

การเปลี่ยนไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาฐานิกเกิด

นายปัญญา วัฒนะปภาวงศ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2556

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์นี้ยังถูกฝากไว้ในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
ดิสสิปลิซตั้งอยู่ที่ <http://www.cuir.chula.ac.th>

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.

XYLOSE CONVERSION TO ETHYLENE GLYCOL OVER Ni-BASED CATALYSTS

Mr. Panya Wattanapaphawong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2013

Copyright of Chulalongkorn University



ปัญญา วัฒนะปภาวงศ์ : การเปลี่ยนไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิล.

(XYLOSE CONVERSION TO ETHYLENE GLYCOL OVER Ni-BASED CATALYSTS)

อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ. ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ, 96 หน้า.

งานวิจัยมีวัตถุประสงค์ในการศึกษาการเปลี่ยนไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิล โดยมีตัวแปรที่ศึกษา คือ อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา (423-573 เคลวิน) เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (2-8 ชั่วโมง) ความดันเริ่มต้นของแก๊สไฮโดรเจน (2-5 เมกกะปาสคาล) และอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไซโลสที่ 1:1, 1:2 การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิด และไซโลสที่ 1, 5, 10 กรัม ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิล ใช้เทคนิคการทำให้เอิบร่วมของนิกเกิลในเตรตแลนทานัม ในเตรตบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ถูกนำวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM, EDX, XRD, BET และ TPD โดยศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอลในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 250 มิลลิลิตร ความเร็วรอบในการกวน 600 รอบต่อนาที ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้นำไปวิเคราะห์หาปริมาณเอทิลีนไกลคอลด้วยเทคนิคไฮเปอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโทกราฟี (HPLC) จากผลการทดลองพบว่าถ้าใช้อุณหภูมิต่ำกว่า 473 เคลวิน ไซโลสจะไม่เกิดการเปลี่ยน 100% และถ้าใช้อุณหภูมิที่สูงกว่า 473 เคลวินจะไม่เกิดผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนไกลคอล ที่ความดัน 3 เมกกะปาสคาลจะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเอทิลีนไกลคอลสูงสุด ถ้าใช้ระยะเวลาต่ำกว่าหรือมากกว่า 6 ชั่วโมงส่งผลให้เกิดเอทิลีนไกลคอลเกิดต่ำกว่า 6 ชั่วโมง ดังนั้นภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเปลี่ยนไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิล คือ อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา 473 เคลวิน เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง ความดันเริ่มต้นของแก๊สไฮโดรเจน 5 เมกกะปาสคาล อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไซโลส 1:1 กรัม ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC และไซโลส 1 กรัม โดยได้ผลิตภัณฑ์เอทิลีนไกลคอล 0.067 กรัม/กรัมไซโลส

สาขาวิชา...ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์  
ปีการศึกษา.....2556.....

ลายมือชื่อนิสิต.....  
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

## 5472023023: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORDS: HYDROGRNOLYSIS / XYLOSE / ETHLYENE GLYCOL / NICKEL/ LANTHANUM

PANYA WATTHANAPAPHAWONG: XYLOSE CONVERSION TO  
ETHYLENEGLYCOL OVER Ni-BASED CATALYSTS.

ADVISOR: ASST.PROF.PRASERT REUBROYCHAROEN, Ph.D., 96 pp.

The aims of this research were to study the conversion of xylose to ethylene glycol over Ni-based catalyst which have variable on this studied are temperature (423 - 573 K), reaction time (2 - 8 hour), pressure (2 - 5 MPa), xylose/catalyst ratio (1:1 - 1:2), catalysts types, and xylose (1, 5, 10 g). The catalyst was prepared by impregnation technique based on nickel nitrate and lanthanum nitrate over an activated carbon. Also, the catalyst was analyzed by SEM, EDX, XRD, BET, and TPD technique. The conversion of xylose to ethylene glycol was performed in a stainless steel autoclave with a volume of 250 mL with a stirring 600 round/min. All liquid products were analyzed quantity of ethylene glycol by a high-performance liquid chromatography (HPLC). From the results show that if the temperature less than 473 K, xylose will not change 100% and if the temperature more than 473 K, the product will not be ethylene glycol at the pressure less than 3 MPa, the product will be change to high ethylene glycol. if the using time less than or more than 6 hours, the ethylene glycol will be occur below than 6 hours as well. Thus, the optimum condition for conversion of xylose to ethylene glycol were at temperature of 473 K, reaction time of 6 hours, pressure of 3 MPa, xylose/catalyst ratio of 1:1, 0.5LaNi/AC catalyst and xylose 1 gram by the optimum yield of ethylene glycol product was 0.067 gram/ 1 gram of xylose.

Field of Study : ~~Petrochemistry and Polymerscience~~ Student's Signature : .....

Academic Year : 2013 ..... Advisor's Signature : .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ อาจารย์ที่ปรึกษาที่ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆ ด้วยดีตลอดมารวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในหลักสูตรปริญญาโทและวิทยาศาสตรบัณฑิตที่ได้อบรมมา รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในหลักสูตรปริญญาโทและวิทยาศาสตรบัณฑิตที่ได้อบรมมา รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในหลักสูตรปริญญาโทและวิทยาศาสตรบัณฑิตที่ได้อบรมมา

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เกื้อวดี พุกษาทร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.วิมลรัตน์ ตระการพุกษ์และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มนตรี ทองคำ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ของหลักสูตรปริญญาโทและวิทยาศาสตรบัณฑิตและภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ให้ความช่วยเหลือในการสร้าง ซ่อมแซมเครื่องมือและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือในการทดลองและห้องปฏิบัติการ

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง ที่ให้ความช่วยเหลือ เป็นกำลังใจอย่างดีและให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา รวมทั้งขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ หลักสูตรปริญญาโทและวิทยาศาสตรบัณฑิตและภาควิชาเคมีเทคนิคทุกคนที่ให้กำลังใจช่วยเหลือและให้คำแนะนำด้วยดีเสมอมา

## สารบัญ

|   | หน้า |
|---|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย.....  | ง    |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....   | จ    |
| กิตติกรรมประกาศ.....  | ฉ    |
| สารบัญ.....   | ช    |
| สารบัญตาราง.....  | ญ    |
| สารบัญรูป.....  | ฎ    |
| บทที่   |      |
| 1 บทนำ.....   | 1    |
| 1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย.....   | 1    |
| 1.2 วัตถุประสงค์.....   | 2    |
| 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....  | 2    |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....                                 | 2    |
| 1.5 วิธีการดำเนินงานวิจัย .....   | 3    |
| 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....  | 4    |
| 2.1 ชีวมวล.....   | 4    |
| 2.2 องค์ประกอบของชีวมวล.....  | 5    |
| 2.3 การสังเคราะห์น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว.....                                     | 11   |
| 2.4 การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของไฮโดสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิล..... | 14   |
| 2.5 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางเคมี.....  | 16   |
| 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....  | 28   |
| 3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....  | 31   |
| 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....                                 | 31   |
| 3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....                                       | 34   |
| 3.3 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....  | 39   |
| 3.4 วิธีการทดลอง.....   | 40   |
| 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....                                       | 44   |
| 4.1 ศึกษาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET.....                     | 44   |
| 4.2 ศึกษาค่าการคายซับแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TPD.....          | 45   |

| บทที่ | หน้า   |    |
|-------|--|----|
| 4.3   | ศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD.....                   | 47 |
| 4.4   | ศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค SEM.....                     | 51 |
| 4.5   | ศึกษาธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค EDX.....                  | 54 |
| 4.6   | ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนของไซโลส.....                               | 56 |
| 4.7   | ศึกษาผลของความดันต่อการเปลี่ยนของไซโลส.....                                | 58 |
| 4.8   | ศึกษาผลของระยะเวลาต่อการเปลี่ยนของไซโลส.....                               | 60 |
| 4.9   | ศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนของไซโลส..... | 62 |
| 4.10  | ศึกษาผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดต่อการเปลี่ยนของไซโลส.....           | 64 |
| 4.11  | ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่อความเข้มข้นของไซโลส.....                   | 67 |
| 5     | สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....   | 70 |
| 5.1   | สรุปผลการทดลอง.....  | 70 |
| 5.2   | ข้อเสนอแนะ.....  | 71 |
|       | รายการอ้างอิง.....   | 72 |
|       | ภาคผนวก.....   | 77 |
|       | ภาคผนวก ก.....   | 78 |
|       | ภาคผนวก ข.....   | 80 |
|       | ภาคผนวก ค.....   | 83 |
|       | ภาคผนวก ง.....   | 85 |
|       | ภาคผนวก จ.....   | 92 |
|       | ภาคผนวก ฉ.....   | 93 |
|       | ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....  | 96 |



## สารบัญตาราง

| ตารางที่  | หน้า |
|---|------|
| 2.1 ปริมาณองค์ประกอบของหญ้าและเนื้อไม้ที่มีปริมาณเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และ ลิกนิน แตกต่างกัน.....         | 11   |
| 2.2 ความแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์.....                              | 17   |
| 2.3 แรงดันคาพิลลารี (Capillary force) สำหรับรูพรุนของตัวรองรับที่มีลักษณะทรงกระบอก.                       | 24   |
| 2.4 ข้อได้เปรียบเสียเปรียบของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบซัพและแบบตกตะกอน.....                            | 26   |
| 3.1 สภาวะสำหรับการวิเคราะห์ของเหลวด้วยเครื่องวิเคราะห์โครมาโตกราฟของเหลว สมรรถนะสูง.....                  | 39   |
| 4.1 พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิด.....                              | 45   |
| 4.2 ขนาดผลึกของนิกเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยา.....  | 49   |
| 4.3 ขนาดผลึกของนิกเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยา.....   | 51   |
| 4.4 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังทำปฏิกิริยาโดยเทคนิค EDX.....                                 | 55   |
| 4.5 พื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุนและขนาดของรูพรุนของตะกอนที่ได้จากปฏิกิริยา.....                              | 69   |
| ง1 ข้อมูลผลได้ของผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดของไซโลสที่อุณหภูมิต่างๆ.....  | 85   |
| ง2 ข้อมูลร้อยละการเปลี่ยนของไซโลสที่อุณหภูมิต่างๆ.....  | 85   |
| ง3 ข้อมูลผลได้ของผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดของไซโลสที่ความดันไฮโดรเจนต่างๆ.....                                   | 86   |
| ง4 ข้อมูลผลได้ของร้อยละการเปลี่ยนของไซโลสที่ความดันไฮโดรเจนต่างๆ.....                                     | 86   |
| ง5 ข้อมูลผลได้ของน้ำตาลแต่ละชนิดของไซโลสที่เวลาทำปฏิกิริยาต่างๆ.....                                      | 87   |
| ง6 ข้อมูลร้อยละการเปลี่ยนของไซโลสที่เวลาทำปฏิกิริยาต่างๆ.....   | 87   |
| ง7 ข้อมูลผลได้ของน้ำตาลแต่ละชนิดของไซโลสที่อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวเร่ง ปฏิกิริยาต่อน้ำตาลไซโลส.....     | 88   |
| ง8 ข้อมูลร้อยละการเปลี่ยนของไซโลสที่อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ ไซโลส.....                  | 88   |
| ง9 ข้อมูลผลได้ของผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดของไซโลสที่เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิด.                        | 89   |
| ง10 ข้อมูลร้อยละการเปลี่ยนของไซโลสที่เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิด.....                             | 90   |
| ง11 ข้อมูลผลได้ของผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดของไซโลสที่เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความ เข้มข้นของของไซโลส..... | 91   |
| ง12 ข้อมูลร้อยละการเปลี่ยนของไซโลสที่เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความ                                   | 91   |

| ตารางที่   | หน้า |
|--|------|
| เข็มชั้นของของไซโลส.....   |      |
| ๑1 ข้อมูลองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดด้วยเทคนิค EDX.....  | 92   |
| ๑1 ค่าของแก๊สผลิตภัณฑ์จากกระบวนการเปลี่ยนไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอลด้วยตัวเร่ง<br>ปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ที่อุณหภูมิ 473 เคลวิน..... | 94   |
| ๑2 ค่าของแก๊สผลิตภัณฑ์จากกระบวนการเปลี่ยนไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอลด้วยตัวเร่ง<br>ปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ที่อุณหภูมิ 573 เคลวิน..... | 95   |

## สารบัญรูป

| ภาพที่   | หน้า |
|--|------|
| 2.1 องค์ประกอบของชีวมวล.....   | 2    |
| 2.2 ลักษณะเซลลูโลสที่ได้มาจากพืช.....  | 6    |
| 2.3 ลักษณะการจัดเรียงตัวของกลูโคสในเซลลูโลส.....                                     | 7    |
| 2.4 โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส.....  | 8    |
| 2.5 โครงสร้างของน้ำตาลทั้ง 5 ชนิด และกรด ในเฮมิเซลลูโลส.....                         | 8    |
| 2.6 โมโนเมอร์ในโครงสร้างลิกนิน.....  | 9    |
| 2.7 โครงสร้างของลิกนิน.....  | 10   |
| 2.8 ปฏิริยาการเปลี่ยนรูปของเซลลูโลสให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์น้ำตาลต่างๆ.....              | 12   |
| 2.9 กลไกของเซลลูเลสกับพันธะเบตา-ไกลโคซิดิก.....                                      | 14   |
| 2.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสเซลลูสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา.....               | 15   |
| 2.11 กลไกการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์.....   | 23   |
| 2.12 การผสมสารละลายเกลือของโลหะที่ว่องไวกับตัวรองรับ.....                            | 25   |
| 3.1 ชุดอุปกรณ์สำหรับทำปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส.....                                   | 31   |
| 3.2 ถังปฏิกรณ์จากเหล็กกล้า.....  | 32   |
| 3.3 เทอร์โมคัมเบิลและเครื่องกวน.....   | 32   |
| 3.4 เครื่องควบคุมอุณหภูมิและความเร็วรอบการกวน.....                                   | 33   |
| 3.5 เครื่องวัดความดัน.....   | 33   |
| 3.6 ถังแก๊ส.....   | 34   |
| 3.7 หลักการเกิดรังสีเอ็กซ์.....  | 35   |
| 3.8 เครื่อง EDX.....   | 35   |
| 3.9 เครื่อง X-Ray Diffractometer.....  | 36   |
| 3.10 เครื่องเครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ.....  | 38   |
| 3.11 เครื่อง Gas Chromatography.....   | 38   |
| 3.12 เครื่อง HPLC.....   | 39   |
| 3.13 การตั้งเครื่องมือในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส.....                            | 42   |
| 4.1 ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการดูดซับ NH <sub>3</sub> โดยเทคนิค TPD..... | 46   |
| 4.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....                               | 48   |

| ภาพที่   | หน้า |
|--|------|
| 4.3 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยา.....  | 50   |
| 4.4 ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดต่างๆ.....  | 52   |
| 4.5 ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการเปลี่ยนของไซโลส.....   | 57   |
| 4.6 ผลของความดันที่มีผลต่อการเปลี่ยนของไซโลส.....  | 58   |
| 4.7 ผลของระยะเวลาที่มีผลต่อการเปลี่ยนของไซโลส.....   | 61   |
| 4.8 ผลของอัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเปลี่ยนของไซโลส.....   | 63   |
| 4.9 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดที่มีผลต่อการเปลี่ยนของไซโลส.....   | 65   |
| 4.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอล.....  | 66   |
| 4.11 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อความเข้มข้นของไซโลส.....   | 68   |
| 4.12 ภาพ SEM พื้นผิวของตะกอนที่ได้จากการทำปฏิกิริยา.....   | 68   |
| 4.13 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตะกอนที่ได้จากปฏิกิริยา.....   | 69   |
| ฉ1 แก๊สผลิตภัณฑ์จากกระบวนการเปลี่ยนไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ที่อุณหภูมิ 473 เคลวิน..... | 93   |
| ฉ2 แก๊สผลิตภัณฑ์จากกระบวนการเปลี่ยนไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์อุณหภูมิ 573 เคลวิน.....    | 94   |

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

ไซโลสเป็นสารพลอยได้จากการผลิตเอทานอล โดยอยู่ในรูปของสารละลายปะปนในน้ำที่ใช้ในการปรับสภาพชีวมวลในกระบวนการปรับสภาพก่อนการนำไปผลิตเป็นเอทานอล ไซโลสจัดเป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว (Monosaccharide) ประเภทน้ำตาลอัลโดส (Aldose) ที่มีคาร์บอน 5 อะตอมหรือที่เรียกว่าน้ำตาลเพนโทส (Pentose) ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่มีอยู่มากในส่วนของเฮมิเซลลูโลส โดยเฮมิเซลลูโลสนั้นจัดเป็นส่วนประกอบหนึ่งในชีวมวลและเป็นชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลสที่สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ส่วนหลักคือ เซลลูโลสมีกลูโคสประมาณ 30-40 % ในองค์ประกอบ เฮมิเซลลูโลสมีไซโลสประมาณ 30-40 % ในองค์ประกอบและลิกนิน โดยกระบวนการผลิตเอทานอลนั้นเซลลูโลสจะถูกย่อยด้วยเอนไซม์ที่ใช้ในการผลิตเอทานอลได้ แต่ในส่วนของพวกเฮมิเซลลูโลสและลิกนินนั้นจะไม่สามารถย่อยสลายด้วยเอนไซม์ที่ใช้ในการหมักเพื่อผลิตเอทานอล ในทางกลับกันส่วนที่เป็นเฮมิเซลลูโลสและลิกนินนั้นจะเกิดเป็นตัวยับยั้งการเกิดเอทานอลแทน [1] ดังนั้นในกระบวนการผลิตเอทานอลจึงจำเป็นต้องมีการแยกในส่วนที่เป็นเฮมิเซลลูโลสและลิกนินออกก่อนเพื่อที่จะได้มีการนำส่วนเฉพาะของเซลลูโลสไปหมักเพื่อจะผลิตเป็นเอทานอล ส่วนลิกนินนั้นสามารถนำไปผลิตเป็นสารหล่อลื่น แต่ในส่วนที่เป็นเฮมิเซลลูโลสนั้นจะถูกทิ้งไปโดยเปล่าประโยชน์ จึงมีการนำพวกเฮมิเซลลูโลสที่มีไซโลสอยู่มากมาเปลี่ยนเป็นสารเคมีที่มีมูลค่าและเป็นการไม่ทิ้งไปโดยสูญเปล่า [1,2,3]

จากปัญหาดังกล่าวจึงทำให้มีแนวคิดในการนำไซโลสซึ่งเป็นส่วนประกอบหนึ่งของเฮมิเซลลูโลสในชีวมวลที่เหลือจากกระบวนการผลิตเอทานอลมาใช้ในการเปลี่ยนรูปเป็นเอทิลีนไกลคอลซึ่งเป็นสารเคมีที่ถูกรับใช้อย่างมากภายในอุตสาหกรรมต่าง เช่น อุตสาหกรรมรถยนต์ อุตสาหกรรมเครื่องสำอาง เป็นต้น [2,3,4] โดยเริ่มแรกจะทำการนำเฮมิเซลลูโลสไปแยกองค์ประกอบต่างๆออกซึ่งจะทำให้ได้ผลผลิตเป็นน้ำตาลคาร์บอน 5 อะตอม โดยจะได้ไซโลสมากที่สุด หลังจากนั้นจะทำการเปลี่ยนไซโลสเปลี่ยนเอทิลีนไกลคอล โดยวิธีการที่นิยมทำกันคือนำไซโลสมาผสมกับน้ำเพื่อให้อยู่ในสถานะของเหลวจากจะนำของเหลวนี้ออกไปใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์และทำการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปและเติมสารที่ปรับ pH หลังจากนั้นจะทำปฏิกิริยากันในสภาวะที่เหมาะสมเพื่อให้ได้เอทิลีนไกลคอล หลังสิ้นสุดการทำปฏิกิริยาจะทำการแยกเอาผลิตภัณฑ์ออก

จากตัวเร่งปฏิกิริยานั้นและสารปรับ pH จะทำได้ยาก เนื่องจากสารปรับ pH และของเหลวมีความเป็นเนื้อเดียวกัน จึงทำให้ยุ่งยากต่อการแยกสารผลิตภัณฑ์และสารปรับ pH ออกจากกัน แนวทางในการแก้ปัญหาดังกล่าว คือ การนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยาฐานิกเกิดมาใช้ในการผลิตเอทิลีนไกลคอลจากไซโลส ซึ่งข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาคือไม่เป็นเนื้อเดียวกัน สามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์น้ำตาลได้ง่าย อีกทั้งยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งในปัจจุบันมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนน้ำตาลเป็นเอทิลีนไกลคอล โดยมุ่งเน้นที่การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่มีรูพรุน เช่น นิกเกิลแลนทานัมบนถ่านกัมมันต์ เป็นต้น โดยการใช้เทคนิคการเคลือบฝัง (Impegnation) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะที่ว่างไวบนตัวรองรับของแข็งที่มีความเป็นรูพรุนสูง นอกจากนี้ยังสามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้

โดยในงานวิจัยนี้ศึกษาการเปลี่ยนไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอล โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานิกเกิดในเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งตัวแปรที่ใช้ ได้แก่ ความดัน อุณหภูมิ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบและปริมาณของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography : HPLC)

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ศึกษากระบวนการเปลี่ยนไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอล
2. ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการเปลี่ยนไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอล
3. ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาฐานิกเกิดที่ช่วยในการเปลี่ยนไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอล

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ศึกษาอิทธิพลของภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเปลี่ยนไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอล โดยศึกษา ความดัน อุณหภูมิ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ในระดับการทดลอง (Batch scale)

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้เอทิลีนไกลคอลจากการเปลี่ยนไซโลสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานิกเกิด

## 1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

- 1.5.1 ศึกษาค้นคว้าทฤษฎีงานวิจัยและรวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้องจัดเตรียมเครื่องมืออุปกรณ์การทดลองและสารเคมี
- 1.5.2 จัดหาเครื่องมืออุปกรณ์การทดลองและสารเคมี
- 1.5.3 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนถ่านกัมมันต์และนิกเกิลแลนทานัมบนถ่านกัมมันต์โดยวิธีการเคลือบฝัง (Impregnation)
- 1.5.4 ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการ ภาวะที่เลือกมีแนวคิดมาจาก
  - ศึกษาความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1, 5, 10 กรัม
  - ศึกษาผลของอุณหภูมิ ประกอบด้วย 423, 473, 523, 573 เคลวิน
  - ศึกษาผลของความดันในการทำปฏิกิริยาประกอบด้วย 2, 3, 4, 5 เมกะปาสคาล
  - ศึกษาผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2, 4, 6, 8 ชั่วโมง
  - ศึกษาอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลที่เหมาะสม 0-5 กรัม/100 มิลลิลิตร
- 1.5.5 วิเคราะห์และเปรียบเทียบผลการทดลอง
  - นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปศึกษาโดยใช้เทคนิค
    - Brunauer, Emmett, and Teller Surface Area (BET) ใช้วัดที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
    - Scanning electron microscope (SEM) ใช้ศึกษาลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
    - Thermal Conductivity Detector (TPD) ใช้ศึกษาหาปริมาณหรือความแรงของกรด-เบสบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา
    - X-ray diffractometer (XRD) ใช้ทดสอบหาค่าความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา
    - Energy dispersive X-ray spectrometer (EDX) ใช้ศึกษาองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา
  - นำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค Gas chromatography (GC), High Performance Liquid Chromatography (HPLC)
- 1.5.6 วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ไชโลส

ไชโลส (Xylose) เป็นคาร์โบไฮเดรต (Carbohydrate) ประเภทน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว (Monosaccharide) เป็นกลุ่มน้ำตาลอัลโดส (Aldose) ที่มีคาร์บอน 5 อะตอมหรือที่เรียกว่าน้ำตาลเพนโทส (Pentose) โดยไชโลสจะพบอยู่มากในส่วนของเฮมิเซลลูโลสซึ่งเฮมิเซลลูโลสนั้นเป็นองค์ประกอบหนึ่งในชีวมวล โดยชีวมวล (Biomass) คือ สารอินทรีย์ที่ได้จากสิ่งมีชีวิต พืช และสัตว์ หรือกระบวนการทางชีวภาพที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ มีความหลากหลายของรูปแบบและลักษณะเฉพาะตามความหลากหลายและซับซ้อนทางชีววิทยาและสภาพสิ่งแวดล้อม ชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนที่กักเก็บพลังงานจากดวงอาทิตย์ซึ่งมาจากการสังเคราะห์ด้วยแสงและเกิดขึ้นหมุนเวียนซ้ำแล้วซ้ำอีกได้ในธรรมชาติ สามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานเพื่อใช้ทดแทนพลังงานที่ได้ ชีวมวลเป็นพลังงานที่มาจากแหล่งที่ไม่มีวันหมดไป เพราะวงจรการผลิตชีวมวลคือวงจรของพืชที่มีระยะเวลาสั้น [4]

ชีวมวลประกอบด้วยธาตุหลักๆ คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน รวมทั้งมีปริมาณของไนโตรเจนและธาตุอื่นๆ อีกเล็กน้อยในรูปแบบของคาร์โบไฮเดรตหรือเซลลูโลส ชีวมวลนั้นมีอยู่มากมาย ทั้งที่ได้จากสิ่งมีชีวิต และยังรวมไปถึงสิ่งต่างๆ ที่มีธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจนเป็นองค์ประกอบหลักในรูปแบบอื่นๆ โดยทั่วไปชีวมวลอาจจำแนกออกเป็น 3 ประเภทหลักๆ คือ ชีวมวลแบบไม้ (woody) แบบไม่ใช่ไม้ (non woody) และของเสียจากสัตว์ ซึ่งมาจากแหล่งต่างๆ ดังนี้

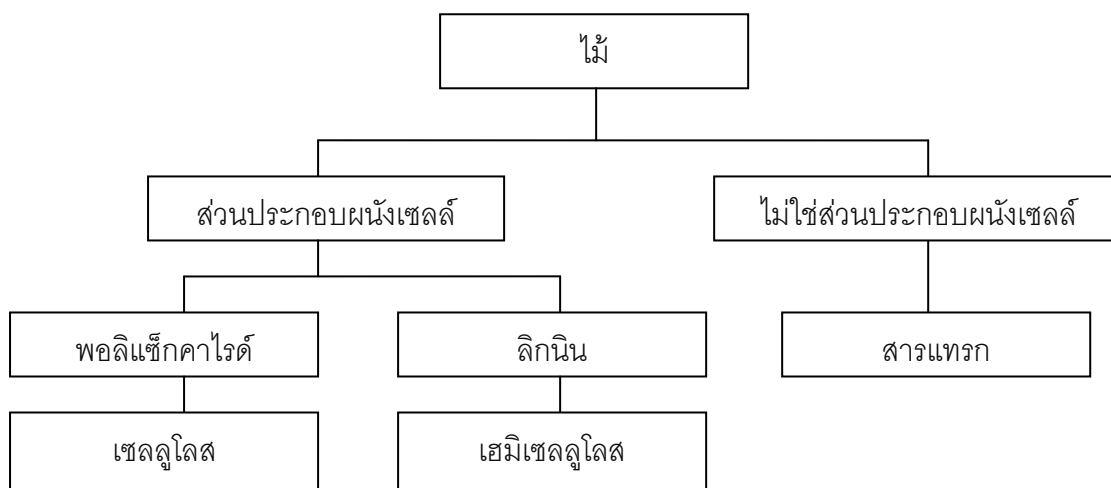
- 2.1.1 พืชผลทางการเกษตร (agricultural crops) เช่น อ้อย มันสำปะหลัง ข้าวโพด ข้าวฟ่างหวาน ที่เป็นแหล่งของคาร์โบไฮเดรต แป้งและน้ำตาล รวมถึงพืชน้ำมันต่างๆ ที่สามารถนำน้ำมันมาใช้เป็นพลังงานได้
- 2.1.2 เศษวัสดุเหลือทิ้งการเกษตร (agricultural residues) เช่น ฟางข้าว เศษลำต้นข้าวโพด ชังข้าวโพด เหง้ามันสำปะหลัง
- 2.1.3 ไม้และเศษไม้ (wood and wood residues) ได้จากการแปรรูปไม้ยางพาราหรือไม้ยูคาลิปตัสเป็นส่วนใหญ่ และบางส่วนได้จาก สวนป่าที่ปลูกไว้ เช่น ไม้โตเร็ว ยูคาลิปตัส กระถินณรงค์ เศษไม้จากโรงงานผลิตเครื่องเรือน และโรงงานผลิตเยื่อกระดาษ เป็นต้น



2.1.4 ของเหลือจากจากอุตสาหกรรมและชุมชน (waste streams) เช่น กากน้ำตาล และ ชานอ้อยจากโรงงานน้ำตาล แกลบได้จากการสีข้าวเปลือก ชี้อ้อย เส้นใยปาล์ม และกะลาปาล์ม กากปาล์ม ได้จากการสกัดน้ำมันปาล์มดิบออกจากผลปาล์มสด สำหรับได้จากการผลิตอัลกอฮอล์ เป็นต้น

## 2.2 องค์ประกอบของชีวมวล

ผลผลิตที่มาจากป่าไม้ การเกษตร และอุตสาหกรรมการเกษตร เช่น ไม้ หญ้า ฟางข้าว ชานอ้อย ชังข้าวโพด และของเสียจากอุตสาหกรรมเยื่อกระดาษ เป็นวัตถุดิบที่มีส่วนประกอบสำคัญ 4 ชนิด คือ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน และสารประกอบอื่นๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 องค์ประกอบของชีวมวล [5]

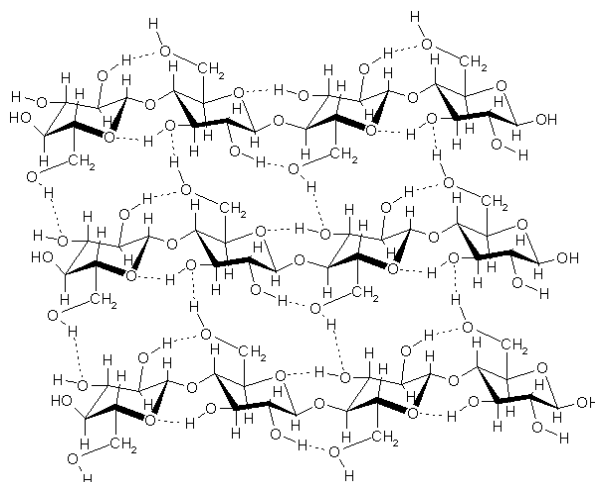
### 2.2.1 เซลลูโลส (cellulose)

เป็นคาร์โบไฮเดรตโมเลกุลใหญ่ที่มีอยู่ในธรรมชาติ พบมากในพืชสีเขียว และ แบคทีเรียบางชนิด เป็นส่วนประกอบของผนังเซลล์ (cell wall) ในพืช เพื่อทำหน้าที่เสริมโครงสร้างของลำต้นและกิ่งก้านของพืชผักและผลไม้ให้แข็ง เซลลูโลสเป็นสารโพลิเมอร์ของน้ำตาลกลูโคส เกิดจากหน่วยของ D-กลูโคส มาจับต่อกันด้วยพันธะ beta-1,4 ไกลโคซิดิก (beta-1,4 glycosidic bond) การมีพันธะแบบ beta ทำให้โพลิเมอร์มีลักษณะเป็นโซ่ตรง ไม่มีกิ่งก้านสาขา โดยโซ่แต่ละสายจะวิ่งขนานกันและสร้างพันธะไฮโดรเจนเชื่อมต่อกัน ซึ่งจะมีความยาวประมาณ 1,250 ถึง

12,500 ไมเลกุล นอกจากนี้ยังมีสมบัติไม่ละลายน้ำ เพราะมีโมเลกุลใหญ่มาก และการมีพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่ของเซลลูโลส จึงทำให้เกิดเป็นเส้นใยที่เรียกว่า ไมโครไฟบริล (microfibril) และมีโครงสร้างที่เป็นผลึกจึงส่งผลให้เซลลูโลสมีความเสถียรสูง ซึ่งสัดส่วนของเซลลูโลสที่พบมีประมาณร้อยละ 40 ถึง 60 โดยส่วนใหญ่เซลลูโลสจะฝังตัวอยู่ในของเหลวที่มีรูปร่างไม่แน่นอน เรียกว่า เมทริกซ์พอลิแซ็กคาไรด์ เซลลูโลสในรูปอิสระมักรวมกับลิกนิน เฮมิเซลลูโลส เพนโตแซน ยางเหนียว แทนนิน ไขมัน สารกีดสี เซลลูโลสเป็นน้ำตาลโมเลกุลใหญ่ที่ต่างจากแป้ง คือ มีการจัดเรียงตัวที่ต่างกัน เอนไซม์ที่สามารถย่อยให้กลายเป็นน้ำตาลได้จึงเป็นคนละชนิดกัน เอนไซม์ที่ย่อยเซลลูโลสให้กลายเป็นน้ำตาลเชิงเดี่ยว คือ เซลลูเลส ลักษณะทางกายภาพของเซลลูโลสและการเรียงตัวของกลูโคสในเซลลูโลส แสดงได้ดังรูปที่ 2.2 และ 2.3



รูปที่ 2.2 ลักษณะเซลลูโลสจากพืช (<http://qwikstep.eu/search/fibre-cellulose.html>: online)

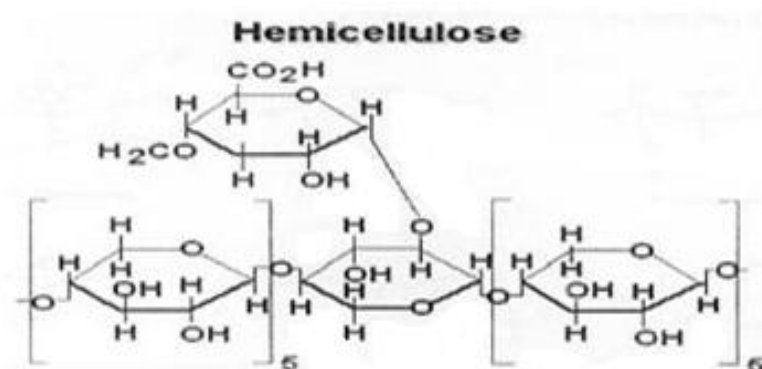


รูปที่ 2.3 ลักษณะการจัดเรียงตัวของกลูโคสในเซลลูโลส

(<http://www.incomen.com/forum/index.php> : online)

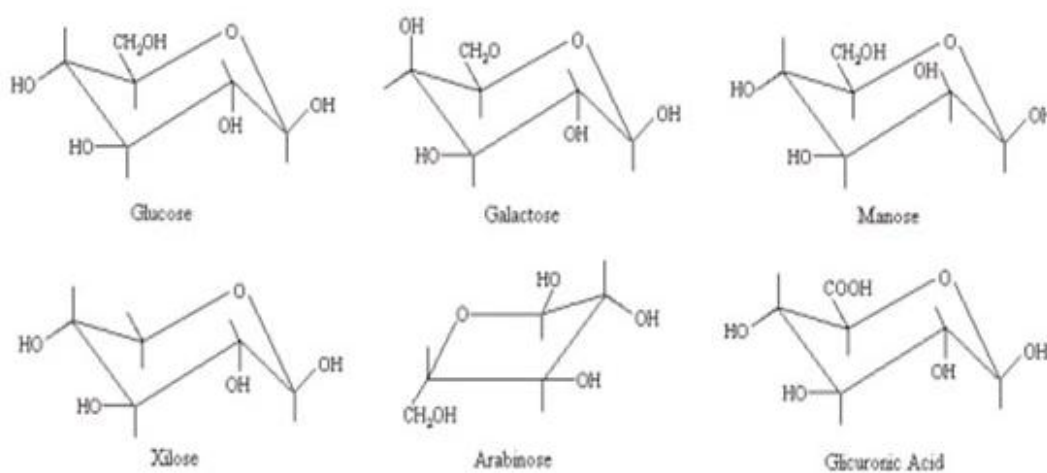
## 2.2.2 เฮมิเซลลูโลส

โดยทั่วไปเฮมิเซลลูโลสจะมีประมาณร้อยละ 20 ถึง 40 โดยมีโครงสร้างที่มีกิ่งมากกว่าเซลลูโลสและไม่เป็นผลึกทำให้สามารถไฮโดรไลซิสได้ง่ายกว่า โดยในเฮมิเซลลูโลสจะประกอบด้วยน้ำตาล 5 ชนิด และกรดบางชนิด คือ เฮกไซส (มีจำนวนคาร์บอน 6 อะตอม) (ได้แก่ กลูโคส, แมนโนส กาแลกโตส) และเพนโทส (มีจำนวนคาร์บอน 5 อะตอม) (ได้แก่ ไซโลส, อราบิโนส) รวมทั้งมี 4-O-methyl-D glucuronic acid ซึ่งสูตรโครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส และน้ำตาลต่างๆ แสดงได้ดังรูปที่ 2.4 และ 2.5



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส

([http://buranapagroup.com/en/knowledge\\_chemical.php](http://buranapagroup.com/en/knowledge_chemical.php) : online)



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของน้ำตาลทั้ง 5 ชนิด และกรด ในเฮมิเซลลูโลส

([http://buranapagroup.com/en/knowledge\\_chemical.php](http://buranapagroup.com/en/knowledge_chemical.php) : online)

### ประโยชน์ของเฮมิเซลลูโลส

2.2.2.1 ในรูป monomer สามารถแยกน้ำตาลโดยวิธี hydrolysis (Hydrolysis คือ การสลายโดยใช้น้ำเป็นตัวช่วยสลาย ทำให้โมเลกุลของสารเปลี่ยนแปลงไป คุณสมบัติก็เปลี่ยนแปลงไป) เรียกว่า wood

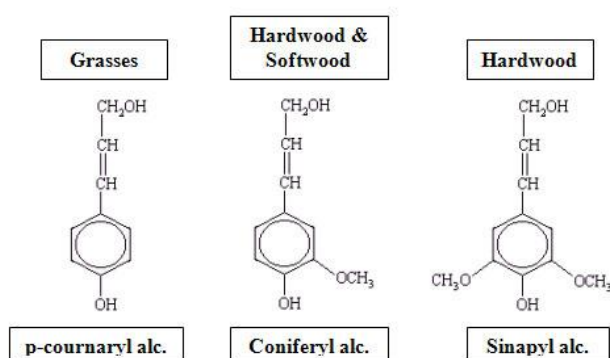
saccharification (การทำน้ำตาลจากเนื้อไม้) และวิธี คือ steam explosion ใช้ไอน้ำไปแยกใช้ได้ดีและได้น้ำตาลมาก

2.2.2.2 ในรูป polymer มีผลทำให้ผลผลิตเยื่อมากขึ้น ทำให้ความแข็งแรงของเยื่อและกระดาษเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากมีโครงสร้างเป็น Amorphous (อยู่รวมกันแบบหลวมๆ) น้ำจึงเข้าไปได้ง่าย เกิดการพองตัวตัวเยื่ออุ้มน้ำได้ดี มีประโยชน์ในการตีเยื่อ คือ ทำให้ผิวของเส้นใยแตกออกเกิดการประสานตัวด้วย H-bond ทำให้เยื่อมีความแข็งแรงมากขึ้น

2.2.2.3 เมื่อนำไปทำปฏิกิริยาทางเคมีสังเคราะห์ ได้ food additive (สารแต่งเติมทำให้อาหารข้น), jelly agent (ใช้ในเครื่องสำอาง เป็นตัว absorbent), adhesive (ตัวเชื่อมประสาน) เป็นต้น

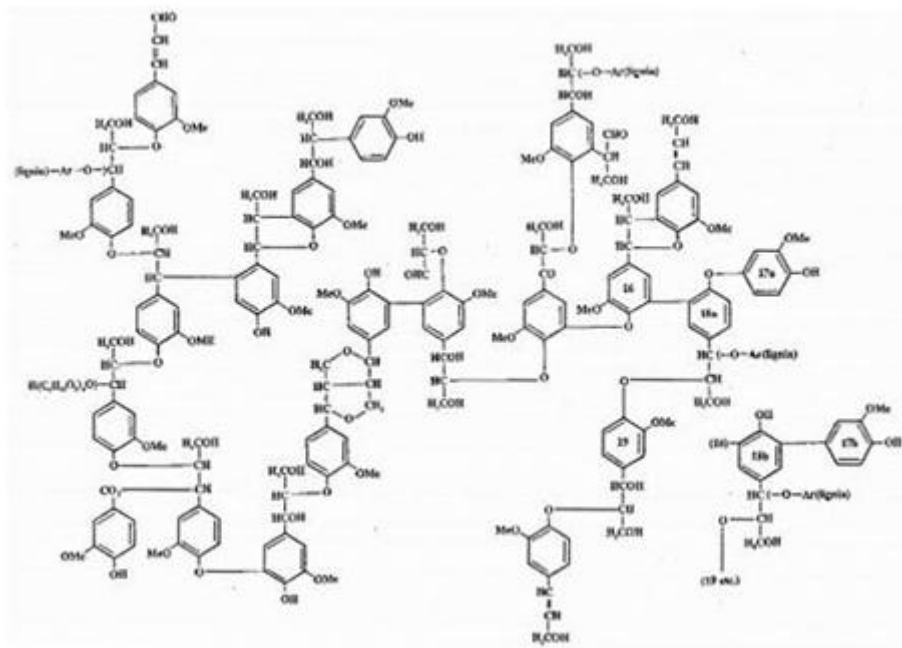
### 2.2.3 ลิกนิน

พบมากในผนังเซลล์ทุติยภูมิซึ่งตายแล้ว ลิกนินทำให้เซลล์แข็งแรง ไฟบริลที่ไม่เคลื่อนที่ และช่วยป้องกันอันตรายให้ไฟบริลได้ด้วย โครงสร้างมีความซับซ้อนกว่าเซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลส ประกอบด้วยสารเคมีที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงพวกกลุ่มฟีนอลิกจนกลายเป็นโครงสร้าง 3 มิติ ทำให้เซลล์มีความแข็งแรงมากขึ้น และมีความต้านทานต่อสารเคมีและการกระทบกระแทกต่างๆ ซึ่งโมโนเมอร์ และโครงสร้างของลิกนิน แสดงได้ดังรูปที่ 2.6 และ 2.7



รูปที่ 2.6 โมโนเมอร์ในโครงสร้างลิกนิน

([http://buranapagroup.com/en/knowledge\\_chemical.php](http://buranapagroup.com/en/knowledge_chemical.php) : online)



รูปที่ 2.7 โครงสร้างของลิกนิน

([http://buranapagroup.com/en/knowledge\\_chemical.php](http://buranapagroup.com/en/knowledge_chemical.php) : online)

### ประโยชน์ของลิกนิน

- 2.2.3.1 ลิกนินที่ได้จากการต้มเยื่อกระดาษสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงได้
- 2.2.3.2 ลิกนินที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำเมื่อนำมาสังเคราะห์จะได้สารอินทรีย์ เช่น วานิลลิน (vanillin), ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (dimethyl sulfoxide = DMSO)
- 2.2.3.3 ลิกนินที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงมักใช้ในรูปของแหล่งลิกนินที่ได้มาโดยตรง เช่น ลิกนินซัลไฟเนตหรือคราฟลิกนิน และลิกนินที่มี นน.โมเลกุลสูงใช้กันมากในอุตสาหกรรมการขุดเจาะน้ำมัน ทำสี ทำยาฆ่าแมลง ทำซีเมนต์ ทำยาง และอาจใช้เป็นตัวเพิ่ม (Extenders) ในกาบฟีนอล

อย่างไรก็ตามชีวมวลแต่ละชนิดมักมีปริมาณเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน แตกต่างกันไป ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ปริมาณองค์ประกอบของหญ้าและเนื้อไม้ที่มีปริมาณเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และ ลิกนิน แตกต่างกัน

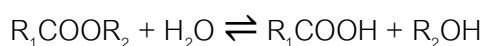
| กลุ่มพืช          | หญ้า | ไม้ |
|-------------------|------|-----|
| เซลลูโลส          | 40%  | 43% |
| เฮมิเซลลูโลส      | 35%  | 28% |
| ลิกนิน            | 12%  | 27% |
| สารละลายออร์แกนิก | 13%  | 2%  |

## 2.3 การสังเคราะห์น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว

การสังเคราะห์น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวโดยทั่วไปจากชีวมวลที่ประกอบด้วยเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน สามารถทำได้โดยอาศัยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ดังต่อไปนี้

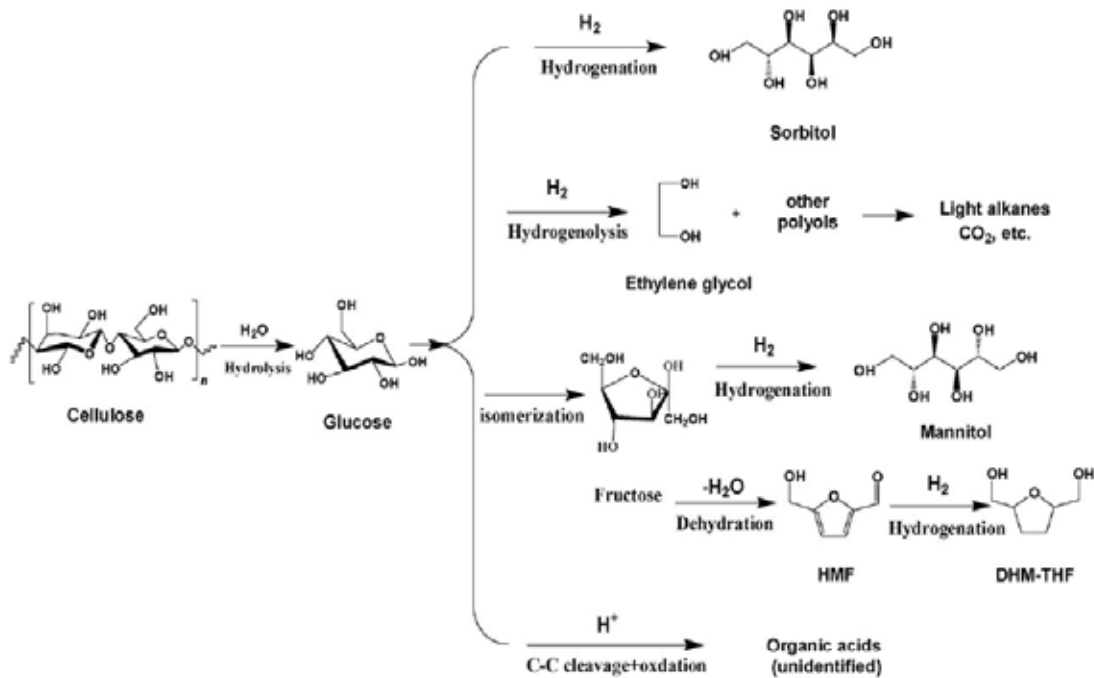
### 2.3.1 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

เป็นปฏิกิริยาเคมีที่โมเลกุลของน้ำจะแตกเป็นไฮโดรเจนและไฮดรอกไซด์ไอออน เพื่อจะทำปฏิกิริยาต่อไป ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาการสลายตัว เช่น พอลิเมอร์โดยเฉพาะที่เกิดจากปฏิกิริยา step-growth polymerization การสลายตัวของพอลิเมอร์มักใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด เช่น กรดซัลฟิวริกเข้มข้น [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] หรือเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ [NaOH] ตัวอย่างการไฮโดรไลซิสของเอสเทอร์ได้กรดกับแอลกอฮอล์ [7] ดังแสดงในสมการต่อไปนี้



ไฮโดรไลซิสเป็นปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำ ซึ่งไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสด้วยน้ำจะเริ่มจากอิเล็กโตรฟิลิกไฮโดรเจนอะตอม (electrophilic hydrogen atoms) ของโมเลกุลน้ำจะเข้าไปทำปฏิกิริยาที่ไกลโคซิดิกออกซิเจน (glycosidic oxygen) ของเซลลูโลสซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นกลูโคส และสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์อื่นๆได้อีก [8] ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 2.8 อย่างไรก็ตามในขั้นตอนของการเกิดกลูโคสนั้น จะเกิดได้ช้ามากจึงต้องอาศัยอุณหภูมิและความดันเข้ามาช่วยให้เกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น และก็ได้มีการพัฒนาในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาช่วย

เร่งปฏิกิริยาด้วยเช่น การใช้กรด(กรดเข้มข้นหรือกรดเจือจาง), การใช้เอนไซม์ (cellulases) และ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (โลหะออกไซด์)



รูปที่ 2.8 ปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปของเซลลูโลสเป็นผลิตภัณฑ์น้ำตาลต่างๆ [9]

## 2.3.2 ชนิดของไฮโดรไลซิส

### 2.3.2.1 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยกรด หรือปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำและกรด

เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนกับน้ำ ไอออนบางชนิดจะทำปฏิกิริยากับน้ำให้ H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> หรือ OH<sup>-</sup> ทำให้สารละลายมีฤทธิ์เป็นกรดหรือเป็นเบส เช่น HCl เมื่อละลายน้ำแล้วจะได้สารละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรด ดังสมการ



ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสจะเป็นการทำลายพันธะเบต้า-1-4-ไกลโคซิดิก (β-1-4-glycosidic) ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน

ขั้นตอนที่ 1 โปรตอนจากกรดจะเข้าไปที่ออกซิเจนที่เชื่อมด้วยพันธะไกลโคซิดิกของน้ำตาลสองหน่วยแล้วจัดตัวเป็นคู่กรด



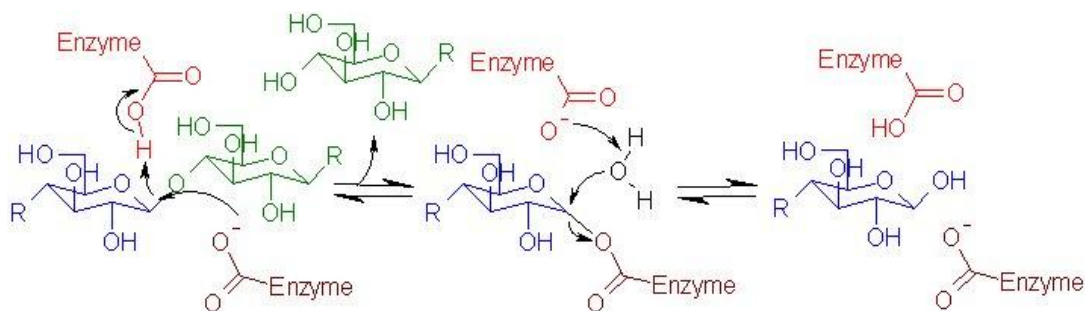
ขั้นตอนที่ 2 มีการแตกออกระหว่างพันธะของคาร์บอนและออกซิเจนของคูมกรด เกิดเป็นไซคลิกคาร์โบเนียมไอออน ซึ่งจัดเรียงตัวเป็นฮาร์ฟแฮร์ (half-chair conformation) (การเกิดขึ้นของสารมัธยันต์คาร์โบเนียมไอออน (intermediate carbonium ion) จะถูกแทนที่อย่างรวดเร็วที่ปลายและกลางสายโซ่พอลิแซคคาไรด์)

ขั้นตอนที่ 3 หลังจากนั้นน้ำก็จะเข้าไปอย่างรวดเร็ว ได้เป็นน้ำตาลอิสระและโปรตอนที่เหลือออกมา

- ข้อดี
- สามารถทำปฏิกิริยาได้เร็ว
  - มีค่าการเปลี่ยนของเซลล์สูง
  - เทคโนโลยีที่ใช้มีมูลค่าต่ำ
- ข้อเสีย
- ความจำเพาะต่อปฏิกิริยาต่ำ
  - ในขั้นตอนการแยกเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่สามารถทำได้ยาก
  - มีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม
  - ชิ้นส่วนภายในจำเป็นต้องใช้วัสดุที่ทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดได้ดี
  - ใช้อุณหภูมิสูง (150-300 องศาเซลเซียส)

### 2.3.2.2 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยเอนไซม์ หรือปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำ และเอนไซม์

เอนไซม์ที่ใช้ในการไฮโดรไลซิสเซลลูโลส คือ เอนไซม์จำพวกเซลลูเลส (Cellulase) ที่ใช้สำหรับการไฮโดรไลซิสเซลลูโลสเพื่อให้ได้กลูโคสออกมา แสดงได้ดังรูปที่ 2.9 ซึ่งจะทำปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง คือประมาณ (30 ถึง 70 องศาเซลเซียส) จะให้ปริมาณกลูโคสสูงกว่าการไฮโดรไลซิสด้วยใช้กรดอ่อน โดยเอนไซม์ที่ใช้มาจากพวกไมโครออร์กานิซึมหลายๆชนิด เช่น แบคทีเรีย (bacteria) และ รา (fungi)



รูปที่ 2.9 กลไกของเซลลูเลสกับพันธะเบตา-ไกลโคซิดิก

- ข้อดี**
- มีความจำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยาและความว่องไวสูง
  - เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

- ข้อเสีย**
- ต้องมีการบำบัดเอาลิแกินออกเสียก่อน
  - ในขั้นตอนการแยกเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่สามารถทำได้ยาก
  - เทคโนโลยีที่ใช้มีมูลค่าสูง

### 2.3.2.3 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาริโหพันธ์ (โลหะออกไซด์) หรือปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำและกรด

กรดที่ใช้เป็นกรดที่ได้มาจากการแตกตัวของไฮโดรเจนที่อยู่ในสถานะเป็นแก๊ส ซึ่งการที่จะแตกตัวได้นั้นต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ ใช้สภาวะในการทำปฏิกิริยาไม่รุนแรงมากนัก (150 ถึง 300 องศาเซลเซียส)

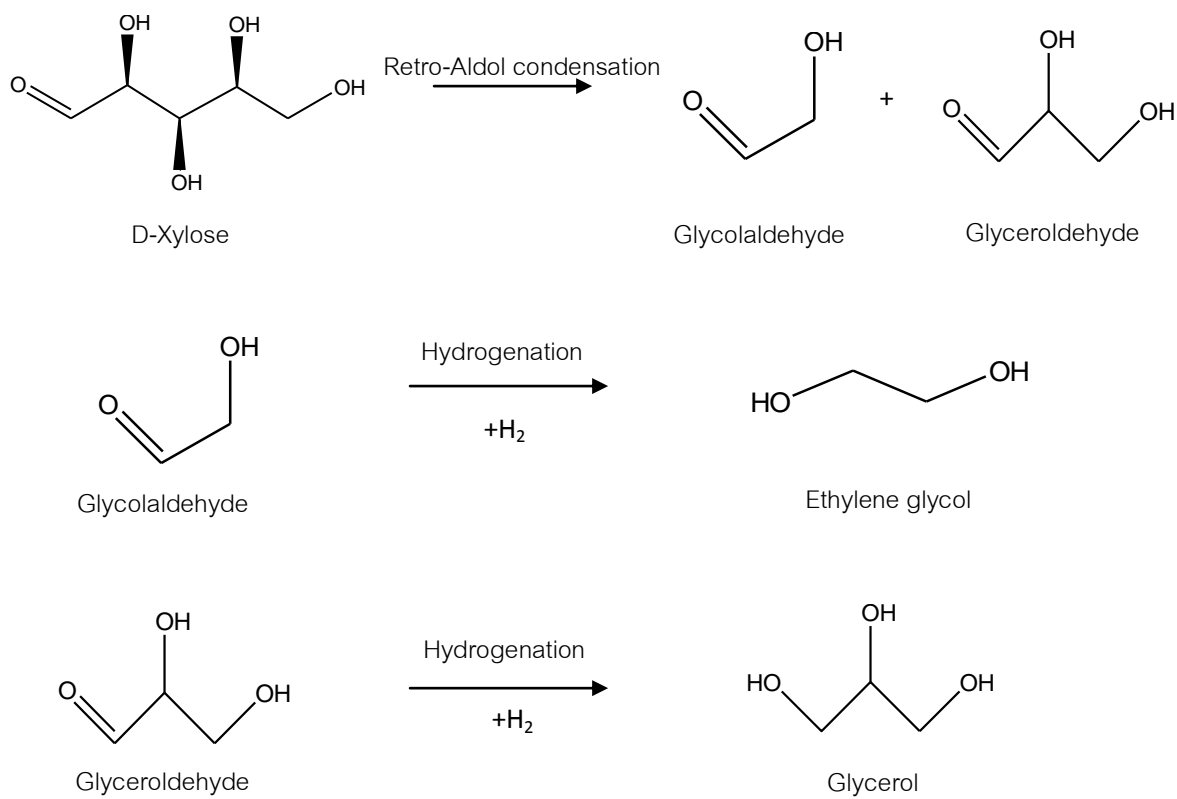
- ข้อดี**
- ทำการแยกออกจากผลิตภัณฑ์หลังสิ้นสุดปฏิกิริยาได้โดยง่าย
  - สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำโดยไม่สูญเสียความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา

- ข้อเสีย**
- โลหะที่ใช้มีมูลค่าสูง

## 2.4 การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของไซโลสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาฐานิกเกิล

เริ่มต้นไซโลสจะเกิดปฏิกิริยาเรทโรแอลดอลคอนเดนเซชัน(Retro-aldol condensation) ถูกเปลี่ยนเป็นไกลคอลแอลดีไฮด์และกลีเซอรอลดีไฮด์ หลังจากนั้นไกลคอลแอลดีไฮด์ที่ได้จาก

ปฏิกิริยาเรโทรแอลดอลคอนเดนเซชันจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันต่อ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นเอทิลีนไกลคอล และในส่วนของกลีเซอรอลดีไฮด์นั้นจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันกลายเป็นกลีเซอรอล โดยปฏิกิริยาเกิดขึ้นจากการเปลี่ยนไซโลสเป็นเอทิลไกลคอลได้ตามรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันไลซิสของไซโลสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา [10]

## 2.5 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเคมี (catalytic process)

### 2.5.1 การจำแนกประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเป็นได้ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์และตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ ขึ้นอยู่กับว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะเดียวกันเดียวกับสารตั้งต้นหรือไม่

#### 2.5.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ (Homogeneous catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์จะมีสถานะเดียวกับสารตั้งต้นแต่กลไกการเกิดปฏิกิริยาเบื้องต้นเป็นพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์จะละลายในตัวทำละลายกับสารตั้งต้น ตัวอย่างเช่น เมทิลอะซิเตท (methyl acetate) จากกรดอะซิติก (acetic acid) และเมทานอล (methanol)

#### 2.5.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์จะมีสถานะแตกต่างจากสารตั้งต้น โดยส่วนมากแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์จะเป็นของแข็งและทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นที่เป็นของเหลวหรือแก๊ส กลไกของปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่พื้นผิว ซึ่งขึ้นอยู่กับจะเกิดการดูดซับอย่างไร (Langmuir-Hinshelwood และ Eley-Rideal) ตัวอย่างเช่น ในกระบวนการเฮเบอร์ (Haber process) เหล็กจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์แอมโมเนียจากไนโตรเจนและไฮโดรเจน โดยแก๊สจะดูดซับที่บริเวณของ "active sites" บนอนุภาคของเหล็ก แล้วหลังจากนั้นพันธะระหว่างโมเลกุลจะอ่อนลงแล้วก็จะเริ่มเกิดพันธะใหม่กับส่วนที่แตกออกของอีกตัวที่อยู่ใกล้กัน ซึ่งพันธะสามของของไนโตรเจนจะอ่อนลงมาก ไฮโดรเจนและไนโตรเจนอะตอมจะรวมตัวกันอย่างรวดเร็ว ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์แบบหนึ่งคือ ตัวรองรับ (supported) ซึ่งหมายความว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะกระจายตัวไปบนวัสดุอีกตัว บางครั้งตัวรองรับก็อยู่บนผิวของตัวเร่งที่แพร่กระจายอยู่เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิว และมีอยู่บ่อยๆที่ตัวรองรับกับตัวเร่งทำปฏิกิริยากันที่จะส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยา โดยความแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ความแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์

| ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์  | ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์   |
|---|--|
| 1. ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอยู่ในเฟสเดียวกัน   | 1. ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอยู่คนละเฟส หรือคนละสถานะกัน   |
| 2. ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งระบบ และตัวเร่งมีความสามารถในการเคลื่อนที่ของตัวเร่งเช่นเดียวกับสารตั้งต้น | 2. ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวไม่สม่ำเสมอตลอดทั้งระบบ และความสามารถในการเคลื่อนที่ของตัวเร่งแตกต่างจากสารตั้งต้น |
| 3. ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดปฏิกิริยาทั่วทั้งเนื้อสาร และอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา | 3. ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดปฏิกิริยาเฉพาะที่ผิว และอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับพื้นที่ผิว             |

## 2.5.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา [11]

โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารหลายชนิด แต่พอจะแบ่งออกได้ดังนี้

### 2.5.2.1 สปีชีส์ที่ว่องไว (active species)

เป็นสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริง ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจประกอบด้วยสปีชีส์ที่ว่องไว (active species) ด้วนๆ แต่ในกรณีที่สปีชีส์ที่ว่องไวเป็นสารที่มีราคาแพงหรือมีพื้นที่ผิวต่ำ จะนิยมใช้วิธีเคลือบสปีชีส์ที่ว่องไวลงบนตัวรองรับ

### 2.5.2.2 ตัวโปรโมเตอร์ (promoter)

เป็นสารที่เติมลงไปเพียงปริมาณเล็กน้อยในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อทำให้ความว่องไว (activity) สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (selectivity) และความเสถียร (stability) ดีขึ้น อีกทั้งยังช่วยลดการหลอมรวมตัว (sintering) หรือ การปนเปื้อน (fouling) ลงด้วย แต่ตัวมันเองไม่ได้ทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปตัวส่งเสริม (promoter) สามารถแบ่งเป็น 2 ชนิด คือ textural promoter และ structural promoter

1. **Textural Promoter** เป็นสารเฉื่อยที่ไปยับยั้งการเกิดซินเทอริง (sintering) ของผลึกระดับไมโคร ณ ตำแหน่งที่ว่องไว (active site) โดยปรากฏในรูปของอนุภาคที่ละเอียดมาก และอนุภาคเหล่านี้จะไปแยกอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อไม่ให้เกิดการรวมตัวกันจึงลดการสูญเสียพื้นที่ของตัวเร่งปฏิกิริยา

คุณสมบัติโดยทั่วไปของ Textural Promoter คือ

- ต้องมีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าสปีชีส์ที่ว่องไว (active species)
- ต้องกระจายตัวได้เป็นอย่างดี
- ต้องไม่ทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา
- ต้องมีจุดหลอมเหลวสูง (melting point) ซึ่งโดยทั่วไปเป็นสารประกอบพวก ออกไซด์ เช่น  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$  เป็นต้น

2. **Structural Promoter** จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงส่วนประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะอัลคาไลน์จะมีผลหลายประการต่อตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น

- ผลเชิงเร่งของอัลคาไลน์ จะเพิ่มการกำจัดไค้กโดยทำปฏิกิริยากับไอน้ำ
- เกิดตำแหน่งที่เป็นต่าง ทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาที่ถูกร่งด้วยต่างได้ดี
- ทำให้ตำแหน่งที่เป็นกรดมีสภาพเป็นกลาง
- ปรับปรุงคุณสมบัติการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา
- ป้องกันและลดอัตราของการเปลี่ยนเฟส

### 3 ตัวยับยั้ง (inhibitor)

ตัวยับยั้ง คือสารที่ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ช้าลง ในกรณีที่เป็นตัวยับยั้งชนิดแข่งขัน นั้น มันจะแข่งขันกับสารตั้งต้นในการทำพันธะกับตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวยับยั้งที่แข็งแรงมากๆ จะสามารถทำพันธะได้อย่างแข็งแรง ทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถทำพันธะกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ในกรณีนี้จะเรียกตัวยับยั้งนี้ว่า สารพอยซัน (poison)

### 4 ตัวรองรับ (catalyst supports)

เนื่องจากปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) นั้น จะเกิดขึ้นกับอะตอมหรือไอออนที่อยู่บนพื้นผิวของสปีชีส์ที่ว่องไวเท่านั้น อะตอมหรือไอออนที่อยู่ลึกลงไปจะไม่มีโอกาสเข้ามาร่วมทำปฏิกิริยาด้วย ในกรณีที่สปีชีส์ที่ว่องไวเป็นสารที่มีราคาแพงจึง

ต้องพยายามเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสารเหล่านี้ปรากฏบนพื้นผิวให้มากที่สุด วิธีหนึ่งที่ช่วยได้คือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดเล็กมากๆ แต่วิธีการนี้ไม่สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวได้มากนัก นอกจากนี้เมื่อนำไปใช้งานในอุณหภูมิสูง อนุภาคเล็กๆเหล่านี้มีแนวโน้มที่จะหลอมรวมตัวกัน อีกทางหนึ่งที่นิยมคือนำเอาสปีชีส์ที่ว่องไวไปเคลือบลงบนวัสดุอื่นที่มีพื้นที่ผิวสูงซึ่งเรียกกันว่าตัวรองรับ ตัวอย่างเช่น อะลูมินา ( $Al_2O_3$ ) นอกจากจะสามารถเพิ่มพื้นที่ผิวของสปีชีส์ที่ว่องไวแล้ว ยังอาจช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของสปีชีส์ที่ว่องไว และลดการหลอมรวมตัวกันของสปีชีส์ที่ว่องไวด้วย

#### เกณฑ์การเลือกใช้ตัวรองรับ

1. เชื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ
2. มีคุณสมบัติทางกลและทางกายภาพตามต้องการ เช่น ความแข็ง ความทนทานต่อการกระแทก ความทนต่อแรงกดอัด ตัวอย่างเช่น ถ้านำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในฟลูอิดไอซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะต้องทนต่อสภาวะการกระแทก การเสียดสี ที่เกิดขึ้นในเบตได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุในเบตหนึ่งที่อยู่ทางตอนล่างจะต้องสามารถรับน้ำหนักของเบตและความดันลดที่เกิดขึ้นได้ เป็นต้น
3. มีเสถียรภาพภายใต้สภาวะการทำงาน ซึ่งอาจเป็นช่วงที่ต้องเผชิญกับอุณหภูมิสูง ซึ่งตัวรองรับนั้นควรจะต้องไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง
4. ความเป็นรูพรุน ขนาดของรูพรุน และการแจกแจงขนาดของรูพรุน ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับความสามารถในการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา
5. ราคาไม่ควรแพงเกินไป

#### **ตัวรองรับถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon)**

ถ่านกัมมันต์ (อังกฤษ: activated carbon หรือ activated charcoal) โดยทั่วไปเป็นวัสดุที่ประกอบด้วยคาร์บอนที่ได้จาก ถ่าน เป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งความสามารถในการดูดซับไนโตรเจนมีสูงมาก เพราะว่ามีรูเล็กๆ (microporosity) จำนวนมาก และสามารถเพิ่มพลังการดูดซับได้อีกโดยใช้สารเคมีปรับสภาพ ถ่านกัมมันต์มีประโยชน์ในอุตสาหกรรมมากมาย โดย Activated carbon ถูกนำไปใช้ในการกรองเอาสารประกอบอินทรีย์ต่างๆ ที่ไม่ต้องการออกจากของเหลวหรือก๊าซ เช่น ในการเตรียมน้ำดื่ม บริสุทธ์ อุตสาหกรรมต่างๆ

ที่ต้องใช้น้ำบริสุทธิ์ การบำบัดน้ำเสีย ใช้ในการฟอกสีของเหลวต่างๆ การทดลองวิจัยในการแยกและเตรียมสารเคมี ทางการแพทย์นำไปใช้ในการกำจัดพิษ การฟอกเลือด และอื่นๆ ใช้กรองกลิ่นและก๊าซที่ไม่ต้องการในหน้ากากกรองสารพิษ และเครื่องฟอกอากาศ

#### 2.5.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ (metal supported catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่ช่วยเพิ่มอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่สนใจ โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีผลช่วยเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไปข้างหน้า (forward rate) พร้อมกันกับเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาย้อนกลับ (reverse rate) ทำให้ปฏิกิริยาเคมีที่สนใจเข้าสู่สมดุลเคมี (chemical equilibrium) ได้เร็วขึ้นโดยไม่มีผลต่อสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic) ของปฏิกิริยา เนื่องจากเป็นสมดุลเคมีเดียวกัน

ในอุตสาหกรรม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ส่วนใหญ่พบอยู่ในรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับ ด้วยเหตุผลที่ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อดีดังต่อไปนี้

- เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจัดหาหรือเตรียมขึ้นได้ง่าย และปลอดภัย
- สามารถใช้ได้กับเครื่องปฏิกรณ์หลายชนิด และในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ตัวกลางเป็นของเหลวสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้โดยการกรอง
- อุณหภูมิที่เป็นโลหะอยู่แยกกันอย่างเป็นอิสระเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูง จึงไม่ทำให้อนุภาคโลหะรวมตัวกันเป็นอนุภาคใหญ่
- ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ ตัวรองรับอาจเป็นตัวโปรโมเตอร์ (promoter) ได้อีกด้วย

โดยส่วนข้อดีอื่น ๆ ขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้น ๆ และระบบของปฏิกิริยา ได้แก่ ธรรมชาติของโลหะ ชนิดของโปรโมเตอร์ และตัวพุง เป็นต้น

##### 2.5.4.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและสารที่ใช้การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

**แลนทานัม (Lanthanum)** แลนทานัมค้นพบในปี ค.ศ. 1839 โดย C.G. Mosander ได้ทำการละลายซีเรียมนิเตรตด้วยความร้อน และเติมกรดไนตริก เจือจางให้กับเกลือที่ได้ จากการสกัดสารละลายที่ได้เข้าสามารถแยกธาตุใหม่ธาตุหนึ่งออกมาได้ เขาตั้งชื่อธาตุนี้ว่า lanthana ซึ่งเป็นคำกรีก ตรงกับคำอังกฤษว่า "concealed" หรือ "the hidden one" หมายถึงตัวปกปิดหรือตัวซ่อนเร้นไว้ แลนทานัมคือธาตุเคมีที่มีหมายเลขอะตอม 57 และสัญลักษณ์คือ La แลนทานัมเป็นธาตุโลหะ



มีลักษณะเป็นสีเงินขาวอ่อนนุ่มยืดเป็นเส้นตีเป็นแผ่นได้และตัดได้ด้วยมีด แลนทานัมเป็นธาตุโลหะหนักที่ไวต่อปฏิกิริยาเคมีมากตัวหนึ่ง มันสามารถทำปฏิกิริยาได้โดยตรงกับธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน โบรอน ซีลีเนียม ซิลิคอน ฟอสฟอรัส กำมะถัน และ ธาตุแฮโลเจน โดยมันจะถูกออกซิไดส์อย่างรวดเร็วในอากาศ และสามารถละลายในน้ำร้อนได้เร็วกว่าน้ำเย็นมาก

**โลหะนิกเกิล (Nickel)** เป็นโลหะที่มีเลขอะตอมเท่ากับ 28 เป็นโลหะทรานซิชัน โครงสร้างผลึกเป็น Face Centered Cubic (FCC) มีความต้านทานการกัดกร่อน และยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับ hydrogenation และอื่นๆอีกมาก เช่นเดียวกับโคโรเนียม, อลูมิเนียม และ ไททาเนียม, นิกเกิลจะ reactive มากแต่จะทำปฏิกิริยาได้ช้าในอุณหภูมิและความดันปกติเนื่องจากมีความเสถียรในบรรยากาศและมีอัตราการเกิดออกซิเดชันช้ากว่า

**โพแทสเซียมโบโรไฮไดรด์ (Potassium borohydride)** จะมีลักษณะคล้ายกับโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ( $\text{NaBH}_4$ ) โพแทสเซียมโบโรไฮไดรด์สามารถช่วยลดกลุ่มของแอลดีไฮด์ คีโตนแอซิดคลอไรด์และแอนไฮไดรด์ได้ โดยมีสูตรทางเคมีคือ ( $\text{KBH}_4$ ) จะมีลักษณะเป็นผงสีขาว จะเกิดการติดไฟได้เมื่อสัมผัสกับน้ำ เวลาทำการละลายจะต้องทำการละลายในเบสก่อน ในงานวิจัยนี้เลือกใช้เนื่องจากเป็นสารที่เสถียรเมื่ออยู่ในภาวะต่างๆและเป็นสารที่ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดมากขึ้น

### 2.5.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

กลไกของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มีขั้นตอนที่สำคัญอยู่ 7 ขั้นตอน ดังนี้

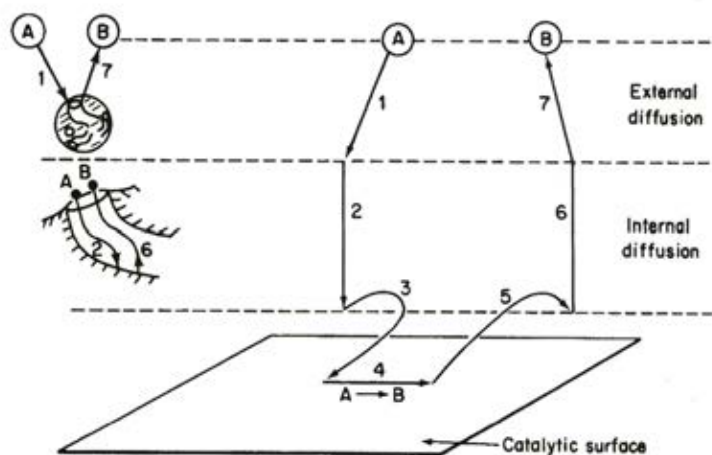
2.5.5.1 การถ่ายเทมวลหรือการแพร่จากภายนอกของสารตั้งต้นจากของไหลผ่านไปยังพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยในขั้นตอนนี้ยังไม่มี การเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดขึ้น

2.5.5.2 การถ่ายเทมวลหรือการแพร่ภายในของสารตั้งต้นจากบริเวณปากของรูพรุนผ่านรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปยังพื้นผิวภายในที่อยู่ใกล้ๆ โดยรูพรุนจะมีขนาดเล็กและมีรูปร่างไม่แน่นอน ทำให้มีการชนกันเองระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น หรือมีการชนกันของโมเลกุลสารตั้งต้นกับผนังของรูพรุนในระหว่างการแพร่ ขั้นตอนนี้ยังไม่มี การเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดขึ้น

- 2.5.5.3 การดูดซับของสารตั้งต้นบนพื้นผิวของปฏิกิริยา (active site) เมื่อโมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่เข้าไปถึงในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว โมเลกุลของสารตั้งต้นจะถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตำแหน่งที่ว่าง (active site) การดูดซับเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีทำให้เกิด chemical species ใหม่เกิดขึ้น ในการเร่งปฏิกิริยานั้น จะเกี่ยวข้องกับการดูดซับเชิงเคมี (chemical adsorption) เสมอ ซึ่งเป็นการเกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นกับผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง ในที่นี้จะเรียกโมเลกุลของสารตั้งต้นว่า ตัวถูกดูดซับ (adsorbate) และเรียกตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งว่า ตัวดูดซับ (adsorbent)
- 2.5.5.4 การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (surface reaction) โมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับนั้นจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารตั้งต้นอีกโมเลกุลหนึ่งที่ถูกดูดซับและอยู่ข้างเคียง หรือทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารตั้งต้นอีกโมเลกุลหนึ่งที่มาจากวัฏภาคของแก๊ส
- 2.5.5.5 การคายออก (desorption) ของผลิตภัณฑ์จากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะหลุดออกจากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขั้นสุดท้าย
- 2.5.5.6 การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาไปยังบริเวณปากของรูพรุนที่พื้นผิวภายนอก ซึ่งขั้นตอนนี้เป็นกระบวนการย้อนกลับของขั้นที่ 2 ยกเว้นสารที่แพร่ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ไม่ใช่สารตั้งต้น
- 2.5.5.7 การถ่ายเทมวลภายนอกของผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวภายนอกไปยังของไหล (bulk fluid) ผลิตภัณฑ์จะแพร่ออกสู่วัฏภาคของแก๊ส ขั้นตอนนี้เป็นกระบวนการย้อนกลับของขั้นที่ 1 ยกเว้นสารที่แพร่ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ไม่ใช่สารตั้งต้น

เมื่อใดก็ตามที่ขั้นตอนที่ 2.5.5.1, 2.5.5.2, 2.5.5.6 และ 2.5.5.7 นี้ช้ากว่าขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาเคมี ปฏิกิริยาเคมีนั้นจะถูกควบคุมโดยกระบวนการแพร่ (diffusion limited or mass transport limited) เมื่อใดก็ตามที่อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเคมีถูกควบคุมโดยการแพร่ แสดงว่า

ตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ถูกใช้งานเต็มประสิทธิภาพ โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ถูกแสดงดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.11 กลไกการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ตัวเลขในรูปแทนแต่ละขั้นตอนของกลไกการเร่งปฏิกิริยา ส่วน A แทนสารตั้งต้นชนิด A และ B แทนสารผลิตภัณฑ์ชนิด B [11]

## 2.5.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาถือว่าเป็นศาสตร์ที่สำคัญมากในการศึกษาเกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมต้องมีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยาต้องอยู่ตัว และสามารถบังคับไม่ให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ ซึ่งสิ่งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.5.6.1 การเคลือบ (Impregnation)

เป็นวิธีที่ง่ายและใช้มากที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ทำได้โดยเตรียมตัวรองรับ (Support) เช่น อะลูมินา ลงในสารละลายของเกลือโลหะ เช่น เกลือไนเตรท เกลือโลหะจะแพร่กระจายสู่ตัวรองรับ จากนั้นก็ทำให้เกลือโลหะร้อนเพื่อให้เกลือโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัวให้โลหะออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการเคลือบแบ่งเป็น 2 ชนิด คือ

#### 1. การเคลือบแบบฝั่เปียก (Wet Impregnation)

วิธีนี้เติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ ดังนั้นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ รู้ได้ก็ต่อเมื่อรู้ปริมาณของเกลือโลหะก่อนและหลัง

เตรียม ผลต่างของปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลังเป็นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ ซึ่งไม่สะดวกนักถ้าทำในห้องปฏิบัติการ

## 2. การเคลือบแบบแห้ง (Dry Impregnation)

เป็นวิธีที่สะดวกในห้องปฏิบัติการเพราะต้องเตรียมสารละลายของเกลือให้มีปริมาณพอดีที่จะเกาะบนตัวรองรับ ตัวอย่างเช่น การเคลือบแบบแช่ และการเคลือบแบบทะลุทะลวง

- การเคลือบแบบแช่ (Impregnation) เป็นการเคลือบของสารละลายเกลือโลหะบนตัวรองรับโดยวิธีซึ่งปริมาณและการกระจายของเกลือโลหะบนพื้นผิวภายในตัวรองรับ มีผลต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ซึ่งปริมาณการแลกเปลี่ยนขึ้นอยู่กับลักษณะการดูดซับของสารละลายเกลือโลหะเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ
- การทะลุทะลวงของของเหลว (Penetration) เป็นการเคลือบของเหลวเข้าไปในรูพรุนโดยมีแรงขับ แรงขับที่ว่าคือแรงดันคาพิลลารี (Capillary force) ซึ่งเป็นแรงตึงผิวต่อ 1 หน่วยพื้นที่หน้าตัด ดังแสดงในตารางที่ 2.3 ซึ่งตารางที่ 2.5 ใช้สำหรับรูพรุนของตัวรองรับที่มีลักษณะทรงกระบอก

ตารางที่ 2.3 แรงดันคาพิลลารี (Capillary force) สำหรับรูพรุนของตัวรองรับที่มีลักษณะทรงกระบอก

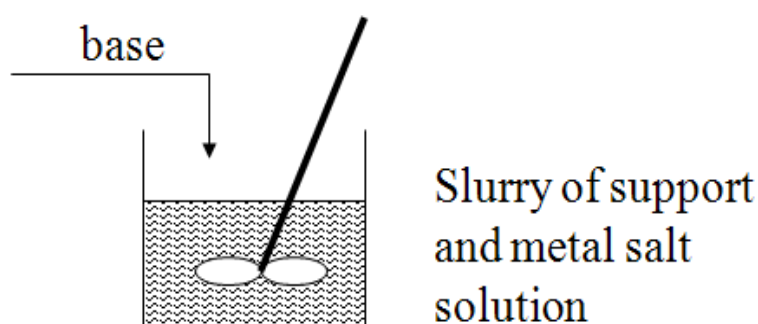
| Type of Support                      | Surface Area (m <sup>2</sup> /gm) | Capillary Pressure (atm) |
|--------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| Silicagel, Devison                   | 650                               | 1300                     |
| Alumina F-10                         | 110                               | 200                      |
| Silica-Alumina beads,<br>10% Alumina | 350                               | 640                      |

### 2.5.6.2 การตกตะกอน (Precipitation)

เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม รองลงมาจากวิธีการเคลือบ แต่มีข้อได้เปรียบที่ว่าสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีเปอร์เซ็นต์ของโลหะสูงๆได้ ซึ่งวิธีการเคลือบทำไม่ได้ การตกตะกอนมี 2 วิธี คือ

### 1. การตกตะกอนธรรมดา

เพื่อให้ได้โลหะออกไซด์อย่างเดียว วิธีการทำได้โดยเติมสารละลายเกลือที่เป็นโลหะลงในตัวรองรับจำพวกสารละลายพวกอัลคาไลน์ไฮดรอกไซด์ (Alkaline hydroxide) หรือแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide) หรือแอมโมเนียมคาร์บอเนต (Ammonium Carbonate) ได้โลหะไฮดรอกไซด์หรือโลหะคาร์บอเนต แสดงได้ดังรูปที่ 2.13 ซึ่งสามารถเปลี่ยนเป็นโลหะออกไซด์ โดยทำให้ร้อนขึ้น



รูปที่ 2.13 การผสมสารละลายเกลือของโลหะที่ว่องไวกับตัวรองรับ [11]

### 2. การตกตะกอนร่วม

ทำวิธีการเช่นเดียวกับการตกตะกอนธรรมดา แต่แทนที่จะใช้เพียงโลหะเกลือชนิดเดียว ต้องใช้มากกว่า 2 ชนิด เพื่อให้เกิดสารละลายเชิงซ้อน ซึ่งเรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์ (Catalyst Precursor)

ข้อควรระวังในการเตรียมตัวเร่งแบบตกตะกอน คือ การควบคุมสถานะในระหว่างการเตรียม เช่น pH, อัตราการผสม, อัตราการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอน ตัวแปรเหล่านี้มีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก การเลือกเกลือโลหะไม่ว่าจะเป็นการเตรียมแบบเคลือบและแบบตกตะกอนนิยมใช้เกลือไนเตรดและฟอर्मेट ส่วนเกลือซัลเฟตและคลอไรด์ไม่นิยม เพราะสามารถเกิดเป็นคลอไรด์และกำมะถันซึ่งเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา ข้อได้เปรียบของการเตรียมทั้งสองวิธี แสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ข้อได้เปรียบเสียเปรียบของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบขับและแบบตกตะกอน

| แบบเคลือบ   | แบบตกตะกอน  |
|---|---|
| <p>1.เตรียมง่าย สะดวก สามารถควบคุมภาวะการทดลองได้</p> <p>2.เตรียมร้อยละโลหะบนตัวรองรับได้จำกัด ขึ้นอยู่กับปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับ</p> <p>3.คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมากถูกควบคุมด้วยคุณสมบัติของตัวรองรับ เช่น พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของตัวรองรับ</p> | <p>1.เตรียมยากกว่า การควบคุมภาวะการทดลองก็ยากกว่า</p> <p>2.เตรียมร้อยละของโลหะได้ตามต้องการ</p> <p>3.คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ อยู่ที่สภาวะการควบคุมระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา</p> |

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งวิธีการเคลือบและการตกตะกอนนิยมมากในอุตสาหกรรม ส่วนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีอื่น เช่น การหลอมด้วยความร้อน (Thermal Fusion), ปฏิกิริยาเคมี, การระเหยของไอโลหะ เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดเท่านั้น

หลังจากที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จแล้ว ลำดับต่อไปคือ

การล้าง เพื่อกำจัดสิ่งสกปรก ซึ่งไม่จำเป็นนักสำหรับการเคลือบแข็ง

การทำให้แห้ง สามารถทำได้ทั้งในเตาอบ หรือทิ้งไว้ในอากาศ แต่โดยมากนิยมทำแห้งในตู้อบอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ประมาณ 24 ชั่วโมง เพื่อให้แน่ใจว่าน้ำได้ออกจากโครงสร้างจนหมดแล้ว

การจัดรูป ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์การใช้งาน แต่ถ้าเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบขับ การจัดรูปอาจทำในช่วงการเตรียมตัวรองรับ รูปทรงที่นิยมใช้อาจเป็นเม็ด ทรงกลม เม็ดแบนหรือทรงกระบอก

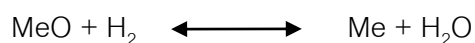
การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination) เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกที่ไม่ต้องการในตัวเร่งปฏิกิริยาออกไป เช่น ประจุบวกหรือลบที่ไม่เสถียรหรือระเหยง่าย แต่เหตุผลที่สำคัญที่สุด คือต้องการ

เปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์ อุณหภูมิที่ใช้ควรสูงพอเพื่อให้เกิดสภาพการเริ่มต้นของการรวมตัวของเม็ดผลึกด้วยความร้อน (Incipient Sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมตัวของเม็ดผลึกด้วยความร้อนมากเกินไป (Excessive Sintering) ถ้าเกิดสภาพนี้จะลดความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากพื้นที่ผิวที่เป็นตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยาลดลง และยังเป็นสาเหตุจำกัดการแพร่กระจาย (Diffusion limitation) เนื่องจากขนาดรูพรุนลดลง โดยทั่วไปการเลือกอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาขึ้นขึ้นกับชนิดของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์เคมีสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ใช้ในปฏิริยาสตรีมรีฟอร์มมิ่งใช้ประมาณ 500 องศาเซลเซียส

ปัญหาที่พบระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูงคือ อาจเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับโลหะออกไซด์ เช่น โลหะออกไซด์กับอะลูมินาได้โลหะอะลูมิเนต โลหะออกไซด์กับซิลิกาได้โลหะซิลิเกต

การรีดักชันเป็นโลหะ (Reduction to Metal) เพื่อเปลี่ยนรูปโลหะออกไซด์เป็นโลหะ การรีดักชันสามารถทำได้ทั้งในเตาปฏิกรณ์เคมี หรือเครื่องเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcinator) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสภาวะหลังการรีดักชันว่าโลหะนั้นว่องไวเพียงใด ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการรีดักชัน มีความว่องไวสูง สามารถลุกติดไฟได้เอง ควรทำการรีดักชันในเตาปฏิกรณ์เคมี แต่ถ้าทำไม่ได้ต้องเพิ่มความระมัดระวังในการรีดักชันเป็นอย่างมาก

การรีดักชันโลหะออกไซด์ต้องทำที่อุณหภูมิสูง โดยการพ่นแก๊สไฮโดรเจนอย่างเดียวหรือพ่นแก๊สไนโตรเจนตามไปด้วย (เพื่อเหตุผลในแง่ความปลอดภัย) นอกจากนี้อาจพ่นสารอื่นลงไปอีก นอกจากชนิดของโลหะออกไซด์ ความเร็วของแก๊สไฮโดรเจนที่ผ่านชั้นของโลหะออกไซด์ต้องสูงพอเพื่อสามารถพาไอน้ำที่เกิดขึ้นออกไปให้หมด เพราะไอน้ำเป็นตัวหน่วงอัตราเร็วของรีดักชันโดยเกิดไฮดรอกซิลเลตที่ผิว



อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันโลหะออกไซด์ในกลุ่ม 8 ของตารางพริออดิก รวมทั้ง ทองแดง เงิน ทองรีเนียม โคโรเนียม วานาเดียม แทนทาลัม ไททาเนียม แมงกานีส ใช้ตั้งแต่ 300 ถึง 600 องศาเซลเซียส ทั้งนี้อุณหภูมิสูงสุดในการรีดักชันต้องไม่มากกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในเตาปฏิกรณ์เคมี

นอกจากนี้การรีดักชันจะง่ายยากขึ้นขึ้นกับชนิดของตัวรองรับ และการเผาที่อุณหภูมิสูงจะลดความสามารถของการรีดักชันโลหะออกไซด์บนตัวรองรับอันเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับกับโลหะออกไซด์ หลังการเผาที่อุณหภูมิสูง

จากการศึกษาความยากง่ายของการรีดักชันโลหะบนตัวรองรับเดียวกัน พบว่าความยากง่ายของการรีดักชันโลหะ เรียงจากง่ายไปยากคือ  $Pt > Ni > Co > F$

## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Jiyong Sun และ Haichao Liu [10] ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสของซิลิโกลเป็นเอทิลีนไกลคอลและโพรพิลีนไกลคอล โดยสังเกตความแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแคลเซียมไฮดรอกไซด์เป็นโปรโมเตอร์และศึกษาตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำการเคลือบรูที่นิยมบนตัวรองรับชนิดต่างๆ เช่น  $Al_2O_3$  และ  $TiO_2$  โดยผลที่ได้พบว่ารูที่นิยมที่เคลือบบนตัวรองรับที่เป็นถ่านกัมมันต์ช่วยในการเปลี่ยนซิลิโกลเป็นเอทิลีนไกลคอลได้ดีกว่าตัวรองรับชนิดอื่นซึ่งสามารถเปลี่ยนเป็นเอทิลีนไกลคอลได้ถึง 32.4 %

Weiqiang Yu และคณะ [12] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลซีลีเนียมบนถ่านกัมมันต์เพื่อเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็นสารผลิตภัณฑ์ โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นเอทิลีนไกลคอลได้ 10.7% โพรพิลีนไกลคอล 65.7 % และยังทดสอบหาอุณหภูมิที่อุณหภูมิ 423, 453, 473 เคลวิน ความดันที่ 3, 5, 7 MPa และความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ 25, 50, 75 % โดยน้ำหนัก ซึ่งอุณหภูมิที่ 473 เคลวิน ความดันที่ 5, 7 เมกะปาสคาล และความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ 25 % โดยน้ำหนัก เป็นภาวะที่ช่วยให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นเอทิลีนไกลคอลมากที่สุด

Weiqiang Yu และคณะ [13] ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนถ่านกัมมันต์เพื่อนำไปทำการเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็นเอทิลีนไกลคอลและโพรพิลีนไกลคอลโดยหลังจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเผาแล้วนำไปแช่ในโพแทสเซียมโบโรไฮไดรด์เพื่อช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีสภาพเป็นกรดมากขึ้นส่งผลช่วยให้เกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอลเป็นเอทิลีนไกลคอลและโพรพิลีนไกลคอลได้สูงขึ้น โดยสามารถสังเคราะห์เอทิลีนไกลคอลได้ 8.0% โพรพิลีนไกลคอลได้ 76.1%

Junhua Zhang และคณะ [14] ศึกษาปฏิกิริยาการเปลี่ยนดีไซโลสเป็นเฟอร์ฟูรอลบนตัวเร่งปฏิกิริยากรดของแข็งของเมโสพอร์สโมเลกุลวาลซีฟชนิด MCM-41 และมีการนำบิวทานอลมาใช้เป็นตัวทำละลายสกัดที่ผลิตได้จากกระบวนการหมักอีกด้วย โดยผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนเป็นเฟอร์ฟูรอลเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิและระยะเวลาในการเปิดปฏิกิริยา โดยภาวะที่เหมาะสมคือที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสระยะเวลา 3 ชั่วโมง โดยให้ค่าร้อยละการ



เปลี่ยนรูปสูงถึง 96.85 และผลได้ของเฟอร์ฟูรอลสูงถึงร้อยละ 44.05 นอกจากนี้ยังพบว่า อัตราส่วนระหว่างบิวทานอลต่อน้ำส่งผลกระทบต่อผลได้ของเฟอร์ฟูรอล โดยให้ผลได้สูงสุดที่ อัตราส่วน 1.5 และหากมีการใช้โซเดียมคลอไรด์ร่วมด้วย

Jason A. Bootsma และคณะ [15] ศึกษาไฮโดรไลซิสของน้ำตาลโมเลกุลคู่โดยใช้ propylsulfonic acid-functionalized mesoporous silica ในเตาปฏิกรณ์แบบไม่ต่อเนื่อง พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานดีขึ้น โดยเมื่อใช้อุณหภูมิสูงจะทำให้มีความจำเพาะต่อการเกิดกลูโคส แต่จะทำให้ลิกนินสลายตัว ไฮโดรไลซิสได้มากขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแต่ก็จะเกิดการสลายตัวเช่นกัน แต่เมื่อนำมาทำเป็นต้นแบบของการทำปฏิกิริยาของสารละลายโปรตีนพบว่า เกิดการเสื่อมตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดการผสมของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ แต่เมื่อทำการบำบัดด้วย ซิลิกาที่ว่องไวจะลดการเสื่อมสภาพได้

Ana S. Dias และคณะ [16] ศึกษาการผลิตเฟอร์ฟูรอลจากไฮโดรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด MCM-41 พบว่าได้ร้อยละการเปลี่ยนรูปไฮโดรไลซิสมากกว่า 90 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และมีร้อยละการเลือกเกิด (%selectivity) เป็นเฟอร์ฟูรอล มากกว่า 82 นอกจากนี้ยังพบว่าร้อยละการเปลี่ยนรูปมีค่ามากกว่า 85 ที่เวลาการเกิดปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง อย่างไรก็ตามพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 สูญเสียความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาหลังจากใช้ เป็นเวลานานเนื่องจากอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างผลิตภัณฑ์กับส่วนที่ว่องไว (active sites) ทำให้เกิดการหลุดออกของส่วนที่ว่องไว

Li Liu และคณะ [17] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาเกลืออนินทรีย์ที่ใช้เร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส ที่มีอยู่ในขี้ข้าวโพดเช่น NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub> และ Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> พบว่า FeCl<sub>3</sub> จะเพิ่มการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสในสารละลายของเหลว ที่อุณหภูมิ ตั้งแต่ 140-200 องศาเซลเซียส โดยจะได้ไฮโดรไลซิสประมาณ 90 % และเหลือเซลลูโลสประมาณ 10% โดยจะสามารถสลายเฮมิเซลลูโลสได้มากกว่าตัวเร่งชนิดอื่นๆถึง 11 เท่าภายใต้สภาวะเดียวกัน และมากกว่ากรดซัลฟูริกเจือจาง 6 เท่า เมื่อมีค่า pH เท่ากัน เมื่อทำปฏิกิริยาด้วย 0.1 M FeCl<sub>3</sub> 140 องศาเซลเซียส 20 นาที สลายตัวเฮมิเซลลูโลสมากที่สุด 91 % ซึ่งได้ไฮโดรไลซิสประมาณ 89 % และเหลือเซลลูโลสประมาณ 9 %

Alan H. Zacher และคณะ [18] ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานรีเนียมและทำการหาภาวะที่เหมาะสมในการเปลี่ยนน้ำตาลที่มีคาร์บอน 5 อะตอมเพื่อผลิตเป็นกลุ่มไกลคอลลต่างๆ โดยงานวิจัยนี้ได้ใช้ไซลิทอลเป็นสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานรีเนียมที่มีตัวโลหะที่แตกต่างกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ Ni/Re สามารถทำให้ผลิตภัณฑ์ในกลุ่มของไกลคอลลมากที่สุด โดยจะได้เอทิลีนไกลคอลล 35.2% โพรพิลีนไกลคอลล 29.8 % และกลีเซอรอล 9.7 % ส่วนสภาวะที่เหมาะสม อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความดันของไฮโดรเจน 8300 กิโลปาสคาล และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 13 กรัม และพบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลง 83.4 % จากทั้งหมด

Erin P. Maris และคณะ [19] ได้ศึกษากระบวนการไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอรอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานรีเนียมและแพลทินัมบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์โดยได้ทำการศึกษากระบวนการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอรอล ผลที่ได้คือตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมช่วยในการเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าของฐานรีเนียมและมีการเติมสารปรับ pH เพิ่มเข้าไปเพื่อช่วยในการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นได้ดียิ่งขึ้น สารปรับ pH ที่ใช้คือ CaO และ NaOH โดยสารทั้ง 2 ชนิดจะเป็นตัวช่วยตัวเร่งปฏิกิริยา ภาวะที่เหมาะสมที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ 200 องศาเซลเซียส ความดันของไฮโดรเจน 40 บาร์ เวลา 5 ชั่วโมงและได้ผลิตภัณฑ์เป็นโพรพิลีนไกลคอลลสูงสุด

### บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.1 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังนี้
  - 3.1.1.1 ขวดกั้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร
  - 3.1.1.2 ปีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร
  - 3.1.1.3 เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง
  - 3.1.1.4 เครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุน
  - 3.1.1.5 แ่งแก้วคน
  - 3.1.1.6 ช้อนตักสาร
  - 3.1.1.7 ตะแกรงร่อน
  - 3.1.1.8 ครกบด
  - 3.1.1.9 ตู้อบ
  - 3.1.1.10 เตาเผาความร้อนสูง
  - 3.1.1.11 ถ้วยกระเบื้อง
  - 3.1.1.12 กระจกนาฬิกา
  - 3.1.1.13 ปีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร
- 3.1.2 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ทำปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส แสดงได้ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ชุดอุปกรณ์สำหรับทำปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส

ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส ยี่ห้อ AMAR 250 mL ประกอบด้วย ส่วนต่างๆ ดังต่อไปนี้

#### 3.1.2.1 ถังปฏิกรณ์จากเหล็กกล้า



รูปที่ 3.2 ถังปฏิกรณ์จากเหล็กกล้า

#### 3.1.2.2 เทอร์โมคัปเปิ้ลและเครื่องกวน



รูปที่ 3.3 เทอร์โมคัปเปิ้ลและเครื่องกวน

#### 3.1.2.3 มอเตอร์ (motor)

#### 3.1.2.4 เครื่องควบคุมอุณหภูมิและความเร็วรอบการกวน



**รูปที่ 3.4** เครื่องควบคุมอุณหภูมิและความเร็วรอบการกวน

#### 3.1.2.5 เครื่องวัดความดัน



**รูปที่ 3.5** เครื่องวัดความดัน

#### 3.1.2.6 ถังน้ำแข็ง

#### 3.1.2.7 ปีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร

#### 3.1.2.8 ถังแก๊สไฮโดรเจนและไนโตรเจน



รูปที่ 3.6 ถังแก๊ส

3.1.2.9 ขวดใส่สารละลาย

3.1.2.10 เตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace)

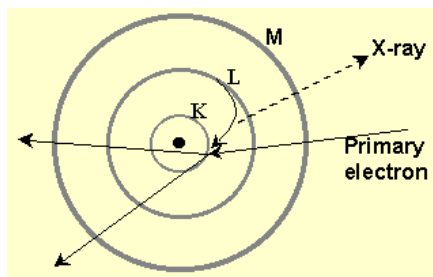
3.1.2.11 ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร

3.1.2.12 กระจกนาฬิกา

## 3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

### 3.2.1 เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์ (EDX)

หลักการทำงานของเครื่องเกิดจากการกระเจิงของอิเล็กตรอนในชิ้นงาน แล้วปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาซึ่งรังสีเอกซ์ที่ปล่อยออกมานั้น เป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุที่ปล่อยออกมาซึ่งในอะตอมประกอบด้วยนิวเคลียสที่มีประจุบวก และอิเล็กตรอนที่มีประจุลบอยู่รอบๆ ทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างประจุภายในอะตอม แต่ประจุทั้งสองจะต้องสมดุลกันในแต่ละธาตุ การเรียงตัวของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสของอะตอมนั้น เป็นที่เข้าใจกันมาเป็นเวลานานแล้วว่าจะเป็นลักษณะของวงอิเล็กตรอน (Electron shells) โดยอิเล็กตรอนชั้นในสุดจะมีพลังงานต่ำสุด แต่มีพลังงานพันธะที่แข็งแรงที่สุด และอิเล็กตรอนชั้นนอกนั้นจะมีพลังงานศักย์สูงแต่พลังงานพันธะต่ำ และระดับชั้นพลังงานชั้นต่างๆ ของอิเล็กตรอนจะเรียงจากวงในออกไปนอกได้ดังนี้ K, L, M, N, O, P และ Q ตามลำดับ และเนื่องจากความแตกต่างของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนรอบๆนิวเคลียส ทำให้อิเล็กตรอนดั้งเดิม (Primary electron) ที่มีพลังงานศักย์มากกว่า จึงมักจะไปแทนที่ในระดับพลังงานชั้น K มากกว่าชั้น L



รูปที่ 3.7 หลักการเกิดรังสีเอกซ์

การชนของอิเล็กตรอนที่ตั้งต้น จะเข้าไปชนอิเล็กตรอนภายในวงให้หลุดออกไปจากอะตอม จึงเกิดสภาวะที่ถูกรบกวน คือ ไม่เสถียร จึงมีความพยายามทำให้เกิดการเสถียร โดยการที่อิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานวงนอกจะเข้าไปแทนที่ โดยกระโดดลงไปแทนที่ช่องว่างที่อิเล็กตรอนวงในหลุดออกไป แล้วทำให้เกิดการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ (X-ray photon) ซึ่งมีพลังงานเท่ากับความแตกต่างของอิเล็กตรอนจากระดับชั้นพลังงานที่เข้ามาแทนที่กันดังรูป 3.1 และตัวรับสัญญาณจะรับรังสีเอกซ์ที่ถูกปลดปล่อยออกมา นับจำนวนและพลังงานที่ปล่อยออกมาแล้วนำเสนอในรูปของกราฟระหว่างระดับพลังงานและจำนวนที่ปลดปล่อยออกมาซึ่ง อิเล็กตรอนในแต่ละชั้นของธาตุต่างๆ ก็จะมีพลังงานแตกต่างกันไป ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวดังนั้น เราสามารถวิเคราะห์ชิ้นงานได้ว่า มีองค์ประกอบของธาตุใดบ้างและมีปริมาณเป็นสัดส่วนเท่าใดในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องมือชื่อ SHIMADZU Model : EDX-720 ดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 เครื่อง EDX

### 3.2.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD)

การศึกษาลักษณะโครงสร้างหรือขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาค จะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ โครงสร้างและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาทำการวัดด้วยเครื่อง XRD รุ่น Bruker D8 AXS Advance X-ray diffractometer ดังรูปที่ 3.9 โดยใช้ค่า  $\text{CuK}\alpha$  ที่มุม  $2\theta$  ในช่วง 5 ถึง 80 การหาขนาดผลึกของนิกเกิลสามารถคำนวณได้จากค่าความสูงกึ่งกลาง (full width at half maximum, FWHM) โดยใช้สมการของ Scherrer ดังสมการ 3.1

$$\text{ขนาดผลึก (นาโนเมตร)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (3.1)$$

|       |               |  |
|-------|---------------|--|
| เมื่อ | K             | คือ ค่าคงที่ ซึ่งสัมพันธ์กับรูปร่างของผลึก ( $k = 0.9$ )                     |
|       | $\lambda$     | คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้ ( $\text{Cu, K}\alpha = 0.15405$ นาโนเมตร) |
|       | $\beta_{1/2}$ | คือ ความกว้างของพีคที่ครึ่งหนึ่งของความสูงในหน่วยเรเดียน (Radians)           |
|       | $\theta_B$    | คือ ค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle)  |



รูปที่ 3.9 เครื่อง X-Ray Diffractometer



### 3.2.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนเป็นกล้องที่ใช้ส่องดูวัตถุขนาดเล็กมากๆ โดยมีกำลังขยายมากกว่าเดิมถึงสองแสนเท่า ใช้ในการตรวจสอบขนาดและรูปร่างของวัตถุ หลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอนซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และ ถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไปและสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้เลย

### 3.2.4 เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET)

BET เป็นวิธีศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวสัมผัส รูพรุน โดยใช้เทคนิคการดูดซับของไนโตรเจน ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Micromeritics ดังรูป 3.10 ในการทดสอบ โดยปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ 100 มิลลิกรัม ก่อนการทดสอบจะถูกนำมาให้ความร้อนก่อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งการคำนวณพื้นที่ผิวสัมผัส BET คำนวณได้จากสมการของ Langmuir

$$\frac{x}{m} = \frac{abC_e}{1+bC_e} \text{ หรือ } \frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a} C_e \quad (3.2)$$

เมื่อ  $x/m$  คือ ปริมาณสารบนเป็อนที่ถูกดูดซับต่อปริมาณสารดูดซับ

$a, b$  คือ ค่าคงที่จากการทดลอง

$C_e$  คือ ค่าความเข้มข้นสมดุลของสารบนเป็อนในสารละลายหลังจากการดูดซับ

เมื่อหาความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของ  $\frac{C_e}{x/m}$  กับ  $C_e$  ค่าความชันจะเท่ากับ  $\frac{1}{a}$  โดยที่  $\frac{1}{ab}$  คือ จุดตัดบนแกน Y ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องยี่ห้อ Micromeritics Model : ASAP2020 ดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.10 เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ

### 3.2.5 แก๊สโครมาโตกราฟี (GC)

แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography) เป็นเทคนิคการแยกสารเนื้อเดียวในสถานะแก๊สออกจากกัน โดยอาศัยหลักการที่ว่าสารแต่ละชนิดมีความสามารถในการละลายและถูกดูดซับต่างกัน จึงทำให้สารแต่ละชนิดแยกออกจากกันได้ ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เอทิลีนไกลคอล เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟี Shimadzu GC-2014 โดยทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจนที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา ด้วยดีเทคเตอร์ชนิด Thermal conductivity detector (TCD) โดยใช้คอลัมน์ชนิด unibead C ทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สที่เป็น คาร์บอนมอนออกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ มีเทนและอีเทน ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องยี่ห้อ SHIMADZU Model : GC-2014 ATF ดังรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี

### 3.2.6. เครื่องมือวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography : HPLC)

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง HPLC ยี่ห้อ Alltech ดังรูปที่ 3.12 โดยสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ของเหลว แสดงดังตารางที่ 3.12 ใช้วิเคราะห์หารปริมาณเอทิลีนไกลคอลจากการเปลี่ยนไซโลส



รูปที่ 3.12 เครื่อง HPLC

### ตารางที่ 3.1 สภาวะสำหรับการวิเคราะห์ของเหลวด้วยเครื่อง HPLC

|                                       |                          |
|---------------------------------------|--------------------------|
| ระบบตรวจวัด (detector)                | ดัชนีการหักเหแสง         |
| ชนิดคอลัมน์                           | Inertsil NH <sub>2</sub> |
| อุณหภูมิการฉีด (injector temperature) | 45 องศาเซลเซียส          |
| เฟสเคลื่อนที่ (mobile phase)          | 90% อะซิโตไนโตรล์/น้ำ    |
| อัตราการไหล (flow rate)               | 1.0 มิลลิลิตร/นาที       |

### 3.3 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

### บริษัท

- |  |               |
|--|---------------|
| 3.3.1 ไซโลส (Xylose)                     | Loba Chemie   |
| 3.3.2 นิกเกิลไนเตรต (Nickel nitrate)     | Ajax Chemical |
| 3.3.3 แลนทานัมไนเตรต (Lanthanum nitrate) | Loba Chemie   |

|       |   |               |
|-------|---|---------------|
| 3.3.4 | ถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon)               | Loba Chemie   |
| 3.3.5 | โพแทสเซียมโบโรไฮไดรด์ (Potassium borohydride) | Sigma Aldrich |
| 3.3.6 | แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen 99.99%)                | Praxair       |
| 3.3.7 | แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen 99.99%)                | Praxair       |
| 3.3.8 | น้ำกลั่น (Distilled water)                    |               |

### 3.4 วิธีการทดลอง

- 3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนถ่านกัมมันต์ (Ni/AC)
- 3.4.1.1 ละลายนิกเกิลไนเตรตในน้ำ โดยให้ปริมาตรของน้ำพอดีกับปริมาตรรูพรุนของถ่านกัมมันต์
- 3.4.1.2 นำถ่านกัมมันต์แช่ในสารละลายเป็นเวลา 1 คืน
- 3.4.1.3 นำนิกเกิลไนเตรตบนถ่านกัมมันต์ที่ได้มาระเหยน้ำออกโดยใช้เครื่องกลั่นสารระเหยแบบหมุน
- 3.4.1.4 นำสารที่ผ่านการกลั่นเอาน้ำออกแล้วไปอบเป็นเวลา 12 ชั่วโมงที่ 120 องศาเซลเซียส
- 3.4.1.5 นำสารที่อบได้ไปรีดิวซ์ด้วยการใช้แก๊สไนโตรเจนและไฮโดรเจนสารที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- 3.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแลนทานัมบนถ่านกัมมันต์ (0.1LaNi/AC)
- 3.4.2.1 ละลายนิกเกิลไนเตรตและแลนทานัมไนเตรตด้วยน้ำ โดยให้ปริมาตรของน้ำพอดีกับปริมาตรรูพรุนของถ่านกัมมันต์
- 3.4.2.2 ทำเช่นเดียวกับข้อ 3.4.1.2 – 3.4.1.5
- 3.4.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแลนทานัมบนถ่านกัมมันต์ที่ปรับสภาพด้วยโพแทสเซียมโบโรไฮไดรด์ (0.1LaNi/AC-KBH<sub>4</sub>)
- 3.4.3.1 ละลายนิกเกิลไนเตรตและแลนทานัมไนเตรตด้วยน้ำ โดยให้ปริมาตรของน้ำพอดีกับปริมาตรรูพรุนของถ่านกัมมันต์
- 3.4.3.2 ทำเช่นเดียวกับข้อ 3.4.1.2 – 3.4.1.5
- 3.4.3.3 เตรียมสารโพแทสเซียมโบโรไฮไดรด์ที่มีความเข้มข้น 2.0M และเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.2M

- 3.4.3.4 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดิวซ์แล้วมาแช่ลงในสารละลายโพแทสเซียมโบโรไฮไดรด์เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
- 3.4.3.5 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปล้างด้วยน้ำกลั่นจนมี pH เท่ากับ 7
- 3.4.3.6 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปอบที่ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 คืน
- 3.4.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแลนทานัมบนถ่านกัมมันต์ (0.5LaNi/AC)
  - 3.4.4.1 ละลายนิกเกิลไนเตรตและแลนทานัมไนเตรตด้วยน้ำซึ่งมีปริมาณแลนทานัมในอัตราส่วน (1:0.5) โดยให้ปริมาตรของน้ำพอดีกับปริมาตรรูพรุนของถ่านกัมมันต์
  - 3.4.4.2 ทำเช่นเดียวกับข้อ 3.4.1.2 – 3.4.1.5
- 3.4.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแลนทานัมบนถ่านกัมมันต์ที่ปรับสภาพด้วยโพแทสเซียมโบโรไฮไดรด์ (0.5LaNi/AC-KBH<sub>4</sub>)
  - 3.4.4.1 ละลายนิกเกิลไนเตรตและแลนทานัมไนเตรตด้วยน้ำซึ่งมีปริมาณแลนทานัมในอัตราส่วน (1:0.5) โดยให้ปริมาตรของน้ำพอดีกับปริมาตรรูพรุนของถ่านกัมมันต์
  - 3.4.4.2 ทำเช่นเดียวกับข้อ 3.4.3.2 – 3.4.3.6
- 3.4.6 การทดลองเพื่อศึกษากระบวนการไฮโดรจิโนไลซิสของไซโลส
  - 3.4.6.1 นำตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ 1 กรัม ไซโลส 1.0 กรัม และน้ำ 100 มิลลิลิตร บรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์แล้วประกอบเครื่องปฏิกรณ์ ดังแสดงในรูปที่ 3.13



รูปที่ 3.13 การตั้งเครื่องมือในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีนในไลซิส

- 3.4.6.2 เปิดแก๊สไนโตรเจนเพื่อไล่อากาศที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์
- 3.4.6.3 เปิดแก๊สไฮโดรเจนไล่แก๊สไนโตรเจนออกจากเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นเพิ่มความดันของแก๊สไฮโดรเจนที่ 50 บาร์
- 3.4.6.4 เพิ่มอุณหภูมิเครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส
- 3.4.6.5 เปิดไบพัตคววนที่ความเร็วรอบ 600 รอบ/นาที
- 3.4.6.6 ทำปฏิกิริยาตามเวลาที่กำหนดโดยตรวจสอบความดันที่เพิ่มขึ้นขณะทำปฏิกิริยา
- 3.4.6.7 เมื่อถึงเวลาที่กำหนดหยุดปฏิกิริยาทันทีโดยการลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็ว
- 3.4.6.8 เมื่ออุณหภูมิจากเครื่องปฏิกรณ์ลดลงจนถึงอุณหภูมิต้องเก็บส่วนที่เป็นแก๊สในถุงเก็บแก๊สและเทของผสมที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ลงในขวดแก้ว
- 3.4.6.9 นำผลิตภัณฑ์ส่วนที่เป็นแก๊สไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC และส่วนที่เป็นของเหลวที่ได้ไปวิเคราะห์หาปริมาณเอทิลีนไกลคอลด้วยเทคนิค HPLC
- 3.4.6.10 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปชั่งน้ำหนัก
- 3.4.6.11 ทำเช่นเดียวกับข้อ 3.4.6.1) – 3.4.6.10) ที่อุณหภูมิ 150 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 50 บาร์ เวลา 2 ชั่วโมง

- 3.4.6.12 ทำเช่นเดียวกับข้อ 3.4.6.1) – 3.4.6.10) ที่ความดัน 20 30 40 และ 50 บาร์ ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง
- 3.4.6.13 ทำเช่นเดียวกับข้อ 3.4.6.1) – 3.4.6.10) ที่เวลา 2 4 6 และ 8 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความดัน 50 บาร์
- 3.4.4.14 ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 3.4.6.1) – 3.4.6.10) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1LaNi/AC, 0.1LaNi/AC-KBH<sub>4</sub>, 0.5LaNi/AC และ 0.5LaNi/AC-KBH<sub>4</sub>
- 3.4.4.15 นำผลที่ได้จากการทดลองมาวิเคราะห์

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์เอทิลีนไกลคอลลจากไซโลสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิล ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง โดยทำการศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ อุณหภูมิของปฏิกิริยา ความดันขณะเกิดปฏิกิริยา ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา อัตราส่วนของน้ำตาลไซโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ และพิกัดของเอทิลีนไกลคอลลของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 4.1 ศึกษาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET

พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยที่สำคัญต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการศึกษาพื้นที่ผิว (BET surface area) เป็นการหาพื้นที่ผิวโดยอาศัยเทคนิคการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน ตารางที่ 4.1 แสดงพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุนและขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ จากการวิเคราะห์พบว่าที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/AC มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 446.24 ตร.ม./กรัม มีปริมาตรรูพรุน 0.018 ลบ.ซม./กรัม และมีขนาดของรูพรุน 3.42 นาโนเมตร ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1LaNi/AC พื้นที่ผิวเท่ากับ 425.08 ตร.ม./กรัม มีปริมาตรรูพรุน 0.043 ลบ.ซม./กรัม และมีขนาดของรูพรุน 4.36 นาโนเมตร เมื่อทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/AC และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1LaNi/AC พบว่าการเพิ่มแลนทานัมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยานั้นส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาตรรูพรุนเพิ่มสูงขึ้นเนื่องจากมีขนาดรูพรุนใหญ่ขึ้นแต่จะพบว่าพื้นที่ผิวมีขนาดลดลง ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 400.28 ตร.ม./กรัม มีปริมาตรรูพรุน 0.059 ลบ.ซม./กรัม และมีขนาดของรูพรุน 6.18 นาโนเมตร และเมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1LaNi/AC และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC ที่มีอัตราส่วนปริมาณแลนทานัมที่ต่างกันพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC มีปริมาตรรูพรุนเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากมีขนาดรูพรุนใหญ่ขึ้นแต่จะพบว่าพื้นที่ผิวต่ำ ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1LaNi/AC-KBH<sub>4</sub> มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 419.51 ตร.ม./กรัม มีปริมาตรรูพรุน 0.042 ลบ.ซม./กรัม และมีขนาดของรูพรุน 4.78 นาโนเมตร ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC-KBH<sub>4</sub> พื้นที่ผิวเท่ากับ 444.58 ตร.ม./กรัม มีปริมาตรรูพรุน 0.046 ลบ.ซม./กรัม และมีขนาดของรูพรุน 5.05 นาโนเมตรและเมื่อทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1LaNi/AC-KBH<sub>4</sub> และ ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC-KBH<sub>4</sub> ที่ถูกนำไปปรับสภาพด้วยโพแทสเซียมโบโรไฮไดรด์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมี



ค่าปริมาตรรูพรุนใกล้เคียงกัน ส่วนขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC-KBH<sub>4</sub> พบว่ามีขนาดใหญ่ขึ้นและมีพื้นที่ผิวสูงขึ้นมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1LaNi/AC-KBH<sub>4</sub>

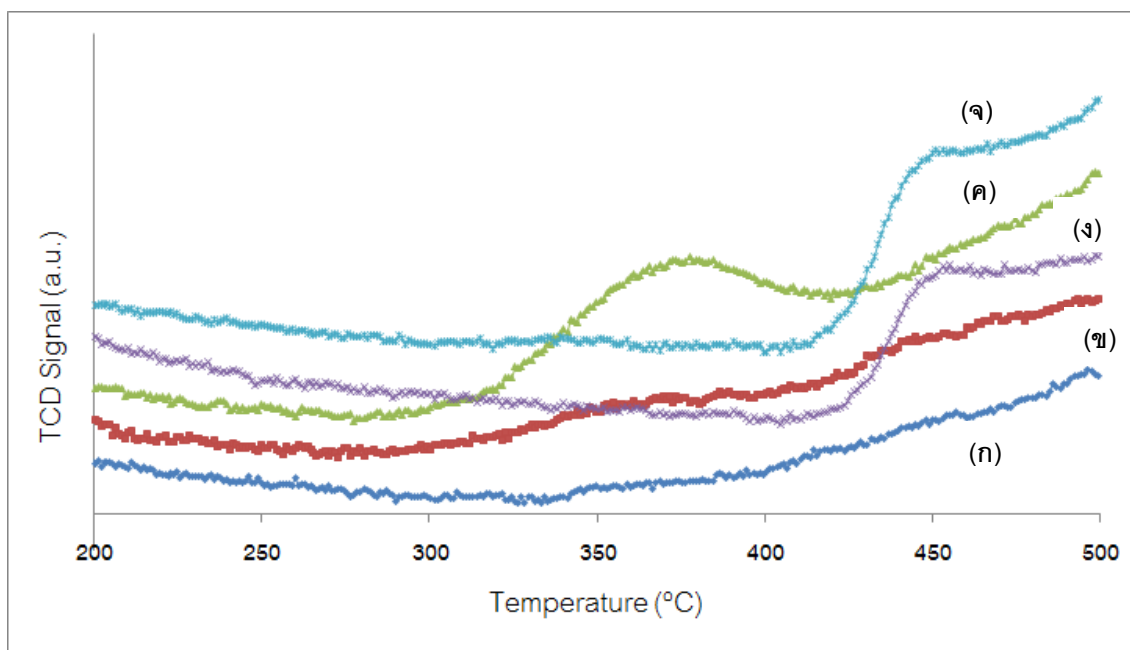
ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุนและขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิด

| ตัวเร่งปฏิกิริยา            | พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (ตรม./กรัม) | ปริมาตรของรูพรุน (ลบ.ซม./กรัม) | ขนาดของรูพรุน (nm) |
|-----------------------------|---|--------------------------------|--------------------|
| Ni/AC                       | 446.24                                    | 0.018                          | 3.42               |
| 0.1LaNi/AC                  | 425.08                                    | 0.043                          | 4.36               |
| 0.1LaNi/AC-KBH <sub>4</sub> | 419.51                                    | 0.042                          | 4.78               |
| 0.5LaNi/AC                  | 400.28                                    | 0.059                          | 6.18               |
| 0.5LaNi/AC-KBH <sub>4</sub> | 444.58                                    | 0.046                          | 5.05               |

#### 4.2 ศึกษาการคายซับแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPD

จากรูปที่ 4.1 แสดงผลการดูดซับ NH<sub>3</sub> โดยเทคนิค TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆแสดงในรูปที่ 4.1 ดังนี้ที่ (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/AC ที่ช่วงอุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส ลักษณะของกราฟไม่มีการเปลี่ยนแปลงซึ่งแสดงถึงไม่มีการคาย NH<sub>3</sub> จากตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1LaNi/AC พบว่าที่อุณหภูมิ 200-329 องศาเซลเซียส ลักษณะของกราฟไม่มีการเปลี่ยนแปลง ในขณะที่ช่วงอุณหภูมิ 330-380 องศาเซลเซียส พบว่ากราฟมีความชันเกิดขึ้นเล็กน้อยซึ่งบ่งบอกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีความเป็นกรดมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) เนื่องจากการเพิ่มแลนทานัมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลความเป็นกรดเพิ่มขึ้น ที่ (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1LaNi/AC-KBH<sub>4</sub> พบว่าที่อุณหภูมิ 330-430 องศาเซลเซียส ปรากฏกราฟที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดซึ่งสามารถบอกได้ว่าการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปปรับสภาพด้วยโพแทสเซียมโบโรไฮไดรด์ส่งผลตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีความเป็นกรดเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งสาเหตุของกราฟที่เพิ่มขึ้นเกิดจากโพแทสเซียมโบโรไฮไดรด์จะไปลดโครงสร้างคาร์บอนิลและเปลี่ยนเป็นฟิโนลิกไฮดรอกซิลซึ่งเป็นกลุ่มที่เป็นกรดในตัวรองรับถ่านกัมมันต์ [13,37] ที่ (ง) ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC พบว่าที่อุณหภูมิ 430-480 องศาเซลเซียส

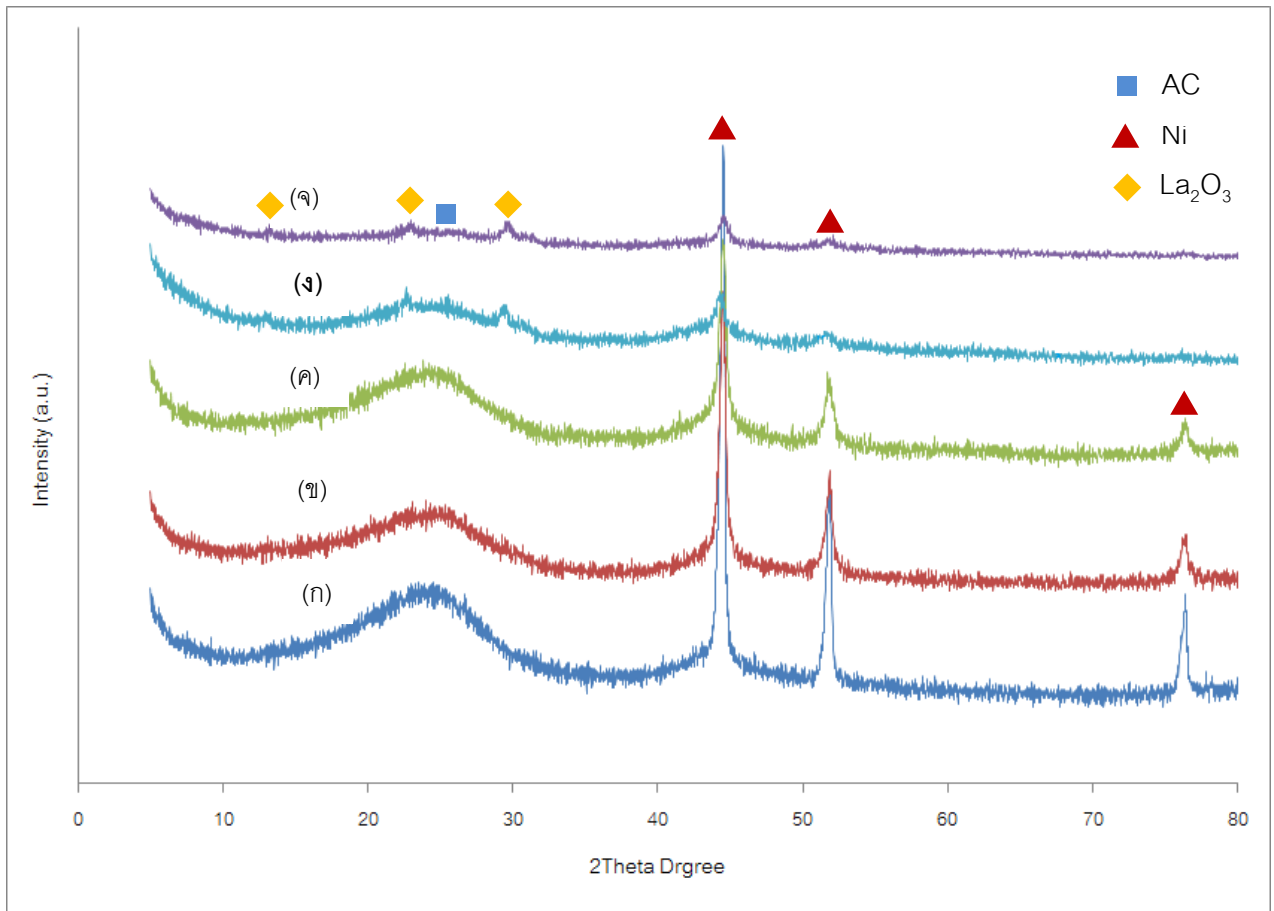
ปรากฏกราฟที่สูงขึ้นซึ่งสามารถบอกได้ว่าตัวเร่งปฏิริยานั้นมีความเป็นกรด เนื่องจากเกิดการคาย  
 ซับ  $\text{NH}_3$  ของตัวเร่งปฏิริยาจึงส่งผลให้กราฟมีลักษณะที่สูงขึ้น และเมื่อทำการเปรียบเทียบตัวเร่ง  
 ปฏิริยา 0.1LaNi/AC และตัวเร่งปฏิริยา 0.5LaNi/AC ที่มีอัตราส่วนปริมาณแลนทานัมที่ต่างกัน  
 พบว่าตัวเร่งปฏิริยา 0.5LaNi/AC ที่มีปริมาณแลนทานัมในอัตราส่วนที่สูงขึ้นนั้นส่งผลให้ตัวเร่ง  
 ปฏิริยานั้นมีความเป็นกรดที่เพิ่มมากขึ้น ที่ (จ) ตัวเร่งปฏิริยา 0.5LaNi/AC-KBH<sub>4</sub> พบว่าที่  
 อุณหภูมิ 430-480 องศาเซลเซียส ปรากฏกราฟที่สูงขึ้นซึ่งบ่งบอกว่าตัวเร่งปฏิริยามีความ  
 เป็นกรด แต่เมื่อทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิริยา (ง) 0.5LaNi/AC และตัวเร่งปฏิริยา (จ)  
 0.5LaNi/AC-KBH<sub>4</sub> พบว่ากราฟที่เกิดขึ้นมีลักษณะเหมือนกัน สาเหตุแลนทานัมที่เพิ่มลงบนตัวเร่ง  
 ปฏิริยาขัดขวางต่อโพแทสเซียมโบโรไฮไดรด์ทำให้โพแทสเซียมโบโรไฮไดรด์ไม่สามารถไปลด  
 โครงสร้างคาร์บอนิดและเปลี่ยนเป็นฟีนอลิกไฮดรอกซิลในถ่านกัมมันต์ได้ ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้  
 ว่าการนำตัวเร่งปฏิริยาที่ปรับสภาพด้วยสารโพแทสเซียมโบโรไฮไดรด์และการเพิ่มปริมาณแลน  
 ทานัมลงบนตัวเร่งปฏิริยานั้นจะส่งผลต่อความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิริยาโดยตรง



**รูปที่ 4.1** ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิริยาโดยการดูดซับ  $\text{NH}_3$  โดยเทคนิค TPD (ก) Ni/AC (ข)  
 0.1La Ni /AC (ค) 0.1La Ni/AC-KBH<sub>4</sub> (ง) 0.5LaNi /AC (จ) 0.5La Ni /AC-KBH<sub>4</sub>

### 4.3 ศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค XRD เพื่อศึกษาองค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 4.2 ดังนี้ที่ (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนถ่านกัมมันต์พบว่าปรากฏพีคที่  $25^\circ$  มีลักษณะเป็นพีคกว้างบ่งบอกว่าเป็นอสัณฐานซึ่งแสดงว่าเป็นตัวรองรับถ่านกัมมันต์และพีคที่  $44^\circ$  (Ni 111),  $52^\circ$  (Ni 200) และ  $76^\circ$  (Ni 220) เป็นพีคของผลึกนิกเกิล ที่ (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1LaNi/AC ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีการเพิ่มปริมาณแลนทานัมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปรากฏพีคที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เดียวกันกับ (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/AC โดยไม่พบพีคของแลนทานัมเกิดขึ้น เนื่องจากแลนทานัมที่ใส่ลงในตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับสัดส่วนของปริมาณนิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ ที่ (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1LaNi/AC-KBH<sub>4</sub> ตัวเร่งปฏิกิริยานี้เป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแลนทานัมไปปรับสภาพด้วยโพแทสเซียมโบโรไฮไดรด์ โดยพีคที่ปรากฏขึ้นพบว่าขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เดียวกับ (ก) เมื่อทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดพบว่าค่าความเข้มของผลึกนิกเกิลจะที่  $2\theta$   $45^\circ$  มีค่าความสูงของพีคที่ลดต่ำลง โดยมีสาเหตุจากแลนทานัมที่เพิ่มลงในตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะไปขัดขวางการรวมกันของของนิกเกิล ที่ (ง) ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มปริมาณแลนทานัมในอัตราส่วนที่เพิ่มขึ้นพบว่าปรากฏพีคขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เดียวกับ (ก) แต่จะปรากฏพีคที่  $12^\circ$  (La 100),  $24^\circ$  (La 222) และ  $31^\circ$  (La 400) เป็นพีคของแลนทานัม [33,34,35] โดยการเพิ่มปริมาณแลนทานัมนั้นส่งผลให้ค่าความสูงของพีคที่  $2\theta$  นั้นสูงขึ้น ที่ (จ) ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC-KBH<sub>4</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มอัตราส่วนปริมาณแลนทานัมแล้วนำไปแช่ด้วยโพแทสเซียมโบโรไฮไดรด์พบว่าปรากฏพีคที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เดียวกันกับ (ง)



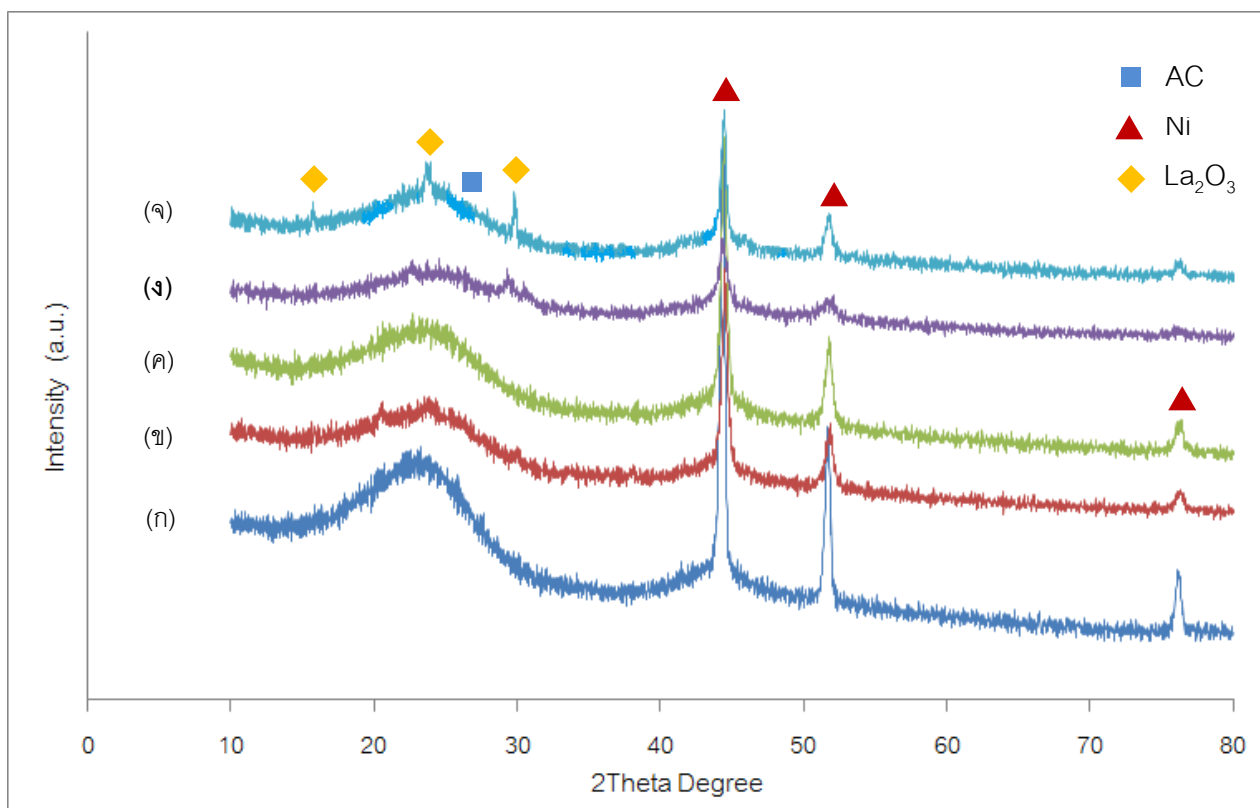
**รูปที่ 4.2** การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) Ni/AC (ข) 0.1LaNi/AC (ค) 0.1LaNi/AC-KBH<sub>4</sub> (ง) 0.5LaNi /AC (จ) 0.5LaNi/AC-KBH<sub>4</sub>

จากตารางที่ 4.2 แสดงขนาดผลึกนิกเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดพบว่าขนาดผลึกนิกเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดลดลงเมื่อเพิ่มแลนทานัมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาและการปรับสภาพด้วยโพแทสเซียมโบโรไฮไดรด์ โดยมีสาเหตุจากแลนทานัมที่เพิ่มลงบนตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะทำการขัดขวางการรวมกันของนิกเกิลทำให้นิกเกิลไม่สามารถรวมกันจนมีขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้นได้

ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึกของนิกเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยา

| ตัวเร่งปฏิกิริยา            | ขนาดผลึกของนิกเกิล (nm) |
|-----------------------------|-------------------------|
| Ni/AC                       | 26.82                   |
| 0.1LaNi/AC                  | 21.47                   |
| 0.1LaNi/AC-KBH <sub>4</sub> | 18.53                   |
| 0.5LaNi /AC                 | 14.90                   |
| 0.5LaNi/AC-KBH <sub>4</sub> | 12.56                   |

การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค XRD เพื่อศึกษาองค์ประกอบของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 4.3 ดังนี้ที่ (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนถ่านกัมมันต์พบว่าปรากฏพีคที่ 25° มีลักษณะเป็นพีคกว้างบ่งบอกว่ามีความเป็นอสัณฐานซึ่งแสดงว่าเป็นตัวรองรับถ่านกัมมันต์และพีคที่ 44° (Ni 111), 52° (Ni 200) และ 76° (Ni 220) เป็นพีคของผลึกนิกเกิลแต่จะพบว่าพีค 52° (Ni 200) มีค่าความสูงของพีคลดลงเพียงเล็กน้อย ที่ (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1LaNi/AC ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีการเพิ่มแลนทานัมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพีคที่ปรากฏพบว่าขึ้นที่ตำแหน่ง 2Theta เดียวกับ (ก) และจะไม่พบพีคของแลนทานัมปรากฏขึ้น เนื่องจากแลนทานัมที่ใส่ลงในตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับสัดส่วนของปริมาณนิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์เป็นพีคของผลึกนิกเกิลแต่จะพบว่าพีค 52° (Ni 200) มีค่าความสูงของพีคลดลงเพียงเล็กน้อย ที่ (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1LaNi/AC-KBH<sub>4</sub> ตัวเร่งปฏิกิริยานี้เป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแลนทานัมไปแช่ด้วยโพแทสเซียมโบโรไฮไดรด์ โดยพีคที่ปรากฏพบว่าขึ้นที่ตำแหน่ง 2Theta เดียวกับ (ก) แต่จะพบว่าพีค 52° (Ni 200) มีค่าความสูงของพีคเพิ่มขึ้น สาเหตุมาจากแลนทานัมเกิดการหลุดออกระหว่างทำปฏิกิริยาส่งผลให้นิกเกิลเกิดการรวมกันได้ง่ายขึ้น ที่ (ง) ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มปริมาณแลนทานัมในอัตราส่วนที่เพิ่มขึ้นพบว่าปรากฏพีคขึ้นที่ตำแหน่ง 2Theta เดียวกับ (ก) แต่จะปรากฏพีคขึ้นอีกที่ 12° (La 100), 24° (La 222) และ 31° (La 400) [33,34,35] เป็นพีคของแลนทานัม แต่จะพบว่าพีค 52° (Ni 200) มีค่าความสูงของนิกเกิลใกล้เคียงกันกลับตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC ก่อนทำปฏิกิริยา ที่ (จ) ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC-KBH<sub>4</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มอัตราส่วนของแลนทานัมแล้วนำไปแช่ด้วยโพแทสเซียมโบโรไฮไดรด์พบว่าปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 2Theta เดียวกับ (ง) แต่จะพบว่าพีค 52° (Ni 200) มีค่าความสูงของพีคเพิ่มขึ้น สาเหตุมาจากแลนทานัมเกิดการหลุดออกระหว่างทำปฏิกิริยาส่งผลให้นิกเกิลเกิดการรวมกันได้ง่ายขึ้น



**รูปที่ 4.3** การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทำปฏิกิริยา (ก) Ni/AC (ข) 0.1LaNi/AC (ค) 0.1LaNi/AC-KBH<sub>4</sub> (ง) 0.5LaNi/AC (จ) 0.5LaNi/AC-KBH<sub>4</sub>

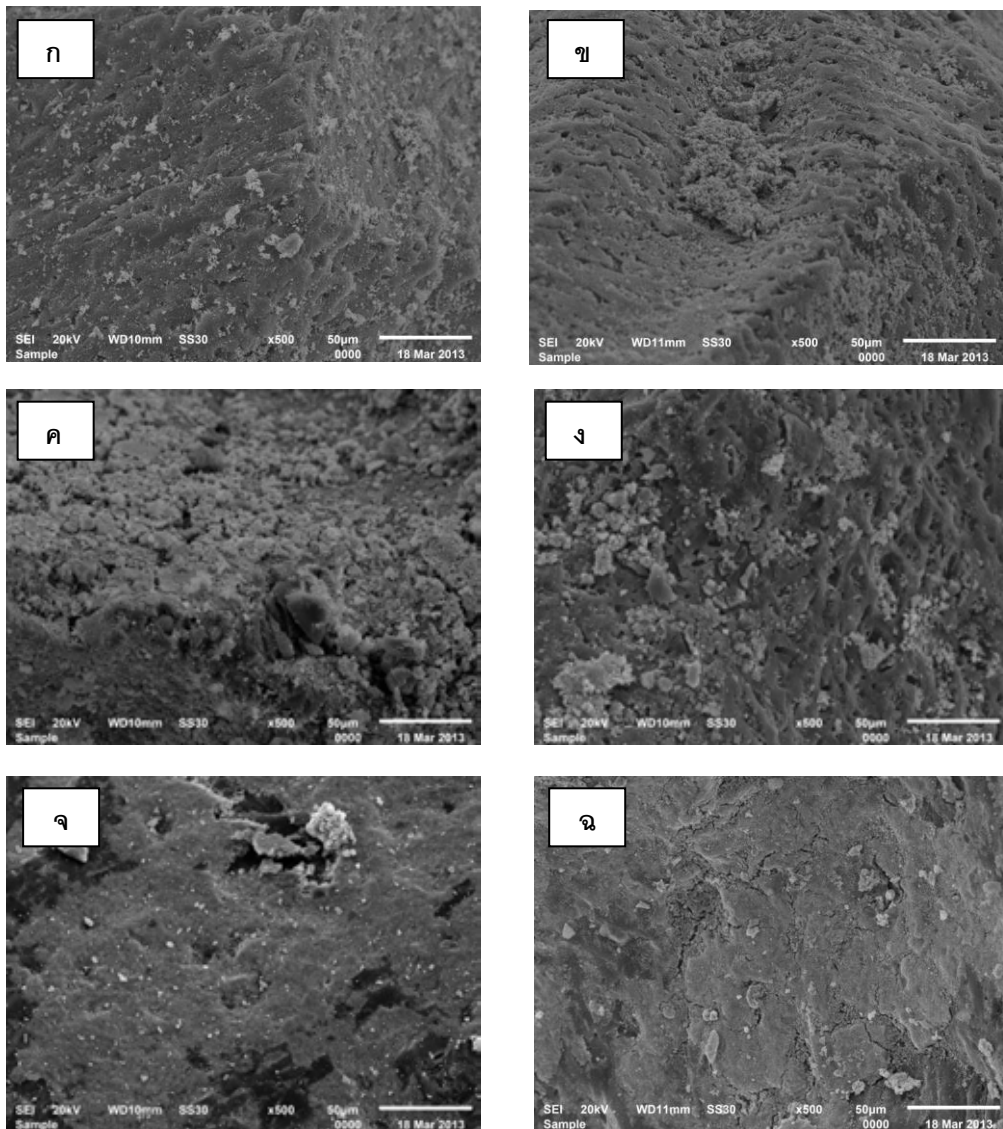
จากตารางที่ 4.3 แสดงขนาดผลึกนิกเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดพบว่าที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/AC ขนาดผลึกนิกเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดลดลงเพียงเล็กน้อย ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1LaNi/AC ขนาดผลึกนิกเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดลดลงเพียงเล็กน้อย ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1LaNi/AC-KBH<sub>4</sub> มีขนาดผลึกใหญ่ขึ้น สาเหตุมาจากแลนทานัมเกิดการหลุดออกระหว่างทำปฏิกิริยาส่งผลให้นิกเกิลเกิดการรวมกันได้ง่ายขึ้น ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC ขนาดผลึกนิกเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดลดลงเพียงเล็กน้อย ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC-KBH<sub>4</sub> มีขนาดผลึกใหญ่ขึ้น สาเหตุมาจากแลนทานัมเกิดการหลุดออกระหว่างทำปฏิกิริยาส่งผลให้นิกเกิลเกิดการรวมกันได้ง่ายขึ้น

ตารางที่ 4.3 ขนาดผลึกของนิกเกิลของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยา

| ตัวเร่งปฏิกิริยา            | ขนาดผลึกของนิกเกิล (nm) |
|-----------------------------|-------------------------|
| Ni/AC                       | 22.79                   |
| 0.1LaNi/AC                  | 19.21                   |
| 0.1LaNi/AC-KBH <sub>4</sub> | 21.21                   |
| 0.5LaNi /AC                 | 13.06                   |
| 0.5LaNi/AC-KBH <sub>4</sub> | 21.23                   |

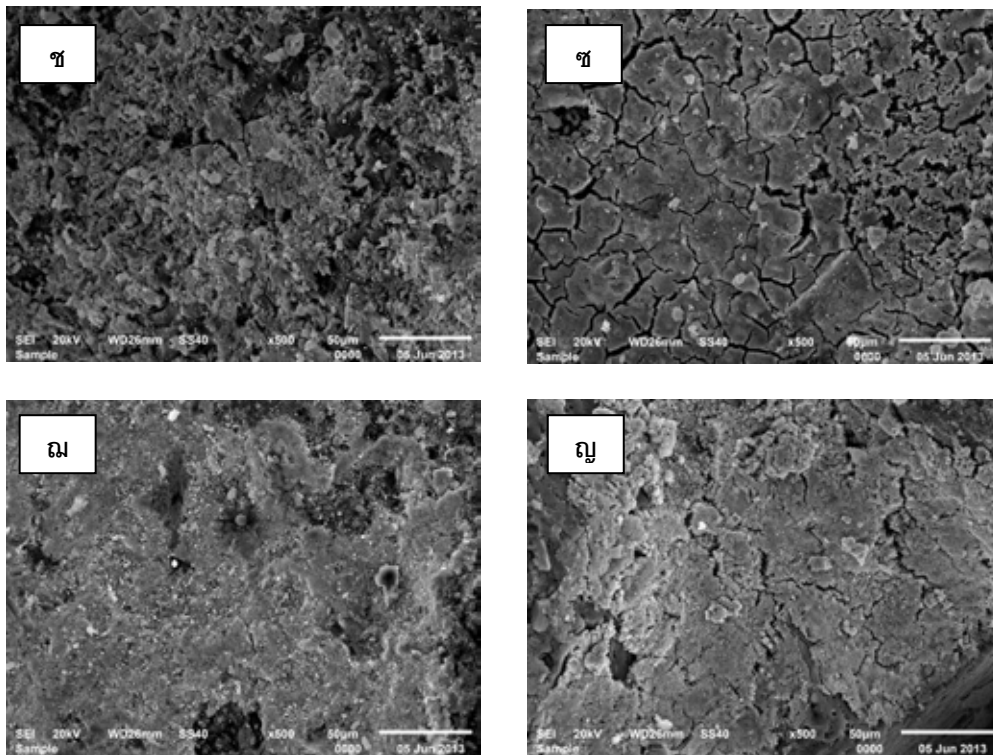
#### 4.4 ศึกษาพื้นฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM

แสดงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดก่อนทำปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะที่ไม่แตกต่างกันที่ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 4.4 (ข)ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/AC,(ง) ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1LaNi/AC,(ฉ)ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1LaNi/AC-KBH<sub>4</sub>, (ช) ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC,(ฅ) ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC-KBH<sub>4</sub> พบว่ามีรูพรุนและรอยแตกเพิ่มมากขึ้นสังเกตได้ชัดเจนจากภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (ช) เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนนำปฏิกิริยาและหลังทำปฏิกิริยาพบว่ามียรอยแตกของรูพรุนเพิ่มมากขึ้น โดยมีสาเหตุมาจากสารระเหยที่อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติด้านฟิสิกส์เคมีลดลงเนื่องจากมีความหนาแน่นและแรงตึงผิวที่ลดลงเมื่ออยู่ภายใต้สภาวะที่ให้ความร้อนต่อเนื่องส่งผลให้สารเกิดการสลายตัวทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังผ่านการทำปฏิกิริยาแล้วพบว่าความเป็นรูพรุนเพิ่มมากขึ้น [31,32]



**รูปที่ 4.4** ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดต่างๆ (ก) Ni/AC ก่อนทำปฏิกิริยา (ข) Ni/AC หลังทำปฏิกิริยา (ค) 0.1LaNi/AC ก่อนทำปฏิกิริยา (ง) 0.1LaNi/AC หลังทำปฏิกิริยา (จ) 0.1LaNi/AC -KBH<sub>4</sub> ก่อนทำปฏิกิริยา (ฉ) 0.1LaNi/AC-KBH<sub>4</sub> หลังทำปฏิกิริยา





**รูปที่ 4.4** (ต่อ) ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ (ก) 0.1LaNi/AC -KBH<sub>4</sub> ก่อนทำปฏิกิริยา (ข) 0.1LaNi/AC-KBH<sub>4</sub> หลังทำปฏิกิริยา (ค) 0.5LaNi/AC ก่อนทำปฏิกิริยา (ง) 0.5LaNi/AC หลังทำปฏิกิริยา (ค) 0.5LaNi/AC-KBH<sub>4</sub> ก่อนทำปฏิกิริยา (ง) 0.5LaNi/AC -KBH<sub>4</sub> หลังทำปฏิกิริยา

#### 4.5 ศึกษาธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX

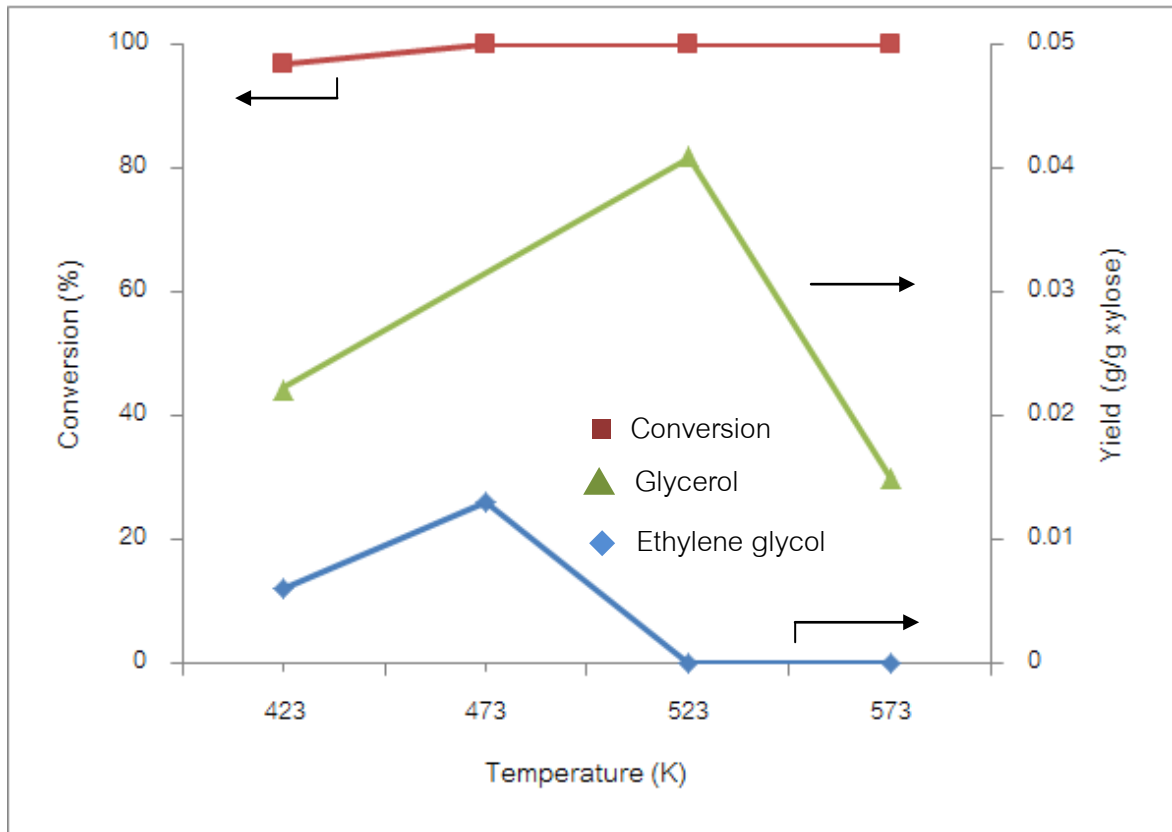
จากผลที่ได้จากการวิเคราะห์หาธาตุประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิค EDX แสดงในตารางที่ 4.4 ดังนี้ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1LaNi/AC ก่อนทำปฏิกิริยามีอัตราส่วนของนิกเกิลแลนทานัมที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค EDX มีอัตราส่วน 0.09 : 1 ซึ่งมีค่าอัตราส่วนใกล้เคียงกับอัตราส่วนที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและเมื่อผ่านการทำปฏิกิริยาพบว่าอัตราส่วนของธาตุประกอบเท่ากันกับก่อนทำปฏิกิริยา ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1LaNi/AC-KBH<sub>4</sub> ก่อนทำปฏิกิริยามีอัตราส่วนของนิกเกิลแลนทานัมที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค EDX มีอัตราส่วน 0.09 : 1 ซึ่งมีค่าอัตราส่วนใกล้เคียงกับอัตราส่วนที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเพิ่มอัตราส่วนของแลนทานัม โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราส่วนที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค EDX มีอัตราส่วน 0.3 : 1 ซึ่งแตกต่างจากอัตราส่วนที่ใช้ในการเตรียม เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการทำปฏิกิริยาพบว่าอัตราส่วนเท่ากันกับก่อนทำปฏิกิริยา ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC-KBH<sub>4</sub> มีอัตราส่วนที่วัดได้จากเทคนิค EDX มีอัตราส่วน 0.3 : 1 พบว่าอัตราส่วนของแลนทานัมและนิกเกิลนั้นมีอัตราส่วนที่ลดลง เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับสภาพด้วยโพแทสเซียมโบโรไฮไดรด์ เมื่อนำไปผ่านการทำปฏิกิริยาพบว่าอัตราส่วนของแลนทานัมนั้นลดลงอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำปฏิกิริยา โดยสาเหตุที่แลนทานัมลดลงนั้นเกิดจากระหว่างการทำปฏิกิริยานั้นแลนทานัมเกิดหลุดออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างการทำปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังทำปฏิกิริยาโดยเทคนิค EDX

| ตัวเร่งปฏิกิริยา            | อัตราส่วน La : Ni<br>(น้ำหนัก/น้ำหนัก) | อัตราส่วน La : Ni<br>EDX ก่อนทำปฏิกิริยา<br>(น้ำหนัก/น้ำหนัก) | อัตราส่วน La : Ni<br>EDX หลังทำปฏิกิริยา<br>(น้ำหนัก/น้ำหนัก) |
|-----------------------------|--|---|---|
| 0.1LaNi/AC                  | 0.1 : 1                                | 0.09 : 1  | 0.09 : 1  |
| 0.1LaNi/AC-KBH <sub>4</sub> | 0.1 : 1                                | 0.09 : 1  | 0.06 : 1  |
| 0.5LaNi/AC                  | 0.5 : 1                                | 0.3 : 1   | 0.3 : 1   |
| 0.5LaNi/AC-KBH <sub>4</sub> | 0.5 : 1                                | 0.3 : 1   | 0.1 : 1   |

#### 4.6 ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการเปลี่ยนของไซโลส

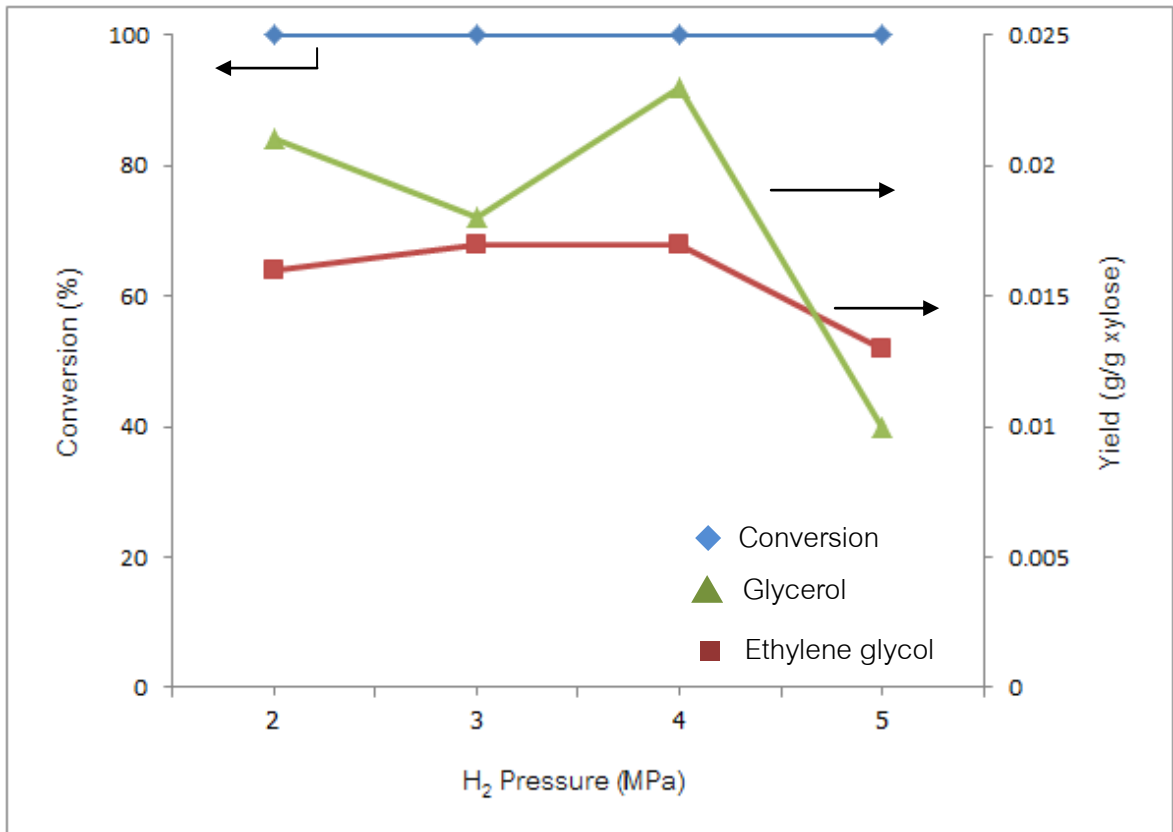
จากการศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเปลี่ยนของไซโลสและผลได้ของผลิตภัณฑ์โดยการใช้อัตราเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ (Ni/AC) ทำปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 423-573 เคลวิน ดังแสดงในรูปที่ 4.5 พบว่าเมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 423 เคลวิน ไซโลสจะมีค่าการเปลี่ยนร้อยละ 97 ในขณะที่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 473 523 และ 573 เคลวิน จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของไซโลสสูงสุดเท่ากันที่ร้อยละ 100 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของไซโลสเพียงเล็กน้อยเท่านั้น โดยอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ไซโลสเกิดการแตกตัวได้มากขึ้น [13,28,29] อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาถึงผลได้ของผลิตภัณฑ์ จะเห็นได้ชัดว่าอุณหภูมิมีผลต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์ โดยพบว่าที่อุณหภูมิ 423 เคลวิน จะได้ผลิตภัณฑ์เอทิลีน ไกลคอล 0.006 กรัมต่อกรัมไซโลส และกลีเซอรอล 0.022 กรัมต่อกรัมไซโลส และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 473 เคลวิน จะมีผลได้ของเอทิลีนไกลคอล 0.013 กรัมต่อกรัมไซโลส แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง 523 เคลวิน และ 573 เคลวิน จะไม่ปรากฏเอทิลีนไกลคอลพบเพียงกลีเซอรอล 0.041 กรัมต่อกรัมไซโลส และ 0.015 กรัมต่อกรัมไซโลสตามลำดับ ซึ่งการหายไปของเอทิลีนไกลคอลมีสาเหตุจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นส่งผลให้เอทิลีนไกลคอลที่เกิดขึ้นเกิดการแตกตัวที่ต่อเนื่องและเปลี่ยนเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีเทนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยมีอัตราส่วน 0.65 : 0.20 : 0.15 ตามลำดับ [30] ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่ 473 เคลวิน เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเปลี่ยนไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอล [10,12]



**รูปที่ 4.5** ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการเปลี่ยนของไซโลส (ภาวะ: ไซโลส 1 กรัม, Ni/AC 1 กรัม, ความดัน 5 เมกะปาสคาล, ปริมาตรน้ำ 100 มิลลิลิตร, ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ความเร็วรอบของไบกวน 600 รอบต่อนาที)

#### 4.7 ศึกษาผลของความดันที่มีผลต่อการเปลี่ยนของไซโลส

จากการศึกษาผลของความดันที่มีผลต่อการเปลี่ยนของไซโลสและผลได้ของผลิตภัณฑ์ โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ (Ni/AC) ทำปฏิกิริยาในช่วงความดันระหว่าง 2-5 เมกะปาสคาล ดังแสดงในรูปที่ 4.6 พบว่าเมื่อทำปฏิกิริยาที่ความดัน 2, 3, 4 และ 5 เมกะปาสคาลจะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของไซโลสสูงสุดเท่ากันที่ร้อยละ 100 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าความดันไฮโดรเจนในการทำปฏิกิริยาไม่มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของไซโลส [10] อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาถึงผลได้ของผลิตภัณฑ์จะเห็นได้ชัดว่าความดันไฮโดรเจนมีผลต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์ดังต่อไปนี้ ที่ความดัน 2 เมกะปาสคาล จะได้ผลิตภัณฑ์เอทิลีนไกลคอล 0.016 กรัมต่อกรัมไซโลส และเกิดกลีเซอรอล 0.021 กรัมต่อกรัมไซโลส และเมื่อเพิ่มความดันที่ 3 เมกะปาสคาล จะได้ผลิตภัณฑ์เอทิลีนไกลคอล 0.017 กรัมต่อกรัมไซโลสและกลีเซอรอล 0.018 กรัมต่อกรัมไซโลส และเมื่อเพิ่มความดันที่ 4 เมกะปาสคาลเกิดเอทิลีนไกลคอล 0.017 กรัมต่อกรัมไซโลส และกลีเซอรอล 0.023 กรัมต่อกรัมไซโลส และเมื่อเพิ่มความดันที่ 5 เมกะปาสคาลจะได้ผลิตภัณฑ์เอทิลีนไกลคอล 0.013 กรัมต่อกรัมไซโลส และกลีเซอรอล 0.016 กรัมต่อกรัมไซโลส ที่ความดัน 3 เมกะปาสคาลจะพบว่าได้เอทิลีนไกลคอลเพิ่มสูงขึ้นและกลีเซอรอลมีปริมาณที่ลดลง สาเหตุมาจากกลีเซอรอลเกิดการสลายตัวออกเป็นเอทิลีนไกลคอล [22] แต่เมื่อเพิ่มความดันถึง 5 เมกะปาสคาลพบว่าผลิตภัณฑ์เอทิลีนไกลคอลที่เกิดขึ้นลดต่ำลง โดยมีสาเหตุมาจากความดันไฮโดรเจนที่ใช้นั้นนอกจากช่วยในการแตกพันธะของไซโลสออกเป็นไกลคอลแอลดีไฮด์และกลีเซอรอลดีไฮด์ซึ่งอยู่ในรูปที่เสถียรแล้วยังช่วยส่งผลสนับสนุนในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเพื่อเกิดเป็นเอทิลีนไกลคอลมากกว่ากลีเซอรอลเมื่อใช้ไฮโดรเจนที่ความดันสูง [10,29] ดังนั้นจึงสามารถบอกได้ว่าที่ความดัน 3 เมกะปาสคาล เป็นความดันที่สามารถเปลี่ยนไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอลสูงสุด

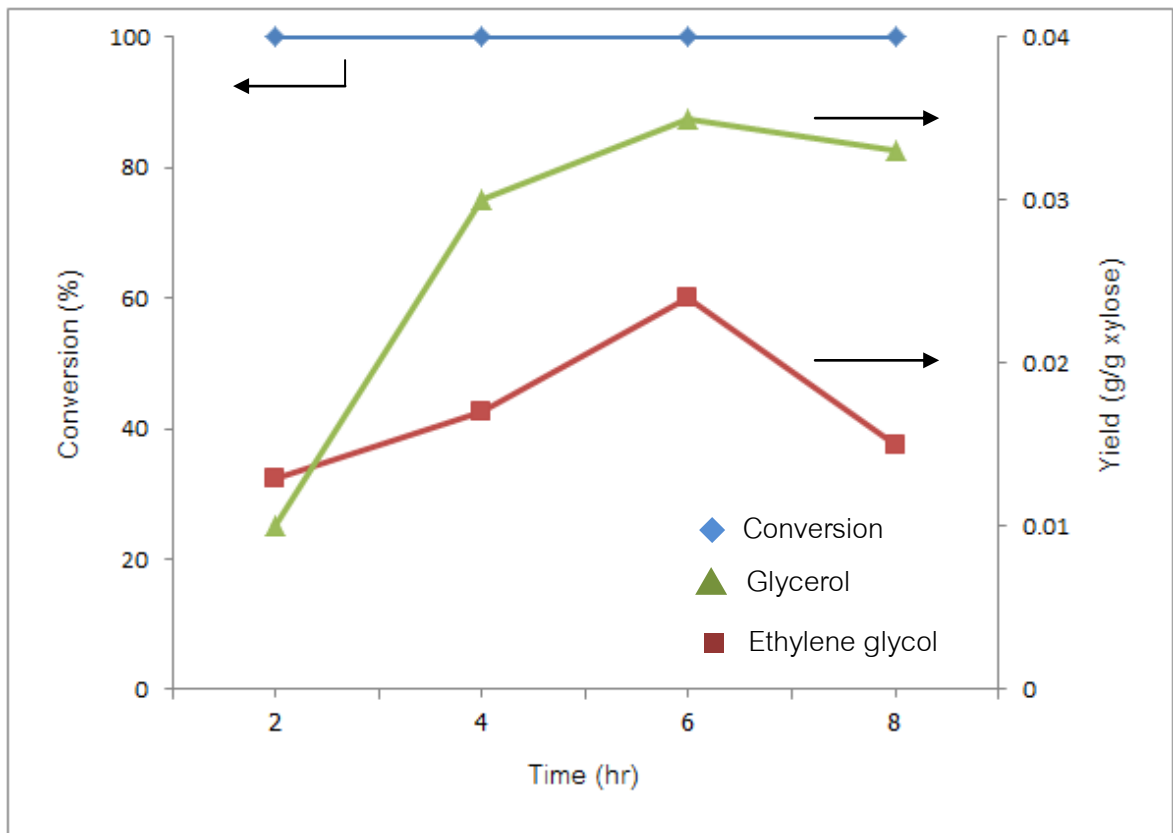


**รูปที่ 4.6** ผลของความดันที่มีผลต่อการเปลี่ยนของไซโลส (ภาวะ: ไซโลส 1 กรัม, Ni/AC 1 กรัม, ปริมาตรน้ำ 100 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 473 เคลวิน, ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง, ความเร็วรอบของไบกวน 600 รอบต่อนาที)

#### 4.8 ศึกษาผลของระยะเวลาที่มีผลต่อการเปลี่ยนของไซโลส

จากการศึกษาผลของผลของระยะเวลาที่มีผลต่อการเปลี่ยนของไซโลสและผลได้ของผลิตภัณฑ์โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ (Ni/AC) ดังแสดงในรูปที่ 4.7 พบว่าที่ระยะเวลา 2, 4, 6 และ 8 ชั่วโมงจะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของไซโลสสูงสุดเท่ากันที่ร้อยละ 100 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าระยะเวลาที่ได้ทำการทดลองไม่มีผลต่อการเปลี่ยนของไซโลส [10] อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาถึงผลได้ของผลิตภัณฑ์จะเห็นได้ชัดว่าผลของระยะเวลามีผลต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์ดังต่อไปนี้ ที่ระยะเวลา 2 ชั่วโมงจะได้ผลิตภัณฑ์เอทิลีนไกลคอล 0.013 กรัมต่อกรัมไซโลส และเกิดกลีเซอรอล 0.010 กรัมต่อกรัมไซโลส ที่ระยะเวลา 4 ชั่วโมง จะได้ผลิตภัณฑ์เอทิลีนไกลคอล 0.017 กรัมต่อกรัมไซโลส และกลีเซอรอล 0.030 กรัมต่อกรัมไซโลส ที่ระยะเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ผลิตภัณฑ์เอทิลีนไกลคอล 0.024 กรัมต่อกรัมไซโลส และกลีเซอรอล 0.035 กรัมต่อกรัมไซโลส และที่ระยะเวลา 8 ชั่วโมงจะได้ผลิตภัณฑ์เอทิลีนไกลคอล 0.015 กรัมต่อกรัมไซโลส และกลีเซอรอล 0.033 กรัมต่อกรัมไซโลส จากการศึกษาพบว่าระยะเวลาที่ 6 ชั่วโมงนั้นส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์เอทิลีนไกลคอลสูงสุดจากนั้นเมื่อเพิ่มระยะเวลาถึง 8 ชั่วโมงพบว่าผลิตภัณฑ์เอทิลีนไกลคอลที่เกิดขึ้นลดต่ำลงเนื่องจากเมื่อเพิ่มระยะเวลาที่สูงขึ้นส่งผลให้เอทิลีนไกลคอลเกิดการสลายตัวเป็นแก๊สมากขึ้นจึงส่งผลให้ผลิตภัณฑ์นั้นลดต่ำลง [10,13,27] ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าที่ระยะเวลา 6 ชั่วโมงเป็นระยะเวลาที่เหมาะสมในการเปลี่ยนไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอล

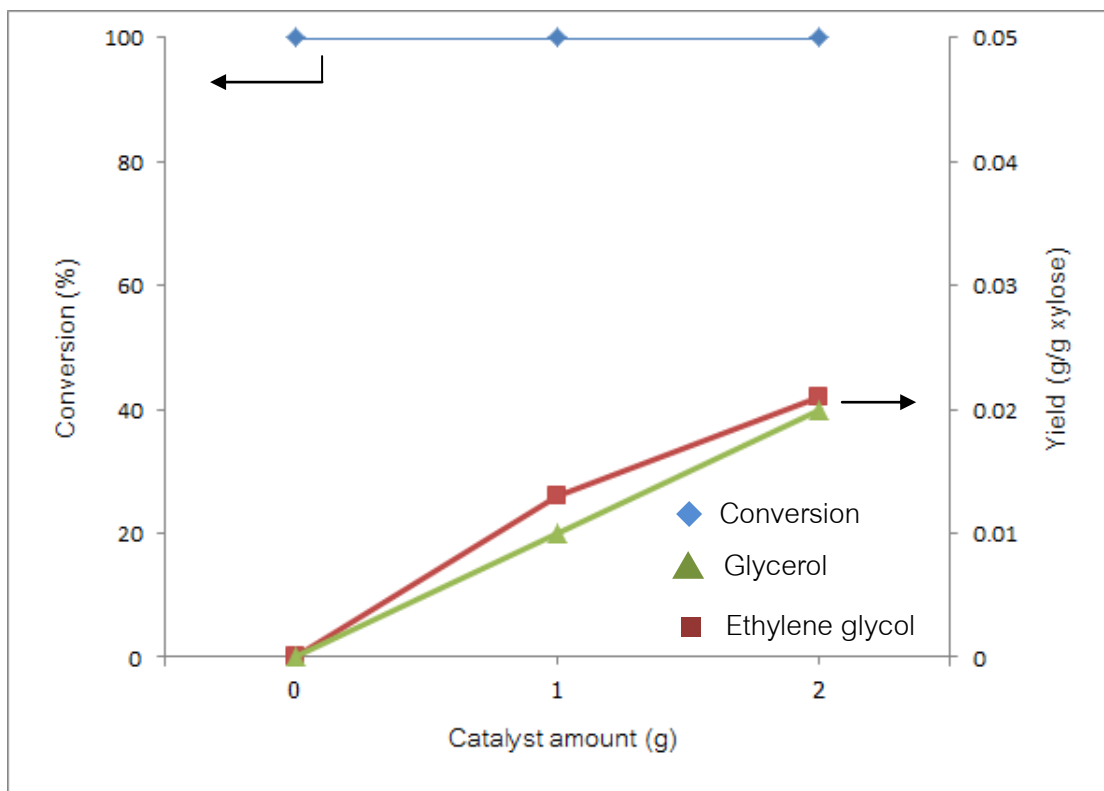




รูปที่ 4.7 ผลของระยะเวลาที่มีผลต่อการเปลี่ยนของไซโลส (ภาวะ: ไซโลส 1 กรัม, Ni/AC 1 กรัม, ปริมาตรน้ำ 100 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 473 เคลวิน, ความดัน 5 เมกะปาสคาล, ความเร็วรอบของใบกวน 600 รอบต่อนาที)

#### 4.9 ศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนของไซโลส

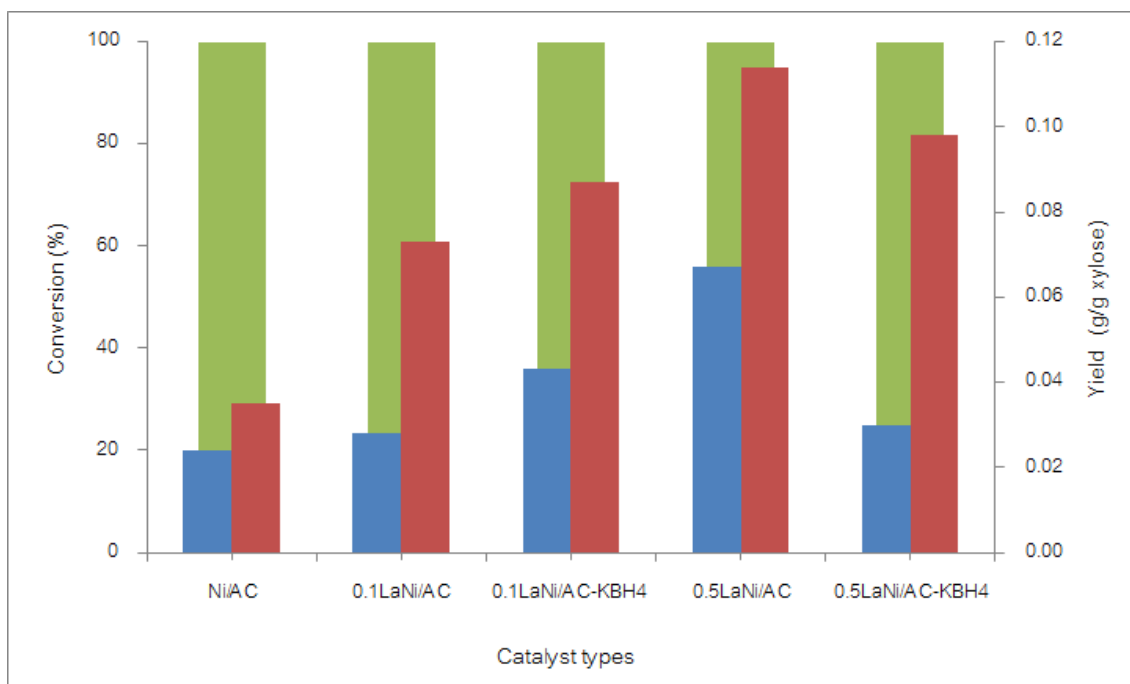
จากการศึกษาผลของผลของอัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและผลได้ของผลิตภัณฑ์โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ (Ni/AC) ดังแสดงในรูปที่ 4.8 พบว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 และ 2 กรัม จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของไซโลสสูงสุดเท่ากันที่ร้อยละ 100 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ทำการทดลองไม่มีผลต่อการเปลี่ยนของไซโลส อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาถึงผลได้ของผลิตภัณฑ์จะเห็นได้ชัดว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์ดังต่อไปนี้ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ได้ผลิตภัณฑ์เอทิลีนไกลคอล 0.013 กรัมต่อกรัมไซโลส และกลีเซอรอล 0.010 กรัมต่อกรัมไซโลส ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2 กรัม จะได้ผลิตภัณฑ์เอทิลีนไกลคอล 0.021 กรัมต่อกรัมไซโลส และกลีเซอรอล 0.020 กรัมต่อกรัมไซโลส เมื่อทำการเปรียบเทียบผลได้ของผลิตภัณฑ์เมื่อมีการเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 1 กรัมเป็น 2 กรัมพบว่าเกิดการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์นั้นได้เป็นเอทิลีนไกลคอลมากกว่ากลีเซอรอล แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นพบว่าเกิดเอทิลีนไกลคอลเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม เป็นปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพียงพอในการเปลี่ยนไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอล



**รูปที่ 4.8** ผลของอัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเปลี่ยนของไซโลส (ภาวะ: ไซโลส 1 กรัม, ปริมาตรน้ำ 100 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 473 เคลวิน, ความดัน 5 เมกะปาสคาล, ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง, ความเร็วรอบของใบกวน 600 รอบต่อนาที)

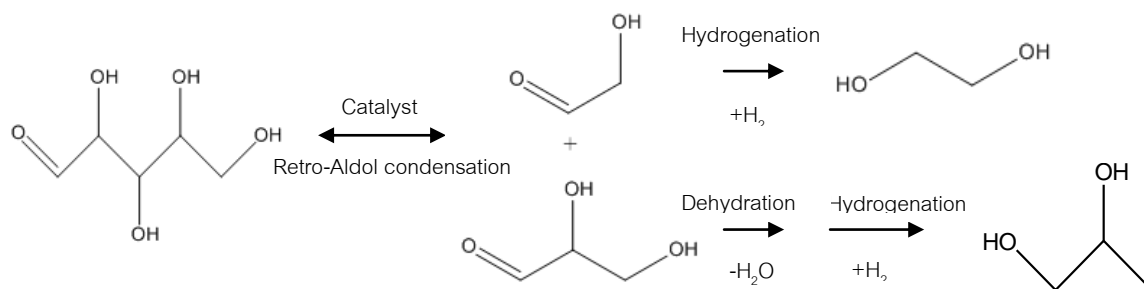
#### 4.10 ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดที่มีผลต่อการเปลี่ยนของไซโลส

จากการศึกษาผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดต่อไซโลส ดังแสดงในรูปที่ 4.9 พบว่า จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของไซโลสสูงสุดเท่ากันที่ร้อยละ 100 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดที่ได้ทำการทดลองไม่มีผลต่อการเปลี่ยนของไซโลส เมื่อพิจารณาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์พบว่าที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/AC ได้ผลิตภัณฑ์เอทิลีนไกลคอล 0.024 กรัมต่อกรัมไซโลส และกลีเซอรอล 0.035 กรัมต่อกรัมไซโลส ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1LaNi/AC ได้ผลิตภัณฑ์เอทิลีนไกลคอล 0.028 กรัมต่อกรัมไซโลส และกลีเซอรอล 0.073 กรัมต่อกรัมไซโลส ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1LaNi/AC-KBH<sub>4</sub> ได้ผลิตภัณฑ์เอทิลีนไกลคอล 0.043 กรัมต่อกรัมไซโลส และกลีเซอรอล 0.087 กรัมต่อกรัมไซโลส ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC ได้ผลิตภัณฑ์เอทิลีนไกลคอล 0.067 กรัมต่อกรัมไซโลส และกลีเซอรอล 0.114 กรัมต่อกรัมไซโลส และที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC-KBH<sub>4</sub> ได้ผลิตภัณฑ์เอทิลีนไกลคอล 0.030 กรัมต่อกรัมไซโลส และกลีเซอรอล 0.098 กรัมต่อกรัมไซโลส จากการศึกษพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอลได้สูงสุด ซึ่งจากการทดสอบด้วยเทคนิค BET พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC มีปริมาตรรูพรุนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX นั้นพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC พบแลนทานัมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งสอดคล้องกับเทคนิค XRD ว่าเมื่อมีการเพิ่มปริมาณแลนทานัมบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ส่งผลให้ค่าความสูงของพีคผลิกนิกเกิลลดลงแต่จะพบว่าค่าความสูงของพีคแลนทานัมนั้นเพิ่มสูงขึ้น โดยที่ค่าความเป็นผลิกของนิกเกิลลดลงต่ำลงแสดงว่าแลนทานัมที่เพิ่มไปบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะไปขัดขวางการรวมกันของนิกเกิลและผลจากการทดสอบ BET, EDX และ XRD นี้ยังสามารถสนับสนุนเทคนิค NH<sub>3</sub>-TPD ได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC มีความเป็นกรดเพิ่มสูงขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณแลนทานัมในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยความเป็นกรดที่เพิ่มสูงขึ้นช่วยส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดการแตกตัวของไซโลสดีขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-0.5La/AC กับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-0.5La/AC-KBH<sub>4</sub> ที่ปรับสภาพด้วยโพแทสเซียมโบโรไฮไดรด์ พบว่ามีค่าความเป็นกรดใกล้เคียงกันแต่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC-KBH<sub>4</sub> ได้ผลิตภัณฑ์เอทิลีนไกลคอลต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้ปรับสภาพด้วยโพแทสเซียมโบโรไฮไดรด์ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5LaNi/AC จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อปฏิกิริยา



**รูปที่ 4.9** ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดที่มีผลต่อการเปลี่ยนของไซโลส (■) ค่าการเปลี่ยนร้อยละ (■) เอทิลีนไกลคอล (■) กลีเซอรอล (ภาวะ: ไซโลส 1 กรัม, ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม, ปริมาตรน้ำ 100 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 473 เคลวิน, ความดัน 5 เมกะปาสคาล, ความเร็วรอบของใบกวน 600 รอบต่อนาที)

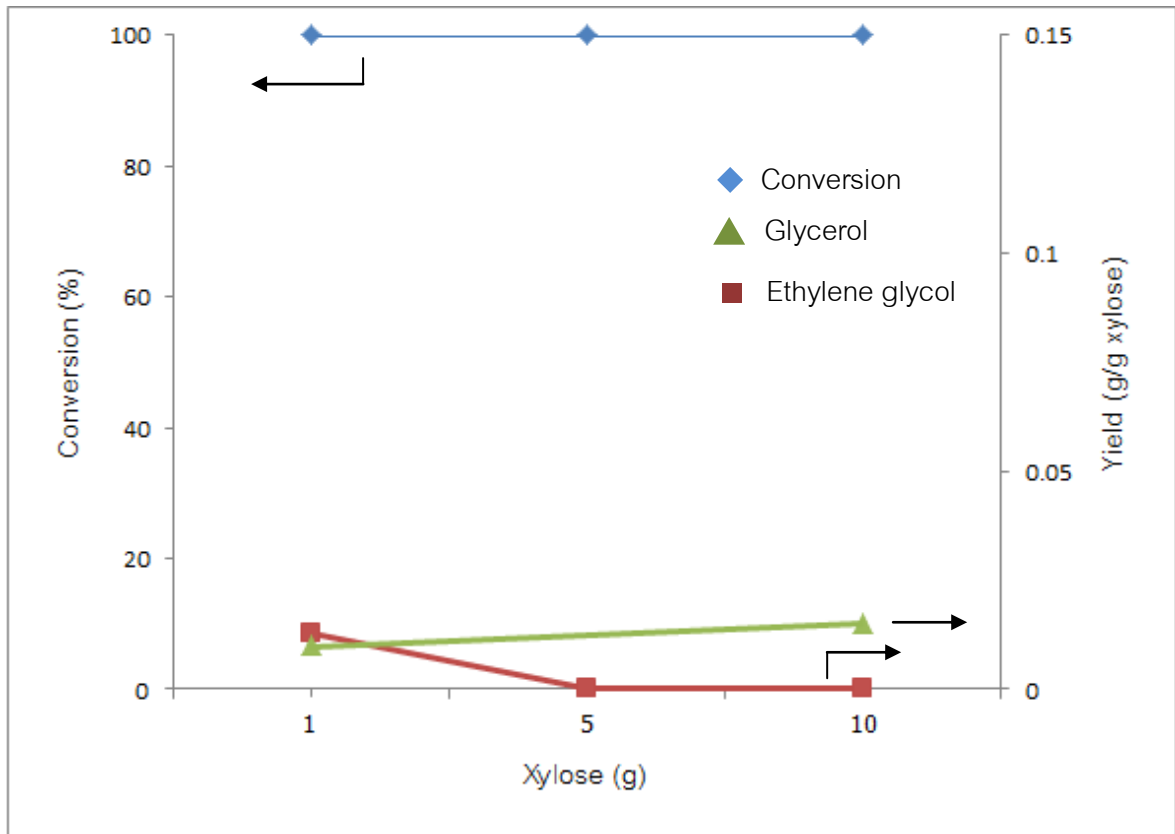
กลไกของปฏิกิริยาจะแสดงดังรูปที่ 4.10 ดังนี้ ขั้นแรกไซโลสจะเกิดผ่านปฏิกิริยา Retro-Aldol Condensation เกิดการแตกตัวออกเป็นไกลคอลแอลดีไฮด์และกลีเซอรอลแอลดีไฮด์ที่มีความเสถียร จากนั้นขั้นที่สองไกลคอลแอลดีไฮด์นั้นจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันต่อโดยไฮโดรเจนจะเข้าไปจับกับออกซิเจนที่ตำแหน่งพันธะคู่แล้วเกิดเป็นเอทิลีนไกลคอล ส่วนกลีเซอรอลแอลดีไฮด์สามารถเกิดได้ 2 วิธี วิธีแรกเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันเป็นกลีเซอรอล วิธีที่ 2 เกิดปฏิกิริยาไฮโดรชันก่อนแล้วเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันเป็นพรอพิลีนไกลคอล [10,22]



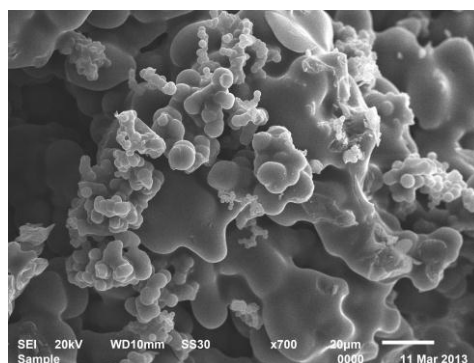
รูปที่ 4.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอล [10,22]

#### 4.11 ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความเข้มข้นของไซโลส

จากการศึกษาผลของความเข้มข้นของไซโลสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ (Ni/AC) ดังแสดงในรูปที่ 4.11 โดยทำการศึกษาการเปรียบเทียบความเข้มข้นของไซโลสเริ่มต้น 1, 5, 10 กรัมพบว่าจะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของไซโลสสูงสุดเท่ากันที่ร้อยละ 100 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยานั้นไม่มีผลต่อความเข้มข้นเริ่มต้นไซโลส เมื่อพิจารณาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์พบว่าที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 1 กรัมได้เอทิลีนไกลคอล 0.013 กรัมต่อกรัมไซโลส และกลีเซอรอล 0.010 กรัมต่อกรัมไซโลส ที่ความเข้มข้นของไซโลสเริ่มต้น 5 และ 10 กรัม ไม่เกิดเอทิลีนไกลคอลพบเพียงกลีเซอรอล 0.132 และ 0.015 กรัมต่อกรัมไซโลสตามลำดับ จากผลได้ผลิตภัณฑ์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อความเข้มข้นของไซโลส โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานั้นไม่สามารถช่วยให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนไกลคอลได้ เมื่อใช้สารตั้งต้นเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นอัตราส่วนที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาและความเข้มข้นของไซโลสนั้นคือตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัมต่อไซโลสเริ่มต้น 1 กรัม และที่ความเข้มข้นของไซโลสเริ่มต้น 5, 10 กรัม เมื่อหยุดปฏิกิริยาพบว่าเกิดตะกอนเกิดขึ้น สาเหตุเกิดจากเมื่อไซโลสเกิดการแตกตัวพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม ไม่เพียงพอในการช่วยทำปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 5, 10 กรัมของไซโลส เมื่อนำตะกอนที่พบไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM, XRD และ BET โดยแสดงในรูปที่ 4.12 พบว่าตะกอนที่เกิดขึ้นไม่มีรูพรุนแต่มีลักษณะเกิดการรวมกันเป็นกลุ่มก้อนเพียงเท่านั้น รูปที่ 4.13 ไม่พบความเป็นผลึกเกิดขึ้นซึ่งแสดงถึงความเป็นอสัณฐานและตารางที่ 4.5 แสดงพื้นผิวของตะกอน, ขนาดของรูพรุนและปริมาณรูพรุนที่เกิดขึ้นและตะกอน

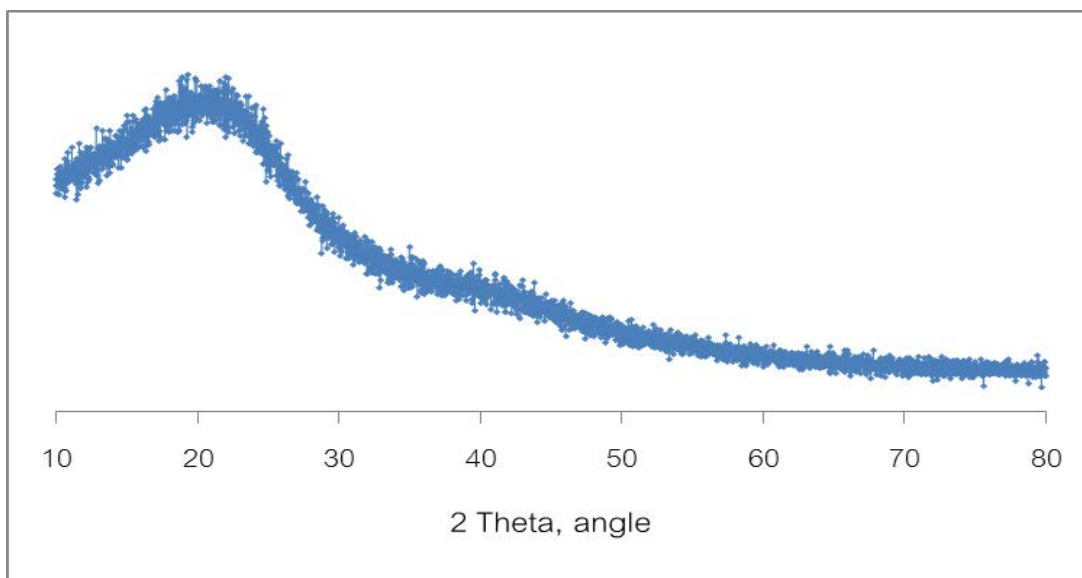


รูปที่ 4.11 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อความเข้มข้นของของไซโลส (ภาวะ: ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/AC 1 กรัม, ปริมาตรน้ำ 100 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 473 เคลวิน, ความดัน 5 เมกะปาสคาล, ความเร็วรอบของใบกวน 600 รอบต่อนาที)



รูปที่ 4.12 ภาพ SEM พื้นผิวของตะกอนที่ได้จากการทำปฏิกิริยา





รูปที่ 4.13 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตะกอนที่ได้จากปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.5 พื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุนและขนาดของรูพรุนของตะกอนที่ได้จากปฏิกิริยา

|      | พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (ตรม./กรัม) | ปริมาณของรูพรุน (ลบ.ซม./กรัม) | ขนาดของรูพรุน (nm) |
|------|---|-------------------------------|--------------------|
| Char | 121.23                                    | 0.025                         | 3.13               |

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิค BET พบว่าการเพิ่มแลนทานัมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาตรและขนาดของรูพรุนเพิ่มสูงขึ้นแต่จะมีพื้นที่ผิวที่ลดลง เทคนิค  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  พบว่าการเพิ่มแลนทานัมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาและการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโพแทสเซียมโบโรไฮไดรด์ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดเพิ่มสูงขึ้น เทคนิค XRD พบว่าการเพิ่มแลนทานัมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ निकเกิดมีขนาดลดลง เทคนิค EDX พบว่าอัตราส่วนของแลนทานัมบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $0.1\text{LaNi/AC-KBH}_4$  และ  $0.5\text{LaNi/AC-KBH}_4$  เกิดการหลุดออกระหว่างการทำปฏิกิริยา และจากศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมต่อการเปลี่ยนไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิล ผลที่ได้คือเมื่อทำการเปรียบเทียบอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพบว่าที่อุณหภูมิ 473 เคลวิน เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสม เนื่องจากถ้าใช้อุณหภูมิต่ำกว่าไซโลสจะไม่เกิดการเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ทั้งหมดและถ้าใช้อุณหภูมิที่สูงเกินไปจะส่งผลให้ไซโลสเกิดการสลายตัวเกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์ จากการศึกษาความดันที่เหมาะสมที่สุดในการเปลี่ยนน้ำตาลไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอลคือความดันที่ 3 เมกะปาสคาล เนื่องจากที่ความดันนี้จะส่งผลให้เกิดเอทิลีนไกลคอลมากกว่าการเกิดเป็นกลีเซอรอลซึ่งเป็นสารพลอยได้จากการทำปฏิกิริยา โดยที่ความดันอื่นส่งผลให้ได้กลีเซอรอลซึ่งเป็นสารพลอยมากกว่าเอทิลีนไกลคอล จากการศึกษาเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเปลี่ยนไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอลพบว่าที่ระยะเวลา 6 ชั่วโมงจะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอลสูงสุดเนื่องจากถ้าใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยและมากเกินไป 6 ชั่วโมงพบว่าเกิดเอทิลีนไกลคอลต่ำลงเนื่องจากพันธะของไซโลสเกิดการสลายตัวเพิ่มขึ้น จากการศึกษาอัตราส่วนการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไซโลส พบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมคือตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัมต่อไซโลส 1 กรัมเพราะเมื่อทำการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นการเปลี่ยนแปลงเป็นเอทิลีนไกลคอลเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้นและตัวเร่งที่เหมาะสมคือตัวเร่งปฏิกิริยา  $0.5\text{LaNi/AC}$  จากเทคนิค  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  พบว่ามีความเป็นกรดสูงซึ่งช่วยให้เกิดการแตกตัวของไซโลสได้เพิ่มมากขึ้น เทคนิค XRD พบว่ามีขนาดผลึกนิกเกิลเล็กซึ่งช่วยให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันได้ดีขึ้น และเมื่อทำปฏิกิริยาแล้ว

พบว่าได้เอทิลีนไกลคอลสูงสุดคือ 0.067 กรัมต่อกรัมไซโลสและถ้าใช้ปริมาณไซโลสมากกว่า 1 กรัม ส่งผลให้ไม่เกิดเอทิลีนไกลคอลได้เพียงกลีเซอรอลที่เป็นสารพลอยได้เท่านั้น

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรศึกษาอัตราส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาของนิกเกิลแลนทานัมและศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมและปัจจัยอื่นๆที่ช่วยส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของน้ำตาลไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอลสูงสุด เช่น การเพิ่มแลนทานัมลงในตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียมบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์แทนการเติมแคลเซียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจากการใช้แคลเซียมไฮดรอกไซด์จะส่งผลให้เกิดเป็นกรดแลคติกเพิ่มมากขึ้น

## รายการอ้างอิง

- [1] สมเกียรติ งามประเสริฐสุทธิ และทีมวิจัย. โครงการพัฒนาระบบการต่อเนื่องสำหรับการปรับปรุงสภาพขั้นต้นด้วยออกโตไฮโดรไลซิสของชีวมวล. (2555)
- [2] Mousdale, and others. Historical Development of Bioethanol as a fuel. in Biofuels (2008): CRC Press p.1-48.
- [3] มุลนิธิพลังงานเพื่อสิ่งแวดล้อม. ชีวมวล. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://www.apecthai.org> (2555) : มีนาคม 28.
- [4] Clark, J.H. and others, Introduction to chemicals from biomass. (2008) : Chichester, U.K.: Wiley.
- [5] นคร ทิพยาวงศ์. เทคโนโลยีการแปลงสภาพชีวมวล. กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์ ส.ส.ท (2552).
- [6] ปรีชา เกียรติกระจาย และทรงกลด จารุสมบัติ. เคมีของเนื้อไม้. ภาควิชาวนผลิตภัณฑ์ คณะวนศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (2528).
- [7] Akshat Tanksale, and others. A review of catalytic hydrogen production processes from biomass. Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2010) : 166–182.
- [8] Chen, J.G., and others. Catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol over supported carbide catalysts. Catalysis Today 147 (2009) : 77-85.
- [9] Na Ji, and others. Catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol over supported carbide catalysts. Catalysis Today 147 (2009) : 77–85.
- [10] Jiying Sun, and others. Selective hydrogenolysis of biomass-derived xylitol to ethylene glycol and propylene glycol on supported Ru catalysts. Green Chem 13, (2011) : 135-142.
- [11] บุศรินทร์ เหมะปะบุตร. เคมีของกระบวนการเร่งปฏิกิริยา. เอกสารประกอบคำสอน ภาควิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยี อุตสาหกรรมมหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์ (2549)

- [12] Weiqiang Yu, and others. Aqueous hydrogenolysis of glycerol Over Ni–Ce/AC catalyst: Promoting effect of Ce on catalytic performance. Applied Catalysis A:General 383 (2010) : 73-78
- [13] Weiqiang Yu, and others. A remarkable enhancement of catalytic activity for  $\text{KBH}_4$  treating the carbothermal reduced Ni/AC catalyst in glycerol hydrogenolysis. Catalysis Communications 11 (2010) : 493–497.
- [14] Junhua Zhang, and others. Conversion of D-xylose into furfural with mesoporous molecular sieve MCM-41 as catalyst and butanol as the extraction phase. Biomass and Bioenergy, In press, corrected proof.
- [15] Jason A., and others. Hydrolysis of oligosaccharides from distillers grains using organic–inorganic hybrid mesoporous silica catalysts. Bioresource Technology 99 (2008) : 5226–5231
- [16] Ana S. Dias, and others. Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts. Journal of Catalysis 229 (2005) : 414-423.
- [17] Li Liu, and others. Corn stover pretreatment by inorganic salts and its effects on hemicellulose and cellulose degradation. Bioresource Technology 100 (2009) : 5865–5871
- [18] Alan H. Zacher, and others. Catalytic hydrogenolysis of 5-carbon sugar alcohols. PNNL-SA-39754 : p.165-173.
- [19] Erin P. Maris a, and others. Glycerol hydrogenolysis on carbon-supported PtRu and AuRu bimetallic catalysts. Journal of Catalysis 251 (2007) : 281–294
- [20] Luo, C., and others. Cellulose conversion into polyols catalyzed by reversibly formed acids and supported ruthenium clusters in hot water. Angew. Chem. Int. Ed 46 (2007) : 7636-7639.

- [21] Alan H. Zacher, and others. Catalytic hydrogenolysis of 5-carbon sugar alcohols. PNNL-SA-39754 : p.165-173.
- [22] Erin P. Maris, and others. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts. Journal of Catalysis 249 (2007) : 328–337.
- [23] ZHAN Wangcheng, and others. Synthesis of lanthanum or La-B doped KIT-6 mesoporous materials and their application in the catalytic oxidation of styrene. JOURNAL OF RARE EARTHS, Vol. 28, No. 3, Jun. (2010) : 369.
- [24] Suchart Panyada, and others. Catalytic dehydroxylation of glycerol to propylene glycol over Cu–ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts : Effects of catalyst preparation and deactivation. Catalysis Today 174 (2011) : 59– 64.
- [25] M. Balaraju, and others. Catalytic hydrogenolysis of biodiesel derived glycerol to 1,2-propanediol over Cu–MgO catalysts. Catalyst Science Technology., (2012) : 2,1967-1976.
- [26] Mohanprasad A, and others. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. Applied Catalysis A: General 281 (2005) : 225–231.
- [27] M. Balaraju, and others. Influence of solid acids as co-catalysts on glycerol hydrogenolysis to propylene glycol over Ru/Ccatalysts. Applied Catalysis A: General 354 (2009) : 82–87.
- [28] Maria L. Barbelli, and others. Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to bio-propylene glycol over Pt–Sn catalysts. Bioresource Technology 111 (2012) : 500–503.
- [29] Xinguo Chen, and others. Hydrogenolysis of biomass-derived sorbitol to glycols and glycerol over Ni-MgO catalysts. Catalysis Communications 39 (2013) : 86–89.

- [30] Daniel G. Lahr, and others. Effect of sulfur and temperature on ruthenium-catalyzed glycerol hydrogenolysis to glycols. Journal of Catalysis 232 (2005) : 386–394
- [31] Tang Yu-bin, and others. Preparation and characterization of activated carbon from waste ramulus mori. Chemical Engineering Journal 203 (2012) : 19–24.
- [32] Qiong Cai, and others. Preparation of activated carbon microspheres from phenolic-resin by supercritical water activation. Carbon 42 (2004) : 775–783.
- [33] K. Sutthiumporn, and others. Promotional effect of alkaline earth over Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>: Role of surface oxygen species on H<sub>2</sub> production and carbon suppression. INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENNERGY 36 (2011) : 14435 -14446.
- [34] Hyo June Kim, and others. Characteristics of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposite dusing metal organic chemical vapor deposition with different oxidant gas". Ceramics International 34 (2008) : 953–956.
- [35] Jian Zhang, and others. Characterizations and activities of the nano-sized Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for NH<sub>3</sub> decomposition. Applied Catalysis A General 290 (2005) : 87–96.
- [36] แม้น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม, หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ โรงพิมพ์ ชวนพิมพ์ (2535) : 322-379.
- [37] J.L. Figueiredo, and others. Modification of the surface chemistry of activated carbons. Carbon 37 (1999) : 1379–1389.
- [38] Guoyi Bai, and others. Liquid-phase selective hydrogenation of benzophenone over ultrasonic-assisted Ni–La–B amorphous alloy catalyst. Catalysis Communications 12 (2010) : 212–216.
- [39] Dandan Han, and others. Porous lanthanum doped NiO microspheres for supercapacitor application. Journal of Electroanalytical Chemistry 682 (2012) : 37–44.

- [40] Juan Bussi, and others. The preparation and properties of Ni–La–Zr catalysts for the steam reforming of ethanol. Catalysis Communications 10 (2008) : 33–38.
- [41] X. Chen, and others. Exotemplated copper, cobalt, iron, lanthanum and nickel oxides for catalytic oxidation of ethyl acetate. Journal of Environmental Chemical Engineering (2013).
- [42] LI Ying, and others. Preparation of activated carbon microspheres from phenolic resin with metal compounds by sub and supercritical water activation. New Carbon Materials 25 (2010) :109–113.
- [43] Man Wu, and others. Preparation and characteristics of medicinal activated carbon powders by CO<sub>2</sub> activation of peanut shells. Powder Technology 247 (2013) : 188–196.
- [44] W. E. Wallace, and others. Mechanism of hydrogen absorption by LaNi<sub>5</sub>. The Journal of Physical Chemistry Vol. 83, No. 13 (1979).
- [45] Claude Moreau, and others. Selective preparation of furfural from xylose over microporous solid acid catalysts. Industrial Crops and Products 7 (1998) : 95–99



ภาคผนวก

**ภาคผนวก ก**  
**วิธีวิเคราะห์หาผลิตภัณฑ์จากเปลี่ยนน้ำตาลไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอล**

**1. การวิเคราะห์หาผลิตภัณฑ์จากเปลี่ยนน้ำตาลไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอล**

**1.1 สูตรที่ใช้ในการคำนวณ**

$$\text{Weight} = ((\text{Area}_1 * V) / \text{Area}_2) * \rho$$

เมื่อ Weight = น้ำหนักของเอทิลีนไกลคอลที่ได้จากการเปลี่ยนไซโลส (กรัม)

Area<sub>1</sub> = พื้นที่ใต้กราฟของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาจากเปลี่ยนไซโลส

V = น้ำหนักของเอทิลีนไกลคอลเริ่มต้น (มิลลิลิตร)

Area<sub>2</sub> = พื้นที่ใต้กราฟของเอทิลีนไกลคอลที่ความเข้มข้น 0.625:100 (mL/mL)

ρ = ความหนาแน่นของเอทิลีนไกลคอล

**2. หาร้อยละการเปลี่ยนของน้ำตาลไซโลส**

กำหนดให้            Area<sub>1</sub> = พื้นที่ใต้กราฟของไซโลสที่ความเข้มข้น 1:100  
(g/mL)

Area<sub>2</sub> = พื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา

$$\% \text{conversion} = (\text{Area}_2 / \text{Area}_1) \times 100\%$$

ตัวอย่างการคำนวณ จากข้อมูลร้อยละการเปลี่ยนของไซโลสที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ในกระบวนการไฮโดรจีโนไลซิส

|   |      |
|---|------|
| พื้นที่ใต้กราฟของไซโลสที่ความเข้มข้น 1:100 (g/mL) | 9965 |
| พื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา | 9635 |

$$\begin{aligned}\%conversion &= (9635/9965) \times 100\% \\ &= 97 \%\end{aligned}$$

## ภาคผนวก ข

### วิธีการวิเคราะห์โดยเทคนิคโครมาโตกราฟี

ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิคโครมาโตกราฟี คือ โครมาโตกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High performance liquid chromatography; HPLC) เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำตาลที่สังเคราะห์ได้

#### โครมาโตกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

โครมาโตกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงแยกสารเคมีภายใต้ความดันของเหลว เป็นเทคนิคการวิเคราะห์สารเชิงคุณภาพวิเคราะห์ (qualitative analysis) และปริมาณวิเคราะห์ (quantitative analysis) ที่นิยมใช้มากวิธีหนึ่ง โดยสามารถใช้กับงานด้านต่าง ๆ อย่างกว้างขวาง เช่นในการวิเคราะห์ทางอาหาร ยา ยาฆ่าแมลง ทางด้านการแพทย์ สมุนไพร และทางด้านสิ่งแวดล้อม เป็นต้น สามารถตรวจวิเคราะห์ปริมาณต่ำๆได้ในระดับไมโครกรัม ( $\mu\text{g}$ ) ถึงพิโคกรัม ( $\text{pg}$ ) เมื่อเลือกใช้เครื่องตรวจวัดที่เหมาะสม

HPLC เป็นเทคนิคแยกสารผสมแบบใช้เครื่องสูบล้างแรงดันสูง (high pressure pump) สูบล้างตัวทำละลายซึ่งทำหน้าที่เป็นเฟสเคลื่อนที่ (mobile phase) พาสารตัวอย่างที่ถูกฉีดเข้าทางช่องฉีดสาร (injector) ผ่านอนุภาคที่เป็นเฟสอยู่กับที่ (stationary phase) ซึ่งบรรจุอยู่ในคอลัมน์ (column) สารผสมตัวอย่างจะเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์และถูกแยกออกมา ผ่านเข้าสู่เครื่องตรวจวัด (detector) ในเวลาที่ต่างกัน สัญญาณที่วัดได้จะอยู่ในรูปสัญญาณไฟฟ้าตามเวลาและปริมาณของสารแต่ละตัวที่ตรวจวัดได้ จากนั้นสัญญาณจะถูกส่งไปยังเครื่องบันทึกสัญญาณ เพื่อแสดงผลออกมาเป็นโครมาโทแกรม (chromatogram)

ส่วนประกอบที่สำคัญของ HPLC มีดังต่อไปนี้

1. Mobile phase reservoir เป็นภาชนะใช้บรรจุ mobile phase
2. Degasser เป็นอุปกรณ์ในการกำจัดฟองอากาศในสารละลาย
3. Pump เนื่องจากในการแยกสารผสมในเทคนิค HPLC จะอาศัยหลักการไหลของเฟสเคลื่อนที่ผ่านเฟสอยู่กับที่ ที่มีขนาดอนุภาคเล็กมาก จึงทำให้เกิดความต้านทานการไหล ระบบปั๊มจึงมีความสำคัญมากในการที่จะทำให้เกิดความดันสูงเพื่อที่จะเอาชนะแรงต้านทาน

4. Sample injection เป็นอุปกรณ์ในการฉีดสารตัวอย่างมีทั้งแบบ manual และแบบ automatic sampler
5. Column มี 2 ชนิดคือ
  - 5.1. Analytical column มีความยาวประมาณ 10 - 30 ซม. เส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 4 - 10 มิลลิเมตร วัสดุที่ใช้ทำภาชนะบรรจุ เช่น stainless steel polyethylene แก้ว PEEK เป็นต้น สำหรับส่วนที่เป็น packing material ที่บรรจุอยู่ภายใน ได้แก่ silica based resins gels bonded phases เป็นต้น
  - 5.2. Guard column นิยมต่อระหว่างส่วน injector และส่วนของ analytical column ซึ่งจะทำหน้าที่กรองอนุภาคหรือสิ่งสกปรกที่ปนเปื้อนมากับสารตัวอย่างรวมทั้งตัวทำละลาย เพื่อช่วยยืดอายุการใช้งานของ analytical column ส่วนที่เป็น packing material จะคล้ายคลึงกับ analytical column
6. Detector เป็นเครื่องตรวจวัดสัญญาณสำหรับ HPLC เครื่องตรวจวัดที่นิยมใช้ ได้แก่
  - 6.1. Ultraviolet-Visible detector: เช่น Diode array detector เป็น detector ที่วัดค่าการดูดกลืนแสงของสาร สามารถวัดได้ที่หลายความยาวคลื่นในเวลาเดียวกัน และวัดได้ตั้งแต่ 190-900 nm ระบบการเดินทางของแสงจะเป็นแบบย้อนแสง แสงจากแหล่งกำเนิดแสง light source จะผ่านไปยัง flow cell ก่อนที่จะผ่านไปยัง monochromator คือ slit และ grating เมื่อแสงตกกระทบบน grating แสงจะกระจายออกเป็นความยาวคลื่นต่างๆ แล้วไปตกกระทบบนแผงของ Diode array ตรวจวัดสัญญาณออกมาเป็นโครมาโตแกรม Diode array detector สามารถเก็บข้อมูล spectrum ของพีคต่างๆ ของโครมาโตแกรมและสามารถนำออกมาใช้งานเมื่อไหร่ก็ได้
  - 6.2. Fluorescence detector: เป็น detector ที่มีความไวสูงและเฉพาะ (selective) เนื่องจากมีความสามารถในการวัด fluorescence ที่ได้ออกมาจากตัวอย่าง ที่ถูกกระตุ้น (excited) ด้วยแสงยูวี โดยที่แสงยูวีจากแหล่งกำเนิดแสง light source ผ่านเครื่องกรองแสงคือ monochromator เพื่อให้แสงที่มีความยาวคลื่นตามต้องการผ่านเข้าไปยัง flow cell ที่มีสาร

ตัวอย่างที่ออกมาจากคอลัมน์ เมื่อตัวอย่างถูกกระตุ้นจะปล่อย emission ออกมาทุกทิศทางแต่จะมี emission ที่ทำมุม 90 องศาเท่านั้นซึ่งเป็นความยาวคลื่นเฉพาะผ่านไปยัง filter ตัดแสงที่ไม่ต้องการออกจากรังสีที่ผ่านเข้าไปยัง photo cell ตรวจวัดสัญญาณออกมาเป็นโครมาโตแกรม ดังนั้นทั้งความยาวคลื่น excitation และ emission จึงเป็นความยาวคลื่นที่เป็นลักษณะจำเพาะกับตัวอย่างนั้นๆ เท่านั้น ดังนั้นตัวอย่างที่เหมาะสมกับ Fluorescence Detector เช่น ตัวอย่างสารชีวภาพ เลือด ปัสสาวะ เป็นต้น

- 6.3. Refractive index detectors (RI detector): ใช้วัดปริมาณสารใดก็ได้ที่มีค่าดัชนีหักเหแตกต่างจากเฟสเคลื่อนที่ นั่นคือจะเกิดความแตกต่างกันระหว่าง reference cell (มีเฟสเคลื่อนที่ไหลผ่าน) และ sample cell (มีสารที่เราสนใจ) ภายใน detector จึงทำให้ได้ค่าดัชนีหักเหที่ต่างกัน จึงตรวจวัดสัญญาณได้
- 6.4. Electrochemical detectors: ใช้วัดการสูญเสียหรือได้รับอิเล็กตรอนของสารที่ออกมาจากคอลัมน์
- 6.5. Conductivity detectors: ใช้วัดความสามารถในการนำไฟฟ้าของสารที่ต้องการวิเคราะห์กับเฟสเคลื่อนที่

## ภาคผนวก ค

### การคำนวณ

#### 1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์

|  |      |      |
|--|------|------|
| เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ | 5    | กรัม |
| ถ่านกัมมันต์   | 5    | กรัม |
| Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | 2.78 | กรัม |

โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์คิดเทียบมาจากตามงานวิจัย  
ก่อนหน้า

|  |      |      |
|--|------|------|
| เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ | 60   | กรัม |
| ถ่านกัมมันต์   | 60   | กรัม |
| Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | 11.1 | กรัม |

#### 2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแลนทานัมบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์

|  |       |      |
|--|-------|------|
| เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ | 5     | กรัม |
| ถ่านกัมมันต์   | 5     | กรัม |
| Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | 2.775 | กรัม |
| La(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | 0.175 | กรัม |

โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแลนทานัมบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์คิดเทียบมาจากตามงานวิจัย  
ก่อนหน้า

|  |      |      |
|--|------|------|
| เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแลนทานัมบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ | 60   | กรัม |
| ถ่านกัมมันต์   | 60   | กรัม |
| Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                            | 11.1 | กรัม |
| La(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                            | 0.7  | กรัม |

### 3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ที่เคลือบด้วย 2.0 โมลาร์โพรแทสเซียมโบโรไฮไดรด์

|  |       |      |
|--|-------|------|
| เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ | 5     | กรัม |
| ถ่านกัมมันต์   | 5     | กรัม |
| Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | 2.775 | กรัม |
| La(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | 0.175 | กรัม |
| โพรแทสเซียมโบโรไฮไดรด์                               | 5.41  | กรัม |

โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ที่เคลือบด้วย 2.0 โมลาร์โพรแทสเซียมโบโรไฮไดรด์ คิดจาก

2.0 โมลาร์จะต้องใช้โพรแทสเซียมโบโรไฮไดรด์ 108.2 กรัม/ลิตร

ถ้าเตรียมโพรแทสเซียมโบโรไฮไดรด์ปริมาตร 50 มิลลิลิตรจะต้องใช้โพรแทสเซียมโบโรไฮไดรด์

$$= (108.2 \text{ กรัม} \times 50 \text{ มิลลิลิตร}) / 1000 \text{ มิลลิลิตร}$$

$$= 5.41 \text{ กรัม}$$

0.2 โมลาร์จะต้องใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ 10 กรัม/ลิตร

ถ้าเตรียมโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาตร 50 มิลลิลิตรจะต้องใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์

$$= (10 \text{ กรัม} \times 50 \text{ มิลลิลิตร}) / 1000 \text{ มิลลิลิตร}$$

$$= 0.5 \text{ กรัม}$$



## ภาคผนวก ง

## ข้อมูลการทดลอง

ตาราง ง1 ข้อมูลผลได้ของผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดของไซโลสที่อุณหภูมิต่างๆ (ภาวะ: ไซโลส 1 กรัม, Ni/AC 1 กรัม, ความดัน 5 เมกะปาสคาล, ปริมาณน้ำ 100 มิลลิลิตร, ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง, ความเร็วรอบของใบกวน 600 รอบต่อนาที)

| อุณหภูมิ<br>(องศาเซลเซียส) | ผลได้ของผลิตภัณฑ์ (กรัม/กรัมไซโลส) |           |
|----------------------------|------------------------------------|-----------|
|                            | เอทิลีนไกลคอล                      | กลีเซอรอล |
| 150                        | 0.006                              | 0.022     |
| 200                        | 0.013                              | 0.010     |
| 250                        | 0                                  | 0.041     |
| 300                        | 0                                  | 0.015     |

ตาราง ง2 ข้อมูลร้อยละการเปลี่ยนของไซโลสที่อุณหภูมิต่างๆ (ภาวะ: ไซโลส 1 กรัม, Ni/AC 1 กรัม, ความดัน 5 เมกะปาสคาล, ปริมาณน้ำ 100 มิลลิลิตร, ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง, ความเร็วรอบของใบกวน 600 รอบต่อนาที)

| อุณหภูมิ<br>(องศาเซลเซียส) | ค่าร้อยละการเปลี่ยน |
|----------------------------|---------------------|
| 150                        | 97                  |
| 200                        | 100                 |
| 250                        | 100                 |
| 300                        | 100                 |

ตาราง ง3 ข้อมูลผลได้ของผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดของไซโลสที่ความดันไฮโดรเจนต่าง ๆ (ภาวะ: ไซโลส 1 กรัม, Ni/AC 1 กรัม, ปริมาณน้ำ 100 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 473 เคลวิน, ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง, ความเร็วรอบของใบกวน 600 รอบต่อนาที)

| ความดัน (เมกะปาสคาล) | ผลได้ของผลิตภัณฑ์ (กรัม/กรัมไซโลส) |               |
|----------------------|------------------------------------|---------------|
|                      | เอทิลีนไกลคอล                      | เอทิลีนไกลคอล |
| 2                    | 0.016                              | 0.021         |
| 3                    | 0.017                              | 0.018         |
| 4                    | 0.017                              | 0.023         |
| 5                    | 0.013                              | 0.010         |

ตาราง ง4 ข้อมูลผลได้ของร้อยละการเปลี่ยนของไซโลสที่ความดันไฮโดรเจนต่าง ๆ (ภาวะ: ไซโลส 1 กรัม, Ni/AC 1 กรัม, ปริมาณน้ำ 100 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 473 เคลวิน, ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง, ความเร็วรอบของใบกวน 600 รอบต่อนาที)

| ความดัน (เมกะปาสคาล) | ค่าร้อยละการเปลี่ยน |
|----------------------|---------------------|
| 2                    | 100                 |
| 3                    | 100                 |
| 4                    | 100                 |
| 5                    | 100                 |

ตาราง ง5 ข้อมูลผลได้ของน้ำตาลแต่ละชนิดของไซโลสที่ระยะเวลาต่าง ๆ (ภาวะ: ไซโลส 1 กรัม, Ni/AC 1 กรัม, ปริมาณน้ำ 100 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 473 เคลวิน, ความดัน 5 เมกะปาสคาล, ความเร็วรอบของใบกวน 600 รอบต่อนาที)

| เวลา (ชั่วโมง) | ผลได้ของผลิตภัณฑ์ (กรัม/กรัมไซโลส) |               |
|----------------|------------------------------------|---------------|
|                | เอทิลีนไกลคอล                      | เอทิลีนไกลคอล |
| 2              | 0.013                              | 0.010         |
| 4              | 0.017                              | 0.030         |
| 6              | 0.024                              | 0.035         |
| 8              | 0.015                              | 0.033         |

ตาราง ง6 ข้อมูลร้อยละการเปลี่ยนของไซโลสที่เวลาทำปฏิกิริยาต่าง ๆ (ภาวะ: ไซโลส 1 กรัม, Ni/AC 1 กรัม, ปริมาณน้ำ 100 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 473 เคลวิน, ความดัน 5 เมกะปาสคาล, ความเร็วรอบของใบกวน 600 รอบต่อนาที)

| เวลา (ชั่วโมง) | ค่าร้อยละการเปลี่ยน |
|----------------|---------------------|
| 2              | 100                 |
| 4              | 100                 |
| 6              | 100                 |
| 8              | 100                 |

ตาราง ง7 ข้อมูลผลได้ของน้ำตาลแต่ละชนิดของไซโลสที่อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำตาลไซโลส(ภาวะ: ไซโลส 1 กรัม, Ni/AC 1 กรัม, ปริมาณน้ำ 100 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 473 เคลวิน, ความดัน 5 เมกะปาสคาล, ความเร็วรอบของใบกวน 600 รอบต่อนาที)

| ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา<br>(กรัม) | ผลได้ของผลิตภัณฑ์ (กรัม/กรัมไซโลส) |               |
|----------------------------------|------------------------------------|---------------|
|                                  | เอทิลีนไกลคอล                      | เอทิลีนไกลคอล |
| 1                                | 0.013                              | 0.010         |
| 2                                | 0.021                              | 0.020         |

ตาราง ง8 ข้อมูลร้อยละการเปลี่ยนของไซโลสที่อัตราส่วนระหว่างปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไซโลส(ภาวะ: ไซโลส 1 กรัม, Ni/AC 1 กรัม, ปริมาณน้ำ 100 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 473 เคลวิน, ความดัน 5 เมกะปาสคาล, ความเร็วรอบของใบกวน 600 รอบต่อนาที)

| ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา<br>(กรัม) | ค่าร้อยละการเปลี่ยน |
|----------------------------------|---------------------|
| 1/1                              | 100                 |
| 1/2                              | 100                 |

ตาราง ง9 ข้อมูลผลได้ของผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดของไซโลสที่เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิด (ภาวะ: ไซโลส 1 กรัม, ปริมาณน้ำ 100 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 473 เคลวิน, ความดัน 5 เมกะปาสคาล, ความเร็วรอบของใบกวน 600 รอบต่อนาที)

| ชนิดของตัวเร่ง<br>ปฏิกิริยา     | ผลได้ของผลิตภัณฑ์ (กรัม/กรัมไซโลส) |               |
|---------------------------------|------------------------------------|---------------|
|                                 | เอทิลีนไกลคอล                      | เอทิลีนไกลคอล |
| Ni/AC                           | 0.024                              | 0.035         |
| 0.1LaNi/AC                      | 0.028                              | 0.073         |
| 0.1LaNi/AC-<br>KBH <sub>4</sub> | 0.043                              | 0.087         |
| 0.5LaNi/AC                      | 0.067                              | 0.114         |
| 0.5LaNi/AC-<br>KBH <sub>4</sub> | 0.030                              | 0.098         |

ตาราง ง10 ข้อมูลร้อยละการเปลี่ยนของไซโลสที่เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิด(ภาวะ: ไซโลส 1 กรัม, ปริมาณน้ำ 100 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 473 เคลวิน, ความดัน 5 เมกะปาสคาล, ความเร็วรอบของใบกวน 600 รอบต่อนาที)

| ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา     | ค่าร้อยละการเปลี่ยน |
|-----------------------------|---------------------|
| Ni/AC                       | 100                 |
| 0.1LaNi/AC                  | 100                 |
| 0.1LaNi/AC-KBH <sub>4</sub> | 100                 |
| 0.5LaNi/AC                  | 100                 |
| 0.5LaNi/AC-KBH <sub>4</sub> | 100                 |

ตาราง ง11 ข้อมูลผลได้ของผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดของไซโลสที่เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความเข้มข้นของของไซโลส(ภาวะ: Ni/AC 1 กรัม, ปริมาณน้ำ 100 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 473 เคลวิน, ความดัน 5 เมกะปาสคาล, ความเร็วรอบของใบกวน 600 รอบต่อนาที)

| ไซโลส<br>(กรัม:100 มิลลิลิตร) | ผลได้ของผลิตภัณฑ์ (กรัม/กรัมไซโลส) |               |
|-------------------------------|------------------------------------|---------------|
|                               | เอทิลีนไกลคอล                      | เอทิลีนไกลคอล |
| 1                             | 0.013                              | 0.010         |
| 5                             | 0                                  | 0.132         |
| 10                            | 0                                  | 0.015         |

ตาราง ง12 ข้อมูลร้อยละการเปลี่ยนของไซโลสที่เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความเข้มข้นของของไซโลส (ภาวะ: Ni/AC 1 กรัม, ปริมาณน้ำ 100 มิลลิลิตร, อุณหภูมิ 473 เคลวิน, ความดัน 5 เมกะปาสคาล, ความเร็วรอบของใบกวน 600 รอบต่อนาที)

| ไซโลส<br>(กรัม:100 มิลลิลิตร) | ค่าร้อยละการเปลี่ยน |
|-------------------------------|---------------------|
| 1                             | 100                 |
| 5                             | 100                 |
| 10                            | 100                 |

## ภาคผนวก จ

## ข้อมูลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางง1 ข้อมูลองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดด้วยเทคนิค EDX

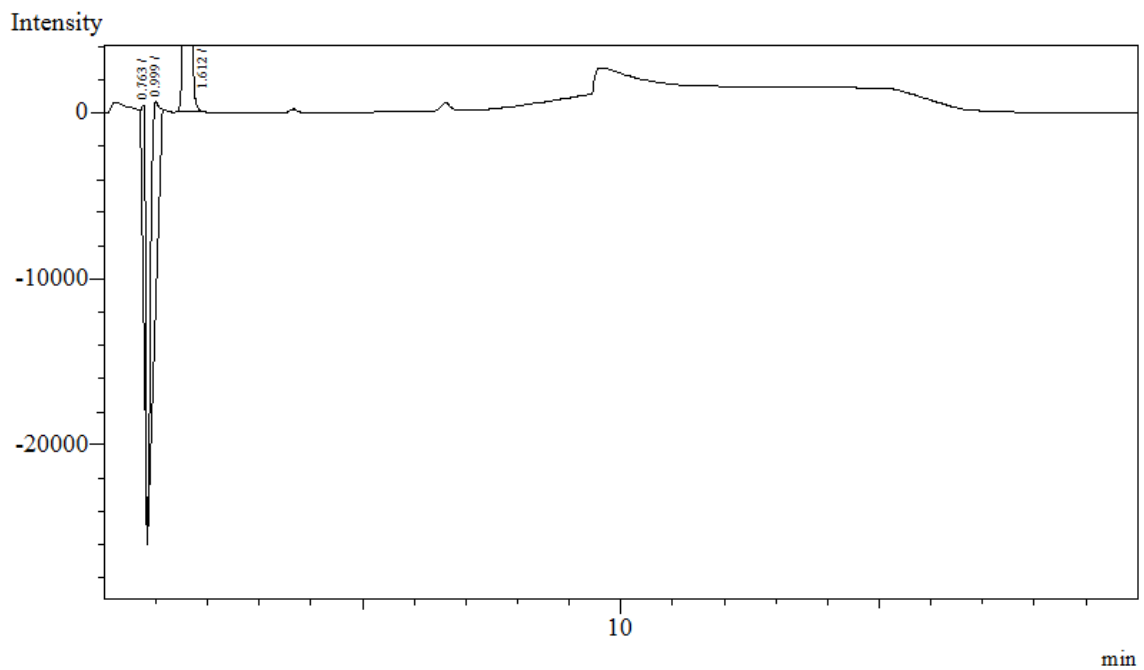
| ตัวเร่งปฏิกิริยา                   | อัตราส่วนการเตรียมของตัวเร่งปฏิกิริยา (น้ำหนัก/น้ำหนัก) | EDX ก่อนทำปฏิกิริยา |     | EDX หลังทำปฏิกิริยา |     |
|------------------------------------|---|---------------------|-----|---------------------|-----|
|                                    |   | %Ni                 | %La | %Ni                 | %La |
| Ni/AC                              | 1 : 0.1   | 100                 | -   | 98                  | -   |
| Ni-La/AC                           | 1 : 0.1   | 92                  | 8   | 92                  | 8   |
| Ni-La/AC<br>(KBH <sub>4</sub> )    | 1 : 0.1   | 92                  | 8   | 94                  | 6   |
| Ni-0.5La/AC                        | 1 : 0.5   | 78                  | 22  | 78                  | 21  |
| Ni-0.5La/AC<br>(KBH <sub>4</sub> ) | 1 : 0.5   | 77                  | 23  | 90                  | 10  |



## ภาคผนวก จ

## ข้อมูลการวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

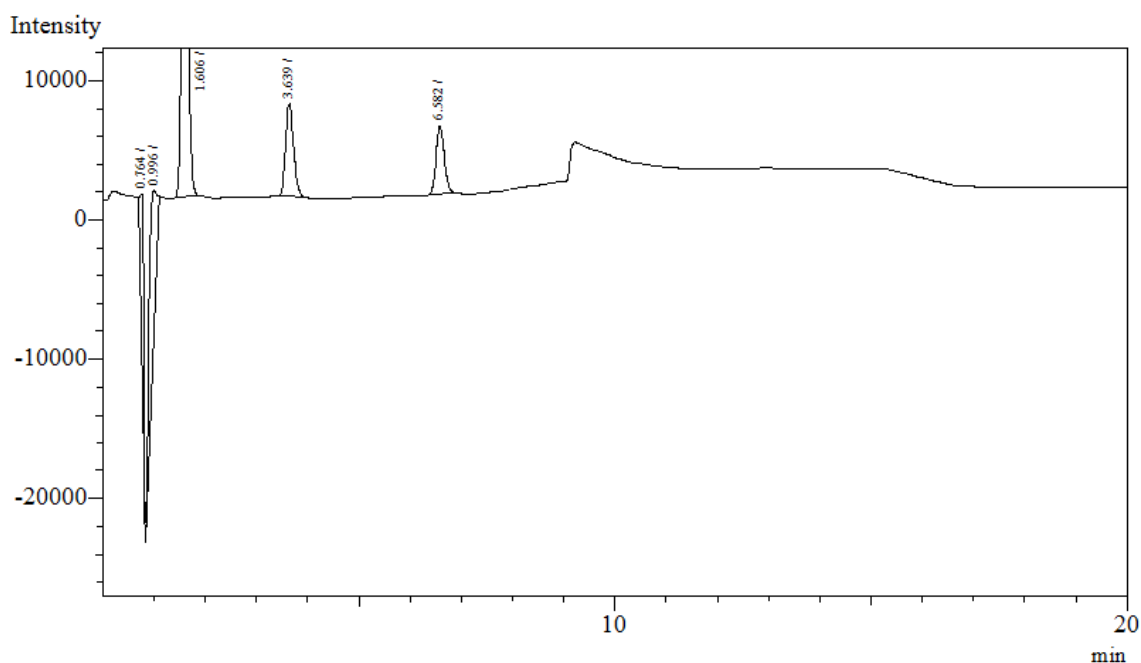
**รูป จ1** แก๊สผลิตภัณฑ์จากกระบวนการเปลี่ยนไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ (ภาวะ: ไซโลส 1 กรัม, Ni/AC 1 กรัม, ความดัน 5 เมกะปาสคาล, อุณหภูมิ 473 เคลวิน, ปริมาณน้ำ 100 มิลลิลิตร, ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง, ความเร็วรอบของใบกวน 600 รอบต่อนาที)



**ตาราง ข1** ค่าของแก๊สผลิตภัณฑ์จากกระบวนการเปลี่ยนไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ (ภาวะ: ไซโลส 1 กรัม, Ni/AC 1 กรัม, ความดัน 5 เมกะปาสคาล, อุณหภูมิ 473 เคลวิน, ปริมาณน้ำ 100 มิลลิลิตร, ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง, ความเร็วรอบของใบกวน 600 รอบต่อนาที)

| Peak  | Retention time | Area   | Height |
|-------|----------------|--------|--------|
| 1     | 0.763          | 54287  | 12599  |
| 2     | 0.999          | 144067 | 12083  |
| 3     | 1.612          | 144267 | 17305  |
| Total |                | 342621 | 41987  |

**รูป ข2** แก๊สผลิตภัณฑ์จากกระบวนการเปลี่ยนไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ (ภาวะ: ไซโลส 1 กรัม, Ni/AC 1 กรัม, ความดัน 5 เมกะปาสคาล, อุณหภูมิ 573 เคลวิน, ปริมาณน้ำ 100 มิลลิลิตร, ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง, ความเร็วรอบของใบกวน 600 รอบต่อนาที)



**ตาราง ข2** ค่าของแก๊สผลิตภัณฑ์จากกระบวนการเปลี่ยนไซโลสเป็นเอทิลีนไกลคอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ (ภาวะ: ไซโลส 1 กรัม, Ni/AC 1 กรัม, ความดัน 5 เมกะปาสคาล, อุณหภูมิ 573 เคลวิน, ปริมาณน้ำ 100 มิลลิลิตร, ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง, ความเร็วรอบของใบกวน 600 รอบต่อนาที)

| Peak  | Retention time | Area   | Height |
|-------|----------------|--------|--------|
| 1     | 0.764          | 52011  | 12040  |
| 2     | 0.996          | 127198 | 10995  |
| 3     | 1.606          | 232144 | 27964  |
| 4     | 3.639          | 72623  | 6638   |
| 5     | 6.582          | 53801  | 4861   |
| Total |                | 537777 | 62498  |

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายปัญญา วัฒนะปภาวงศ์เกิดเมื่อวันที่ 24 มกราคม พ.ศ.2532 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ในปีการศึกษา 2553 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2554 จบการศึกษาระดับปริญญาโทในปีการศึกษา 2556

### ประสบการณ์นำเสนอผลงาน

นำเสนอผลงานวิจัยแบบโปสเตอร์ หัวข้อ “Xylose conversion to ethylene glycol over heterogeneous catalyst” ในงาน The 25<sup>th</sup> International Symposium on Chemical Engineering จัดขึ้นโดย Kyushu Sangyo University and Kyushu Branch, The Society of Chemical Engineers วันที่ 14-15 ธันวาคม พ.ศ. 2555 ที่เมืองโองินาว่า ประเทศญี่ปุ่น