกิริยาเป็น 60 นาที โดยเริ่มนับเวลาตั้งแต่อุณหภูมิถึงค่าที่กำหนด
3. เมื่อครบระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาให้ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์จนถึง 70 องศาเซลเซียส จากนั้นยกเครื่องปฏิกรณ์ออกจากอุปกรณ์ให้ความร้อน แล้วนำมาแช่น้ำจนอุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิห้อง
4. ค่อยๆปล่อยแก๊สภายในเครื่องปฏิกรณ์ในตู้ดูดควัน
5. กรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารละลาย แล้วจัดเก็บตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายเดคะไฮโดรแนฟทาซีนเพื่อป้องกันการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา

##### ข. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์แบบไม่มีตัวรองรับ

1. ชั่งแอมโมเนียมไทโอซัลเฟต 0.70 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน 69 กรัม ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์และเติมสารละลายเดคะไฮโดรแนฟทาซีน 6.9 มิลลิลิตร
2. ทำเช่นเดียวกับข้อ ก. ตามลำดับ

ค. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS แบบไม่มีตัวรองรับ

1. ชั่งแอมโมเนียมเตตระไทโอทังสเตต 0.36 กรัม และโคบอลต์ไนเตรต ขึ้นกับอัตราส่วนโดยโมลของตัวเร่งเสริมตามต้องการ ละลายในน้ำปราศจากไอออน 60 กรัม ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์และเติมสารละลายเดคะไฮโดรแนฟทาลีน 6 มิลลิลิตร
2. ทำเช่นเดียวกับข้อ ก. ตามลำดับ

ง. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CoWO แบบไม่มีตัวรองรับ

1. ชั่งแอมโมเนียมเตตระไทโอทังสเตต 0.41 กรัม และโคบอลต์ไนเตรต ขึ้นกับอัตราส่วนโดยโมลของตัวเร่งเสริมตามต้องการ ละลายในน้ำปราศจากไอออน 69 กรัม ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์และเติมสารละลายเดคะไฮโดรแนฟทาลีน 6.9 มิลลิลิตร
2. ทำเช่นเดียวกับข้อ ก. ตามลำดับ

จ. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CoS แบบไม่มีตัวรองรับ

1. ชั่งโคบอลต์ไนเตรต ละลายในน้ำปราศจากไอออน 25 กรัม และคาร์บอนไดซัลไฟด์มากเกินไป ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์และเติมสารละลายเดคะไฮโดรแนฟทาลีน 2.5 มิลลิลิตร
2. ทำเช่นเดียวกับข้อ ก. ตามลำดับ

ฉ. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CoO แบบไม่มีตัวรองรับ

1. ชั่งโคบอลต์ไนเตรต ละลายในน้ำปราศจากไอออน 25 กรัม ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์และเติมสารละลายเดคะไฮโดรแนฟทาลีน 2.5 มิลลิลิตร
2. ทำเช่นเดียวกับข้อ ก. ตามลำดับ

3.3.2 ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชัน

1. ชั่งฟีนอล 0.3 กรัม ละลายในสารละลายนอร์มัลเดเคน 19.7 กรัม และชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จาก 3.3.1 ร้อยละ 0-0.15 โดยโมลของสารละลายใส่ในเครื่องปฏิกรณ์
2. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับทดสอบรอยรั่วและอัดความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัลในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นตั้งค่าอุณหภูมิ 350

องศาเซลเซียส โดยระบบของเครื่องควบคุมอุณหภูมิมีอัตราการให้ความร้อนประมาณ 6 องศาเซลเซียสต่อนาที ตั้งค่าความเร็วรอบของใบกวน 150 รอบต่อนาที ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 120 นาที โดยเริ่มนับเวลาตั้งแต่อุณหภูมิถึงค่าที่กำหนด

3. เมื่อครบระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาให้ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์จนถึง 70 องศาเซลเซียส จากนั้นยกเครื่องปฏิกรณ์ออกจากอุปกรณ์ให้ความร้อน แล้วนำมาแช่น้ำจนอุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิต่ำ
4. ค่อยๆปล่อยแก๊สภายในเครื่องปฏิกรณ์ในตู้ดูดควัน
5. นำผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้แกว่งแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารละลาย พร้อมทั้งเก็บผลิตภัณฑ์ของเหลวดังกล่าวไปทดสอบต่อไป และกรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารละลายด้วยอุปกรณ์การกรองสุญญากาศ แล้วจัดเก็บตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายเดคะไฮโดรแนฟทาลีน

การศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันของฟินอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา WS, WO, CoWS และ CoWO โดยศึกษาผลของตัวแปร

ก. ผลของอัตราส่วนโดยโมลของโคบอลต์ต่อทั้งสแตนในตัวเร่งปฏิกิริยา

ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล สารละลาย 20 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของผลของ Co/(W+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS และ CoWO เป็น 0-1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยโมลของสารละลาย และเวลา 120 นาที

ข. การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา WS และ WO

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

ค. การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS และ CoWO

ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล สารละลาย 20 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของโคบอลต์ต่อทั้งสแตนในตัวเร่ง

ปฏิกิริยาเป็น 0.50 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยโมลของสารละลาย และเวลา 120 นาที

ง. ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล สารละลาย 20 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของ Co/(W+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS และ CoWO เป็น 0.50 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0-0.75 โดยโมลของสารละลายและเวลา 120 นาที

จ. การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา WS<sub>2</sub> เซิงการค้ำและตัวเร่งปฏิกิริยา WS ที่เตรียมได้

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

ฉ. การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา WO<sub>3</sub> เซิงการค้ำและตัวเร่งปฏิกิริยา WO ที่เตรียมได้

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

ง. การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา WS, CoWS, CoS และ MoS<sub>2</sub>

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

3.3.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลว

การวิเคราะห์องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

การวิเคราะห์เริ่มด้วยการนำผลิตภัณฑ์ของเหลวผสม 1,2,3,4-เตตระไฮโดรเนฟทาซีน (internal standard) วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Shimadzu GC2010 โดยมีข้อมูลดังนี้



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

### 3.3.4 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

อบตัวเร่งปฏิกิริยาในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเพื่อไล่สารละลายออก ก่อนนำไปทดสอบด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ

ก. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยการยิงรังสีเอกซ์ด้วยเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ (X-ray Diffractometer: XRD)

ข. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยเครื่องวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (Brunauer Emmett Teller: BET)

ค. การรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Program Reduction: TPR)

### 3.3.5 การคำนวณผลลัพธ์จากการทดลอง

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

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

โดย  $W_i$  = น้ำหนักเริ่มต้นของฟินอล

$W_f$  = น้ำหนักสุดท้ายของฟินอล

$W_{pi}$  = น้ำหนักของผลิตภัณฑ์;

i คือ เบนซีน ไสโคลเฮกเซน ไสโคลเฮกซีน ไสโคลเฮกซอินน

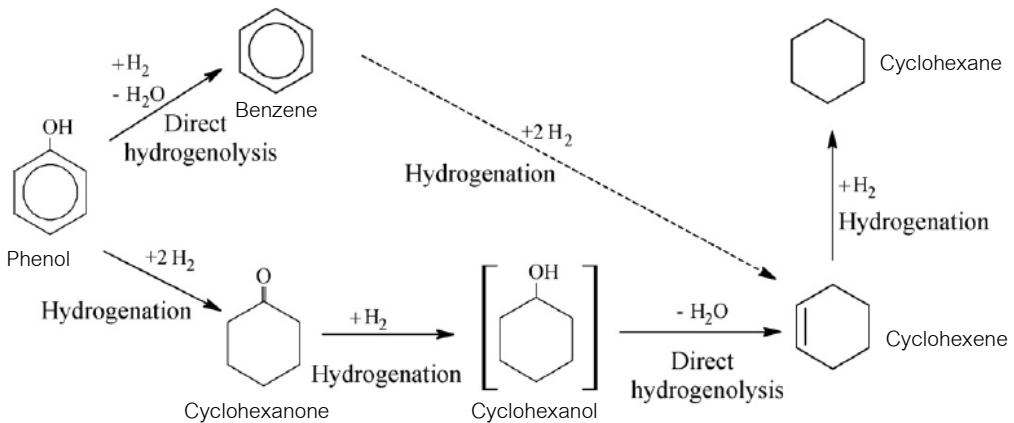
$\sum W_{pi}$  = ผลรวมของผลิตภัณฑ์ทั้งหมด

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอล โดยศึกษาผลของปัจจัยคือ อัตราส่วนโดยโมลของ Co/(W+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนซัลไฟด์ (WS) และทั้งสแตนออกไซด์ (WO) เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนซัลไฟด์และออกไซด์ทั้งแบบมีและไม่มีตัวส่งเสริมโคบอลต์ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอทังสเตต (ATTW) แอมโมเนียมทังสเตต (ATT) และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้า

4.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของโคบอลต์ต่อทั้งสแตนในตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS

ภาพที่ 4.1 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอล พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ เบนซีน ไฮโคลเฮกเซน ไฮโคลเฮกซีน และไฮโคลเฮกซาโนน มีความสอดคล้องกับกลไกปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน ดังนี้ ปฏิกิริยาแรกคือ ฟีนอลเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสโดยตรงได้ผลิตภัณฑ์เป็นเบนซีน ส่วนปฏิกิริยาที่สองคือ ฟีนอลเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันภายในวงอะโรมาติกเกิดสารมัธยันต์ (Intermediate) คือ ไฮโคลเฮกเซนอล ซึ่งสารตัวนี้ไม่ตรวจพบในผลิตภัณฑ์ โดยไฮโคลเฮกเซนอลเกิดการกำจัดออกซิเจนออกจากโมเลกุลอย่างรวดเร็วได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโคลเฮกซีนและไฮโคลเฮกเซน ตามลำดับ จากการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาพบว่าปฏิกิริยาในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันนั้น ออกซิเจนถูกกำจัดออกจากสารตั้งต้นหรือลดปริมาณออกซิเจนลงได้ โดยกำจัดออกซิเจนออกมาในรูปของน้ำ สอดคล้องกับงานวิจัย Senol และ Do [19, 23] ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน

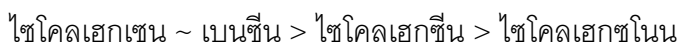


ภาพที่ 4.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอล [อ้างอิงภาพ 2.2 หน้า 13]

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(W+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS ดังนี้ 0, 0.20, 0.35, 0.50, 0.65 และ 0.80 ต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของฟินอลที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.1 และภาพที่ 4.2 ก) แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(W+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS ต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของฟินอลต่อร้อยละการเปลี่ยนของฟินอล พบว่าการเติมโคบอลต์ซึ่งเป็นตัวส่งเสริมในตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS ช่วยเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลให้สูงขึ้น และให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลค่อนข้างสูงในช่วงร้อยละ 60-95 ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Co/(W+Co) = 0.35-0.50 สำหรับ WS (Co=0) มีร้อยละการเปลี่ยนของฟินอล (ร้อยละ 50.6) ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS แสดงว่าการเติมโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยา WS ช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของฟินอล

ตารางที่ 4.1 และภาพที่ 4.2 ข) แสดงร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Co/(W+Co) ที่ค่าต่างๆ พบว่าโคบอลต์ที่เติมในตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อร้อยละการเลือกเกิดของปฏิกิริยาดังนี้



โดยอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(W+Co) มีผลต่อการเลือกเกิดเล็กน้อย และตัวเร่งปฏิกิริยา WS ให้ผลการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ในทำนองเดียวกัน แต่ให้ร้อยละการเลือกเกิดของเบนซีนที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS แสดงว่า WS ส่งเสริมปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน

ค่า DDO/HYD เป็นอัตราส่วนการเลือกเกิดของเบนซีนส่วนด้วยการเลือกเกิดของไซโคลเฮกเซน ไซโคลเฮกซีน และไซโคลเฮกซโนน ซึ่งเมื่อ DDO/HYD มีค่าน้อยกว่า 1 ปฏิกิริยาจะดำเนินไปทางไฮโดรจีเนชัน และหากมีค่ามากกว่า 1 ปฏิกิริยาจะดำเนินไปทางไฮโดรจีโนไลซิส ดังกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของฟินอลในภาพที่ 4.1 จากตารางที่ 4.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WS มีค่า DDO/HYD = 0.27 และเมื่อเติมโคบอลต์ลงไปมีค่า DDO/HYD = 0.33-0.77 แสดงให้เห็นว่าการเติมโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยา WS เป็นการลดอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันให้ต่ำลง สอดคล้องกับงานวิจัยของ Espino และคณะ [40] ศึกษาการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา WS<sub>2</sub> and Co(Ni)/ WS<sub>2</sub> ที่เตรียมจากแอมโมเนียมไทโอซัลเฟตในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันและงานวิจัยของ Rodriguez และคณะ [37] ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนและโมลิบดีนัมแบบมีนิกเกิลและโคบอลต์เป็นส่งเสริม พบว่าปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันของไดเบนไซไทโอฟินที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-W-S แสดงการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสเป็นส่วนใหญ่ เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันที่มีค่าต่ำ จึงสันนิษฐานได้ว่าพันธะ Co-W ไปดึงอะตอมของ S ให้หลุดออกจากโมเลกุลที่มี S เป็นองค์ประกอบได้โดยตรง

**ตารางที่ 4.1** ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(W+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS

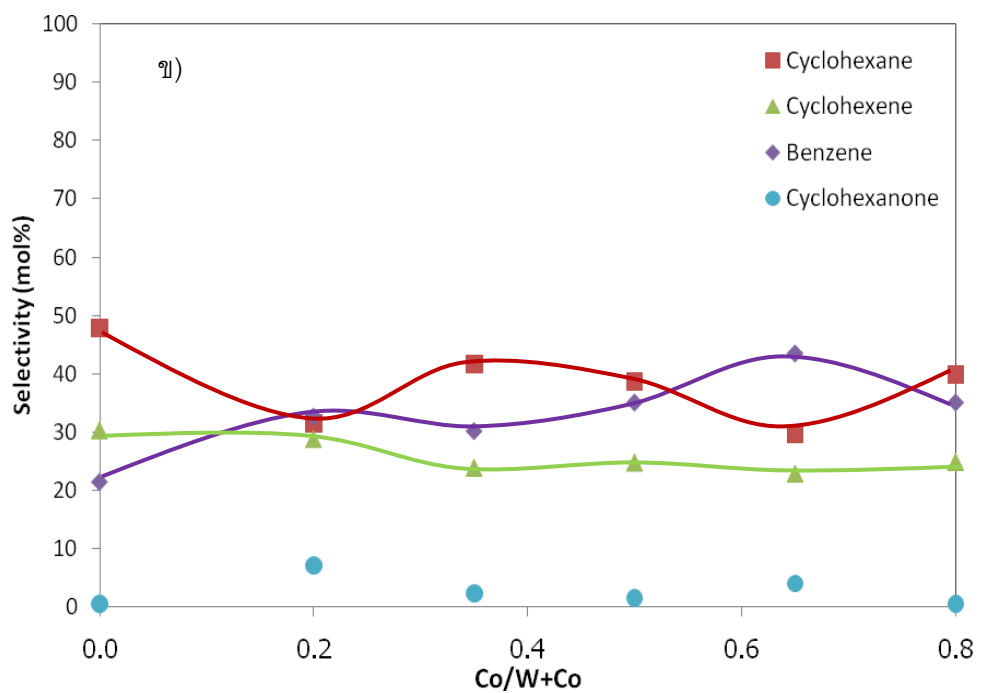
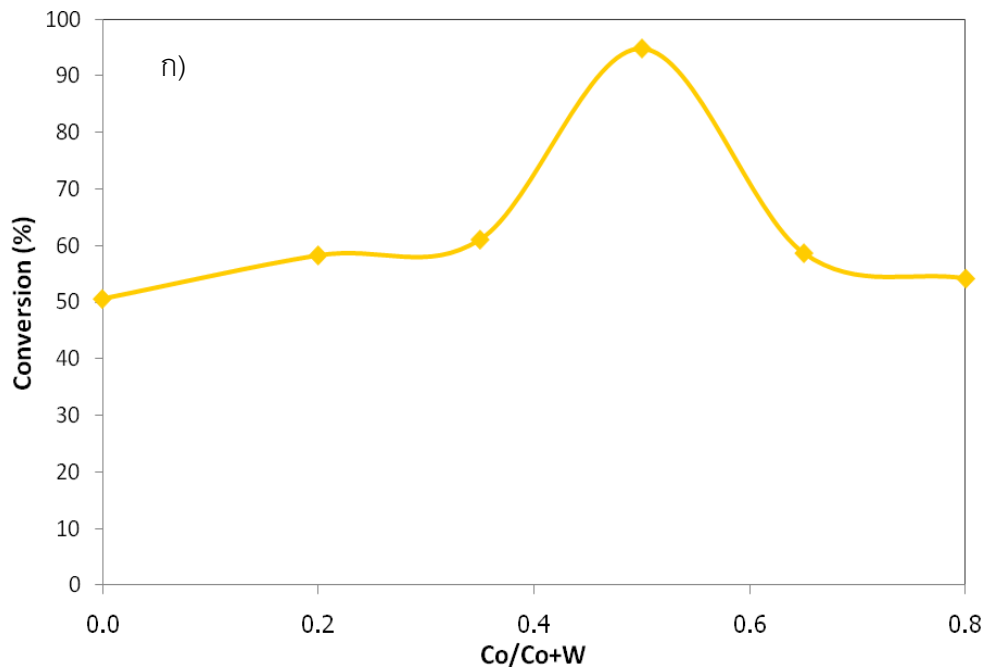
Catalysts	WS	CoWS					CoS
		0.2	0.35	0.5	0.65	0.8	
Co/(W+Co)	0	0.2	0.35	0.5	0.65	0.8	1
Phenol conversion (mol%)	50.6	58.3	61.1	94.9	58.7	54.2	81.1
Selectivity (mol%)							
Benzene	21.4	32.6	32.1	35.0	43.4	24.6	46.0
Cyclohexane	47.8	31.5	41.7	38.7	29.7	46.3	42.8
Cyclohexene	30.3	28.8	23.9	24.8	22.9	28.6	10.8
Cyclohexanone	0.5	7.1	2.3	1.5	4.0	0.5	0.5
DDO/HYD <sup>a</sup>	0.27	0.48	0.57	0.54	0.77	0.33	0.85
Oxygen removal <sup>b</sup> (mol%)	54.4	60.7	64.2	94.6	61.2	57.7	84.3
Total H/C atomic ratio <sup>c</sup>	0.140	0.129	0.131	0.130	0.123	0.138	0.125

<sup>a</sup> DDO/HYD = selectivity to benzene/selectivity to (cyclohexane + cyclohexene + cyclohexanone).

<sup>b</sup> Oxygen removal = (amount of oxygen in reactant - amount of oxygen in product)/amount of oxygen in reactant.

<sup>c</sup> Total H/C atomic ratio = amount of H atom in product/amount of C atom in product.

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



ภาพที่ 4.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{Co}/(\text{W}+\text{Co})$  ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS ต่อ ก) ร้อยละการเปลี่ยนของฟินอล และ ข) ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์  
 ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 2 ชั่วโมง

#### 4.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของโคบอลต์ต่อทั้งสแตนในตัวเร่งปฏิกิริยา CoWO

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(W+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoWO ดังนี้ 0, 0.20, 0.35, 0.50, 0.65 และ 0.80 ต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันของฟินอลที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CoWO ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.2 และภาพที่ 4.3 ก) แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(W+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoWO ต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันของฟินอลต่อร้อยละการเปลี่ยนของฟินอล พบว่าการเติมทั้งสแตนซึ่งเป็นตัวส่งเสริมในตัวเร่งปฏิกิริยา CoWO ช่วยเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลให้สูงขึ้น และให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลค่อนข้างสูงในช่วงร้อยละ 58-79 ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Co/(W+Co) = 0.20-0.80 สำหรับ WO (Co=0) มีร้อยละการเปลี่ยนของฟินอล (ร้อยละ 50.6) ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoWO แสดงว่าการเติมโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยา WO ช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันของฟินอล

ตารางที่ 4.2 และภาพที่ 4.3 ข) แสดงร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoWO ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Co/(W+Co) ที่ค่าต่างๆ แสดงดัง พบว่าตัวส่งเสริมคือโคบอลต์ที่เติมในตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อร้อยละการเลือกเกิดของปฏิกิริยาดังนี้

ไซโคลเฮกเซน > ไซโคลเฮกซีน ~ เบนซีน > ไซโคลเฮกซโนน

โดยอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(W+Co) มีผลต่อการเลือกเกิดเล็กน้อย และตัวเร่งปฏิกิริยา WO<sub>3</sub> ให้ผลการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ในทำนองเดียวกัน แต่ให้ร้อยละการเลือกเกิดของไซโคลเฮกเซนที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoWO แสดงว่า CoWO ส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา WO มีค่า DDO/HYD = 0.6 และเมื่อเติมโคบอลต์ลงไปมีค่า DDO/HYD = 0.41-0.61 แสดงให้เห็นว่าการเติมโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยา WO ช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันให้สูงขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ Rodriguez และคณะ [37] ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลฟอไรเซชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนและโมลิบดีนัมแบบมีนิกเกิลและโคบอลต์เป็นส่งเสริม พบว่าปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลฟอไรเซชันของไดเบนโซไทโอเฟนที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-W-S แสดงการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสเป็นส่วนใหญ่ เพราะพันธะ Co-W ไปดึงอะตอมของ S ให้หลุดออกจากโมเลกุลที่มี S เป็นองค์ประกอบได้โดยตรง แต่เนื่องจากอะตอมของ O มีแรงระหว่างพันธะสูงกว่า S ทำให้หลุดออกได้ยากกว่า จึงส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันที่มีค่าสูงขึ้น

**ตารางที่ 4.2** ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(W+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoWO

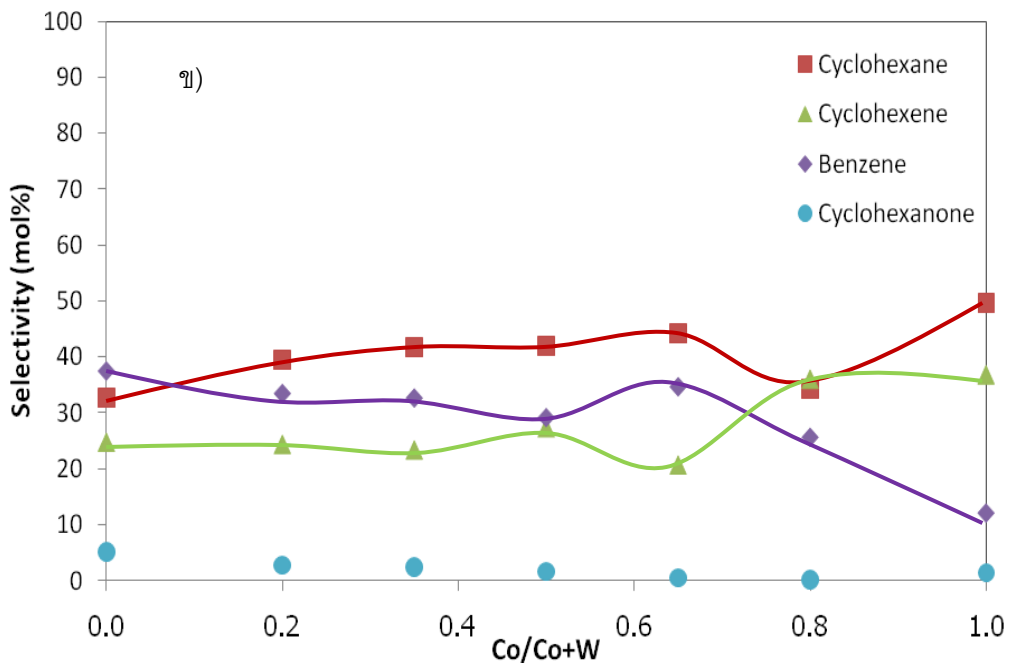
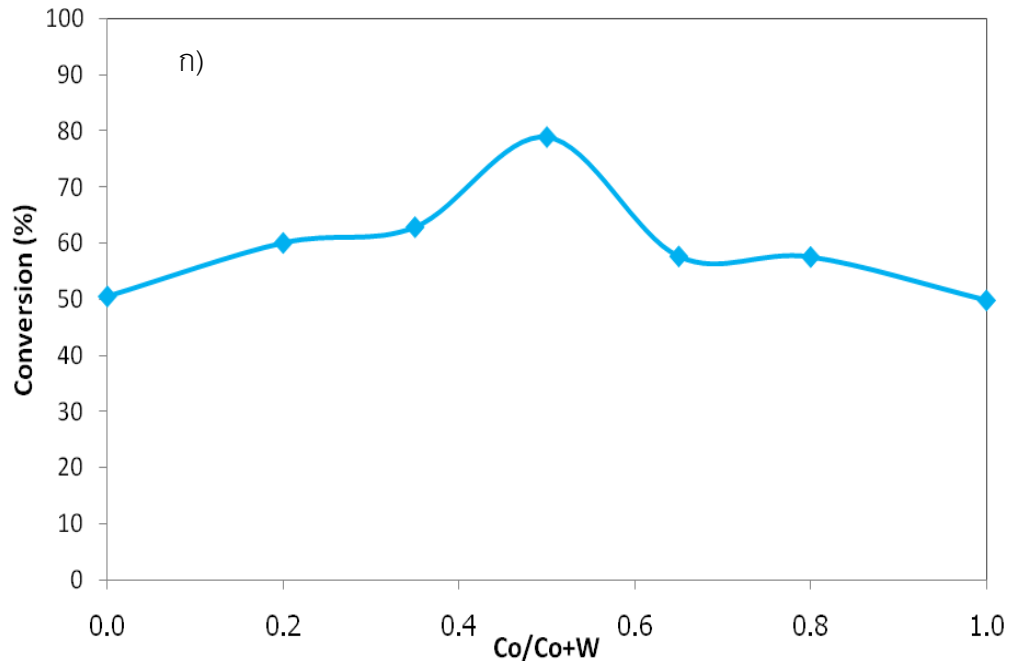
Catalysts	WO	CoWO					CoO
		0.2	0.35	0.5	0.65	0.8	
Co/(W+Co)	0	0.2	0.35	0.5	0.65	0.8	1
Phenol conversion (mol%)	50.6	60.1	62.9	78.9	57.7	57.6	49.9
Selectivity (mol%)							
Benzene	37.4	33.4	32.6	29.1	34.6	25.6	12.1
Cyclohexane	32.7	39.5	41.7	42.0	44.2	34.3	49.7
Cyclohexene	24.7	24.3	23.3	27.3	20.6	36.0	36.8
Cyclohexanone	5.1	2.8	2.4	1.6	0.5	0.2	1.4
DDO/HYD <sup>a</sup>	0.60	0.61	0.52	0.41	0.53	0.54	0.14
Oxygen removal <sup>b</sup> (mol%)	53.8	63.6	65.3	79.9	61.0	60.9	53.6
Total H/C atomic ratio <sup>c</sup>	0.128	0.138	0.133	0.134	0.131	0.130	0.146

<sup>a</sup> DDO/HYD = selectivity to benzene/selectivity to (cyclohexane + cyclohexene + cyclohexanone).

<sup>b</sup> Oxygen removal = (amount of oxygen in reactant - amount of oxygen in product)/amount of oxygen in reactant.

<sup>c</sup> Total H/C atomic ratio = amount of H atom in product/amount of C atom in product.

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



ภาพที่ 4.3 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(W+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoWO ต่อ ก) ร้อยละการเปลี่ยนของ ฟีนอล และ ข) ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์  
 ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CoWO ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 2 ชั่วโมง



#### 4.3 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเลสไฟด์และออกไซด์แบบไม่มีตัวส่งเสริม และแบบมีตัวส่งเสริม

การทดลองนี้เป็นการศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเลสไฟด์และ WO แบบไม่มีตัวส่งเสริม และแบบมีโคบอลต์เป็นตัวส่งเสริม ต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของฟินอลที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.3 และภาพที่ 4.4 ก) แสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยา WS และ WO แบบไม่มีตัวส่งเสริมต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของฟินอลต่อร้อยละการเปลี่ยนของฟินอล พบว่าทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา WS และ WO ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลเท่ากัน คือร้อยละ 50.6 แสดงว่าชนิดของสแตนเลสไฟด์และออกไซด์ไม่มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของฟินอล เมื่อพิจารณาร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WS มีผลต่อร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ดังนี้ ไสโคลเฮกเซน > ไสโคลเฮกซีน > เบนซีน > ไสโคลเฮกซอิน และตัวเร่งปฏิกิริยา WO ให้ผลการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ดังนี้ เบนซีน > ไสโคลเฮกเซน > ไสโคลเฮกซีน > ไสโคลเฮกซอิน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา WS มีค่า DDO/HYD = 0.27 และตัวเร่งปฏิกิริยา WO มีค่า DDO/HYD = 0.60 แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา WS ส่งเสริมเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO เล็กน้อย

ตารางที่ 4.3 และภาพที่ 4.4 ข) แสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยา WS และ WO แบบมีโคบอลต์เป็นตัวส่งเสริม (อัตราส่วนโดยโมลของ Co/(W+Co) ในตัวเร่งปฏิกิริยามีค่า 0.5 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่ให้ค่าการเปลี่ยนของฟินอลสูงสุด) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของฟินอล (ร้อยละ 94.9) สูงกว่า CoWO (ร้อยละ 78.9) แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวส่งเสริมชนิดของสแตนเลสไฟด์นั้นมีประสิทธิภาพกว่าออกไซด์และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเอกทิวตีสูง เมื่อพิจารณาร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS มีผลต่อร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ดังนี้ ไสโคลเฮกเซน ~ เบนซีน > ไสโคลเฮกซีน > ไสโคลเฮกซอิน และตัวเร่งปฏิกิริยา CoWO ให้ผลการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ดังนี้ ไสโคลเฮกเซน > เบนซีน ~ ไสโคลเฮกซีน > ไสโคลเฮกซอิน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS มีค่า DDO/HYD = 0.54 และตัวเร่งปฏิกิริยา CoWO มีค่า DDO/HYD = 0.41 แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน สอดคล้องกับงานวิจัยของ Espino และคณะ [40] ศึกษาการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา WS<sub>2</sub> and Co(Ni)/ WS<sub>2</sub> ที่เตรียมจากแอมโมเนียมไทโอซัลเฟตในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจน

**ตารางที่ 4.3** การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา WS และ WO แบบมีตัวส่งเสริมและแบบไม่มีตัวส่งเสริม ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอล

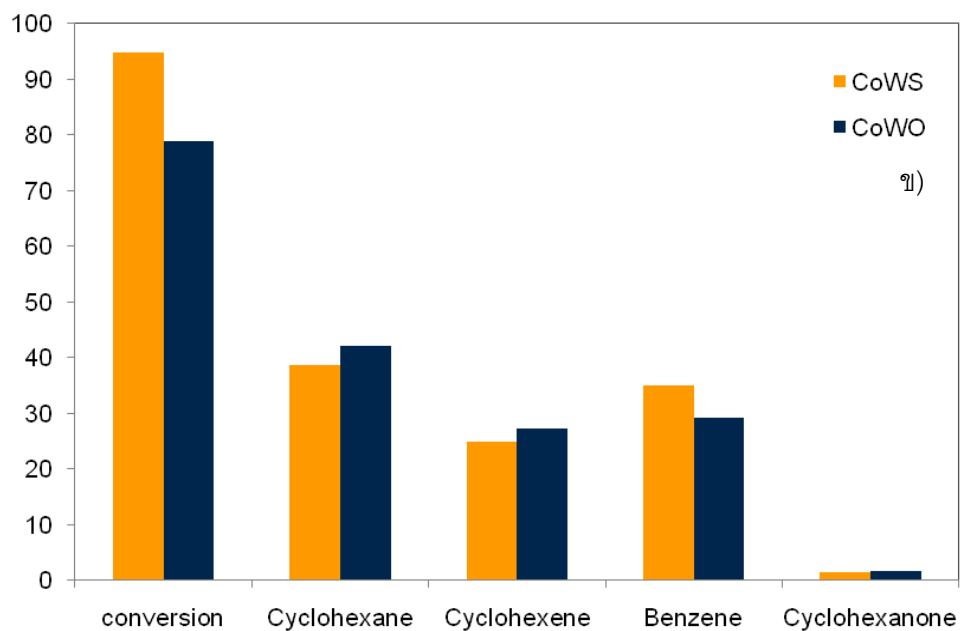
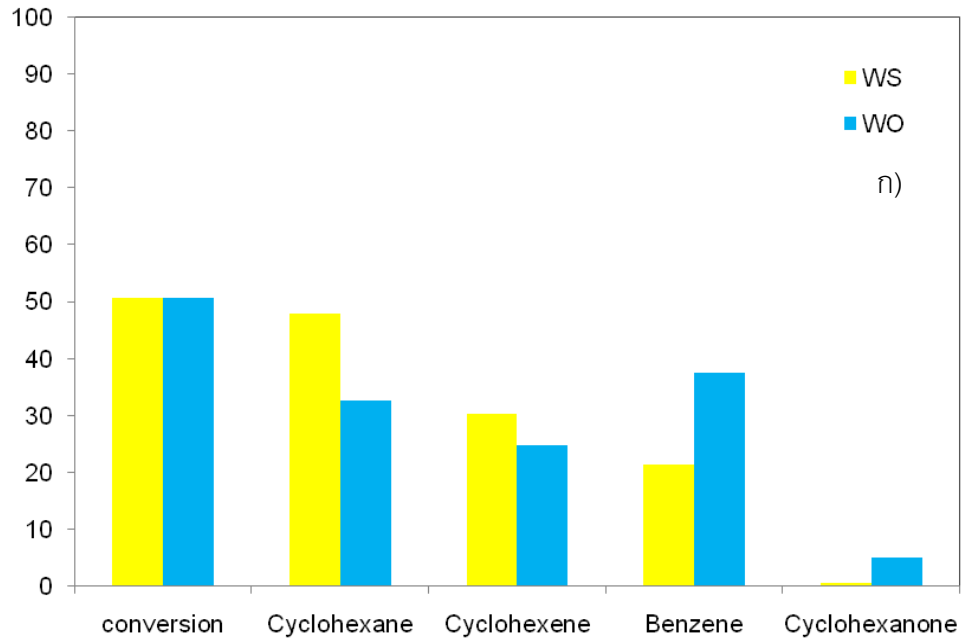
Catalysts	WS	WO	CoWS	CoWO
Phenol conversion (mol%)	50.6	50.6	94.9	78.9
Selectivity (mol%)				
Benzene	21.4	37.4	35.0	29.1
Cyclohexane	47.8	32.7	38.7	42.0
Cyclohexene	30.3	24.7	24.8	27.3
Cyclohexanone	0.5	5.1	1.5	1.6
DDO/HYD <sup>a</sup>	0.27	0.60	0.54	0.41
Oxygen removal <sup>b</sup> (mol%)	54.4	53.8	94.6	79.9
Total H/C atomic ratio <sup>c</sup>	0.140	0.128	0.130	0.134

<sup>a</sup> DDO/HYD = selectivity to benzene/selectivity to (cyclohexane + cyclohexene + cyclohexanone).

<sup>b</sup> Oxygen removal = (amount of oxygen in reactant - amount of oxygen in product)/amount of oxygen in reactant.

<sup>c</sup> Total H/C atomic ratio = amount of H atom in product/amount of C atom in product.

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



ภาพที่ 4.4 การเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยา WS และ WO ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของฟินอล ก) ไม่มีตัวส่งเสริม และ ข) มีโคบอลต์เป็นตัวส่งเสริม

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

#### 4.4 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS ที่อัตราส่วนโดยโมลของ  $Co/(W+Co) = 0.50$  ต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟินอลต่อร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS ร้อยละ 0, 0.188, 0.375 และ 0.750 โดยน้ำหนักของสารละลาย ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล และเวลา 2 ชั่วโมง

จากตารางที่ 4.4 และภาพที่ 4.5 ก) พบว่า กรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลมีค่าค่อนข้างต่ำประมาณร้อยละ 40 และเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นอย่างชัดเจน โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย ส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลสูงสุด สรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันหรือช่วยในการลดพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันลง [41] นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยายังช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาให้เร็วขึ้นอีกด้วย สอดคล้องกับงานวิจัยของ Yoosuk และคณะ [39] ศึกษาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของสารประกอบฟินอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $CoMoS_2$  และ  $NiMoS_2$  แบบไม่มีตัวรองรับ ที่พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $NiMoS_2$  ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ  $Ni/(Mo+Ni) = 0.20$  ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลสูงสุดในปริมาณร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย

สำหรับร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์แสดงดังตารางที่ 4.4 และภาพที่ 4.5 ข) พบว่า กรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์เป็นดังนี้ ไฮโคลเฮกเซน > ไฮโคลเฮกซีน > เบนซีน ~ ไฮโคลเฮกซโนน แตกต่างจากกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์มีผลต่างกันดังนี้ ไฮโคลเฮกเซน ~ เบนซีน > ไฮโคลเฮกซีน > ไฮโคลเฮกซโนน ดังนั้นใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ชัดเจน

ค่า DDO/HYD ของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS ในปริมาณที่ต่างกันมีค่าอยู่ระหว่าง 0.04-0.54 แสดงให้เห็นว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS ในปริมาณร้อยละ 0-0.750 โดยน้ำหนักของสารละลาย ช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันให้สูงขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ Rodriguez และคณะ [37] ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนและโมลิบดีนัมแบบมีนิกเกิลและโคบอลต์เป็นส่งเสริม

**ตารางที่ 4.4** ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS ( $\text{Co}/(\text{W}+\text{Co}) = 0.50$ ) ต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของฟินอล

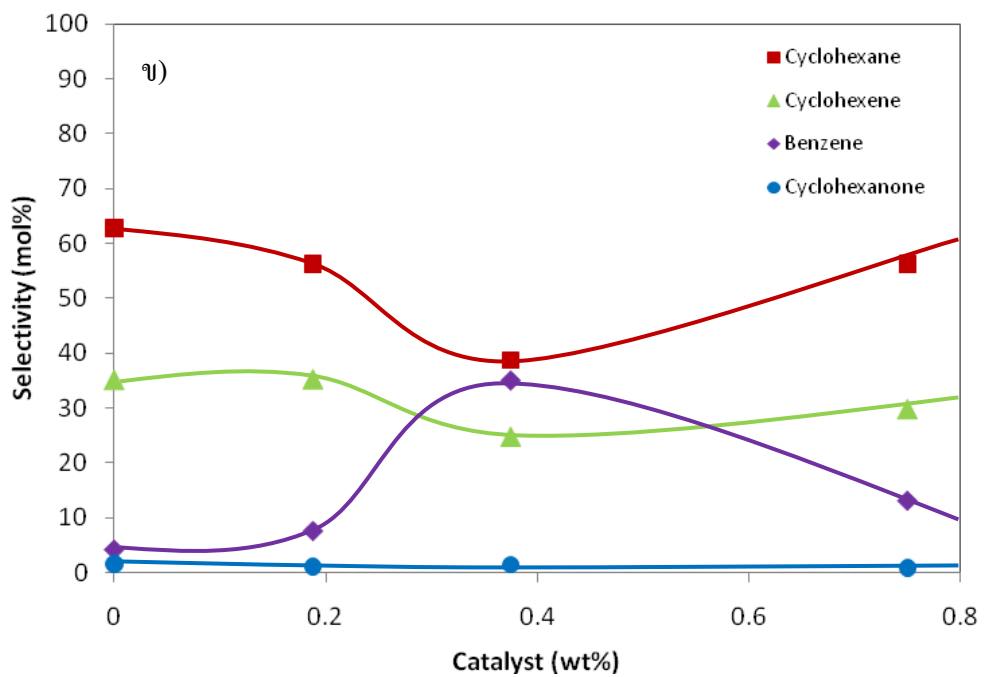
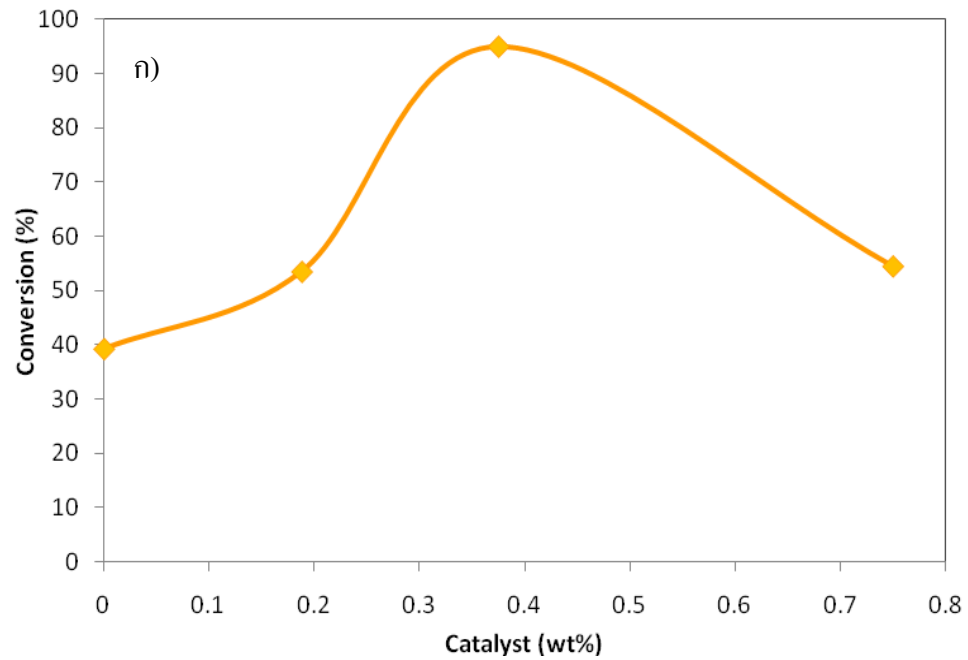
Catalyst (wt% solution)	0	0.188	0.375	0.75
Conversion (mol%)	39.3	53.5	94.9	54.5
Selectivity (mol%)				
Benzene	4.2	7.6	35.0	13.1
Cyclohexane	62.8	56.2	38.7	56.2
Cyclohexene	35.1	35.2	24.8	29.8
Cyclohexanone	1.6	1.1	1.5	0.8
DDO/HYD <sup>a</sup>	0.04	0.08	0.54	0.15
Oxygen removal <sup>b</sup> (mol%)	43.9	56.7	94.6	57.9
Total H/C atomic ratio <sup>c</sup>	0.154	0.150	0.130	0.144

<sup>a</sup> DDO/HYD = selectivity to benzene/selectivity to (cyclohexane + cyclohexene + cyclohexanone).

<sup>b</sup> Oxygen removal = (amount of oxygen in reactant - amount of oxygen in product)/amount of oxygen in reactant.

<sup>c</sup> Total H/C atomic ratio = amount of H atom in product/amount of C atom in product.

**ภาวะการทดลอง:** อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล และเวลา 2 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.5 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS ( $\text{Co}/(\text{W}+\text{Co}) = 0.50$ ) ต่อ  
 ก) ร้อยละการเปลี่ยนของ ฟีนอล ข) ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์  
 ภาวะการทดลอง: อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น  
 2.8 เมกะพาสคัล และเวลา 2 ชั่วโมง

#### 4.5 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้าและที่เตรียมได้

การทดลองนี้เป็นการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้า (C) และตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTW และ ATT (S) ในส่วนของร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ ที่ภาวะอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา WS ร้อยละ 0.375 โดยน้ำหนักของสารละลาย และเวลา 2 ชั่วโมง

##### 4.5.2 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา WS เชิงการค้าและ WS<sub>2</sub> ที่เตรียมได้

ตารางที่ 4.5 และภาพที่ 4.6 ก) แสดงการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา WS<sub>2</sub> (C) และ WS (S) ให้ผลต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันของฟินอลแตกต่างกัน ร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา WS (S) (ร้อยละ 50.6) ให้ค่าที่ใกล้เคียงตัวเร่งปฏิกิริยา WS<sub>2</sub> (C) (ร้อยละ 54.4) แสดงว่าวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา WS (S) นั้นมีประสิทธิภาพและให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแอกทิวิตีสูงใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา WS<sub>2</sub> (C)

ตารางที่ 4.5 และภาพที่ 4.6 ก) แสดงร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WS<sub>2</sub> (C) ให้การเลือกเกิดของไซโคลเฮกซอินน (ร้อยละ 0.7) ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา WS (S) (ร้อยละ 0.5) ซึ่งไซโคลเฮกซอินนเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา WS (S) มีความสามารถในการกำจัดออกซิเจนออกจากฟินอลได้ดีเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยา WS<sub>2</sub> (C) นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา WS (S) มีร้อยละการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเป็นดังนี้ ไซโคลเฮกเซน > ไซโคลเฮกซีน > เบนซีน > ไซโคลเฮกซอินน ซึ่งสอดคล้องกับตัวเร่งปฏิกิริยา WS<sub>2</sub> (C) แสดงว่าทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา WS (S) และตัวเร่งปฏิกิริยา WS<sub>2</sub> (C) นั้นช่วยในการเลือกผลิตภัณฑ์สุดท้ายได้เหมือนกัน

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา WS<sub>2</sub> (C) มีค่า DDO/HYD = 0.23 แต่ WS (S) มีค่า DDO/HYD = 0.27 แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน สอดคล้องกับงานวิจัยของ Alonso และคณะ [42] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MoS<sub>2</sub> และ WS<sub>2</sub> จากการสลายตัวด้วยของแอมโมเนียมไทโอซอล

##### 4.5.2 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา WO<sub>3</sub> เชิงการค้าและ WO ที่เตรียมได้

ตารางที่ 4.5 และภาพที่ 4.6 ข) แสดงการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา WO<sub>3</sub> (C) และ WO (S) ให้ผลต่อปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันของฟินอลแตกต่างกัน ร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา WO (S) (ร้อยละ 50.6) ให้ค่าที่ใกล้เคียงตัวเร่งปฏิกิริยา WO<sub>3</sub> (C) (ร้อยละ

54.1) แสดงว่าวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา WO (S) นั้นมีประสิทธิภาพและให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแอกทิวิตีสูงใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา WO<sub>3</sub> (C)

ตารางที่ 4.5 และภาพที่ 4.6 ข) แสดงร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ทั้งสองตัว พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO<sub>3</sub> (C) ให้ร้อยละการเลือกเกิดของไซโคลเฮกซอิน (ร้อยละ 1.1) ซึ่งต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO (S) (ร้อยละ 5.1) ซึ่งไซโคลเฮกซอินเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา WO<sub>3</sub> (C) มีความสามารถในการกำจัดออกซิเจนออกจากฟินอลได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO (S) นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา WO (S) มีร้อยละการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเป็นดังนี้ เบนซีน > ไซโคลเฮกเซน > ไซโคลเฮกซีน > ไซโคลเฮกซอิน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา WO<sub>3</sub> (C) มีร้อยละการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเป็นดังนี้ ไซโคลเฮกเซน > ไซโคลเฮกซีน > เบนซีน ~ ไซโคลเฮกซอิน แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO<sub>3</sub> (C) ช่วยในการเลือกผลิตภัณฑ์สุดท้ายได้ต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยา WO (S) เล็กน้อย

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา WO<sub>3</sub> (C) มีค่า DDO/HYD = 0.07 แต่ WO (S) มีค่า DDO/HYD = 0.6 แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา WO<sub>3</sub> (C) ช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันได้ดีกว่า WO (S)

**ตารางที่ 4.5** การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้าและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันของฟินอล

Catalysts	WS (Hydrothermal)	WS <sub>2</sub> powder (commercial)	WO (Hydrothermal)	WO <sub>3</sub> powder (commercial)
Phenol conversion (mol%)	50.6	54.4	50.6	54.1
Selectivity (mol%)				
Benzene	21.4	18.6	37.4	6.3
Cyclohexane	47.8	44.6	32.7	69.2
Cyclohexene	30.3	25.2	24.7	23.4
Cyclohexanone	0.5	0.7	5.1	1.1
DDO/HYD <sup>a</sup>	0.27	0.23	0.6	0.07
Oxygen removal <sup>b</sup> (mol%)	54.4	57.8	53.8	57.5
Total H/C atomic ratio <sup>c</sup>	0.140	0.144	0.128	0.154

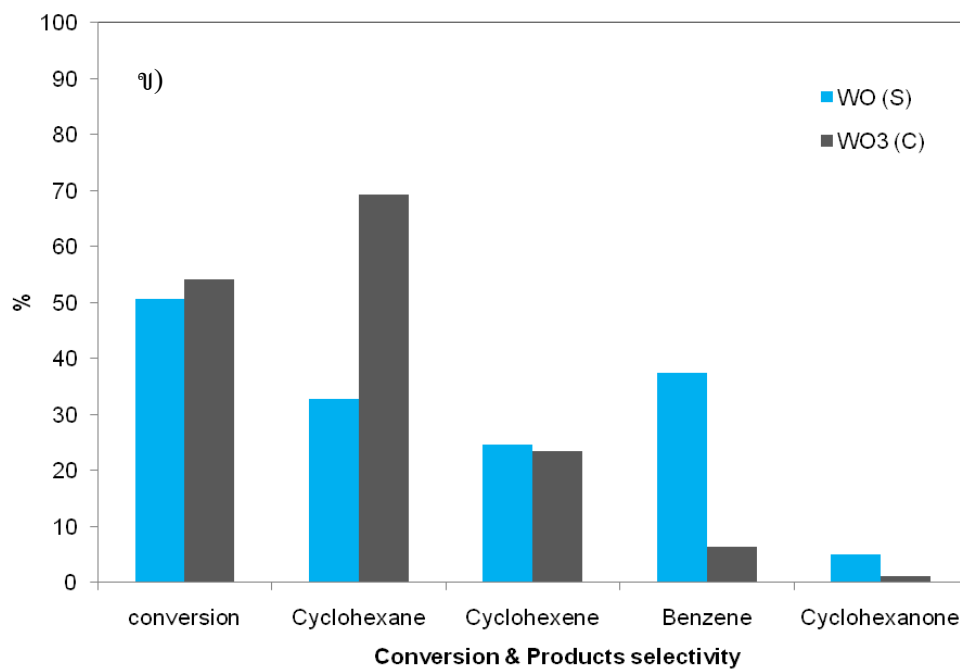
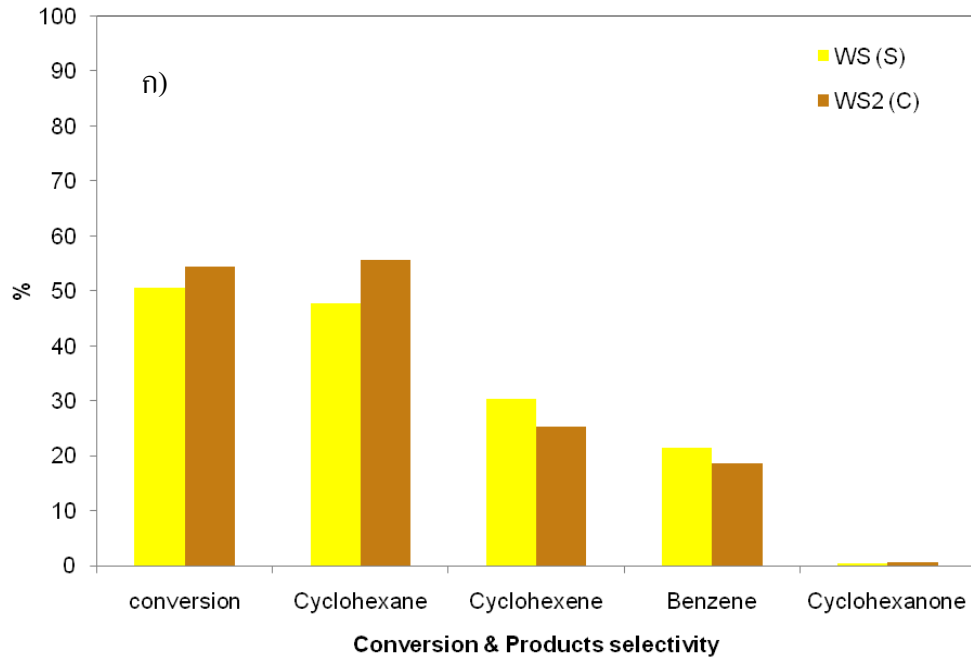
<sup>a</sup> DDO/HYD = selectivity to benzene/selectivity to (cyclohexane + cyclohexene + cyclohexanone).

<sup>b</sup> Oxygen removal = (amount of oxygen in reactant - amount of oxygen in product)/amount of oxygen in reactant.

<sup>c</sup> Total H/C atomic ratio = amount of H atom in product/amount of C atom in product.

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





ภาพที่ 4.6 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้าและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันของฟีนอล

ก) ตัวเร่งปฏิกิริยา  $WS_2$  เชิงการค้า (C) และตัวเร่งปฏิกิริยา WS (S) ที่เตรียมได้ และ  
 ข) ตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3$  เชิงการค้า (C) และตัวเร่งปฏิกิริยา WO (S) ที่เตรียมได้

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

#### 4.6 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ที่เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

การทดลองศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของฟินอลโดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆดังนี้ WS, CoWS, CoS และ MoS<sub>2</sub> ในปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้น ในส่วนของร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลและร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ ที่ภาวะอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.8 เมกะพาสคัล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.375 โดย โมลของสารละลาย และเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.6 และภาพที่ 4.7 แสดงการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซัลไฟด์เป็นองค์ประกอบ พบว่าร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลซึ่งแสดงแอกทีวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นดังนี้ CoWS > CoS > MoS<sub>2</sub> > WS แสดงว่าตัวส่งเสริมที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยา WS นั้นส่งผลต่อความว่องไวในการทำปฏิกิริยาและ Co เป็นตัวส่งเสริมที่ช่วยเพิ่มแอกทีวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี สอดคล้องกับปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของอีเทน [43] เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS และ CoS พบว่าซัลไฟด์ของ W ช่วยเร่งอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นได้ดีกว่าซัลไฟด์ของ Co และเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา MoS<sub>2</sub> และ WS พบว่าตัวส่งเสริมโมลิบดีนัมมีประสิทธิภาพและทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแอกทีวิตีสูงกว่าตัวส่งเสริมทั้งสแตน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yoneyama และคณะ [44] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MoS<sub>2</sub> แบบไม่มีตัวรองรับในปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส

จากการเปรียบเทียบร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างๆ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoS และ MoS<sub>2</sub> มีร้อยละการเลือกเกิดของเบนซีนสูงที่สุด (ร้อยละ 46.0 และ 65.6 ตามลำดับ) แต่ WS และ CoWS มีร้อยละการเลือกเกิดของไซโคลเฮกเซนมากที่สุด (ร้อยละ 47.8 และ 38.7 ตามลำดับ) แสดงว่าตัวส่งเสริมและตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกันส่งผลต่อผลิตภัณฑ์สุดท้ายต่างกัน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา MoS<sub>2</sub> ให้ร้อยละการเลือกเกิดของไซโคลเฮกซีน (ร้อยละ 4.5) ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WS (ร้อยละ 0.5) ซึ่งไซโคลเฮกซีนเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา WS มีความสามารถในการกำจัดออกซิเจนออกจากฟินอลได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MoS<sub>2</sub> ดังนั้นการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นต้องคำนึงถึงผลิตภัณฑ์ที่ต้องการก่อนจึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาให้สอดคล้องกับความต้องการ

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา MoS<sub>2</sub> มีค่า DDO/HYD = 1.90 แต่ WS, CoWS และ CoS มีค่า DDO/HYD = 0.27, 0.54 และ 0.85 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า MoS<sub>2</sub> ช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสได้ดีขึ้น แตกต่างกับ WS, CoWS และ CoS ที่ช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน สอดคล้องกับงานวิจัยของ Alonso และคณะ [42] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MoS<sub>2</sub> และ WS<sub>2</sub> จากการสลายตัวด้วยของแอมโมเนียมไทโอซอล

ตารางที่ 4.6 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์แบบต่างๆที่เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

Catalysts	WS	CoWS <sup>d</sup>	CoS	MoS <sub>2</sub>
Phenol conversion (mol%)	50.6	94.9	81.1	71.0
Selectivity (mol%)				
Cyclohexane	47.8	38.7	42.8	22.0
Cyclohexene	30.3	24.8	10.8	7.9
Benzene	21.4	35.0	46.0	65.6
Cyclohexanone	0.5	1.5	0.5	4.5
DDO/HYD <sup>a</sup>	0.27	0.54	0.85	1.9
Oxygen removal <sup>b</sup> (mol%)	54.4	94.6	84.3	60.1
Total H/C atomic ratio <sup>c</sup>	0.140	0.130	0.125	0.144

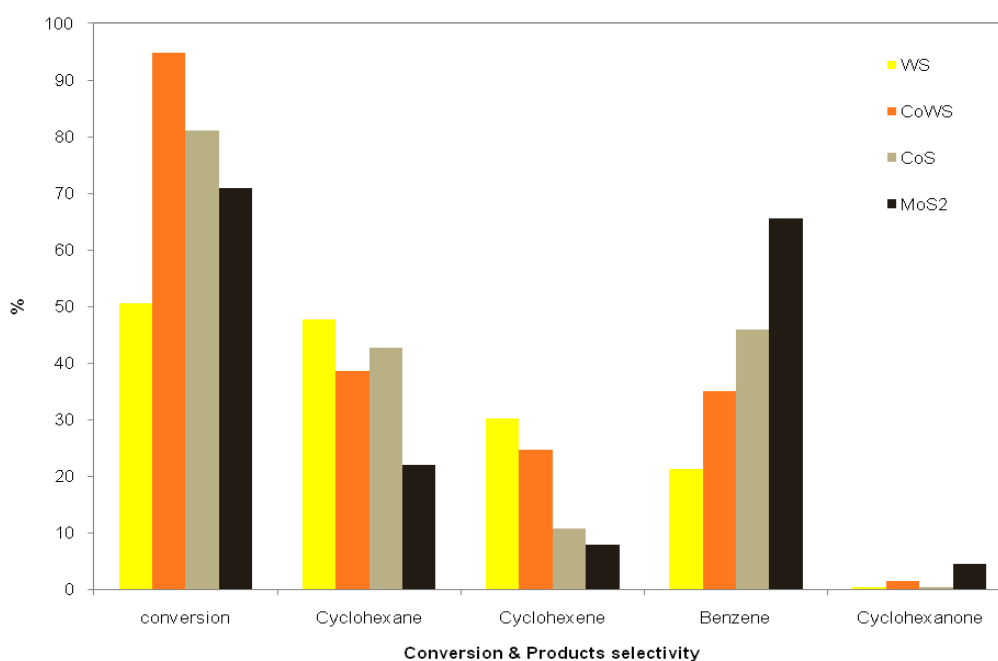
<sup>a</sup> DDO/HYD = selectivity to benzene/selectivity to (cyclohexane + cyclohexene + cyclohexanone).

<sup>b</sup> Oxygen removal = (amount of oxygen in reactant - amount of oxygen in product)/amount of oxygen in reactant.

<sup>c</sup> Total H/C atomic ratio = amount of H atom in product/amount of C atom in product.

<sup>d</sup> Co/(W+Co) = 0.50

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



ภาพที่ 4.7 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา WS, CoWS, CoS และ MoS<sub>2</sub> ต่อร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลและการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

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

#### 4.7 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

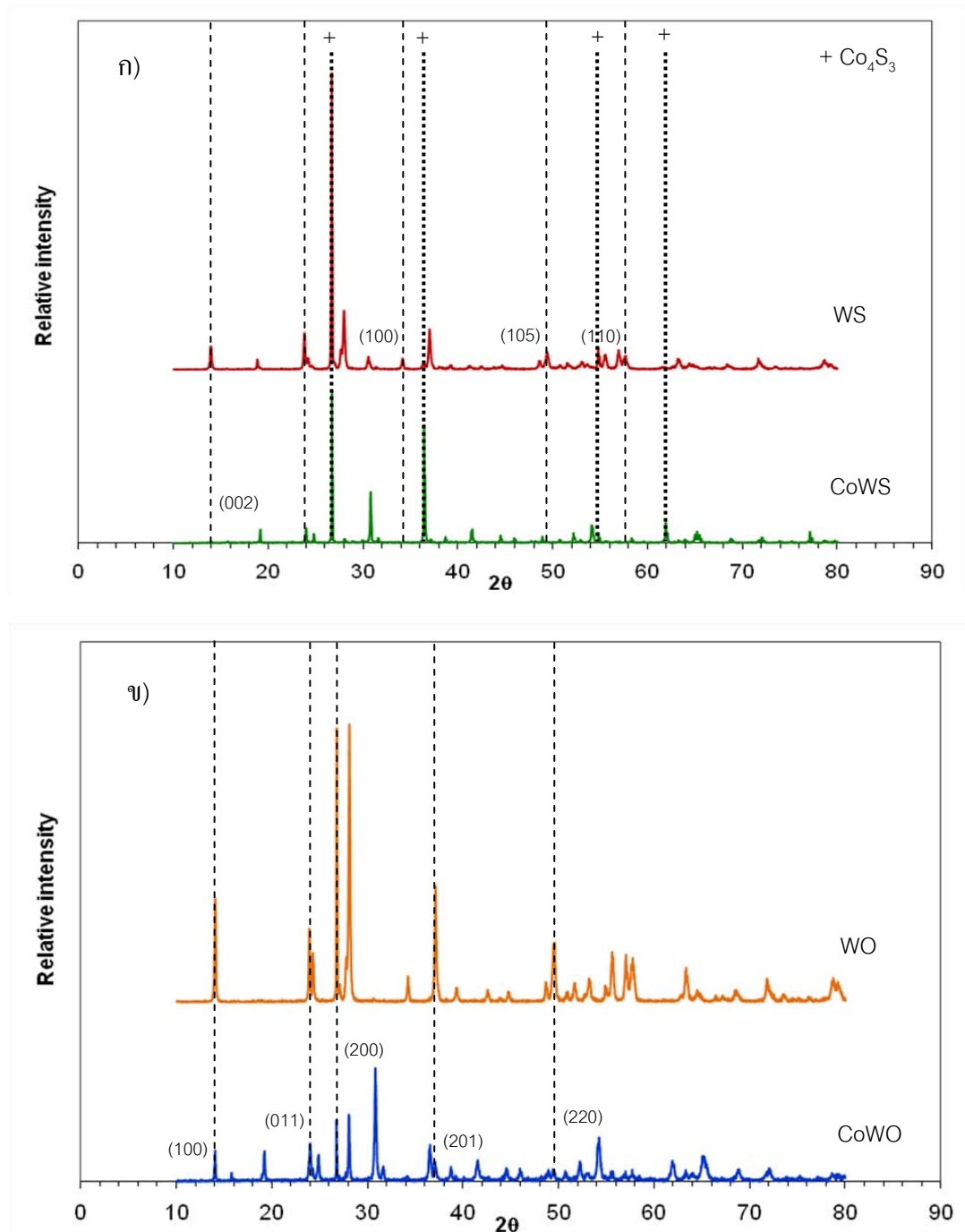
ในส่วนนี้เป็นการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction: XRD) การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีบีที (Brunauer Emmett Teller: BET) และการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Programmed Reduction: TPR) เพื่ออธิบายการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันของฟินอล

##### 4.7.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction: XRD)

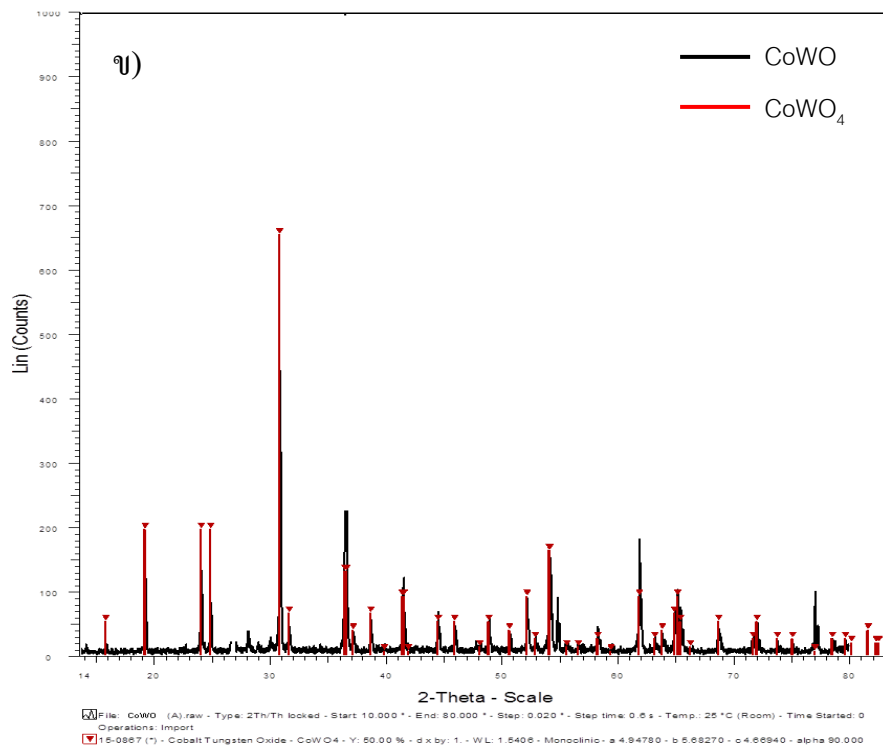
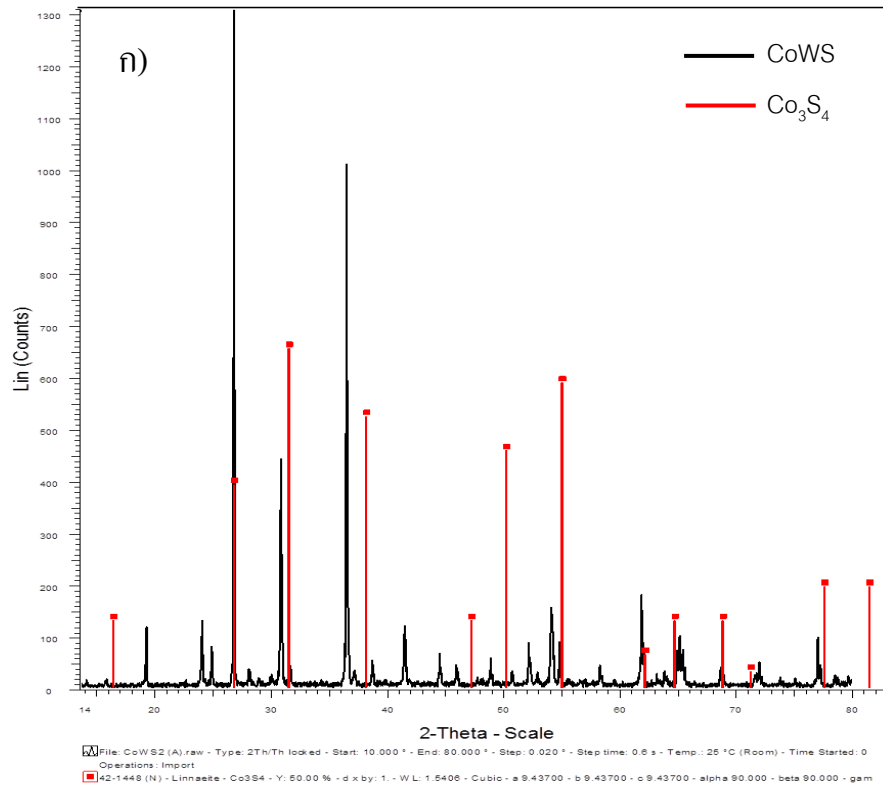
รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา WS และ CoWS (ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Co/(W+Co) = 0.50) แสดงดังภาพที่ 4.8 ก) พบว่าเมื่อมีการเติม Co ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS นั้นส่งผลให้ peak มีความสูงลดลง สังเกตได้อย่างชัดเจนที่  $2\theta = 14.4^\circ$  ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของ Basal plane (002) แสดงถึงความเป็นผลึกที่ลดลง และยังพบว่ามีการกระจายของพีคกว้าง แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WS และ CoWS ที่เตรียมได้นั้นมีโครงสร้าง WS ที่มีความเป็นผลึกน้อย และเมื่อเปรียบเทียบรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS ที่เตรียมกับฐานข้อมูล ตรวจสอบโคบอลต์เกิดเป็นโครงสร้าง  $Co_4S_3$  แสดงดังภาพที่ 4.9 ก) แต่ในตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ตรวจพบการเกิดโครงสร้างของ Co-W-S อย่างชัดเจน อาจเป็นผลมาจากเกิดการซ้อนทับกันของพีค WS และ Co-W-S หรือ Co-W-S อาจจะมีขนาดของผลึกเล็กจนไม่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิคนี้ โดยการตรวจพบโคบอลต์ในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS นั้น ทำให้ทราบว่าโครงสร้างที่เกิดขึ้นอาจช่วยดูดซับและแยกโมเลกุลไฮโดรเจนได้ และเมื่อนำรูปแบบ XRD ที่ได้มาเปรียบเทียบกับรูปแบบ XRD จากงานวิจัยของ Acuna และคณะ [35] ดังภาพที่ 4.10 ก) พบว่าโครงสร้างของ WS ที่เตรียมได้แสดงพีคส่วนใหญ่ตรงกับโครงสร้างของ  $WS_2$  ดังนั้นจึงถือได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WS ที่เตรียมได้แท้จริงแล้วมีสูตรโมเลกุลเป็น  $WS_2$

รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO และ CoWO (ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Co/(W+Co) = 0.50) แสดงดังภาพที่ 4.8 ข) พบว่าเมื่อมีการเติม Co ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา CoWO นั้นส่งผลให้ peak มีความสูงลดลง สังเกตได้จากที่  $2\theta$  มีค่าประมาณ  $14^\circ, 24^\circ, 27^\circ, 37^\circ, 50^\circ$  ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของ Basal plane (100), (011), (200), (201) และ (220) ตามลำดับ แสดงถึงความ เป็นผลึกที่ลดลง และเมื่อนำรูปแบบ XRD ที่ได้มาเปรียบเทียบกับรูปแบบ XRD จากงานวิจัยของ Acuna และคณะ [35] ดังภาพที่ 4.10 ข) พบว่าโครงสร้างของ WO ที่เตรียมได้แสดงพีคส่วนใหญ่ตรงกับโครงสร้างของ  $WO_3$  ดังนั้นจึงถือได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO ที่เตรียมได้แท้จริงแล้วมีสูตรโมเลกุลเป็น  $WO_3$  และเมื่อนำพีคของตัวเร่งปฏิกิริยา CoWO ที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับฐานข้อมูล

พบว่าพีคส่วนใหญ่ตรงกับโมเลกุลของ  $\text{CoWO}_4$  แสดงดังภาพที่ 4.9 ข) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Lipsch และคณะ [45] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบเดตและโคบอลต์โมลิบดิน้ำออกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดิน้ำออกไซด์มีสูตรโมเลกุลคือ  $\text{CoMoO}_4$  ดังนั้นจึงถือได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoWO}$  ที่เตรียมได้แท้จริงแล้วมีสูตรโมเลกุลเป็น  $\text{CoWO}_4$

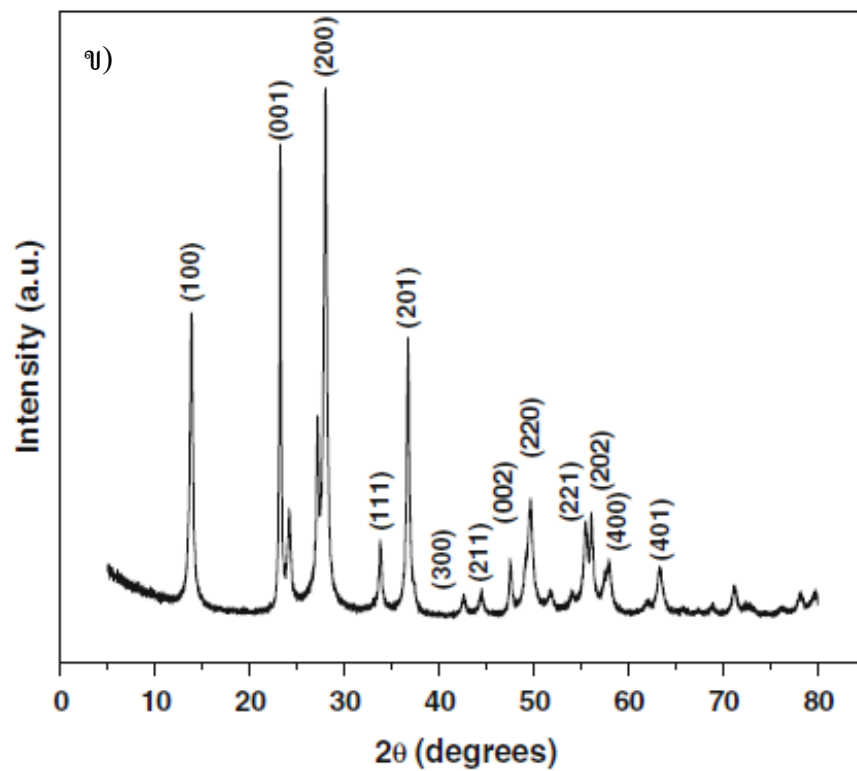
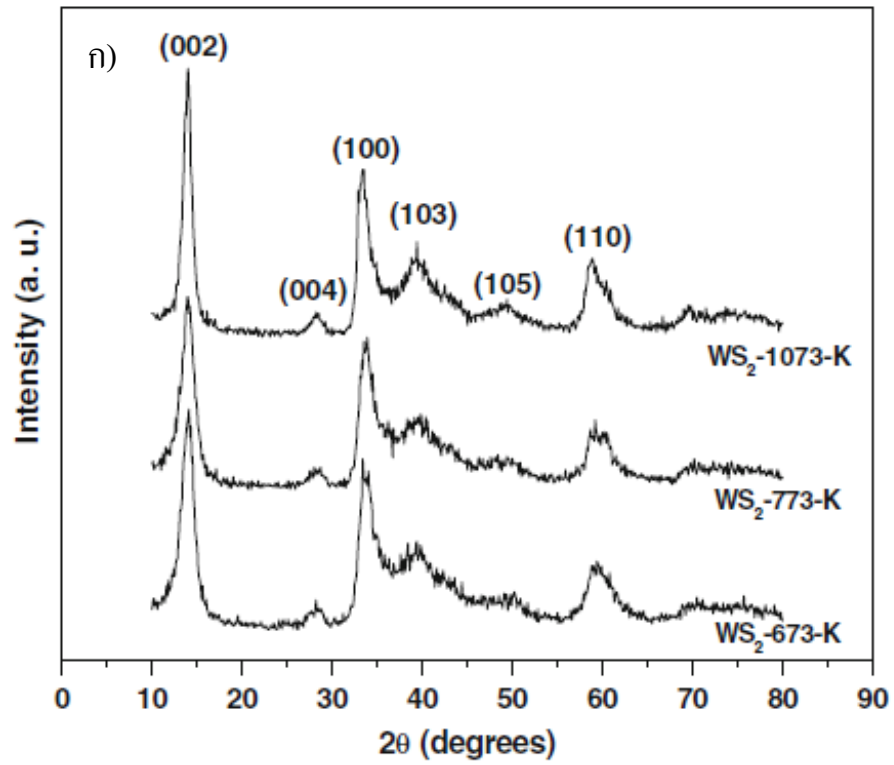


ภาพที่ 4.8 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตน ก) ทั้งสแตนซัลไฟด์ และ ข) ทั้งสแตนออกไซด์ โดยเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโคบอลต์



ภาพที่ 4.9 เปรียบเทียบรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ

ก) CoWS กับ  $\text{Co}_3\text{S}_4$  และ ข) CoWO กับ  $\text{CoWO}_4$



ภาพที่ 4.10 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนซัลไฟด์และออกไซด์  
ก)  $WS_2$  ที่อุณหภูมิต่างๆ และ ข)  $WO_3$  [35]

#### 4.7.2 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (Brunauer Emmett Teller: BET)

ผลของพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา WS, WO, CoWS และ CoWO (ที่อัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{Co}/(\text{W}+\text{Co}) = 0.50$ ) สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันของฟีนอล แสดงดังตารางที่ 4.7 พบว่าพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองเตนออกไซด์ ได้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยของ Liao และคณะ [46] ศึกษาการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของทั้งสองเตนออกไซด์ และเมื่อมีการเติมโคบอลต์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้พื้นที่ผิวและเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดลดลง แสดงว่าโคบอลต์ที่เติมลงไปนั้น ไปเกาะบน WS และ WO เกิดเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ไปขัดขวางรูพรุน นอกจากนั้นการเติมโคบอลต์ยังไปเพิ่มความหนาแน่นของอนุภาค ภายหลังจากการรวมตัวของโคบอลต์และทั้งสองเตนอีกด้วย จึงส่งผลต่อพื้นที่ผิวและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยนี้ได้ผลคล้ายคลึงกับ Rodriguez และคณะ [37] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองเตนและโมลิบดีนัมซัลไฟด์แบบรูพรุนขนาดกลางที่มีการเติมนิเกิลและโคบอลต์เป็นตัวส่งเสริมในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน และ Yoosuk และคณะ [47] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{CoMoS}_2$  และ  $\text{NiMoS}_2$  แบบไม่มีตัวรองรับในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS (ที่อัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{Co}/(\text{W}+\text{Co}) = 0.50$ ) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนสูงสุด (3.920 นาโนเมตร) ซึ่งสอดคล้องกับร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอลในส่วนของ 4.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{Co}/(\text{W}+\text{Co})$  ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS โดยร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอลมีค่าที่สูงที่สุดคือร้อยละ 94.9 การมีเปลือกเกิดที่สูงที่สุดของไซโคลเฮกเซน (ร้อยละ 38.7) และเบนซีน (ร้อยละ 35.0) และพบว่าเมื่อเติม Co ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา WS ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวลดลงเล็กน้อย แต่เมื่อเติม Co ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา WO กลับทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น โดยเมื่อพิจารณาควบคู่กับอัตราส่วน DDO/HYD พบว่ามีความสอดคล้องกัน เนื่องจากการเติม Co ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา WS ทำให้การเกิดปฏิกิริยา Hydrogenation มีแนวโน้มที่ลดลงเนื่องจากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และการเติม Co ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา WO ทำให้การเกิดปฏิกิริยา Hydrogenation มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

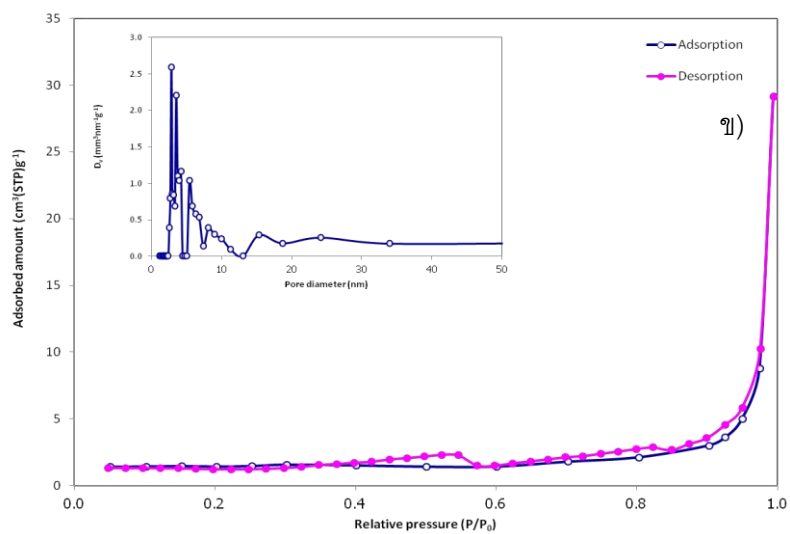
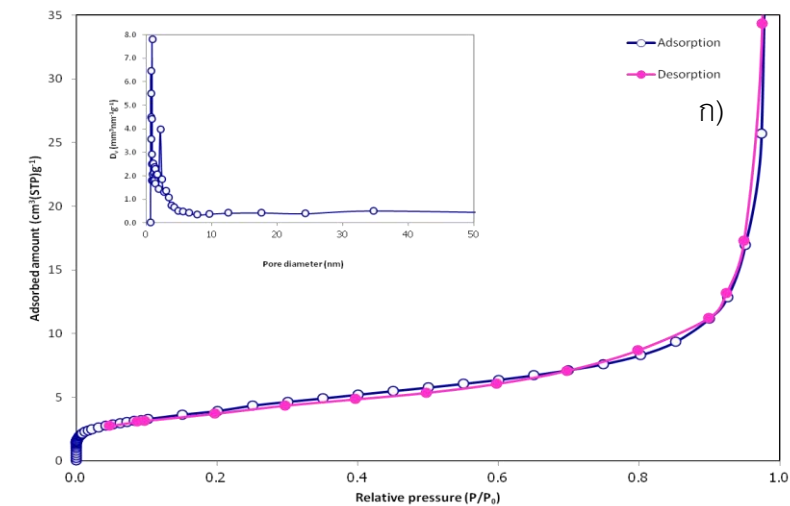
จากการวิเคราะห์ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายของไนโตรเจน ซึ่งเป็นการดูดซับแก๊สที่เกิดปรากฏการณ์การกลั่นตัวและการระเหยของแก๊สที่กลั่นตัวบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างเป็นโพรงขนาดเล็ก สามารถพิจารณาได้จากรูปร่างของไอโซเทอร์ม ภาพที่ 4.11 แสดงไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายของไนโตรเจนและการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา WS, WO, CoWS และ CoWO เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTW และ ATT ตามลำดับ จากภาพที่ 4.11 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS มีความแตกต่างของไอโซเทอร์มการดูดซับและการคาย

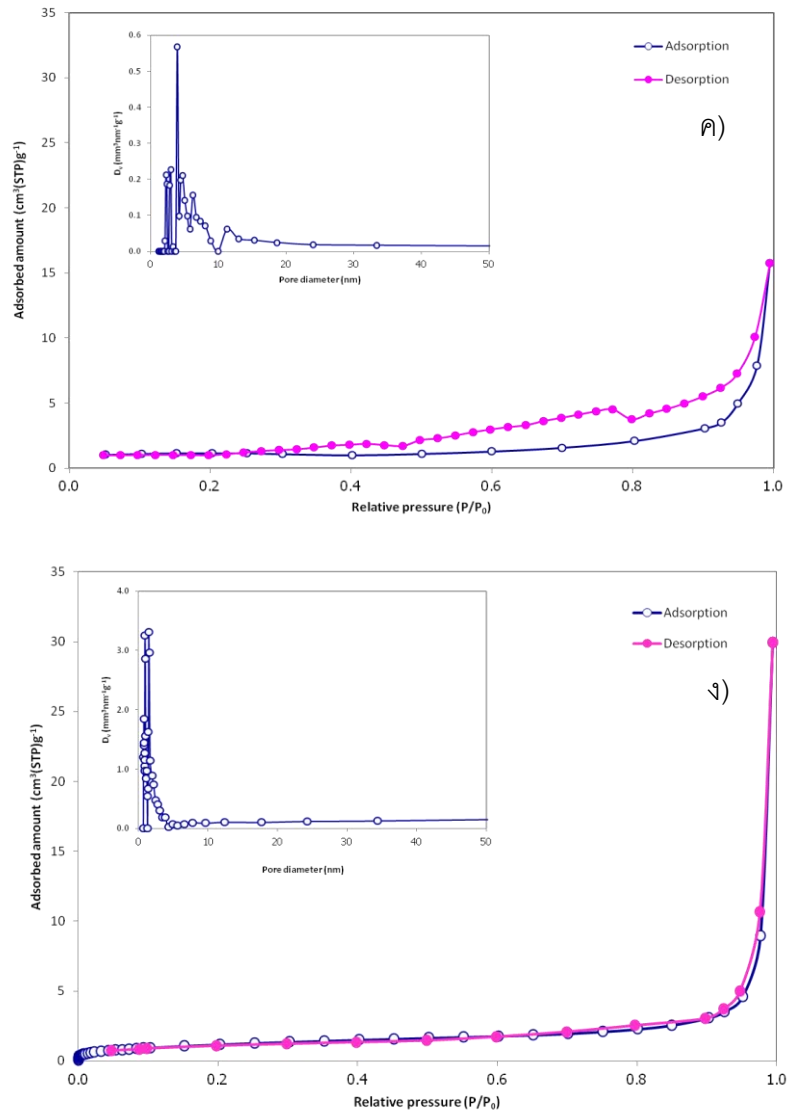


ของไนโตรเจนชัดเจนมากที่สุด และพบว่าไอโซเทอรั่มของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงไอโซเทอรั่มของการดูดซับแบบบีอีทีชนิด IV [41] ซึ่งชี้ให้เห็นถึงการมีรูพรุนขนาดกลาง

ตารางที่ 4.7 พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนแบบต่างๆ จากการวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที

Catalysts	WS	WO	CoWS	CoWO
Co/(W+Co)	0	0	0.5	0.5
Surface area (m <sup>2</sup> /g)	9.494	5.925	8.613	9.723
Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	1.072	0.048	0.084	0.048
Pore diameter (nm)	1.742	2.801	3.920	1.502

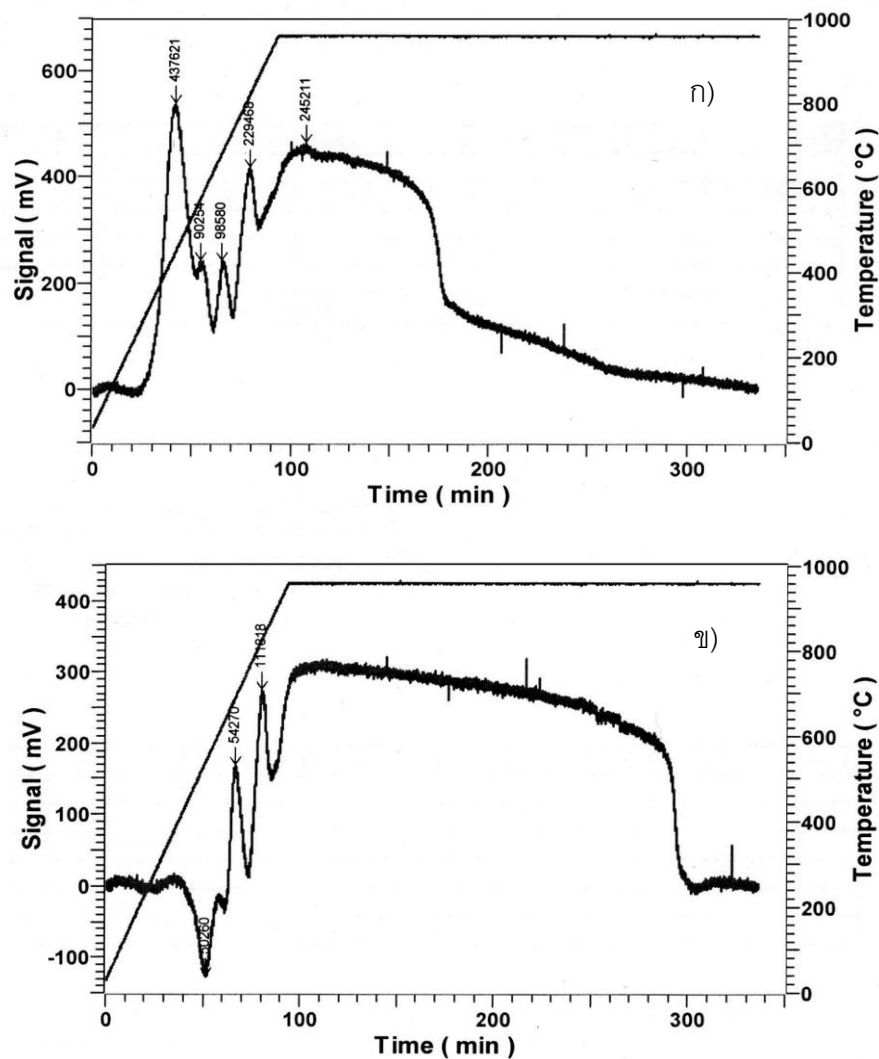




ภาพที่ 4.11 ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายของไนโตรเจนและการกระจายตัวขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนแบบต่างๆ ก) WS, ข) WO, ค) CoWS และ ง) CoWO (อัตราส่วนโดยโมล Co/W+Co เท่ากับ 0.5)

#### 4.7.3 ผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจนโดยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Programmed Reduction: TPR)

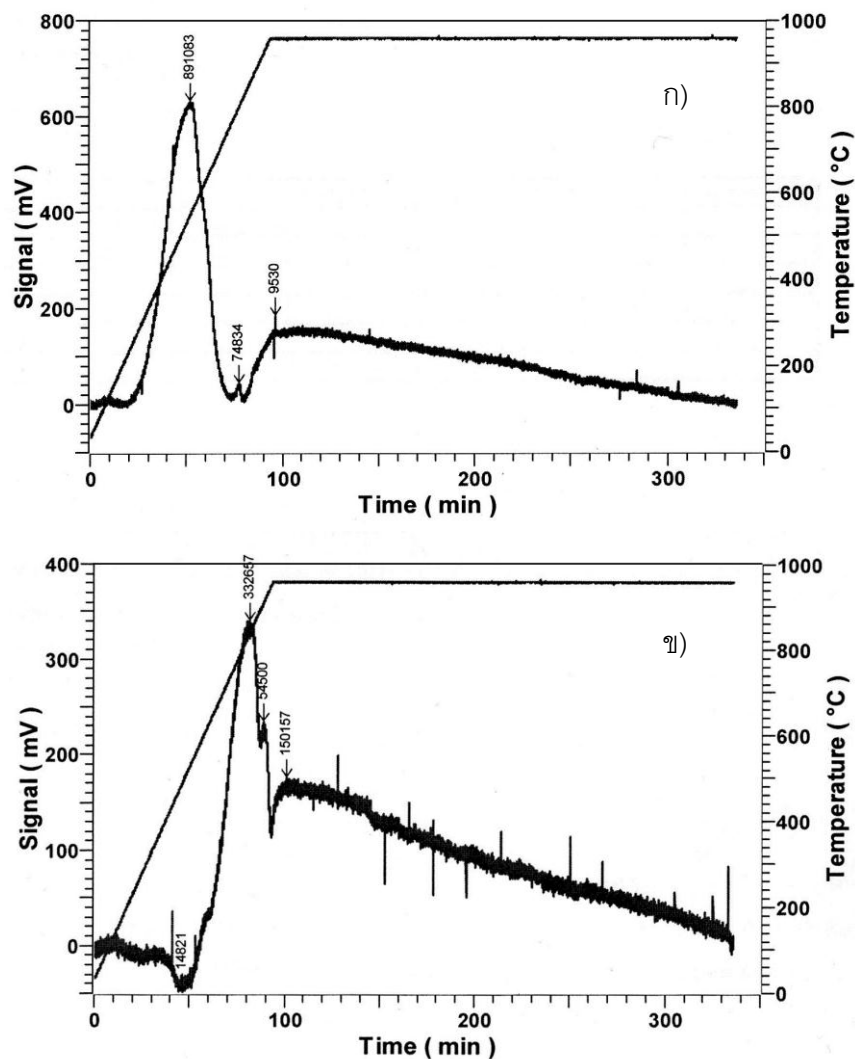
จากภาพที่ 4.12 ซึ่งเป็นกราฟแสดงการเปรียบเทียบการเกิดรีดักชันด้วยการใช้แก๊สไฮโดรเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนซ์ไฟด์และทั้งสแตนออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นจากกระบวนการสลายตัวทางความร้อน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนซ์ไฟด์เกิดกราฟการรีดักชันที่เวลาต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์ แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนซ์ไฟด์มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า



ภาพที่ 4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการใช้ไฮโดรเจนต่ออุณหภูมิที่เวลาต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตน ก) WS และ ข) WO

จากภาพที่ 4.13 ซึ่งเป็นกราฟแสดงการเปรียบเทียบการเกิดรีดักชันด้วยการใช้แก๊สไฮโดรเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนซ์ไฟด์และทั้งสแตนออกไซด์แบบมีโคบอลต์เป็นตัวส่งเสริม (อัตราส่วนโดยโมล Co/W+Co เท่ากับ 0.5) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS เกิดกราฟการ

ระดับที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoWO แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า และเมื่อเปรียบเทียบภาพที่ 4.12 และภาพที่ 4.13 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองที่มีการเติมโคบอลต์เป็นตัวส่งเสริมนั้น แสดงปริมาณพื้นที่ของพีค หรือปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองที่ไม่มีการเติมโคบอลต์เป็นตัวส่งเสริม เห็นได้ชัดจากภาพที่ 4.13 ก) ซึ่งเป็นกราฟของตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS พบว่าปริมาณพื้นที่ของพีคมีค่าสูงสุด แสดงว่าการเติมโคบอลต์เป็นตัวส่งเสริมส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า ซึ่งสอดคล้องกับผลของค่าร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอลดังตารางที่ 4.1 และภาพที่ 4.2 ก) ซึ่งมีค่าสูงสุด



ภาพที่ 4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการใช้ไฮโดรเจนต่ออุณหภูมิที่เวลาต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองแบบมีโคบอลต์เป็นตัวส่งเสริม ก) CoWS และ ข) CoWO (อัตราส่วนโดยโมล Co/W+Co เท่ากับ 0.5)

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของฟีนอล โดยการทดลองได้ศึกษาผลของปัจจัย คือ อัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{Co}/(\text{W}+\text{Co})$  ในตัวเร่งปฏิกิริยา เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเลสไฟด์และออกไซด์ทั้งแบบมีและไม่มีตัวส่งเสริม ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซัลไฟด์เป็นองค์ประกอบ เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของแอมโมเนียมเตตระไทโอทังสเตต (ATTW) แอมโมเนียมทังสเตต (ATT) และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้า และวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction: XRD) และการวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที (Brunauer Emmett Teller: BET)

##### 1. ผลของอัตราส่วนโดยโมลของโคบอลต์ต่อทั้งสแตนในตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS

การเติมโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS ช่วยเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอลให้สูงขึ้นที่อัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{Co}/(\text{W}+\text{Co}) = 0.50$  ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอลสูงสุด (ร้อยละ 94.9) แต่การเติมโคบอลต์ในปริมาณมากเกินไปมีโอกาสไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้น สำหรับร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์เป็นดังนี้ ไซโคลเฮกเซน ~ เบนซีน > ไซโคลเฮกซีน > ไซโคลเฮกซอิน โดยอัตราส่วนโดยโมล ของ  $\text{Co}/(\text{W}+\text{Co})$  มีผลต่อการเลือกเกิดเล็กน้อย และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS ให้ค่า  $\text{DDO}/\text{HYD} = 0.33-0.77$  แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS ทำให้อัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรจีนชั้นให้ต่ำลง

##### 2. ผลของอัตราส่วนโดยโมลของโคบอลต์ต่อทั้งสแตนในตัวเร่งปฏิกิริยา CoWO

การเติมโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยา CoWO ช่วยเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอลให้สูงขึ้นที่อัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{Co}/(\text{W}+\text{Co}) = 0.20-0.80$  ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของฟีนอลค่อนข้างสูงในช่วงร้อยละ 58-79 สำหรับร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์เป็นดังนี้ ไซโคลเฮกเซน > ไซโคลเฮกซีน ~ เบนซีน > ไซโคลเฮกซอิน โดยอัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{Co}/(\text{W}+\text{Co})$  มีผลต่อการเลือกเกิดเล็กน้อย และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoWO ให้ค่า  $\text{DDO}/\text{HYD} = 0.41-0.61$  แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoWO ช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรจีนชั้นได้ดีขึ้น

### 3. ผลของการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนด์ไฟด์และออกไซด์แบบไม่มีตัวส่งเสริม และแบบมีตัวส่งเสริม

ตัวเร่งปฏิกิริยา WS และ WO ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลเท่ากันคือร้อยละ 50.6 แสดงว่าชนิดของซัลไฟด์และออกไซด์ไม่มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของฟินอล สำหรับร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา WS เป็นดังนี้ ไซโคลเฮกเซน > ไซโคลเฮกซีน > เบนซีน > ไซโคลเฮกซอินน แต่ต่างจากการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ซึ่งให้ผลดังนี้ เบนซีน > ไซโคลเฮกเซน > ไซโคลเฮกซีน > ไซโคลเฮกซอินน

เมื่อเติมตัวส่งเสริมโคบอลต์ลงไปพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลสูงกว่า CoWO แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวส่งเสริมชนิดของซัลไฟด์นั้นมีประสิทธิภาพกว่าออกไซด์และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเอกทิวีสสูง สำหรับร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS เป็นดังนี้ ไซโคลเฮกเซน ~ เบนซีน > ไซโคลเฮกซีน > ไซโคลเฮกซอินน แต่ต่าง CoWO ให้ผลดังนี้ ไซโคลเฮกเซน > เบนซีน ~ ไซโคลเฮกซีน > ไซโคลเฮกซอินน แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนด์ไฟด์และออกไซด์ทั้งแบบไม่มีตัวส่งเสริม และแบบมีโคบอลต์เป็นตัวส่งเสริมให้การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน เมื่อพิจารณาค่า DDO/HYD ของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวพบว่ามีค่าอยู่ในช่วง 0.27-0.60 แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดส่งเสริมเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน

### 4. ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลมีค่าค่อนข้างต่ำเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น สำหรับร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ การไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์เป็นดังนี้ ไซโคลเฮกเซน > ไซโคลเฮกซีน > เบนซีน ~ ไซโคลเฮกซอินน แต่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์มีผลแตกต่างกัน ดังนี้ ไซโคลเฮกเซน ~ เบนซีน > ไซโคลเฮกซีน > ไซโคลเฮกซอินน แสดงว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ชัดเจนขึ้น

### 5. การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้าและที่เตรียมได้

#### ก) การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา WS<sub>2</sub> เชิงการค้าและ WS ที่เตรียมได้

ร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา WS ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATTW ให้ค่าใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา WS<sub>2</sub> ทางการค้า แสดงว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา WS มีประสิทธิภาพ สำหรับร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา WS ที่เตรียมได้เป็นดังนี้ ไซโคลเฮกเซน > ไซโคลเฮกซีน > เบนซีน > ไซโคลเฮกซอินน ซึ่งสอดคล้องกับ

ตัวเร่งปฏิกิริยา  $WS_2$  เติงการค้ำ แสดงว่าทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองช่วยในการเลือกผลิตภัณฑ์สุดท้ายได้เหมือนกัน และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $WS_2$  เติงการค้ำมีค่า DDO/HYD = 0.23 แต่  $WS$  ที่เตรียมได้มีค่า DDO/HYD = 0.27 แสดงให้เห็นว่าทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันได้ดี

#### ข) การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3$ เติงการค้ำและ $WO$ ที่เตรียมได้

ร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO$  ที่เตรียมจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ ATT ให้ค่าใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3$  ทางการค้ำ แสดงว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO$  มีประสิทธิภาพ สำหรับร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO$  ที่เตรียมได้เป็นดังนี้ เบนซีน > ไซโคลเฮกเซน > ไซโคลเฮกซีน > ไซโคลเฮกซโนน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3$  เติงการค้ำมีร้อยละการเลือกเกิดของปฏิกิริยาเป็นดังนี้ ไซโคลเฮกเซน > ไซโคลเฮกซีน > เบนซีน ~ ไซโคลเฮกซโนน แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3$  เติงการค้ำช่วยในการเลือกผลิตภัณฑ์สุดท้ายได้แตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO$  ที่เตรียมได้ และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3$  เติงการค้ำมีค่า DDO/HYD = 0.07 แต่  $WO$  ที่เตรียมได้มีค่า DDO/HYD = 0.6 แสดงให้เห็นว่าให้เห็นว่า  $WO$  ที่เตรียมได้ช่วยเพิ่มอัตราเร็วปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันได้ดีกว่า

#### 6. การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ที่เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

ร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี S เป็นองค์ประกอบเป็นดังนี้  $CoWS > CoS > MoS_2 > WS$  แสดงว่าตัวส่งเสริมโคบอลต์ที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยา  $WS$  นั้นส่งผลต่อความว่องไวในการทำปฏิกิริยา เนื่องจาก  $CoWS$  มีร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลมากกว่า  $WS$  โดยเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี  $Co-S$  เป็นองค์ประกอบ พบว่า  $CoWS$  มีร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลมากกว่า  $CoS$  แสดงว่าการมี W ในตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่า และเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา  $MoS_2$  กับ  $WS$  พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $MoS_2$  ให้ร้อยละการเปลี่ยนของฟินอลสูงกว่า แสดงว่าตัวส่งเสริมโมลิบดีนัมมีประสิทธิภาพและทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเอกทิวตีสูง สำหรับร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์  $CoS$  และ  $MoS_2$  ให้ร้อยละการเลือกเกิดของเบนซีนสูงที่สุด แต่  $WS$  และ  $CoWS$  ให้ร้อยละการเลือกเกิดของไซโคลเฮกเซนสูงที่สุด แสดงว่าตัวส่งเสริมต่างชนิดกันช่วยในการเกิดปฏิกิริยาที่ต่างกัน ตัวเร่งปฏิกิริยา  $MoS_2$  มีค่า DDO/HYD = 1.9 แสดงว่าเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสโดยตรงได้ดี แต่  $WS$ ,  $CoWS$  และ  $CoS$  มีค่า DDO/HYD = 0.27, 0.54 และ 0.85 แสดงว่าเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันได้ดี

## 7. การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

### ก) เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

ตัวเร่งปฏิกิริยา WS ที่มีการเติม Co ลงไปส่งผลให้ peak มีความสูง แสดงถึงความเป็นผลึกที่ลดลง และยังพบการกระจายของพีคกว้าง แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WS และ CoWS ที่เตรียมได้นั้นมีโครงสร้าง WS ที่มีความเป็นผลึกน้อย สำหรับการเติมโคบอลต์ซึ่งลงในตัวเร่งปฏิกิริยา WS นั้นตรวจพบโครงสร้าง  $Co_4S_3$  แต่ไม่พบโครงสร้างของ Co-W-S อย่าง โดยโครงสร้างของ WS ที่เตรียมได้แสดงพีคส่วนใหญ่ตรงกับโครงสร้างของ  $WS_2$  ดังนั้นจึงถือได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WS ที่เตรียมได้แท้จริงแล้วมีสูตรโมเลกุลเป็น  $WS_2$  สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา WO เมื่อมีการเติม Co ลงไปส่งผลให้ peak มีความสูงลดลง แสดงถึงความเป็นผลึกที่ลดลง โดยโครงสร้างของ WO ที่เตรียมได้แสดงพีคส่วนใหญ่ตรงกับโครงสร้างของ  $WO_3$  ดังนั้นจึงถือได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO ที่เตรียมได้แท้จริงแล้วมีสูตรโมเลกุลเป็น  $WO_3$

### ข) การวัดพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนโดยวิธีบีอีที

การเติมโคบอลต์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา WS และ WO ส่งผลให้พื้นที่ผิวและเส้นผ่านศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดลดลง เนื่องจากการเติมโคบอลต์ไปเพิ่มความหนาแน่นของอนุภาค ซึ่งโคบอลต์ที่เติมลงไปนั้น ไปเกาะบน WS และ WO เกิดเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ไปขัดขวางรูพรุน และตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS (ที่อัตราส่วนโดยโมลของ  $Co/(W+Co) = 0.50$ ) มีขนาดของรูพรุนสูงที่สุด และจากการวิเคราะห์ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายของไนโตรเจน ไอโซเทอร์มของทุกตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงไอโซเทอร์มของการดูดซับแบบบีอีทีชนิด IV ซึ่งให้เห็นถึงการมีรูพรุนขนาดกลาง

### ค) ผลการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจน

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนท์ที่มีการเติมโคบอลต์เป็นตัวส่งเสริมนั้น แสดงปริมาณพื้นที่ของพีคหรือปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนท์ที่ไม่มีการเติมโคบอลต์เป็นตัวส่งเสริม แสดงว่าการเติมโคบอลต์ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า และตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS เกิดกราฟการรีดักชันที่เวลาต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoWO แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CoWS และ CoWO ที่เตรียมได้สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชั้นของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสและลิกวิแฟกชัน



## รายการอ้างอิง

- [1] บริษัท บางจากปิโตรเลียม จำกัด (มหาชน). ชีวมวล [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://www.bangchak.co.th> [2554, สิงหาคม 5].
- [2] Biomass carbon cycle [Online]. Available from: <http://c2c2.iastate.edu> [2011, July 11].
- [3] ศูนย์ส่งเสริมประสิทธิภาพชีวมวล. ชีวมวล [ออนไลน์] แหล่งที่มา: <http://www.efc.or.th> [2554, สิงหาคม 5].
- [4] สำนักงานนโยบายและวางแผน กระทรวงพลังงาน. สรุปสถานการณ์การใช้น้ำมันและไฟฟ้า [ออนไลน์] แหล่งที่มา: <http://www.eppo.go.th> [2554, สิงหาคม 5].
- [5] กรีนพีซประเทศไทย. ชีวมวล [ออนไลน์] แหล่งที่มา: <http://www.greenpeace.org> [2554, สิงหาคม 5].
- [6] กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน กระทรวงพลังงาน. การประเมินศักยภาพชีวมวลเชิงพื้นที่ของประเทศไทยปี 2552 [ออนไลน์] แหล่งที่มา: <http://www.dede.go.th> [2554, สิงหาคม 5].
- [7] มายเฟิร์สเบรน. พลังงานชีวมวล [ออนไลน์] แหล่งที่มา: <https://www.myfirstbrain.com> [2554, สิงหาคม 5].
- [8] กรมวิทยาศาสตร์บริการ กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. พลังงานจากชีวมวล [ออนไลน์] แหล่งที่มา: <http://siweb.dss.go.th> [2554, สิงหาคม 5].
- [9] ปราโมทย์ ไชยเวช. ปิโตรเลียมเทคโนโลยี. กรุงเทพฯ : จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.
- [10] แนวทางปฏิบัติเพื่อการใช้พลังงานอย่างมีประสิทธิภาพในภาคอุตสาหกรรมของเอเชีย. เครื่องมือที่ใช้พลังงานความร้อน: เชื้อเพลิงและการเผาไหม้ [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: [www.energyefficiencyasia.org](http://www.energyefficiencyasia.org) [2554, สิงหาคม 21].
- [11] Czernik S. and Bridgwater A.V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. Energy & Fuels 18 (2004): 590-598.
- [12] สำนักงานคณะกรรมการนโยบายพลังงานแห่งชาติ. เชื้อเพลิงแห่งชาติ [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://www.eppo.go.th> [2554, สิงหาคม 21]
- [13] Yang Y., Gilbert A. and Xu C. Hydrodeoxygenation of bio crude in supercritical hexane with sulfide CoMo and CoMoP catalysts supported on MgO: A model compound study using phenol. Applied Catalyst A: General 360 (2009): 242-249.

- [14] Edward F. Review catalytic hydrodeoxygenation. Applied Catalyst A: General 199 (2000): 147-190.
- [15] Olivas A., Samano E.C. and Fuentes S. Hydrogenation of cyclohexanone on nickel-tungsten sulfide catalysts. Applied Catalyst A: General 220 (2001): 279-285.
- [16] Michael J.G. and Bruce C.G. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. Industrial & Engineering Chemistry Research 30 (1991): 2021-2058.
- [17] George W.H., Sara I. and Avelino C. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts and engineering. Chemical Reviews 106 (2006): 4044-4098.
- [18] Elliot D.C. Historical developments in hydroprocessing bio-oils. Energy & Fuels 21 (2007): 1792-1815.
- [19] Senol O.I., Ryymin E.M., Vilijava T.R. and Krause A.O.I. Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts. Journal of Molecular Catalyst A: Chemical 227 (2007): 107-112.
- [20] Laurent E. and Delmon B. Influence of oxygen-, nitrogen-, and sulfur-containing compounds on the hydrodeoxygenation of phenols over sulfide CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Industrial & Engineering Chemistry Research 32 (1993): 2516-2524.
- [21] Massoth F.E., Politzer P., Concha M.C., Murray J.S., Jakowski J. and Jack S. Catalytic hydrodeoxygenation of methyl-substituted phenols: correlations of kinetic parameters with molecular properties. The Journal of Physical Chemistry B 110 (2006): 14283-14291.
- [22] Yang Y.Q., Tye C.T. and Smith K.J. Influence of MoS<sub>2</sub> catalyst morphology on the hydrodeoxygenation of phenols. Catalyst Communications 9 (2008): 1364-1368.
- [23] Do Y.H., Pradeep K.A., Steven J.M. and Christopher W.J. Hydrodeoxygenation of phenol over Zeolite-supported metal catalysts [Online]. Available from: [www.aiche.confex.com](http://www.aiche.confex.com) [2009, July 23].
- [24] จตุพร วิทยาคุณ, นุรักษ์ กฤษฏานุรักษ์. การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.
- [25] สมชัย อัครทิวา. ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ท็อป, 2546.

- [26] ธรรมชาติ มงคลศรี. หลักมูลทางวิศวกรรมปฏิกิริยาตัวเร่ง. กรุงเทพฯ : ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2549.
- [27] Koide R., Henson E.J.M., Paul J.F., Cristol S., Payen E., Nakamura H. and Santen R.A.V. A DFT study on benzene adsorption over a corner site of tungsten sulfide. Catalysis Today 130 (2008): 178–182.
- [28] Whitehurst D.D., Isoda T. and Mochida I. Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of polyaromatic sulfur compounds. Advances in Catalysis 42 (1998): 345-471.
- [29] Senol O.I., Ryymin E.M., Vilijava T.R. and Krause A.O.I. Reactions of methyl heptanoate hydrodeoxygenation on sulphided catalysts. Journal of Molecular Catalyst A: Chemical 268 (2007): 1-8.
- [30] Eeva M.R., Maija L.H., Tuula R.V. and A. Outi I.H. Insight to sulfur species in the hydrodeoxygenation of aliphatic esters over sulfide NiMo/ $\square$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. Applied Catalyst A: General 358 (2009): 42-48.
- [31] Characterization of Supported Tungsten Sulfide Catalysts ex Ammonium Tetrathiotungstate. Journal of Catalysis 171, 325–328 (1997)
- [32] Inamura K. and Prins R. Co-Mo sulfides in the hydrodesulfurization of thiophene. Journal of Catalysis 147 (1994): 515-524.
- [33] Chumpoo J. and Prasassarakich P. Bio-Oil from Hydro-Liquefaction of Bagasse in Supercritical Ethanol. Energy & Fuels DOI:10.1021/ef901241e.
- [34] จิราพัชร คำพิเดช. การผลิตน้ำมันชีวภาพโดยการทำให้กะลาปาล์มน้ำมันเป็นของเหลวในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.
- [35] Acuna R.H., Delgado F.P., Albiter M.A., Contreras L.A., Munoz E.M.R. and Nunez G.A. Synthesis and characterization of WO<sub>3</sub> and WS<sub>2</sub> hexagonal phase nanostructures and catalytic test in sulfur removal. J. Mater. Sci DOI:10.1007/s10853-009-3652-z.
- [36] L. Zhang, A. Pavel, L. Dadong, L. Xiangyun, V. Michel. Solution synthesis of the unsupported Ni–W sulfide hydrotreating catalysts. Catalysis Today 130 (2008) 24–31.

- [37] Rodriguez C.E., Jimnez L.A. and Eliche Q.D. Nickel and cobalt promoted tungsten and molybdenum sulfide mesoporous catalysts for hydrodesulfurization. Fuel 87 (2008): 1195–1206.
- [38] Yang Y.Q., Luo H.A., Tong G.S., Smith K.J and Tye C.T. Hydrodeoxygenation of phenolic model compounds over MoS<sub>2</sub> catalysts with different structure. Chinese Journal of Chemical Engineering 16(5) (2008): 733-739.
- [39] Yoosuk B., Tumnantong D. and Prasassarakic P. Amorphous unsupported Ni–Mo sulfide prepared by one step hydrothermal method for phenol hydrodeoxygenation. Fuel (2011).
- [40] Espino J., Alvares L., Ornelas C., Rico J.L., Fuentes S., Berhualt G. and Alonso G. Comparative study of WS<sub>2</sub> and Co(Ni)/WS<sub>2</sub> HDS catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium thiotungstate. Catalysts Letters (2003).
- [41] วิทยา เรืองพรวิสุทธิ. ปฏิกิริยาเร่งเคมีเกี่ยวกับผิวและปิโตรเคมี. กรุงเทพฯ : สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น), 2547.
- [42] Alonso G., Velle M.D., Cruz J., Claverie A.L., Petranovskii V. and Fuentes S. Preparation of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> catalyst by in situ decomposition of ammonium thiosalts. Catalysts Letters 52 (1998): 55–61.
- [43] จตุพร วิทยาคุณ, นุรักษ์ กฤษฏานุรักษ์. การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.
- [44] Yoneyama Y. and Song C.S. A new method for preparing highly active unsupported Mo sulfide. Catalytic activity for hydrogenolysis of 4-(1-naphthylmethyl)biphenyl. Catalysis Today 50 (1999):19–27.
- [45] Lipsch J.M.J.G. and Schuit G.C.A. The CoO–MoO<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst I. Cobalt Molybdate and the Cobalt oxide Molybdenum Oxide system. Journal of catalysts 15 (1969): 163–173.
- [46] Liao J., Huang B. and Zou Z. Determination of physical characterization of tungsten oxides. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 19 (2001): 79–84.

- [47] Yoosuk B., Kim J.H., Song C.S., Ngamcharussrivichai C. and Prasassarakich P. High active  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{CoMoS}_2$  and  $\text{NiMoS}_2$  unsupported catalysts prepared by hydrothermal synthesis for hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene. Catalyst Today 130 (2008): 14-23.

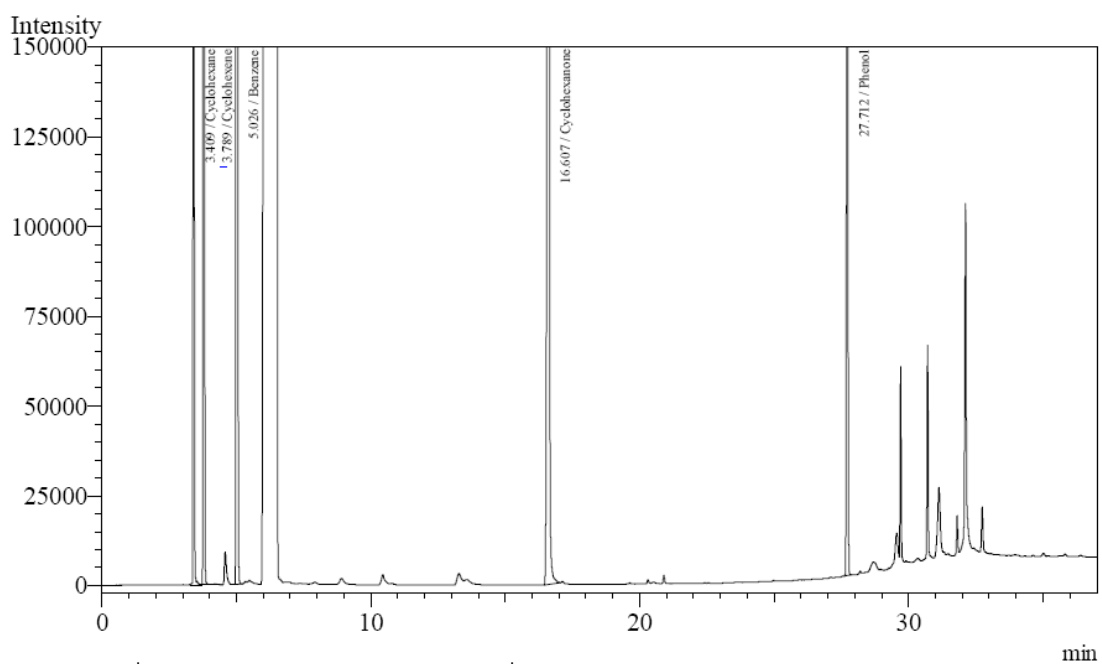
ภาคผนวก

## ภาคผนวก ก

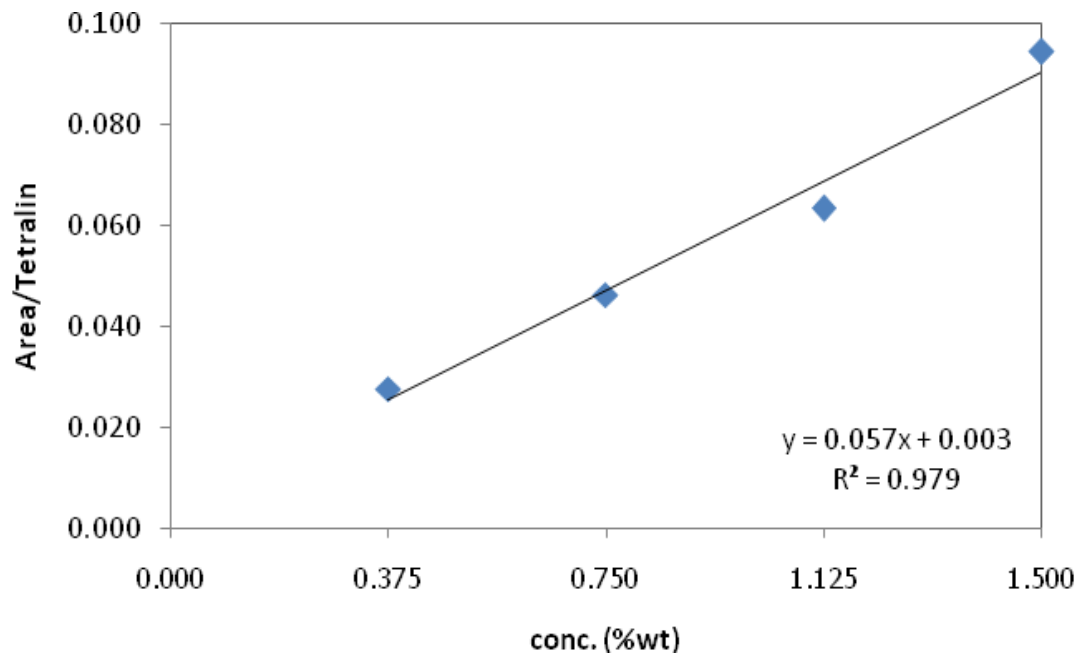
### การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว

#### โครมาโทแกรมแสดงผลการแยกผลิตภัณฑ์ของเหลว

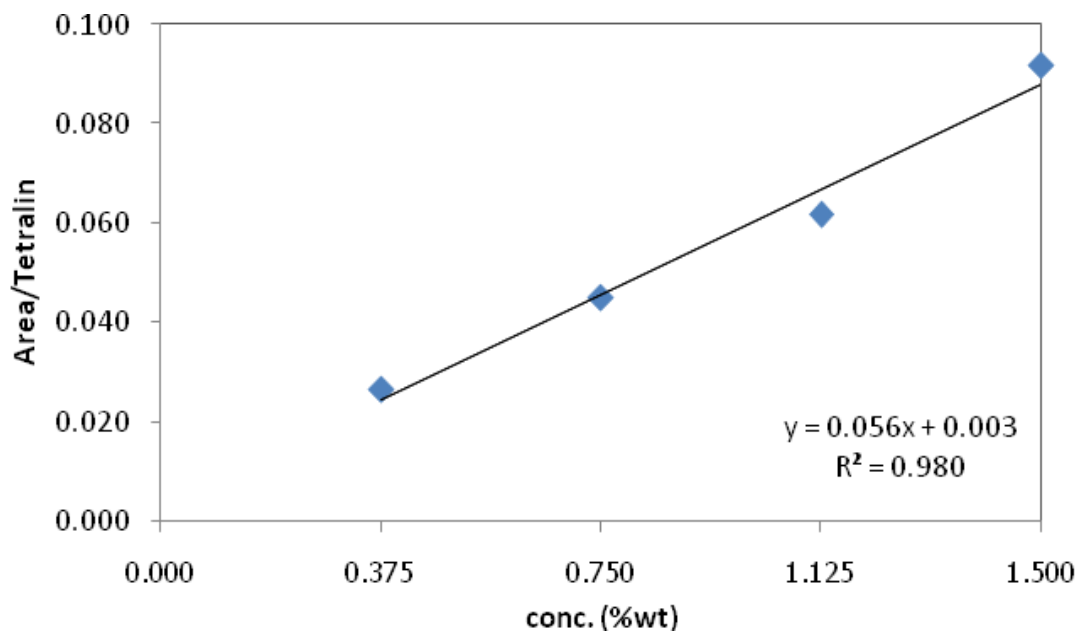
เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้วิเคราะห์ คือ Shimadzu GC2010 ซึ่งประกอบด้วยดีเทคเตอร์แบบเฟรมไอออนไนเซชัน (flame ionization detector; FID) และคอลัมน์แบบ DB-Wax โดยใช้ภาวะดังแสดงในหัวข้อ 3.3.3 ปราบกฏผลการวิเคราะห์ดังภาพที่ ก.1 และเส้นที่ได้จากการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์ที่มีความเข้มข้นต่างๆ เทียบกับสารเทียบมาตรฐานแสดงดังภาพที่ ก.2-ก.6



ภาพที่ ก.1 ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันของฟินอล

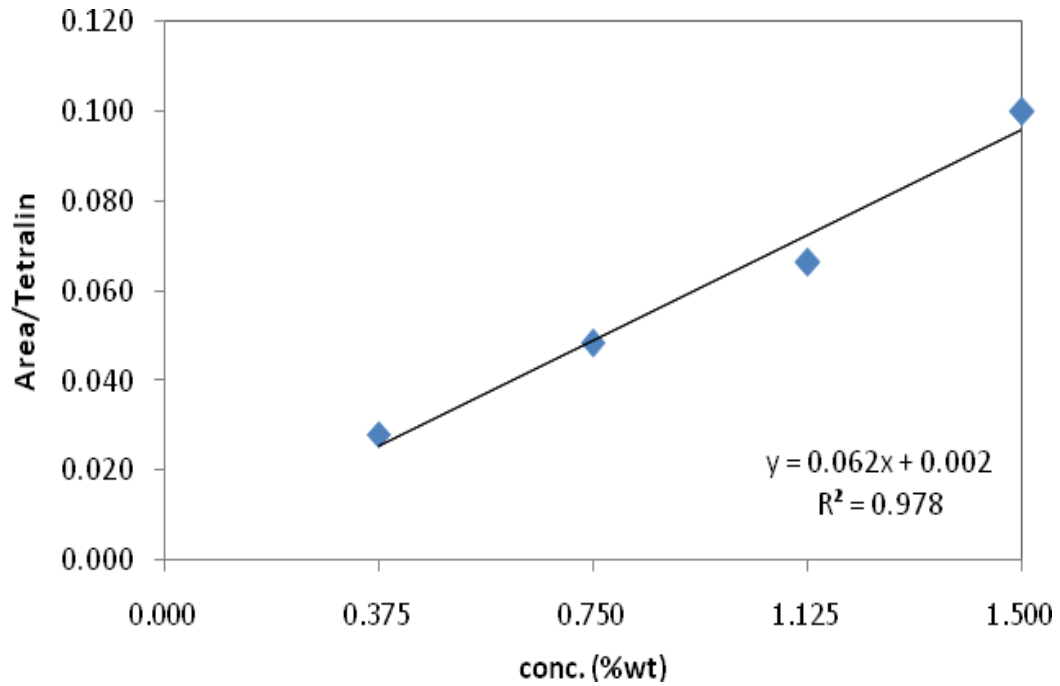


ภาพที่ ก.2 เส้นเทียบมาตรฐานของไซโคลเฮกเซน

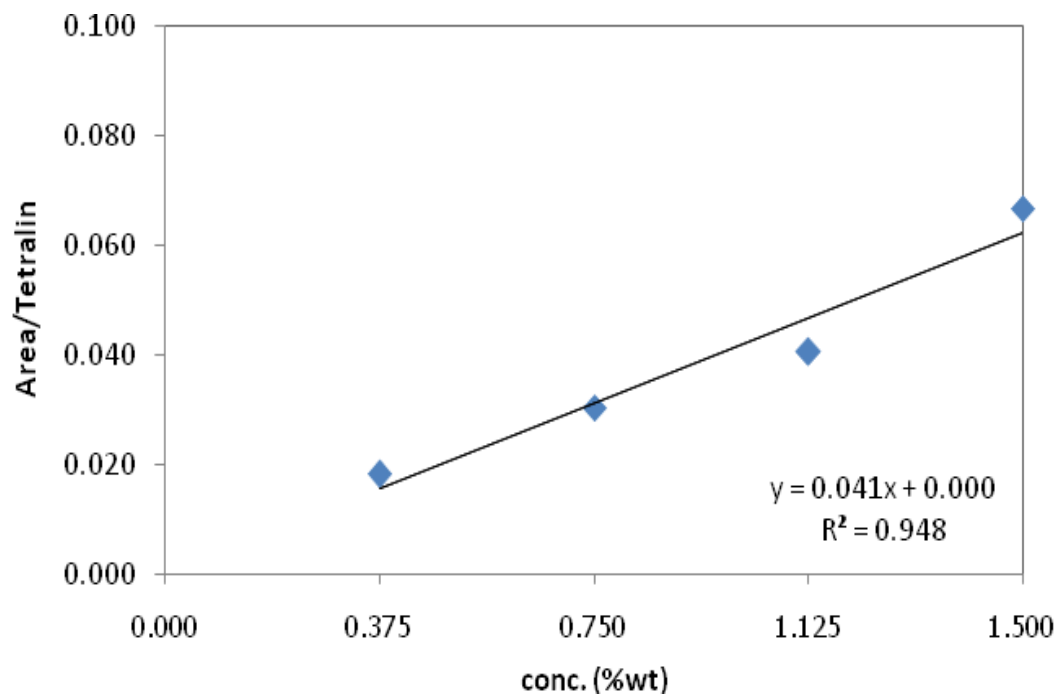


ภาพที่ ก.3 เส้นเทียบมาตรฐานของไซโคลเฮกซีน

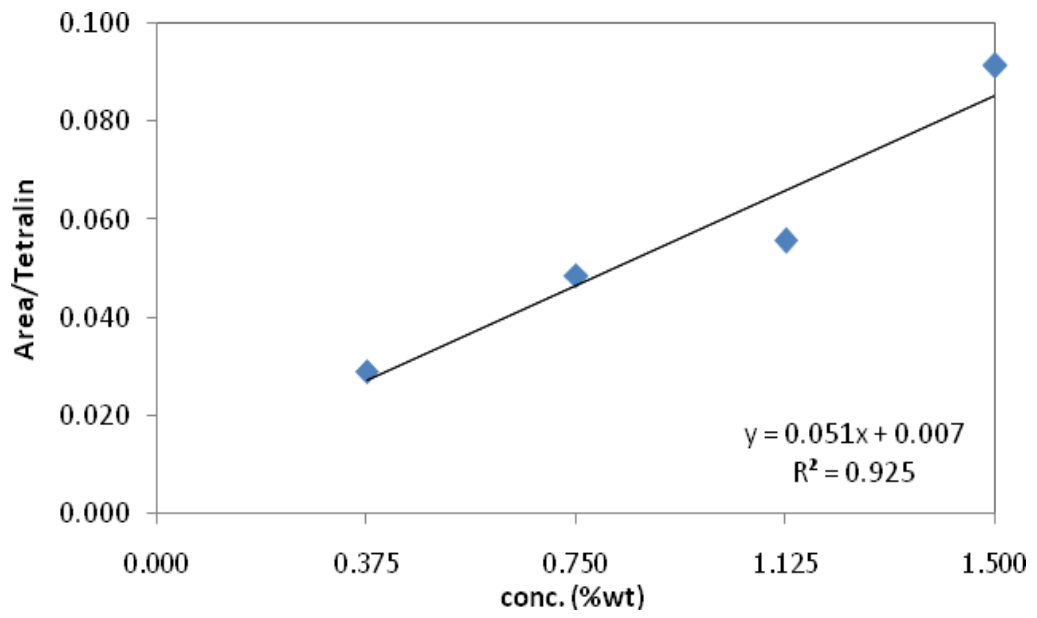




ภาพที่ ก.4 เส้นเทียบมาตรฐานของเบนซีน



ภาพที่ ก.5 เส้นเทียบมาตรฐานของไซโคลเฮกซโนน



ภาพที่ ก.6 เส้นเทียบมาตรฐานของฟินอล

## ภาคผนวก ข

### การคำนวณและข้อมูลการทดลอง

#### การคำนวณ

#### 1. การคำนวณปริมาณการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา

ร้อยละการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา (โดยมวล)

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

#### 2. การคำนวณอัตราส่วนการเติม Co

อัตราส่วนโดยโมล (mole ratio)

$$= \text{Co} / (\text{Co} + \text{W})$$

#### 3. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของฟินอล

ร้อยละการเปลี่ยนของฟินอล

$$= (1 - \text{น้ำหนักสุดท้ายของฟินอล} / \text{น้ำหนักเริ่มต้นของฟินอล}) \times 100$$

#### 4. การคำนวณร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

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

## ภาคผนวก ค

## ข้อมูลดิบจากแก๊สโครมาโทกราฟี

## เส้นเทียบมาตรฐาน

ความเข้มข้น 0.375 ร้อยละโดยมวล

Compounds	area	conc. (wt%)
Cyclohexane	262487	2.4
Cyclohexene	250226	2.3
Benzene	266934	2.5
Cyclohexanone	173747	1.6
Tetralin	9487897	88.5
Phenol	275885	2.6

ความเข้มข้น 0.750 ร้อยละโดยมวล

Compounds	area	conc. (wt%)
Cyclohexane	440793	3.8
Cyclohexene	429441	3.7
Benzene	460554	4.0
Cyclohexanone	290540	2.5
Tetralin	19536451	82.1
Phenol	463785	4.0

ความเข้มข้น 1.125 ร้อยละโดยมวล

Compounds	area	conc. (wt%)
Cyclohexane	550267	4.9
Cyclohexene	535167	4.8
Benzene	576195	5.2
Cyclohexanone	352063	3.1
Tetralin	8682474	77.7
Phenol	842973	4.3

ความเข้มข้น 1.500 ร้อยละโดยมวล

Compounds	area	conc. (wt%)
Cyclohexane	861544	6.5
Cyclohexene	837439	6.4
Benzene	913214	6.9
Cyclohexanone	609310	4.6
Tetralin	9129388	69.2
Phenol	833507	6.3

### สารตัวอย่าง

ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(W+Co)

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

0.00			0.20		
Compounds	area	conc. (wt%)	Compounds	area	conc. (wt%)
Cyclohexane	156143	2.3	Cyclohexane	88796	1.0
Cyclohexene	106177	1.5	Cyclohexene	80865	0.9
Benzene	76885	3.1	Benzene	83467	1.0
Cyclohexanone	1138	0.1	Cyclohexanone	12117	0.1
Tetralin	9566075	91.2	Tetralin	8073542	93.5
Phenol	400369	1.9	Phenol	293896	3.4

0.35			0.50		
Compounds	area	conc. (wt%)	Compounds	area	conc. (wt%)
Cyclohexane	142973	4.9	Cyclohexane	421440	3.8
Cyclohexene	110306	3.1	Cyclohexene	270699	2.5
Benzene	243416	3.3	Benzene	377738	3.4
Cyclohexanone	12296	0.1	Cyclohexanone	12407	0.1
Tetralin	9345172	88.0	Tetralin	9823206	89.2
Phenol	299978	0.7	Phenol	104063	0.9

*0.65*

Compounds	area	conc. (wt%)
Cyclohexane	122443	2.3
Cyclohexene	96998	1.5
Benzene	160433	3.1
Cyclohexanone	11097	0.1
Tetralin	8314640	91.2
Phenol	300144	1.9

*0.80*

Compounds	area	conc. (wt%)
Cyclohexane	160648	0.8
Cyclohexene	106537	0.5
Benzene	89757	0.9
Cyclohexanone	1264	0.1
Tetralin	9213074	93.4
Phenol	362276	4.3

*1.00*

Compounds	area	conc. (wt%)
Cyclohexane	234291	2.4
Cyclohexene	76962	0.8
Benzene	242962	2.5
Cyclohexanone	2025	0.0
Tetralin	8922809	92.5
Phenol	168534	1.7

ตัวเร่งปฏิกิริยา WS<sub>2</sub>

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

<i>WS<sub>2</sub> ทางการค้า</i>			<i>WS ที่เตรียมได้</i>		
Compounds	area	conc. (wt%)	Compounds	area	conc. (wt%)
Cyclohexane	329814	2.8	Cyclohexane	156143	2.3
Cyclohexene	161819	1.4	Cyclohexene	106177	1.5
Benzene	122031	1.0	Benzene	76885	3.1
Cyclohexanone	2915	0.0	Cyclohexanone	1138	0.1
Tetralin	10915475	91.3	Tetralin	9566075	91.2
Phenol	427790	3.6	Phenol	400369	1.9

ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ Co/(W+Co)

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

<i>0.00</i>			<i>0.20</i>		
Compounds	area	conc. (wt%)	Compounds	area	conc. (wt%)
Cyclohexane	105761	0.8	Cyclohexane	170691	2.1
Cyclohexene	83489	0.5	Cyclohexene	88568	1.1
Benzene	109796	0.9	Benzene	78964	0.9
Cyclohexanone	10592	0.1	Cyclohexanone	1966	0.0
Tetralin	8325801	93.4	Tetralin	7726513	92.8
Phenol	348102	4.3	Phenol	255390	3.1

*0.35*

Compounds	area	conc. (wt%)
Cyclohexane	137267	3.7
Cyclohexene	101914	2.4
Benzene	171762	2.6
Cyclohexanone	11657	0.1
Tetralin	8394070	89.2
Phenol	280293	1.9

*0.65*

Compounds	area	conc. (wt%)
Cyclohexane	148447	1.1
Cyclohexene	81690	0.8
Benzene	113932	4.3
Cyclohexanone	1218	0.1
Tetralin	9248941	92.9
Phenol	340496	0.8

*1.00*

Compounds	area	conc. (wt%)
Cyclohexane	122563	1.5
Cyclohexene	93681	1.1
Benzene	39789	0.5
Cyclohexanone	2283	0.0
Tetralin	7618591	92.9
Phenol	322731	3.9

*0.50*

Compounds	area	conc. (wt%)
Cyclohexane	386788	1.5
Cyclohexene	251102	1.1
Benzene	269640	1.1
Cyclohexanone	11050	0.1
Tetralin	9254326	93.1
Phenol	202306	3.0

*0.80*

Compounds	area	conc. (wt%)
Cyclohexane	130258	3.8
Cyclohexene	88008	2.5
Benzene	110048	3.4
Cyclohexanone	484	0.1
Tetralin	8314177	89.2
Phenol	306902	0.9



ตัวเร่งปฏิกิริยา WO

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

<i>WO<sub>3</sub> ทางการค้า</i>			<i>WO ที่เตรียมได้</i>		
Compounds	area	conc. (wt%)	Compounds	area	conc. (wt%)
Cyclohexane	231661	2.3	Cyclohexane	105761	0.8
Cyclohexene	94426	0.9	Cyclohexene	83489	0.5
Benzene	37599	0.4	Benzene	109796	0.9
Cyclohexanone	2701	0.0	Cyclohexanone	10592	0.1
Tetralin	9467591	92.8	Tetralin	8325801	93.4
Phenol	372920	3.7	Phenol	348102	4.3

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวอรุณี วิชญมาศ เกิดวันที่ 19 มิถุนายน 2529 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรี  
วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์  
มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2551 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตร วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาเคมี  
เทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2552